

УДК 537.312.6

ЭЛЕКТРОСОПРОТИВЛЕНИЕ СПЛАВА $\text{Ni}_{45}\text{Mn}_{46}\text{In}_9$

© 2023 г. Н. В. Волкова*, В. В. Чистяков, Е. И. Патраков, С. М. Емельянова

Институт физики металлов им. М.Н. Михеева УрО РАН, Екатеринбург, Россия

*E-mail: nvolkova@imp.uran.ru

Поступила в редакцию 29.04.2022 г.

После доработки 10.06.2022 г.

Принята к публикации 13.10.2022 г.

Исследованы структура и электросопротивление сплава $\text{Ni}_{45}\text{Mn}_{46}\text{In}_9$. При комнатной температуре сплав $\text{Ni}_{45}\text{Mn}_{46}\text{In}_9$ упорядочен в кубическую структуру $L2_1$, характерную для сплавов Гейслера. Во всей области температур от 77 до 1100 К наблюдаются большая величина удельного электросопротивления и отрицательный температурный коэффициент сопротивления. Проводимость подчиняется закону Мотта $T^{-1/4}$ с добавкой металлического вклада. Особенности, наблюдаемые на кривой температурной зависимости электросопротивления, позволяют предположить, что в данном сплаве характерный для ферромагнитных нестехиометрических сплавов Гейслера фазовый переход между кубической аустенитной фазой и мартенситной с более низкой симметрией происходит при необычно высокой температуре.

DOI: 10.31857/S0040364423020205

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время представляют интерес исследования многофункциональных материалов, обладающих набором управляемых физических характеристик. К таким адаптивным материалам, в которых наблюдается существенное изменение одного и более свойств под воздействием температуры, магнитного поля или давления, относятся сплавы Гейслера, которые могут обладать эффектом памяти формы и большим магнетокалорическим эффектом. При работе с подобными сплавами возможно путем варьирования химического состава образцов получить требуемые функциональные свойства. Известно [1], что ферромагнитные сплавы Гейслера на основе Ni–Mn претерпевают фазовый переход первого рода между низкотемпературной мартенситной и высокотемпературной аустенитной фазами, который сопровождается резким изменением намагниченности и электросопротивления. Для сплавов семейства Ni–Mn–In данный метамагнитноструктурный переход имеет место в довольно широком интервале составов. В сплавах $\text{Ni}_{47-x}\text{Mn}_{42+x}\text{In}_{11}$ ($x = 0, 1, 2$) данный переход наблюдается в районе комнатной температуры. Увеличение концентрации Mn приводит к понижению характерных температур начала и конца аустенитно-мартенситных превращений [2]. На существующих фазовых диаграммах сплавов Ni–Mn–In уменьшение концентрации In приводит к повышению температуры данного перехода [1, 3]. Цель настоящей работы – выяснить, реализуется ли данная тенденция для сплава с содержанием In менее 10 ат. %. Исследо-

вание структуры и электросопротивления данного сплава представляет интерес с точки зрения поисков сплавов Гейслера, обладающих определенными функциональными свойствами, зависящими от состава и термообработки, для дальнейшего использования в качестве сплава с памятью формы или возможного материала рабочего тела магнитных холодильников.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Образцы сплава $\text{Ni}_{45}\text{Mn}_{46}\text{In}_9$ выплавлены и трижды переплавлены в дуговой печи в атмосфере аргона. Первоначальная навеска имела концентрацию компонентов $\text{Ni}_{44}\text{Mn}_{45}\text{In}_{11}$. Анализ химического состава образца, проведенный с помощью электронного сканирующего микроскопа, показал, что в разных точках поверхности состав образца соответствует формуле $\text{Ni}_{45}\text{Mn}_{46}\text{In}_9$. Из полученного слитка вырезаны образцы электроискровым методом. Термообработка с целью гомогенизации двух образцов проводилась при температуре 1100 К в течение 72 ч в атмосфере аргона в запаянных кварцевых ампулах. Затем одна ампула медленно охлаждалась в печи со скоростью 100 К/ч, другая ампула закалялась в воде. Образец, который охлаждался в печи, полностью превратился в порошок. В ампуле, которая закалялась в воде, были обнаружены и порошок, и небольшой монокристаллический образец неправильной формы. На данном образце проводились измерения электросопротивления, объем для вычисления удельного электросопротивления не определялся. Третий образец гомогенизировался в кварцевой трубке в

