

PACS numbers: 61.66.Dk, 71.15.Mb, 71.20.Be, 72.15.Eb, 75.47.Np, 75.50.Cc, 81.30.Kf

Вплив кристалічної структури на транспортні та магнітні властивості масивних стопів Гейслера Ni_2MnSn

Ю. В. Кудрявцев, В. М. Надутов, М. В. Уваров, В. М. Уваров,
В. В. Клімов, В. С. Михаленков, Д. Л. Ващук, М. Р. Кольчіба

*Институт металлофизики им. Г. В. Курдюмова НАН Украины,
бульв. Акад. Вернадського, 36,
03680, МСП, Київ, Україна*

Досліджено вплив структури збагачених марганцем Гейслерових стопів $\text{Ni}_{52,6}\text{Mn}_{34,5}\text{Sn}_{12,9}$ та $\text{Ni}_{52,9}\text{Mn}_{33,8}\text{Sn}_{13,2}$ на їхні магнітні та електротранспортні властивості. Показано, що ці стопи в литому стані є двофазними, а гомогенізувальний відпал при $T = 1273 \text{ K}$ з наступним гартуванням спричинює формування в обох стопах добре впорядкованої однофазної структури типу $L2_1$. Для обох литих стопів спостерігається безгістерезисне мартенситне перетворення в температурному інтервалі $300 \text{ K} < T < 500 \text{ K}$, яке супроводжується значною зміною як магнітних, так і транспортних властивостей. По значній зміні магнітних та електротранспортних властивостей відпаленого стопу $\text{Ni}_{52,6}\text{Mn}_{34,5}\text{Sn}_{12,9}$ встановлено, що в температурній області $300 \text{ K} < T < 400 \text{ K}$ в ньому спостерігаються два структурних перетворення: аустеніт–10М мартенсит ($290 \text{ K} < T < 390 \text{ K}$) та 10М мартенсит–мартенсит ($110 \text{ K} < T < 210 \text{ K}$).

Ключові слова: Гейслерові стопи, мартенситне перетворення, транспортні властивості, магнітні властивості.

Исследовано влияние структуры обогащённых марганцем сплавов Гейслера $\text{Ni}_{52,6}\text{Mn}_{34,5}\text{Sn}_{12,9}$ и $\text{Ni}_{52,9}\text{Mn}_{33,8}\text{Sn}_{13,2}$ на их магнитные и электротранс-

Corresponding author: Yuri Vladimirovich Kudryavtsev
E-mail: kudr@imp.kiev.ua

*G. V. Kurdyumov Institute for Metal Physics, N.A.S. of Ukraine,
36 Academician Vernadsky Blvd., UA-03680 Kyiv, Ukraine*

Please cite this article as: Yu. V. Kudryavtsev, V. M. Nadutov, N. V. Uvarov, V. N. Uvarov, V. V. Klimov, V. S. Mikhalev, D. L. Vashchuk, and M. R. Kolchiba, Effect of Crystal Structure on Transport and Magnetic Properties of Bulk Ni_2MnSn Heusler Alloys, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **38**, No. 4: 491–508 (2016) (in Ukrainian), DOI: 10.15407/mfint.38.04.0491.

портные свойства. Показано, что эти сплавы в литом состоянии являются двухфазными, а гомогенизирующий отжиг при температуре $T = 1273$ К с последующей закалкой приводит к формированию в обоих сплавах хорошо упорядоченной структуры типа $L2_1$. Для обоих литых сплавов наблюдается безгистерезисное мартенситное превращение в интервале $300 \text{ К} < T < 500 \text{ К}$, которое сопровождается существенным изменением как магнитных, так и электротранспортных свойств. На основании значительных изменений магнитных и электротранспортных свойств отожжённого сплава $\text{Ni}_{52,6}\text{Mn}_{34,5}\text{Sn}_{12,9}$ установлено, что в температурном интервале $300 \text{ К} < T < 400 \text{ К}$ в нём наблюдаются два структурных превращения: аустенит–10М мартенсит ($290 \text{ К} < T < 390 \text{ К}$) и 10М мартенсит–мартенсит ($110 \text{ К} < T < 210 \text{ К}$).

Ключевые слова: сплавы Гейслера, мартенситное превращение, транспортные свойства, магнитные свойства.

Effect of alloy structure of Mn-rich $\text{Ni}_{52,6}\text{Mn}_{34,5}\text{Sn}_{12,9}$ and $\text{Ni}_{52,9}\text{Mn}_{33,8}\text{Sn}_{13,2}$ Heusler alloys on their magnetic and transport properties is investigated. As shown, the as-cast alloys have two-phase structure. Annealing at $T = 1273$ K and following quenching of these alloys cause the formation of well-ordered $L2_1$ -type single-phase structure. Both as-cast alloys demonstrate an hysteretic martensitic transformation within the temperature range $300 \text{ K} < T < 500 \text{ K}$, which is accompanied with significant changes in their magnetic and transport properties. Based on noticeable changes of magnetic and transport properties of annealed $\text{Ni}_{52,6}\text{Mn}_{34,5}\text{Sn}_{12,9}$ alloy, it is concluded that, within the temperature range $300 \text{ K} < T < 400 \text{ K}$, two martensitic transformations in this alloy take place: austenite–10M martensite ($290 \text{ K} < T < 390 \text{ K}$) and 10M martensite–martensite ($110 \text{ K} < T < 210 \text{ K}$).

Key words: Heusler alloys, martensitic transformation, transport properties, magnetic properties.

(Отримано 4 лютого 2016 р.; остаточн. варіант — 26 лютого 2016 р.)

1. ВСТУП

Значний інтерес до збагачених марганцем Гейслерових стопів (ГС) $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{50-x}\text{Sn}_x$, в яких спостерігається термопружне мартенситне перетворення з високотемпературної кубічної аустенітної фази в низькотемпературну моноклінну або орторомбічну мартенситну фазу, зумовлений тим, що це перетворення супроводжується значними змінами магнітних та електротранспортних властивостей стопів [1–4]. Ця властивість може знайти практичне застосування при створенні, наприклад, сенсорів магнітного поля. Для впорядкованого за типом $L2_1$ стехіометричного стопу Ni_2MnSn , для якого кількість валентних електронів на атом (КЕА) дорівнює 7,75 е/а, мартенситне перетворення не спостерігається ні при яких температурах. Дійсно, кількість валентних електронів в стехіометричному стопі Ni_2MnSn

на одну формульну одиницю (4 атоми) дорівнює: $2 \times (3d^8 4s^2) + 1 \times (3d^5 4s^2) + 1 \times (4d^{10} 5s^2 5p^2) = 31$ електрон або в середньому 7,75 електронів на атом. При цьому в якості валентних електронів були також враховані d -електрони. В той самий час для збагачених марганцем нестехіометричних стопів $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{50-x}\text{Sn}_x$ мартенситне перетворення спостерігається в тих випадках, коли $\text{КЕА} \geq 8$. При цьому температура початку мартенситного перетворення M_s зростає зі збільшенням КЕА і досягає величини $M_s \cong 700 \text{ K}$ в ГС за $\text{КЕА} = 8,35$ [5].

Відомості щодо структури стопів $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{50-x}\text{Sn}_x$ в мартенситній фазі є досить суперечливими. Так, наприклад, згідно з результатами роботи Хана та ін. в стопах $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{50-x}\text{Sn}_x$ з $14 < x < 17$ за кімнатної температури (КТ) формується структура $L2_1$, а у випадку $11 < x < 13$ — орторомбічна фаза [6]. Джинг та ін. показали, що в стопі $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{38}\text{Sn}_{12}$ за КТ формується мартенситна 10М структура з параметрами $a = 0,4335 \text{ нм}$, $b = 0,5593 \text{ нм}$, $c = 2,1953 \text{ нм}$ [7]. Подібну структуру 10М мартенситу в стопі $\text{Ni}_{49,9}\text{Mn}_{37,1}\text{Sn}_{13,0}$ ($a = 0,4317 \text{ нм}$, $b = 0,5621 \text{ нм}$, $c = 2,1808 \text{ нм}$) було одержано також Кренке та ін. [8]. Згідно з результатами роботи [5] структура мартенситної фази змінюється від 10М мартенситу через 14М мартенсит до упорядкованої фази $L1_0$ при зміні складу стопів Ni-Mn-Sn , що спричинює зростання КЕА від 8,02 до 8,37.

Специфічною рисою стопів Ni_2MnSn є істотне зменшення намагнетованості насичення при структурному перетворенні з аустенітної фази в мартенситну [1–4]. Причину такої поведінки пов'язують із збільшенням антиферомагнітних взаємодій в стопі за рахунок зміни міжатомних Mn-Mn відстаней в мартенситній фазі [9]. Співіснування антиферомагнітної та феромагнітної фаз в стопах $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{50-x}\text{Sn}_x$ може знайти практичне використання в пристроях спінтроніки за рахунок використання ефекту обмінної анізотропії (exchange bias effect). Значний взаємний зв'язок між структурою та магнетизмом стопів $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{50-x}\text{Sn}_x$ є відповідальним за великий зворотний магнітокалоричний ефект в цих стопах [10, 11]. Літературні дані щодо електротранспортних властивостей ГС Ni-Mn-Sn також є дещо суперечливими. Як для стехіометричного стопу Ni_2MnSn , так і для стопів нестехіометричного складу $\text{Ni}_{2-x}\text{Mn}_{1+x}\text{Sn}$ ($0 < x < 1$), для яких КЕА змінювалась в межах від 7,00 до 7,75 е/а, температурні залежності питомої електропровідності $\rho(T)$ в інтервалі $4 \text{ K} < T < 350 \text{ K}$ є монотонними функціями температури як з позитивними, так і з негативними температурними коефіцієнтами електроопору (ТКЕ) [12–14]. В той самий час, температурні залежності $\rho(T)$ для стопів $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{35}\text{Sn}_{15}$ ($\text{КЕА} = 8,05 \text{ е/а}$) та $\text{Ni}_{50}\text{Cu}_x\text{Mn}_{38}\text{Sn}_{12}$ ($x = 2, 4, 6$) ($\text{КЕА} = 8,05, 7,96, 7,87 \text{ е/а}$) в температурному інтервалі $100 \text{ K} < T < 150 \text{ K}$ та $220 \text{ K} < T < 320 \text{ K}$ мають аномалії, зумовлені мартенситними перетвореннями. Зокрема встановлено, що перехід з аустенітної фази в мартенситну супроводжується зростанням ρ на 40% [15–17].

Метою цієї роботи є додаткове дослідження впливу зміни структури на магнітні та електротранспортні властивості збагачених марганцем ГС Ni–Mn–Sn.

2. МЕТОДИКА ПРОВЕДЕННЯ ЕКСПЕРИМЕНТУ

Нестехіометричні ГС $\text{Ni}_{50,0}\text{Mn}_{50-x}\text{Sn}_x$ з номінальними $x = 12,5$ та $13,5$, відповідно, було виготовлено електродуговим виплавлянням відповідних кількостей елементів Ni, Mn та Sn чистотою 99,99% в атмосфері аргону під тиском $1,3 \cdot 10^5$ Па. Перед виплавлянням стопу газ Ar додатково очищували багаторазовим переплавлянням стопу $\text{Ti}_{50}\text{Zr}_{50}$, що виконував роль гетеру. Для досягнення об'ємної однорідності стопів зливки додатково переплавляли 5 разів. Хімічні склади стопів, визначені методом рентгенівської флуоресценції, становили $\text{Ni}_{52,6}\text{Mn}_{34,5}\text{Sn}_{12,9}$ (КЕА = 8,191 е/а) та $\text{Ni}_{52,9}\text{Mn}_{33,8}\text{Sn}_{13,2}$ (КЕА = 8,184 е/а) відповідно. Після виготовлення зливки стопів розрізали на дві частини, одну з яких лишали в литому стані, а другу відпалювали у вакуумі при температурі $T_{\text{відп}} = 1273$ К протягом 2 годин і потім гартували в маслі VM-1.

Структуру стопів вивчали при КТ за допомогою рентгенівської θ – 2θ -дифракції (РД) з використанням випромінення CoK_α та CuK_α . Електротранспортні властивості виготовлених стопів досліджували 4-зондовим методом в температурному інтервалі 80–600 К на зразках розміром $1 \times 1 \times 20$ мм³. Температурні залежності намагнетованості насичення литих та загартованих стопів досліджували в температурному інтервалі (80–500) К в зовнішніх магнітних полях $H = 250$ Е та $H = 10$ кЕ.

Електронну структуру (енергетичну залежність густини електронних станів — ГЕС) та магнітні властивості стехіометричного стопу Ni_2MnSn з кристалічною структурою типу $L2_1$ (просторова група $Fm\bar{3}m$) розраховували за допомогою програмного пакету WIEN2k [18], в якому було використано повнопотенціальний метод лінеаризованих приєднаних плоских хвиль в наближенні узагальненого градієнту (GGA—general gradient approximation) [19]. В якості обмінно-кореляційного потенціалу було використано наближення узагальненого градієнту у версії Пердю та ін. [19, 20]. Сталу кристалічної ґратниці для обчислень визначали як результат мінімізації повної енергії електронів в залежності від параметру ґратниці. Самоузгодження було проведено з використанням 816 к-точок в незвідній Бріллюєновій зоні.

3. РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

Згідно з результатами першопринципних розрахунків електронної

структури, стехіометричний стоп Ni_2MnSn зі структурою $L2_1$ та параметром кристалічної ґратниці $a = 0,6055$ нм є стабільним феромагнетиком з магнітним моментом $\mu = 4,109\mu_B$ на формульну одиницю. Основний внесок в результуючий магнітний момент стопу дають моменти, що локалізовані на вузлах марганцю (рис. 1). Це добре узгоджується з літературними даними, наприклад, з [14, 15]. Поблизу значення $E = 1,28$ еВ вище рівня Фермі в підзоні зі спінами проти напрямку вислідної намагнетованості стопу існує інтенсивний пік на енергетичній залежності ГЕС. Якщо в рамках моделі жорсткої зони (rigid band model) припустити, що основні риси енергетичної залежності ГЕС будуть зберігатися при незначному відхиленні від стехіометрії, то збагачення стопу Mn за рахунок Sn буде спричиняти зростання величини КЕА і, відповідно, підвищення рівня Фермі E_F . При КЕА = 8,1 е/а «новий» рівень Фермі буде співпадати з піком M (рис. 1). Існування інтенсивного піку ГЕС на рівні Фермі зазвичай характерно для нестабільних структур. З цієї точки зору зрозуміло, чому мартенситні перетворення в стопах Ni–Mn–Sn відбуваються в стопах, які мають КЕА ≥ 8 .

Результати дослідження структури свідчать про те, що литі стопи $\text{Ni}_{52,6}\text{Mn}_{34,5}\text{Sn}_{12,9}$ та $\text{Ni}_{52,9}\text{Mn}_{33,8}\text{Sn}_{13,2}$ мають, принаймні, двофазну

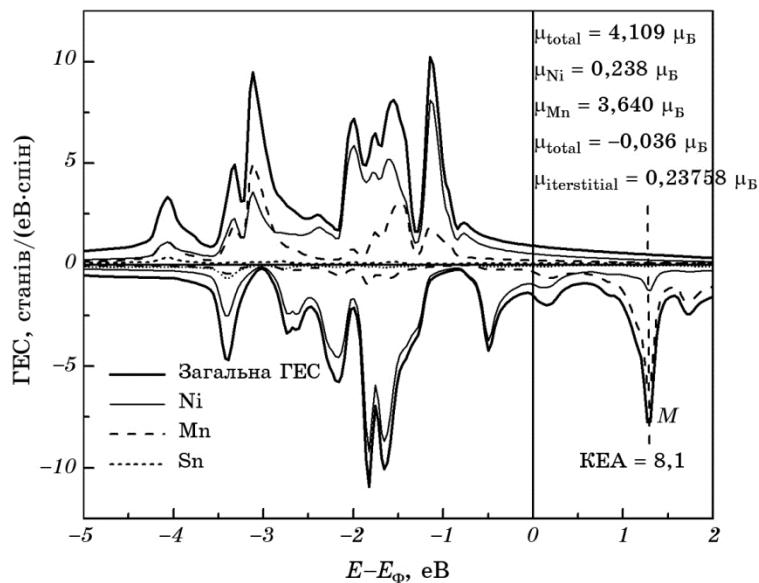


Рис. 1. Енергетична залежність густини електронних станів стехіометричного стопу Ni_2MnSn з впорядкованою структурою $L2_1$.