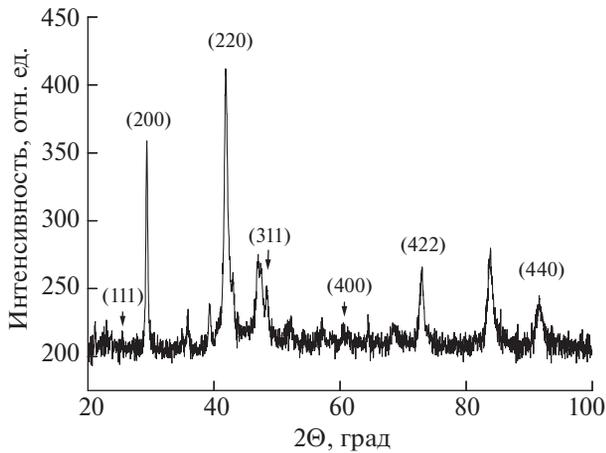


Рис. 1. Дифрактограмма образца сплава $\text{Ni}_{45}\text{Mn}_{46}\text{In}_9$.

атмосфере гелия при температуре 1100 К в течение 96 ч.

Запаянная с одного конца кварцевая трубка имеет объем значительно больше, чем ампула, крышка снабжена приборами контроля за давлением инертного газа. Массивный образец заворачивался в титановую фольгу. Проводилась термообработка в виде термоциклирования (10 циклов) с нагревом до 1100 К за время порядка 10 ч и последующим охлаждением до комнатной температуры около 11 ч. По окончании проведена закалка в воде. Образец остался монолитным. Из данного образца изготовлены порошок для проведения рентгеноструктурных исследований и образцы для измерения удельного электросопротивления. В процессе изготовления порошка обнаружилось, что образец необычно пластичен в отличие от большинства сплавов близкого состава, которые отличаются хрупкостью. Измерения электросопротивления проводились стандартным четырехконтактным методом при постоянном коммутируемом токе 25 мА в режиме нагрева и последующего охлаждения в диапазонах температур ниже комнатной (от 80 до 340 К) и выше комнатной (от 290 до 1100 К).

Анализ химического состава сплава проводился с помощью электронного сканирующего микроскопа с автоэмиссионным катодом FEI Inspect F и приставкой GENESIS Spectrum (Inspect F, FEI Company) со спектрометром EDAX.

Структура сплава исследована отделом рентгеноструктурного анализа ЦКП ИФМ УрО РАН с помощью рентгеновского дифрактометра высокого разрешения “Empyrean” (производство PANalytical) в медном фильтрованном излучении методом сканирования с шагом 0.02° при комнатной температуре в диапазоне углов от 20° до 100° . Первичная обработка и расчет параметров проведены с помощью программного комплекса HighScore Plus 4.1.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Анализ химического состава образца до термообработки и после, проведенный с помощью электронного сканирующего микроскопа, показал, что химический состав образца существенно не изменился. Электронная микроскопия разных точек и участков поверхности образцов показала, что образцы достаточно однородны.

На рис. 1 приведена дифрактограмма образца $\text{Ni}_{45}\text{Mn}_{46}\text{In}_9$. Часть наблюдаемых дифракционных пиков относится к $L2_1$ -фазе Ni_2MnIn , занимающей почти 50% объема образца. Кроме того, более 40% объема образца занимает фаза NiIn , также присутствует более 5% чистого In . Образцы сплавов $\text{Ni}_{47-x}\text{Mn}_{42+x}\text{In}_{11}$ ($x = 0, 1, 2$), исследованные в работе [2], также являются неоднородными. Подобная структура наблюдалась у сплавов Ni-Mn-In в работе [4]. В [5] утверждается, что при комнатной температуре в исходном состоянии структура сплава $\text{Ni}_{47}\text{Mn}_{42}\text{In}_{11}$ двухфазная, состоящая из $L2_1$ -фазы и мартенсита.

Температурная зависимость электросопротивления в приведенных координатах при температурах выше комнатной для образца сплава $\text{Ni}_{45}\text{Mn}_{46}\text{In}_9$, отожженного в течение 72 ч и закаленного в воде, приведена на рис. 2. На рисунках направление нагрева и последующего охлаждения обозначено стрелками. Во всей области температур наблюдаются отрицательный температурный коэффициент сопротивления (ТКС) и гистерезис. На кривой температурной зависимости электросопротивления можно заметить две особенности при температурах примерно 650 и 920 К. При данных температурах наклон кривой меняется. Эти особенности точно воспроизводятся при повторном нагреве и охлаждении, как и величина электросопротивления. В районе комнатных температур не наблюдается структурного фазового перехода первого рода, свойственного подобным сплавам нестехиометрического состава $\text{Ni}_{47-x}\text{Mn}_{42+x}\text{In}_{11}$ ($x = 0, 1, 2$) [2]. Такой неравномерный рост проводимости с ростом температуры отмечался в [6, 7] в квазикристаллах. От поликристаллов их отличают аперидическая структура и отсутствие дальнего порядка. В данных системах, состоящих из типичных металлов, существует механизм снижения исходной металлической проводимости. Экспериментальная кривая $\sigma(T)$ описывается [7] законом Мотта с добавкой σ_0 , учитывающей металлический вклад и не зависящей от температуры, которая является подгоночным параметром

$$\sigma(T) = \sigma_0 + A \exp(-B/T^{1/4}), \quad (1)$$

где A — константа, связанная с электрон-фононным взаимодействием; B — параметр, характеризующий энергию активации.

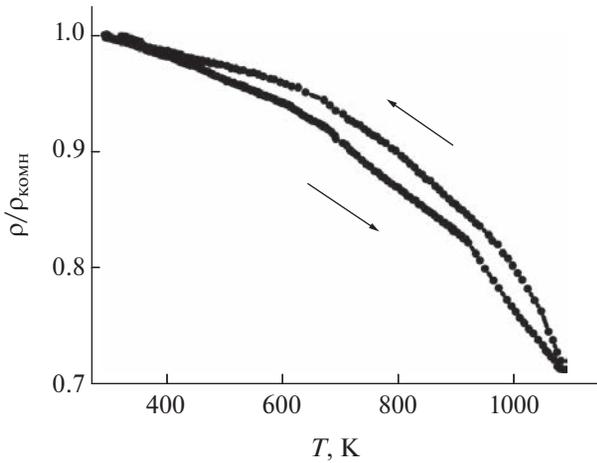


Рис. 2. Температурные зависимости электросопротивления в приведенных координатах от 290 до 1100 К образца сплава $\text{Ni}_{45}\text{Mn}_{46}\text{In}_9$, отожженного в течение 72 ч при 1100 К и закаленного в воде.