Fig. 1. Energy dependence of the density of states for $L2_1$ -type ordered stoichiometric Ni_2MnSn alloy.

структуру, основними складовими якої є впорядкована $L2_1$ -фаза (присутні надструктурні рефлекси (111), (200) та (311)) з параметром $a = 0,6029$ нм та орторомбічна мартенситна фаза з параметрами кристалічної ґратниці $a = 0,6198$ нм, $b = 0,6037$ нм, $c = 0,5818$ нм (рис. 2). Можлива також інша інтерпретація структури литих стопів, в якій другою фазою є 10М мартенсит [7, 8].

Гомогенізувальний відпал стопів $\text{Ni}_{52,6}\text{Mn}_{34,5}\text{Sn}_{12,9}$ і $\text{Ni}_{52,9}\text{Mn}_{33,8}\text{Sn}_{13,2}$ за температури $T_{\text{відп}} = 1273$ К протягом 2-х годин з наступним різким охолодженням від цієї температури істотно змінює їхню структуру, а також, можливо, спричинює незначну зміну складу стопів. Порівняння експериментальних дифрактограм загартованих стопів з модельними свідчить про те, що такі стопи за КТ мають однофазну добре впорядковану структуру типу $L2_1$ з параметром кристалічної ґратниці $a = 0,5970$ нм (рис. 3 та 4). Це значення параметру добре узгоджується з літературними даними для стопів Ni_2MnSn відповідного хімічного складу [14, 16]. Охолодження від КТ гомогенізованих стопів до температури рідкого азоту і наступне відігрівання якщо і викликає структурні перетворення в стопі, то ці можливі перетворення є зворотними, оскільки дифрактограми при КТ до і після охоло-

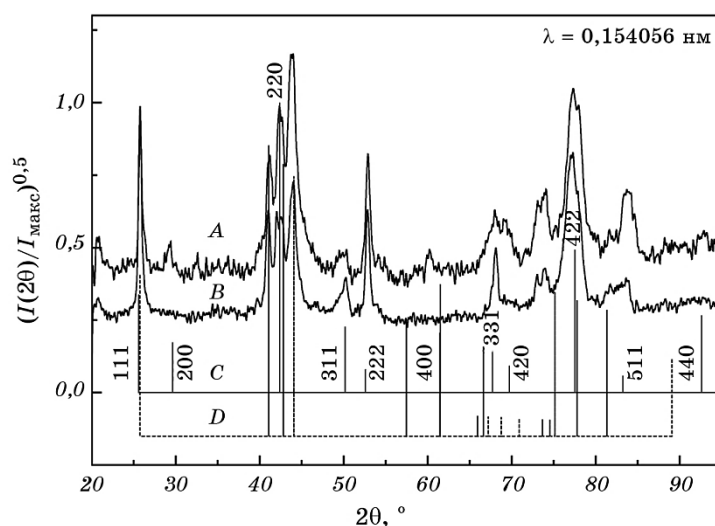


Рис. 2. Дифрактограми литих стопів $\text{Ni}_{52,6}\text{Mn}_{34,5}\text{Sn}_{12,9}$ (A) та $\text{Ni}_{52,9}\text{Mn}_{33,8}\text{Sn}_{13,2}$ (B) разом з модельними лініями РД для $L2_1$ структури з параметром кристалічної ґратниці $a = 0,6029$ нм (C) та орторомбічної фази з параметрами $a = 0,6197$ нм, $b = 0,6037$ нм, $c = 0,5818$ нм (D).

Fig. 2. X-ray diffractions patterns for as-cast $\text{Ni}_{52,6}\text{Mn}_{34,5}\text{Sn}_{12,9}$ (A) and $\text{Ni}_{52,9}\text{Mn}_{33,8}\text{Sn}_{13,2}$ (B) alloys together with calculated XRD patterns for $L2_1$ -type of structure with a lattice constant $a = 0.6029$ nm (C) and orthorhombic phase with $a = 0.6197$ nm, $b = 0.6037$ nm, $c = 0.5818$ nm (D).

дження до $T = 77 \text{ K}$ практично збігаються (рис. 4).

На рисунках 5 і 6 наведено температурні залежності дійсної складової магнітної сприйнятливості $\chi(T)$ литих стопів $\text{Ni}_{52,6}\text{Mn}_{34,5}\text{Sn}_{12,9}$ та $\text{Ni}_{52,9}\text{Mn}_{33,8}\text{Sn}_{13,2}$. При $T > 300 \text{ K}$ для обох стопів спостерігається різке падіння χ практично до нуля, яке пов'язано з їхнім переходом з феромагнітного (ФМ) стану в парамагнітний (ПМ): $T_C \cong 325 \text{ K}$ та $T_C \cong 330 \text{ K}$ відповідно. Враховуючи те, що в стопах системи Ni–Mn–Sn температура Кюрі аустенітної фази є вищою за температуру мартенситного перетворення [4], зміни, що спостерігаються при $T < 325 \text{ K}$ на кривих залежностей $\chi(T)$ (рис. 5 та 6) обох стопів, зумовлено структурними (мартенситними) фазовими переходами. Охолодження литого стопу $\text{Ni}_{52,6}\text{Mn}_{34,5}\text{Sn}_{12,9}$ від $T = 320 \text{ K}$ супроводжується різким зменшенням χ , яке зумовлено переходом упорядкованого по типу $L2_1$ аустеніту у мартенситну фазу (M_s) (рис. 5), причому цей перехід розтягується на відносно широкий температурний інтервал. Температуру початку мартенситного перетворення для стопу $\text{Ni}_{52,6}\text{Mn}_{34,5}\text{Sn}_{12,9}$ встановити досить легко ($M_s = 313 \text{ K}$), натомість температуру його закінчення визначити важко (рис. 5).

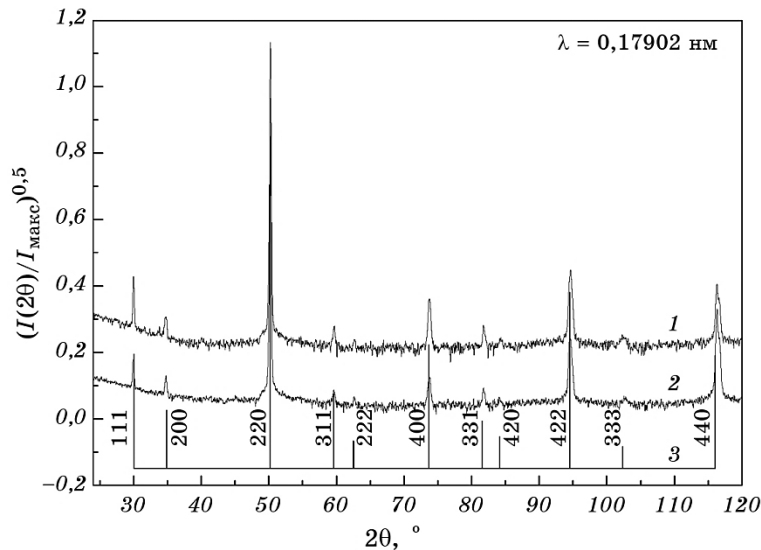


Рис. 3. Експериментальні дифрактограми загартованого стопу $\text{Ni}_{52,6}\text{Mn}_{34,5}\text{Sn}_{12,9}$ (1, 2) та положення модельних ліній РД, розрахованих для структури $L2_1$ з параметром кристалічної ґратниці $a = 0,5970 \text{ nm}$ (3). Крива 2 — РД стопу після його охолодження до температури $T = 77 \text{ K}$.