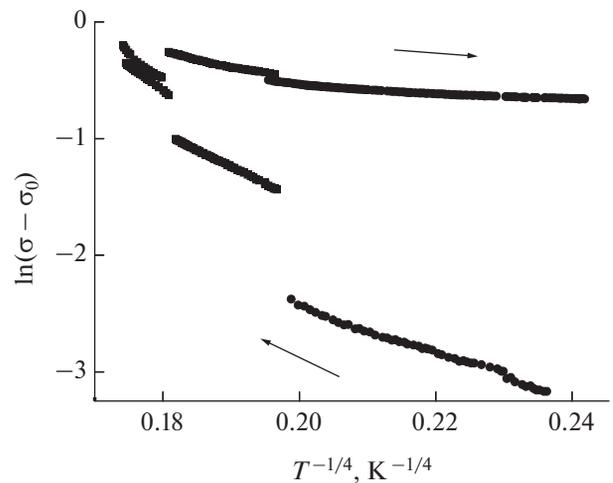


Рис. 3. Аппроксимация кривой температурной зависимости проводимости от 290 до 1100 К образца сплава $\text{Ni}_{45}\text{Mn}_{46}\text{In}_9$, отожженного в течение 72 ч при 1100 К и закаленного в воде.

Проводимость квазикристаллов рассматривается как сумма металлического вклада, который не зависит от температуры, и полупроводникового с отрицательным ТКС, связанного с термически активированными носителями заряда. В работе [7] показано, что в разных интервалах температур проводимость описывается формулой (1) с использованием разных величин σ_0 . Квазикристалл рассматривается в данном случае как система с несколькими энергиями термической активации носителей. Источником полупроводникового вклада в проводимость могут быть двухуровневые электронные ловушки – системы с широким распределением энергий расщепления уровней. “Кристаллохимическая” модель электронной структуры предполагает суперпозицию двух типов спектра без гибридизации: непрерывного – в виде зоны проводимости с широкой псевдощелью – и дискретного – в виде “гребня Дирака” дважды расщепленных локальных уровней.

Сходство кривых температурной зависимости электросопротивления квазикристаллов (рис. 7, 8 в [7]) с полученными в данной работе позволяет предположить, что подобный механизм может наблюдаться в исследуемом сплаве. На рис. 3 приведены результаты аппроксимации кривой температурной зависимости проводимости, полученной по рис. 2, от 290 до 1100 К образца сплава $\text{Ni}_{45}\text{Mn}_{46}\text{In}_9$, отожженного в течение 72 ч при температуре 1100 К и закаленного в воде, в координатах $\ln(\sigma(T) - \sigma_0) - T^{-1/4}$. С помощью подбора параметра σ_0 в данных координатах удается достичь лучшей линейаризации, чем в координатах $\ln(\sigma(T) - \sigma_0) - T^{-1}$. Проводимость данного образца сплава $\text{Ni}_{45}\text{Mn}_{46}\text{In}_9$, описываемая законом Мотта по формуле (1) с использованием трех значений подго-

точного параметра σ_0 для разных интервалов температур, представлена отрезками на рис. 3 как при нагревании до 1100 К, так и при последующем охлаждении.

На рис. 4 приведена температурная зависимость удельного электросопротивления при температурах от 80 до 340 К образца сплава $\text{Ni}_{45}\text{Mn}_{46}\text{In}_9$, подвергнутого упорядочивающему отжигу в атмосфере гелия при температуре 1100 К в течение 96 ч. Измерения проводились при охлаждении от комнатной температуры до температуры жидкого азота, последующем нагреве до 340 К и естественном охлаждении до исходной комнатной температуры. Видно, что во всей области температур наблюдается отрицательный ТКС. Гистерезис практически отсутствует. Небольшое отклонение значений удельного электросопротивления в начале измерений, вероятно, связано с более высокой скоростью охлаждения на данном участке. Какие-либо особенности в данном интервале температур отсутствуют. Обращает на себя внимание большая ($\sim 10^3$ мкОм см) величина удельного электросопротивления. Измеренное удельное электросопротивление близких по составу сплавов Ni–Mn–In в работах [2, 8] ниже примерно на порядок. Предположение о том, что причиной высокого электросопротивления может быть пористость образца после термообработки, не подтверждается данными электронной микроскопии. Удельный вес образца, отожженного в течение 96 ч, равен 7.56 г/см^3 , в то время как теоретическая плотность сплава $\text{Ni}_{45}\text{Mn}_{46}\text{In}_9$ составляет 7.97 г/см^3 .