Fig. 3. Experimental X-ray diffraction pattern for quenched $\text{Ni}_{52,6}\text{Mn}_{34,5}\text{Sn}_{12,9}$ alloy (1, 2) together with calculated XRD pattern for $L2_1$ phase with lattice parameter $a = 0.5970 \text{ nm}$ (3). Plot 2—XRD pattern of alloy after its cooling down to $T = 77 \text{ K}$.

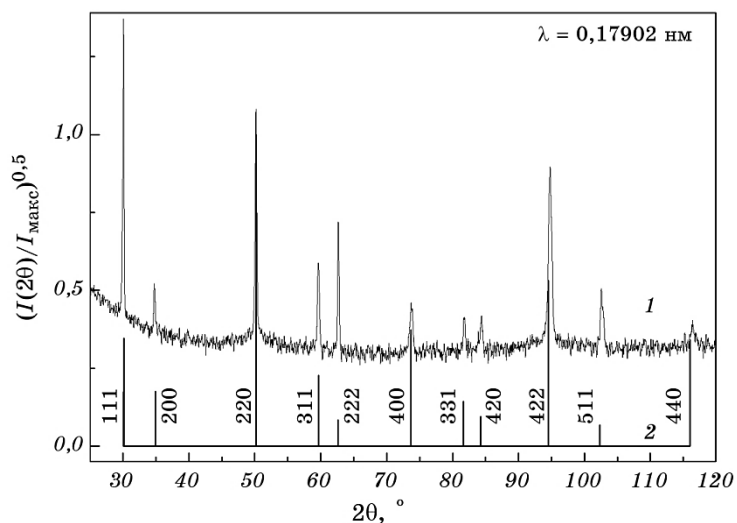


Рис. 4. Експериментальна (1) і модельна (2) дифрактограми масивного загартованого ступу $\text{Ni}_{52.9}\text{Mn}_{33.8}\text{Sn}_{13.2}$. Положення та інтенсивності РД розраховано для структури $L2_1$ з параметром кристалічної ґратниці $a = 0,5970$ нм (2).

Fig. 4. Experimental (1) and calculated (2) X-ray diffraction patterns for quenched $\text{Ni}_{52.9}\text{Mn}_{33.8}\text{Sn}_{13.2}$ alloy. Location and intensity of modelled XRD pattern were calculated for $L2_1$ structure with $a = 0.5970$ nm.

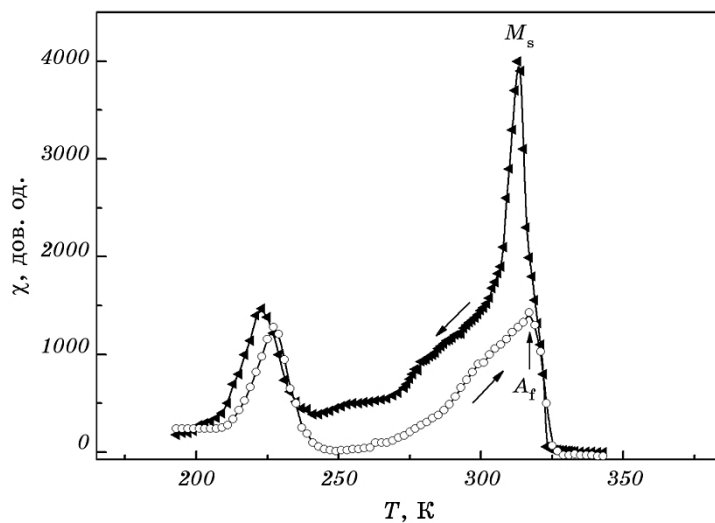


Рис. 5. Температурні залежності магнітної сприйнятливості литого ступу $\text{Ni}_{52.6}\text{Mn}_{34.5}\text{Sn}_{12.9}$, зняті при його охолодженні (\blacktriangle) та нагріванні (\circ).

Fig. 5. Temperature dependences of magnetic susceptibility obtained with cooling (\blacktriangle) and heating (\circ) of the as-cast $\text{Ni}_{52.6}\text{Mn}_{34.5}\text{Sn}_{12.9}$ alloy.

Подібна ситуація спостерігається (рис. 6) також і для стопу $\text{Ni}_{52,9}\text{Mn}_{33,8}\text{Sn}_{13,2}$ ($M_s = 257 \text{ K}$). Крім цього, на залежності $\chi(T)$ стопу $\text{Ni}_{52,6}\text{Mn}_{34,5}\text{Sn}_{12,9}$ при $T < 230 \text{ K}$ спостерігається низькотемпературний пік $\chi(T)$, який, скоріше за все, зумовлений другим мартенситним перетворенням в литому ГС (рис. 5).

При нагріванні литих ГС температурні залежності $\chi(T)$ практично повторюють хід при охолодженні, але дещо зсунуті в бік більш високих температур.

Температурні залежності питомої намагнетованості $\sigma(T)$ литих стопів $\text{Ni}_{52,6}\text{Mn}_{34,5}\text{Sn}_{12,9}$ та $\text{Ni}_{52,9}\text{Mn}_{33,8}\text{Sn}_{13,2}$, одержані у зовнішньому магнітному полі $H = 250 \text{ E}$, якісно повторюють температурні залежності магнітної сприйнятливості $\chi(T)$, хоча особливості на кривих є менш виразними (рис. 7 та рис. 8). Як свідчать результати дослідження структури литих стопів (рис. 2), за КТ в них присутні сліди орторомбічної (або 10M) мартенситної фази, яка має істотно менші намагнетованість і температуру Кюрі, ніж аустенітна фаза [8, 16, 30, 31]. При охолодженні стопів вміст мартенситної фази зростає, що в свою чергу має спричинити зменшення вислідної намагнетованості стопу. В той самий час при охолодженні намагнетованість іншої упорядкованої $L2_1$ -фази збільшується, що і зумовлює немонотонний хід вислідної намагнетованості.

У великих магнітних полях ($H = 10 \text{ кЕ}$) залежності $\sigma(T)$ для обох литих стопів подібні і є типовими для феромагнетиків.

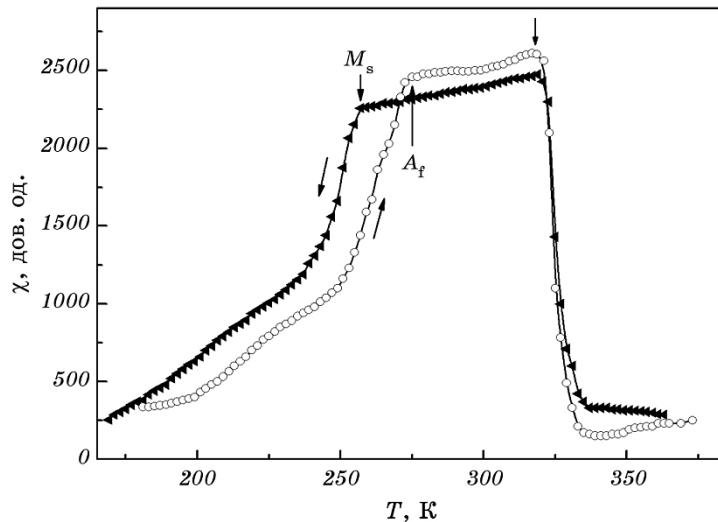


Рис. 6. Температурні залежності магнітної сприйнятливості литого стопу $\text{Ni}_{52,9}\text{Mn}_{33,8}\text{Sn}_{13,2}$, зняті при його охолодженні (\blacktriangle) та нагріванні (\circ).

Fig. 6. Temperature dependences of magnetic susceptibility obtained with cooling (\blacktriangle) and heating (\circ) of the as-cast $\text{Ni}_{52,9}\text{Mn}_{33,8}\text{Sn}_{13,2}$.