Результаты измерений удельного электросопротивления при высоких температурах приведены на рис. 5. Отрицательный ТКС и гистерезис

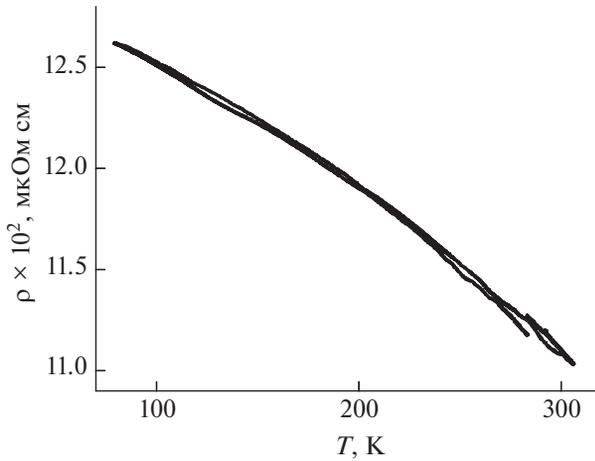


Рис. 4. Температурная зависимость электросопротивления от 80 до 340 К образца сплава $\text{Ni}_{45}\text{Mn}_{46}\text{In}_9$, отожженного при 1100 К в течение 96 ч.

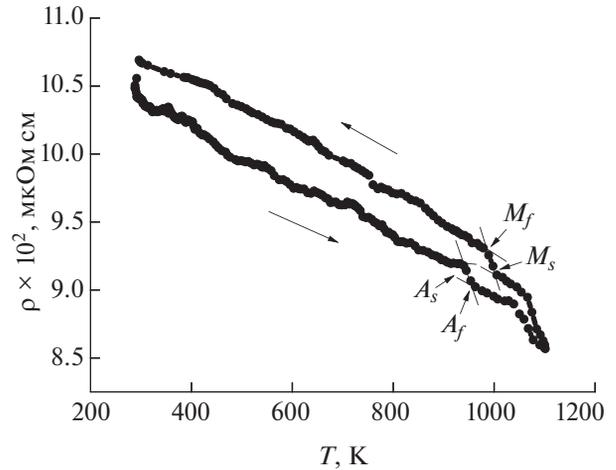


Рис. 5. Температурная зависимость электросопротивления от 290 до 1100 К образца сплава $\text{Ni}_{45}\text{Mn}_{46}\text{In}_9$, отожженного при 1100 К в течение 96 ч.

наблюдаются во всей области температур. Особенности, напоминающие структурный фазовый переход первого рода, заметны не вблизи комнатной температуры, а при необычно высоких температурах. Температуры начала и конца аустенитного и мартенситного превращений, определенные методом пересечения касательных: $A_s = 936$, $A_f = 957$, $M_s = 1006$, $M_f = 987$ К. Фазовая диаграмма сплавов $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{50-y}\text{In}_y$, где $y = 10-16.5$, из работы [1] позволяет предположить подобное поведение температур фазовых переходов при понижении концентрации In в сплаве. Видно, что, как и для сплава $\text{Ni}_{45.4}\text{Mn}_{40.9}\text{In}_{13.7}$ в [8], дополнительная термообработка существенно меняет вид температурной зависимости электросопротивления. В то же время обращает на себя внимание близость наблюдаемых перегибов на температурной зависимости электросопротивления на рис. 5 к температурам, при которых изменяется наклон кривой на рис. 2. Возможно, это связано с наличием двухуровневых электронных ловушек, и особенности зависимости $\rho(T)$ обусловлены термической активацией носителей аналогично рассмотренной в работе [7].