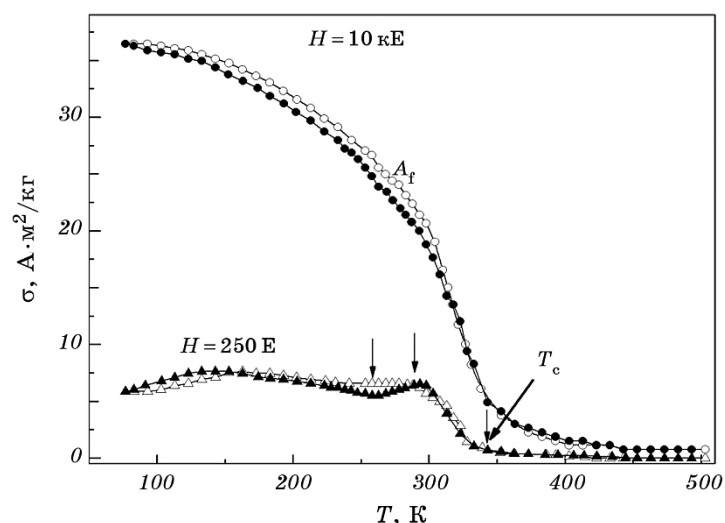


Рис. 7. Температурні залежності питомої намагнетованості литого ступу $\text{Ni}_{52.6}\text{Mn}_{34.5}\text{Sn}_{12.9}$, які було одержано в різних магнітних полях при охолодженні (суцільні символи) та нагріванні (відкриті символи).

Fig. 7. Temperature dependences of magnetization obtained at different magnetic fields with cooling (solid symbols) and heating (open symbols) of as-cast $\text{Ni}_{52.6}\text{Mn}_{34.5}\text{Sn}_{12.9}$ alloy.

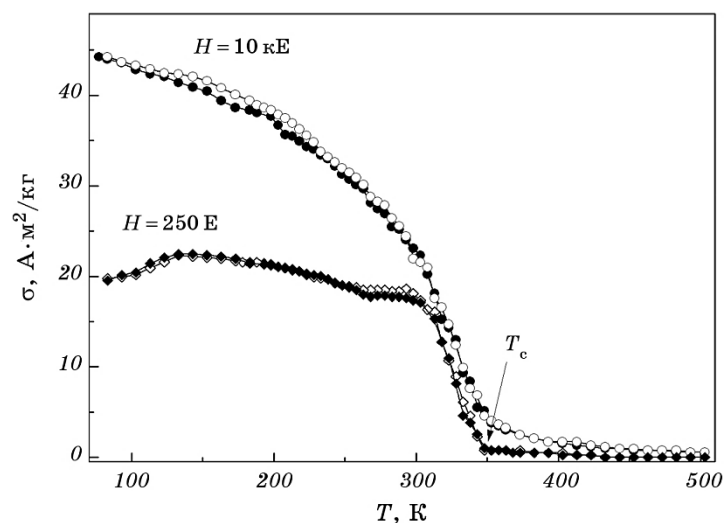


Рис. 8. Температурні залежності питомої намагнетованості литого ступу $\text{Ni}_{52.9}\text{Mn}_{33.8}\text{Sn}_{13.2}$, які було одержано в різних магнітних полях при охолодженні (суцільні символи) та нагріванні (відкриті символи).

Fig. 8. Temperature dependences of magnetization obtained at different magnetic fields with cooling (solid symbols) and heating (open symbols) of as-cast $\text{Ni}_{52.9}\text{Mn}_{33.8}\text{Sn}_{13.2}$ alloy.

Намагнетованість насичення σ_n стопів $\text{Ni}_{52,6}\text{Mn}_{34,5}\text{Sn}_{12,9}$ і $\text{Ni}_{52,9}\text{Mn}_{33,8}\text{Sn}_{13,2}$ при $T = 77 \text{ K}$ становить 36,5 та 44,2 $\text{A}^2/\text{кг}$ відповідно. Гомогенізувальний відпал з наступним різким охолодженням стопів $\text{Ni}_{52,6}\text{Mn}_{34,5}\text{Sn}_{12,9}$ і $\text{Ni}_{52,9}\text{Mn}_{33,8}\text{Sn}_{13,2}$ спричиняє значне зменшення їх намагнетованості насичення, зниження їх температур Кюрі, а також появу в температурному інтервалі $150 \text{ K} < T < 200 \text{ K}$ для стопу $\text{Ni}_{52,6}\text{Mn}_{34,5}\text{Sn}_{12,9}$ та $250 \text{ K} < T < 300 \text{ K}$ для стопу $\text{Ni}_{52,9}\text{Mn}_{33,8}\text{Sn}_{13,2}$ гістерезису на температурних кривих $\sigma(T)$, знятих в магнітному полі 10 кЕ (рис. 9 та рис. 10). Таку особливість залежностей $\sigma(T)$ загартованих стопів можна пояснити мартенситним перетворенням і впливом значного магнітного поля на його характеристичні температури [4, 16, 34].

Температурні залежності питомого електроопору литих стопів $\text{Ni}_{52,6}\text{Mn}_{34,5}\text{Sn}_{12,9}$ та $\text{Ni}_{52,9}\text{Mn}_{33,8}\text{Sn}_{13,2}$ є якісно подібними: при нагріванні від температури рідкого азоту питома електропровідність практично не змінюється (для стопу $\text{Ni}_{52,6}\text{Mn}_{34,5}\text{Sn}_{12,9}$) або зростає (для стопу $\text{Ni}_{52,9}\text{Mn}_{33,8}\text{Sn}_{13,2}$). При досягненні температури $T \approx 310 \text{ K}$ для стопу $\text{Ni}_{52,6}\text{Mn}_{34,5}\text{Sn}_{12,9}$ та $T \approx 330 \text{ K}$ для стопу $\text{Ni}_{52,9}\text{Mn}_{33,8}\text{Sn}_{13,2}$ спостерігається різка зміна характеру провідності з металевого на напівпровідниковий, тобто знак температурного коефіцієнту елек-

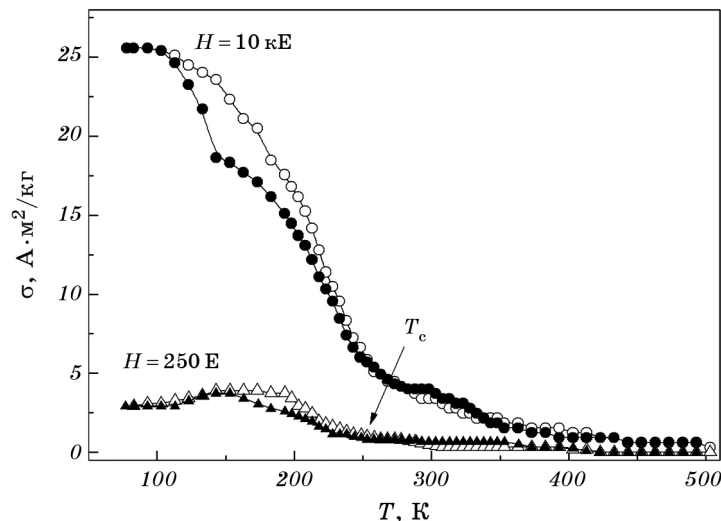


Рис. 9. Температурні залежності питомої намагнетованості гомогенізованого і загартованого стопу $\text{Ni}_{52,6}\text{Mn}_{34,5}\text{Sn}_{12,9}$, одержані в різних магнітних полях при його охолодженні (суцільні символи) та нагріванні (відкриті символи).

Fig. 9. Temperature dependences of magnetization of homogenized and quenched $\text{Ni}_{52,6}\text{Mn}_{34,5}\text{Sn}_{12,9}$ alloy obtained at different magnetic fields with cooling (solid symbols) and heating (open symbols).

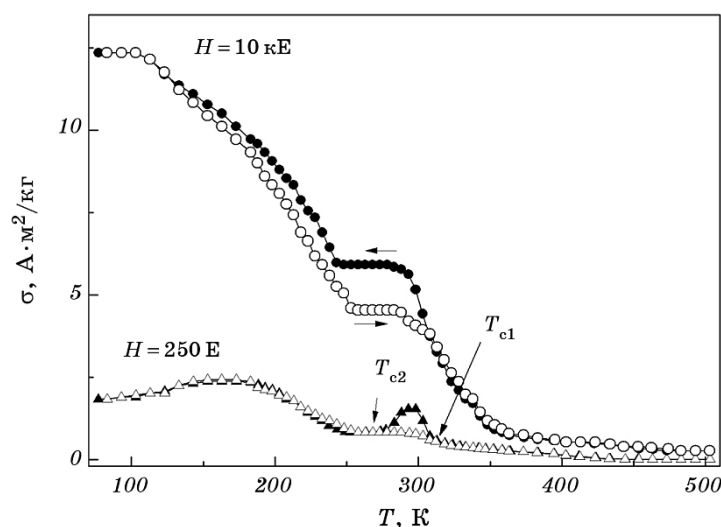


Рис. 10. Температурні залежності питомої намагнетованості гомогенізованого і загартованого ступу $\text{Ni}_{52.9}\text{Mn}_{33.8}\text{Sn}_{13.2}$, одержані в різних магнітних полях при його охолодженні (суцільні символи) та нагріванні (відкриті символи).

Fig. 10. Temperature dependences of magnetization obtained at different magnetic fields with cooling (solid symbols) and heating (open symbols) of homogenized and quenched $\text{Ni}_{52.9}\text{Mn}_{33.8}\text{Sn}_{13.2}$ alloy.

троопору (ТКЕ) стає негативним (рис. 11, *a* та рис. 12, *a*). Визначені температури відрізняються від температур Кюрі цих ступів (рис. 6 та 7). При досягненні температури $T \cong 500$ К ТКЕ для обох литих ступів змінює знак на позитивний (рис. 11, *a* та рис. 12, *a*).

Температурні залежності $\rho(T)$ для литих ступів, що були одержані як при нагріванні, так і при охолодженні ступів, практично співпадають. Тобто температурний гістерезис залежностей $\rho(T)$ в області існування негативного ТКЕ або практично відсутній (для ступу $\text{Ni}_{52.6}\text{Mn}_{34.5}\text{Sn}_{12.9}$ або є досить незначним ($\Delta T \cong 4$ К для ступу $\text{Ni}_{52.9}\text{Mn}_{33.8}\text{Sn}_{13.2}$) (рис. 11, *a* та рис. 12, *a*). Інтервал існування негативного ТКЕ для обох ступів становить лише $\Delta T \cong (160-200)$ К.

Гомогенізувальний відпал та гартування ступів, завдяки яким в них формується впорядкована $L2_1$ -структура, якісно змінюють характер температурних залежностей $\rho(T)$. Перш за все це стосується появи в інтервалі $T \cong (150-200)$ К на температурній залежності $\rho(T)$ обох ступів області, де питомий електроопір різко зворотно змінюється при охолодженні і при нагріванні зразка. При цьому температурний гістерезис між залежностями $\rho(T)$, що були одержані при нагріванні та при охолодженні ступу, становить $\Delta T \cong 40$ К для ступу $\text{Ni}_{52.6}\text{Mn}_{34.5}\text{Sn}_{12.9}$ та $\Delta T \cong 23$ К для ступу $\text{Ni}_{52.9}\text{Mn}_{33.8}\text{Sn}_{13.2}$. Крім цього,

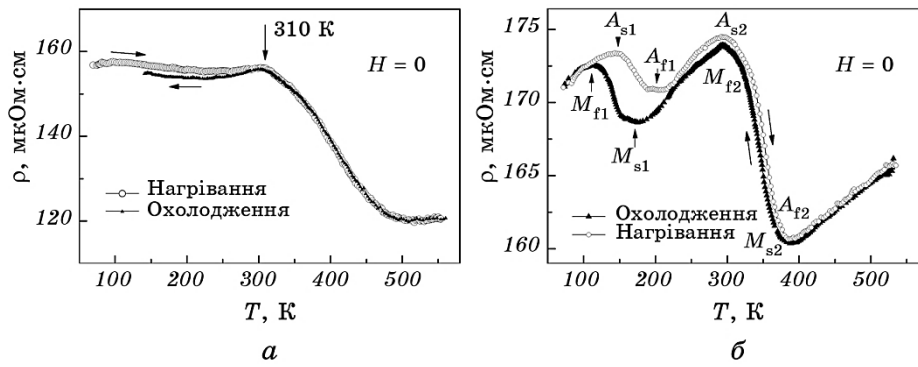


Рис. 11. Температурні залежності питомої електропровідності ступу $\text{Ni}_{52.6}\text{Mn}_{34.5}\text{Sn}_{12.9}$ у литому стані (а) та після гомогенізувального відпалу при 1273 К і наступного гартування (б).

Fig. 11. Temperature dependences of resistivity of as-cast (a) as well as homogenized at $T = 1273$ K and quenched $\text{Ni}_{52.6}\text{Mn}_{34.5}\text{Sn}_{12.9}$ alloy (б).

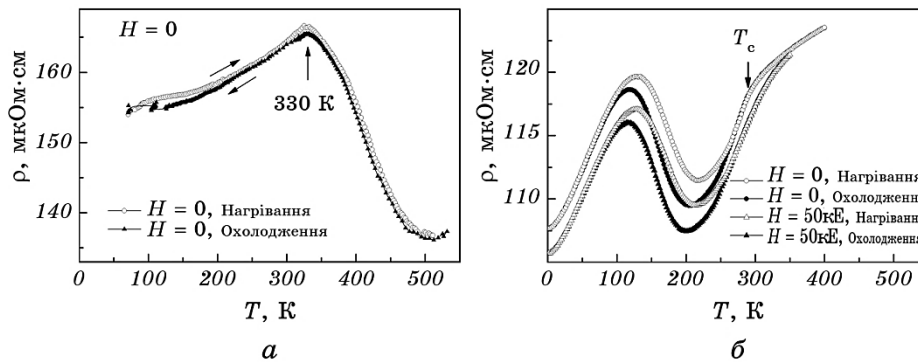


Рис. 12. Температурні залежності питомої електропровідності ступу $\text{Ni}_{52.9}\text{Mn}_{33.8}\text{Sn}_{13.2}$ у литому стані (а) та після гомогенізувального відпалу за 1273 К і наступного гартування (б).

Fig. 12. Temperature dependences of resistivity of as-cast (a) as well as homogenized at $T = 1273$ K and quenched $\text{Ni}_{52.9}\text{Mn}_{33.8}\text{Sn}_{13.2}$ alloy (б).

можна вважати, що область існування негативного ТКЕ, яка існує для литого ступу $\text{Ni}_{52.6}\text{Mn}_{34.5}\text{Sn}_{12.9}$, дещо звужується для відпаленого ступу і становить $295 \text{ K} < T < 385 \text{ K}$; при цьому температурний гістерезис кривих $\rho(T)$ становить вже $\Delta T \cong 9 \text{ K}$. В області високих температур ($T > 300 \text{ K}$ для ступу $\text{Ni}_{52.9}\text{Mn}_{33.8}\text{Sn}_{13.2}$ та $T > 400 \text{ K}$ для ступу $\text{Ni}_{52.6}\text{Mn}_{34.5}\text{Sn}_{12.9}$) підвищення температури викликає практично лінійне зростання електроопору ступів.

Температурна залежність електроопору металів визначається ре-

зультатом дій декількох механізмів розсіяння електронів. Так, наприклад, електрон-фононний [21], електрон-електронний [22] та електрон-магнетонний [23] механізми розсіювання електронів дають основний внесок в результуючу температурну залежність електроопору феромагнітних металів з позитивним ТКЕ. Зазвичай електрон-магнетонний внесок в результуючий електроопір феромагнітного металу досягає свого максимуму біля температури Кюрі T_C , а вище T_C він вже не залежить від температури. Отже, для феромагнітних металів та сплавів біля T_C на температурній залежності $\rho(T)$ має спостерігатися, принаймні, зміна величини ТКЕ [24, 25].