При незначительном уменьшении концентрации In поведение температурной зависимости электросопротивления сплавов Гейслера существенно изменяется, что видно из сравнения результатов работ [2, 8] и представленных в данной работе. В [9] показано, что уменьшение концентрации In в сплавах Ni–Mn–In ведет к возрастанию суммарного магнитного момента. Магнитное состояние мартенсита Ni–Mn–In может рассматриваться как система с конкурирующими обменными взаимодействиями, которые определяются расстояниями между атомами Mn. В данном диапазоне концентраций могут преобладать антиферромагнитные взаимодействия между маг-

нитными моментами Mn. Результаты расчетов электронной плотности состояний сплавов Гейслера на основе Ni–Mn [10–12] демонстрируют наличие минимума или псевдощели вблизи поверхности Ферми. Подтвердить предположение о появлении щели вблизи уровня Ферми в данном сплаве вследствие наличия ближнего антиферромагнитного порядка могли бы исследования оптических свойств.

Тот факт, что отрицательный ТКС наблюдается во всем интервале температур до 1100 К, позволяет предположить, что он будет сохраняться в сплаве $\text{Ni}_{45}\text{Mn}_{46}\text{In}_9$ и выше температуры плавления, как в работе [6]. Тогда можно заключить, что наличие дальнего порядка не является определяющим в данном сплаве. Возможно, в сплаве $\text{Ni}_{45}\text{Mn}_{46}\text{In}_9$ при повышении температуры имеет место переход от парамагнитного аустенита к парамагнитному мартенситу, как на диаграмме в [1]. Для дальнейшего изучения данного сплава должны быть проведены исследования магнитных свойств при высоких температурах.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Сплав $\text{Ni}_{45}\text{Mn}_{46}\text{In}_9$ упорядочен в L_{21} -структуру, типичную для сплавов Гейслера на основе Ni–Mn. Для сплава $\text{Ni}_{45}\text{Mn}_{46}\text{In}_9$ во всей исследованной области температур от 77 до 1100 К наблюдается отрицательный ТКС. Величина удельного электросопротивления больше $\sim 10^3$ мкОм см. Температурная зависимость проводимости образца сплава $\text{Ni}_{45}\text{Mn}_{46}\text{In}_9$, отожженного в течение 72 ч при температуре 1100 К и закаленного в воде, описывается законом Мотта по формуле (1) с использованием различных значений подгоночного параметра σ_0 для разных интервалов температур.

Впервые обнаружилась возможность исследовать сплавы Гейслера по аналогии с квазикристаллами – веществами, лишенными периодической трансляции решетки. Поведение температурной зависимости электросопротивления образца сплава Ni₄₅Mn₄₆In₉, отожженного при температуре 1100 К в течение 96 ч, позволяет предположить, что характерный для ферромагнитных нестехиометрических сплавов Гейслера фазовый переход между кубической аустенитной фазой и мартенситной с более низкой симметрией наблюдается у данного сплава при температурах выше 950 К. Проведенные исследования позволяют сделать вывод, что снижение концентрации In в сплавах Ni–Mn–In может привести к повышению температур фазового перехода первого рода. Подобная тенденция наблюдалась в работах [13, 14].

Авторы выражают благодарность В.В. Марченкову за предоставленные образцы, В.С. Гавику за проведенные рентгеноструктурные исследования, А.Ф. Прекулу за помощь с отжигом образцов и полезное обсуждение.