Існує декілька можливих механізмів появи негативного ТКЕ в металах та стопах. Зазвичай негативний ТКЕ в металах та стопах пов'язують із значним розсіянням електронів, обумовленим структурним безладом. Муїджи запропонував емпіричне правило, згідно з яким ТКЕ стає негативним, якщо величина питомого електроопору металу або стопу перевищує 150 мкОм·см [26]. Квантові інтерференційні ефекти, такі як слабка локалізація (СЛ) та електрон-електронна взаємодія в розупорядкованих системах також призводять до значної величини питомого електроопору і негативного ТКЕ [27]. Крім цього стрибкова провідність (СП) на різні відстані (variable-range-hopping conductivity) також може бути відповідальною за негативний ТКЕ [28]. Зрозуміло, що в металах результуюча провідність формується в двох спінових каналах. В половинних металах, якими є деякі зі ГС, провідність одного з каналів має активаційний характер завдяки існуванню щілини на рівні Фермі. Через це результуюча температурна залежність електроопору таких систем, які є половинними металами, може мати негативний ТКЕ [29–31].

Негативний ТКЕ для литих ГС в області $T > 330$ К важко пояснити значним структурним безладом, тому що в області $T < 330$ К ТКЕ цих сплавів є позитивним або практично нульовим при практично аналогічних значеннях питомого опору. Механізми СЛ та СП також не можуть бути відповідальними за негативний ТКЕ литих ГС, як це показали спроби апроксимувати експериментальні залежності $\rho(T)$ для обох сплавів відповідними аналітичними залежностями для цих механізмів. Виходячи з результатів розрахунків ГЕС для стопу Ni_2MnSn (рис. 1), активаційний сценарій природи негативного ТКЕ також є малоімовірним для цього стопу.

В зв'язку з тим, що обидва литі стопи за КТ містять мартенситну орторомбічну (або 10М) фазу, аномалію (негативний ТКЕ) в температурній залежності $\rho(T)$ литих сплавів в області температур $300 \text{ К} < T < 500 \text{ К}$ можна пояснити структурним переходом, коли при нагріванні залишки високоомної мартенситної фази поступово трансформуються в низькоомну аустенітну. Отже, існування негативного ТКЕ на температурних залежностях $\rho(T)$ литих сплавів Ni_2MnSn пов'язано з безгістерезисним мартенситним перетворен-

ням з аустенітної фази в мартенситну і навпаки. Подальше зростання електроопору при $T > 500$ К зумовлено температурною залежністю $\rho(T)$ аустенітної фази.

Особливості в експериментальних температурних залежностях $\rho(T)$ для загартованих стопів $\text{Ni}_{52,6}\text{Mn}_{34,5}\text{Sn}_{12,9}$ та $\text{Ni}_{52,9}\text{Mn}_{33,8}\text{Sn}_{13,2}$ в районі $T \cong (150-200)$ К при $H = 0$ подібно до результатів робіт [7, 32] можна впевнено пояснити прямим і зворотним мартенситним перетворенням (рис. 11, б та рис. 12, б). Зростання питомого електроопору в мартенситному стані стопів Ni-Mn-Sn може бути зумовлено, як збільшенням розсіювання електронів на виниклих границях двійників, так і за рахунок змін в електронній структурі стопу на рівні Фермі внаслідок структурного перетворення. Використовуючи дані $\rho(T)$, можна встановити, що температури початку та кінця переходів в мартенситну та аустенітну фази M_s , M_f , A_s та A_f для загартованих стопів $\text{Ni}_{52,6}\text{Mn}_{34,5}\text{Sn}_{12,9}$ та $\text{Ni}_{52,9}\text{Mn}_{33,8}\text{Sn}_{13,2}$ становлять 170, 115, 150, 203 К та 206, 119, 129, 217 К відповідно. Таким чином, температурний гістерезис для стопів $\text{Ni}_{52,6}\text{Mn}_{34,5}\text{Sn}_{12,9}$ і $\text{Ni}_{52,9}\text{Mn}_{33,8}\text{Sn}_{13,2}$ становить відповідно $\Delta T \cong 40$ К та $\Delta T \cong 23$ К. Температурна залежність електроопору $\rho(T)$ загартованого стопу $\text{Ni}_{52,6}\text{Mn}_{34,5}\text{Sn}_{12,9}$ в інтервалі $300 \text{ К} < T < 400 \text{ К}$ якісно повторює низькотемпературну особливість, але з тією відмінністю, що гістерезис при термоциклуванні вже становить $\Delta T \cong 9$ К. При $T > 400$ К питомий електроопір $\rho(T)$ загартованого стопу $\text{Ni}_{52,6}\text{Mn}_{34,5}\text{Sn}_{12,9}$ практично лінійно зростає з температурою. Отже для загартованого стопу $\text{Ni}_{52,6}\text{Mn}_{34,5}\text{Sn}_{12,9}$ в температурні області $300 \text{ К} < T < 400 \text{ К}$ спостерігається два структурних перетворення: «аустеніт–10М мартенсит» ($290 \text{ К} < T < 390 \text{ К}$) та «10М мартенсит–мартенсит» ($110 \text{ К} < T < 210 \text{ К}$). Подібне двостадійне перетворення спостерігали раніш для стопу Ni_2MnGa [33, 34]. Зменшення величини позитивного ТКЕ в околі $T \cong 300$ К для загартованого стопу $\text{Ni}_{52,9}\text{Mn}_{33,8}\text{Sn}_{13,2}$ можна пояснити виключенням електрон-магнетонного внеску в результуючий електроопір загартованого стопу вище його температури Кюрі (рис. 12, б).

Під впливом зовнішнього магнітного поля величиною $H = 50$ кЕ, спрямованому перпендикулярно до напрямку струму, відбувається невеликий ($\Delta T \cong 4$ К) зсув залежності $\rho(T)$ для загартованого стопу $\text{Ni}_{52,9}\text{Mn}_{33,8}\text{Sn}_{13,2}$ в область низьких температур (рис. 13). Цей факт якісно узгоджується з літературними даними, в яких, наприклад, Кояма та ін. показали, що під впливом магнітного поля $H = 170$ кЕ відповідні температури прямого та зворотнього мартенситних перетворень зсуваються в область низьких температур на $\Delta T \cong 50$ К [7, 35, 36].

Видно, що в температурних залежностях магнітоопору $MO = (R(H) - R(0))/R(0)$ для загартованого стопу $\text{Ni}_{52,9}\text{Mn}_{33,8}\text{Sn}_{13,2}$ спостерігається два екстремуми — один в околі $T \cong 285$ К, тобто в околі

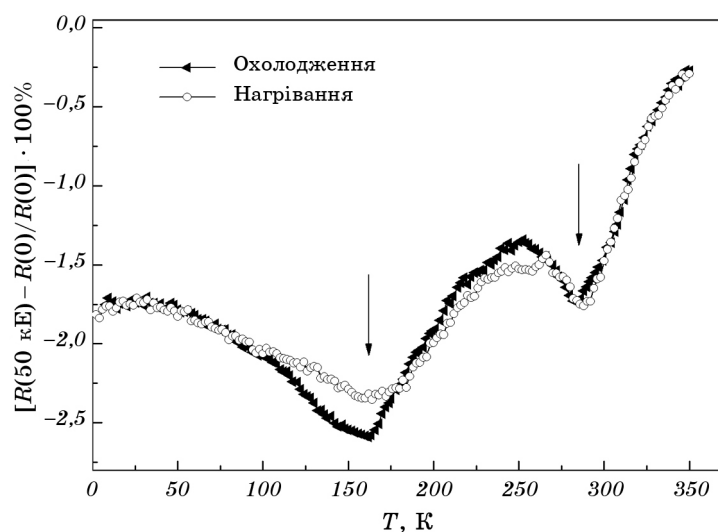


Рис. 13. Температурні залежності магнітоопору загартованого ступу $\text{Ni}_{52.9}\text{Mn}_{33.8}\text{Sn}_{13.2}$, одержані при охолодженні (\blacktriangle) та нагріванні (\circ) в полі $H = 50$ кЕ.

Fig. 13. Temperature dependences of magnetoresistance obtained at magnetic field of $H = 50$ kOe with cooling (\blacktriangle) and heating (\circ) of quenched $\text{Ni}_{52.9}\text{Mn}_{33.8}\text{Sn}_{13.2}$ alloy.