Работа выполнена в рамках госзадания Министерства науки и высшего образования РФ (тема “Спин” № 122021000036-3).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Sutou Y., Imano Y., Koeda N., Omori T., Kainuma R., Ishida K., Oikawa K.* Magnetic and Martensitic Transformations of NiMnX (X = In, Sn, Sb) Ferromagnetic Shape Memory Alloys // *Appl. Phys. Lett.* 2004. V. 85. P. 4358.
2. *Emelyanova S.M., Marchenkov V.V., Belozeroва K.A., Patrakov E.I., Wang R.L., Xiao H.B., Yang C.P., Weber H.W., Sauerzopf F., Kaletina Yu.V.* Structure, Electrical and Magnetic Properties of Ni_{47-x}Mn_{42+x}In₁₁ (x = 0, 1, 2) Based Heusler Alloys // *Solid State Phenomena.* 2015. V. 233–234. P. 233.
3. *Acet M., Mañosa L., Planes A.* Magnetic-Field-Induced Effects in Martensitic Heusler-Based Magnetic Shape Memory Alloys // *Handb. Magn. Mater.* 2011. V. 19. P. 231.
4. *Грунин А.И., Лятун И.И., Еришов П.А., Родионова В.В., Гойхман А.Ю.* Оптимизация технологий формирования тонких пленок сплава Гейслера Ni–Mn–In методом импульсного лазерного осаждения // *Вестн. БФУ.* 2014. № 4. С. 18.
5. *Калетина Ю.В., Грешинова Е.Д., Калетин А.Ю., Фролова Н.Ю., Пилюгин В.П.* Структура и свойства сплава Ni₄₇Mn₄₂In₁₁ после интенсивной пластической деформации // *ФММ.* 2019. Т. 120. № 2. С. 183.
6. *Грушевский К.И., Упоров С.А., Сидоров В.Е., Прекул А.Ф.* Магнитная восприимчивость, электросопротивление и плотность сплава Al₆₂Cu_{25.5}Fe_{12.5} при высоких температурах // *ТВТ.* 2010. Т. 48. № 3. С. 356.
7. *Прекул А.Ф., Шеголихина Н.И.* О модифицированном законе ($T^{-1/4}$) Мотта в проводимости квазикристаллов // *ФММ.* 2021. Т. 122. № 11. С. 1119.
8. *Кокорин В.В., Коледов В.В., Шавров В.Г., Коноплюк С.М., Трояновский Д.А., Маширов А.В., Алиев А.М.* Фазовый наклеп в ферромагнитном сплаве с памятью формы Ni–Mn–In // *Металлофиз. новейшие технол.* 2013. Т. 35. № 9. С. 1295.
9. *Tan C.L., Huang Y.W., Tian X.H., Jiang J.X., Cai W.* Origin of Magnetic Properties and Martensitic Transformation of Ni–Mn–In Magnetic Shape Memory Alloys // *Appl. Phys. Lett.* 2012. V. 100. P. 132402.
10. *Baia J., Liua D., Guc J., Shia Sh., Lianga X., Yana H., Zhang Yu., Esling C., Zhao X., Zuo L.* First-principle Investigations of Martensitic Transformation and Magnetic Properties in Ni₂₄Mn_{17-x}In₇Cu_x (x = 0–5) Alloys // *JMMM.* 2020. V. 516. P. 167363.
11. *Zagrebin M.A., Sokolovskiy V.V., Buchelnikov V.D.* Investigation of Magnetic Properties of Ni–Mn–Ga Heusler Alloys with the Help of *ab initio* Calculations // *Вестн. Челяб. гос. ун-та.* 2011. № 38(253). С. 22.
12. *Singh V., Roekeghem A., Panda S.K., Majumdar S., Mingo N., Dasgupta I.* Magnetic Order and Lattice Instabilities in Ni₂Mn_{1+x}Sn_{1-x} Heusler based Magnetic Shape-Memory Alloys // *arXiv:1811.04221 [cond-mat.str-el]*
13. *Krenke T., Acet M., Wassermann E.F.* Ferromagnetism in the Austenitic and Martensitic States of Ni–Mn–In Alloys // *Phys. Rev. B.* 2006. V. 73. P. 174413.
14. *Pathak A.K., Khan M., Dubenko I., Stadler S., Ali N.* Large Magnetic Entropy Change in Ni₅₀Mn_{50-x}In_x Heusler Alloys // *Appl. Phys. Lett.* 2007. V. 90. № 26. P. 262504.