температури Кюрі для цього ступу (рис. 10), а другий в околі $T \cong 160$ К (тобто в околі мартенситного перетворення, рис. 12). Відомо, що магніторезистивний ефект досягає екстремуму в околі значних змін намагнетованості. Цей факт може пояснити існування екстремуму в температурній залежності $\text{MO}(T)$ в околі 170 К. Гістерезис магніторезистивного ефекту в околі $T \cong 170$ К становить $\Delta T \cong 20$ К. На основі одержаних результатів щодо впливу магнітного поля на температуру мартенситного перетворення і електротранспортні властивості ступів Ni–Mn–Sn можна зробити висновок про можливість використання цих систем для створення сенсорів магнітного поля.

4. ВИСНОВКИ

1. На відміну від наявних у літературі даних, вперше для ступу Ni_2MnSn показано можливість існування безгістерезисного структурного (мартенситного) перетворення.
2. Вперше для ступів Ni_2MnSn показано можливість існування двох мартенситних перетворень у відносно вузькій області температур.
3. Показано можливість використання мартенситного перетворен-

ня в стопах Ni₂MnSn для створення сенсорів магнітного поля.

Робота виконана за підтримки проекту № 1050/20.15 Державної цільової науково-технічної програми «Розроблення і створення сенсорних наукоємних продуктів на 2008–2017 роки».

Автори щиро вдячні Я. Дубовіку за допомогу у проведенні досліджень транспортних властивостей стопу в великих магнітних полях.

ЦИТОВАНА ЛІТЕРАТУРА—REFERENCES

1. Y. Sutou, Y. Imano, N. Koeda, T. Omori, R. Kainuma, K. Ishida, and K. Oikawa, *Appl. Phys. Lett.*, **85**: 4358 (2004).
2. A. Ghosh and K. Mandal, *Eur. Phys. J. B*, **86**: 378 (2013).
3. P. J. Brown, A. P. Gandy, K. Ishida, R. Kainuma, T. Kanomata, K.-U. Neumann, K. Oikawa, B. Ouladdiaf, and K. R. A. Ziebeck, *J. Phys.: Condens. Matter*, **18**: 2249 (2006).
4. R. Kainuma, Y. Imano, W. Ito, H. Morito, Y. Sutou, K. Oikawa, A. Fujita, K. Ishida, S. Okamoto, O. Kitakami, and T. Kanomata, *Appl. Phys. Lett.*, **88**: 192513 (2006).
5. A. Planes, L. Manosa, and M. Acet, *J. Physics: Condensed Matter*, **21**: 233201 (2009).
6. M. Khan, I. Dubenko, S. Stadler, and N. Ali, *J. Appl. Phys.*, **102**: 113914 (2007).
7. C. Jing, Y. J. Yang, Z. Li, X. L. Wang, B. J. Kang, S. X. Cao, J. C. Zhang, J. Zhu, and B. Lu, *J. Appl. Phys.*, **113**: 173902 (2013).
8. T. Krenke, M. Acet, E. Wassermann, A. Moya, L. Mañosa, and A. Planes, *Phys. Rev. B*, **72**: 014412 (2005).
9. V. V. Khovaylo, K. P. Skokov, O. Gutfleisch, H. Miki, T. Takagi, T. Kanomata, V. V. Koledov, V. G. Shavrov, G. Wang, E. Palacios, J. Bartolomé, and R. Burriel, *Phys. Rev.*, **81**: 214406 (2010).
10. T. Krenke, E. Duman, M. Acet, E. F. Wassermann, A. Moya, L. Manosa, and A. Planes, *Nature Mater.*, **4**: 450 (2005).
11. Z. D. Han, D. H. Wang, C. L. Zhang, S. L. Tang, B. X. Gu, and Y. W. Du, *Appl. Phys. Lett.*, **89**: 182507 (2006).
12. A. Hamzic, R. Asomoza, and I. A. Campbell, *J. Met. F: Metal Phys.*, **11**: 1441 (1981).
13. S. P. McAlister, I. Shiozaki, and C. M. Hurd, *J. Appl. Phys.*, **53**: 2058 (1982).
14. T. Fichtner, G. Kreiner, S. Chadov, G. H. Fecher, W. Schnelle, A. Hoser, and C. Felser, *Intermetallics*, **57**: 101 (2015).
15. J. Li, Z. Zhang, Y. Sun, J. Zhang, G. Zhou, H. Luo, and G. Liu, *Physica B*, **409**: 35 (2013).
16. L. Ma, S. Q. Wang, Y. Z. Li, C. M. Zhen, D. L. Hou, W. H. Wang, J. L. Chen, and G. H. Wu, *J. Appl. Phys.*, **112**: 083902 (2012).
17. J. Dubowik, K. Zaleski, I. Goscińska, H. Glowinski, and A. Ehresmann, *Appl. Phys. Lett.*, **100**: 162403 (2012).
18. P. Blaha, K. Schwarz, G. K. H. Madsen, D. Kvasnicka, and J. Luitz, *WIEN2k, An Augmented Plane Wave + Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties* (Wien: Technische Universität Wien: 2001).
19. E. Wimmer, H. Krakauer, M. Weinert, and A. J. Freeman, *Phys. Rev. B*, **24**:

- 864 (1981).
20. J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.*, **77**: 3865 (1996).
 21. B. L. Al'tshuler, *ZhETF*, **75**: 1330 (1978) (in Russian).
 22. B. Loegel and F. Gautier, *J. Phys. Chem. Solids*, **32**: 2723 (1971).
 23. D. L. Mills, A. Fert, and I. A. Cambell, *Phys. Rev. B*, **4**: 196 (1971).
 24. S. K. Bose, J. Kudrnovsky, and V. Drchal, *World Journal of Engineering*, **9**: 13 (2012).
 25. J. Kudrnovsky, V. Drchal, I. Turek, S. Khmelevskiy, J. K. Glasbrenner, and K. D. Belashchenko, *EPJ Web of Conferences*, **40**: 12001 (2013).
 26. J. H. Mooij, *phys. status solidi (a)*, **17**: 521 (1973).
 27. P. W. Anderson, E. Abrahams, and T. V. Ramakrishnan, *Phys. Rev. Lett.*, **43**: 718 (1979).
 28. N. F. Mott, *J. Non-Cryst. Solids*, **1**: 1 (1968).
 29. S. Majumdar, M. K. Chattopadhyay, V. K. Sharma, K. J. S. Sokhey, S. B. Roy, and P. Chaddah, *Phys. Rev. B*, **72**: 012417 (2005).
 30. J. Barth, G. H. Fecher, B. Balke, S. Ouardi, T. Graf, C. Felser, A. Shkabko, A. Weidenkaff, P. Klaer, H. J. Elmers, H. Yoshikawa, S. Ueda, and K. Kobayashi, *Phys. Rev. B*, **81**: 064404 (2010).
 31. N. I. Kourov, V. V. Marchenkov, A. V. Korolev, L. A. Stashkova, S. M. Emel'yanova, and H. W. Weber, *Phys. Solid State*, **57**: 700 (2015).
 32. H. C. Xuan, Y. X. Zheng, S. C. Ma, Q. Q. Cao, D. H. Wang, and Y. W. Du, *J. Appl. Phys.*, **108**: 103920 (2010).
 33. V. V. Khovailo, K. Oikawa, C. Wedel, T. Takagi, T. Abe, and K. Sugiyama, arXiv:cond-mat/0403495v [cond-mat.mtrl-sci] (19 March, 2004).
 34. V. A. Chernenko, C. Segui, E. Cesari, J. Pons, and V. V. Kokorin, *Phys. Rev. B*, **57**: 2659 (1998).
 35. K. Koyama, H. Okada, K. Watanabe, T. Kanomata, R. Kainuma, W. Ito, K. Oikawa, and K. Ishida, *Appl. Phys. Lett.*, **89**: 182510 (2006).
 36. Z. H. Liu, Z. G. Wu, X. Q. Ma, W. H. Wang, Y. Liu, and G. H. Wu, *J. Appl. Phys.*, **110**: 013916 (2011).