

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение
высшего образования «Национальный исследовательский технологический
университет «МИСиС»

Лянге Мария Викторовна

ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ И МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА СПЛАВОВ
ГЕЙСЛЕРА Ni-Mn-Al С ДОБАВКАМИ Co И Si

Специальность 01.04.07 – «Физика конденсированного состояния»

Автореферат диссертации
на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук

Научный руководитель – д.ф.-м.н. Ховайло В.В.

Москва – 2019

Актуальность работы

В последнее время, интерес научного общества привлекают, так называемые «интеллектуальные» материалы, обладающие многофункциональными свойствами. Такой термин применяется для сплавов, в которых изменение внешних условий (температуры, давления, электрического или магнитного полей) влечет контролируемое и воспроизводимое изменение одного и более физических свойств. К такому классу материалов относят магнитострикционные материалы, сплавы с эффектом памяти формы (ЭПФ), магнитокалорические материалы, мультиферроики, пьезоэлектрики и др. Интерес к функциональным материалам продиктован интенсивным развитием современных технологий, для которых требуется в частности расширение температурного диапазона работы устройств.

Сплавы Гейслера Ni_2MnX ($X = \text{Al}, \text{Ga}, \text{In}, \text{Sn}, \text{Sb}$), в которых наблюдается необычное сочетание ферромагнитных свойств и мартенситного превращение (МП) из высокотемпературной фазы (аустенит) в низкотемпературную фазу (мартенсит) [1-5], являются объектом интенсивных фундаментальных и прикладных исследований. Они интересны тем, что при приложении магнитного поля к данным материалам, возникает обратимая деформация до 9,5 %, которая является следствием активизации «перестройки» двойников мартенсита; такой эффект называется ферромагнитным эффектом памяти формы (ФЭПФ). Необходимо отметить, что величина обратимых деформаций, достигаемых за счет ФЭПФ на 1-2 порядка выше тех, которые наблюдаются в пьезоэлектрических и магнитострикционных материалах. Помимо ФЭПФ интересен и ЭПФ, который востребован для практических применений в медицине и бытовой технике в качестве сенсоров, актюаторов, приводных элементов и т.д., проблема заключается в поиске материала, работающего при $T_{\text{ком}}$, обладающий воспроизводимым ЭПФ. Чувствительность данного семейства сплавов к малейшим изменениям химического состава и методу термообработки открывает возможность регулировать температурный диапазон МП.

Одним из представителей семейства сплавов Гейслера Ni_2MnX является система сплавов на основе Ni-Mn-Al , которая менее изучена относительно родственных систем с $X=\text{Ga}, \text{In}, \text{Sn}, \text{Sb}$. В данной диссертационной работе исследовалось влияние легирования Co на магнитные свойства. Такие попытки были предприняты в системах Ni-Mn-X ($X=\text{In}, \text{Sn}, \text{Sb}$), что привело к ряду необычных особенностей взаимосвязи магнитной и структурной подсистем [6-8]. Помимо Co , исследовано влияние Si на температуры МП, ЭПФ.

Цель работы:

Целью работы является установление влияния легирования атомами Co и Si на структурные, магнитные, транспортные и термомеханические свойства сплавов Гейслера системы Ni-Mn-Al .

Задачи, решаемые в рамках поставленной цели:

1. Установить закономерности изменения структурных свойств сплавов Гейслера системы Ni-Mn-Al в виде массивных образцов и быстрозакаленных лент при легировании Co и Si .
2. Теоретически исследовать влияние атомов Co при их замещении позиций атомов никеля, марганца или алюминия на электронную структуру, тип и параметры кристаллической решетки сплавов $\text{Ni}_{50-x}\text{Co}_x\text{Mn}_{31+y}\text{Al}_{19-y}$ ($x = 0 - 10, y = 0 - 3$).

3. Экспериментально исследовать влияние легирования кобальтом на магнитные свойства, а также на особенности магнитного и мартенситного фазовых превращений в сплавах Гейслера системы Ni-Co-Mn-Al.

4. Провести теоретически расчеты магнитного упорядочения в сплавах $\text{Ni}_{50-x}\text{Co}_x\text{Mn}_{31+y}\text{Al}_{19-y}$ ($x = 0 - 10$, $y = 0 - 3$) при легировании Co.

5. Определить влияние замещения Al атомами Si на транспортные, термомеханические свойства, а также на особенности мартенситного превращения быстрозакаленных лент сплавов Гейслера системы $\text{Ni}_{57}\text{Mn}_{21}\text{Al}_{22-x}\text{Si}_x$ ($x=0; 0,5; 1; 2; 3$).

Научная новизна

1. Теоретически показано и экспериментально подтверждено, что частично упорядоченная структура типа *B2* энергетически более выгодна для системы Ni-Co-Mn-Al в аустенитной фазе, чем упорядоченная структура типа *L2₁*.

2. Теоретические расчеты показали, что экспериментальное наблюдение подавления мартенситного превращения в сплавах Гейслера $\text{Ni}_{50-x}\text{Co}_x\text{Mn}_{31+y}\text{Al}_{19-y}$ при $x > 9,5$ ат. % связано с увеличением полной энергии мартенситной фазы относительно энергии аустенитной фазы.

3. Экспериментально установлено, что легирование атомами Co сплавов Гейслера системы Ni-Co-Mn-Al приводит к смещению температуры Кюри и к возрастанию магнитного момента. Это объясняется тем, что при легировании Co возникает сильное обменное взаимодействие между Co и соседними магнитными атомами. При этом в сплаве $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{31}\text{Al}_{19}$ (сплав без содержания Co) более выгодной является некомпенсированное антиферромагнитное (ферримангнитное) упорядочение, тогда как в сплавах, содержащих Co - ферромагнитное упорядочение в обоих структурных типах.

4. Обнаружены эффект памяти формы, а также двойной эффект памяти формы в системе сплавов Гейслера состава $\text{Ni}_{57}\text{Mn}_{21}\text{Al}_{22-x}\text{Si}_x$ ($x = 0; 0,5; 1; 2; 3$) не требующей предварительной «тренировки» образца.

Практическая значимость работы

Результаты, полученные в диссертационной работе, вносят вклад в фундаментальные исследования магнитных, транспортных и структурных свойств семейства сплавов Гейслера и могут быть использованы для дальнейшего теоретического и экспериментального исследования фазовых переходов. Подробное и разностороннее изучение транспортных, магнитных свойств, а также особенностей мартенситных превращений послужит базой для дальнейшего получения новых сплавов с улучшенными свойствами для применения в качестве материалов с памятью формы, магнитной памятью формы и магнитоиндуцируемыми деформациями.

Основные положения, выносимые на защиту

1. Легирование кобальтом сплавов Гейслера системы Ni-Mn-Al приводит к уменьшению параметров кристаллической решетки, что теоретически объясняется преимущественным замещением позиций Mn в ячейке. В сплавах с содержанием кобальта 9,5 ат. % и выше мартенситное превращение подавляется, что, как установлено из результатов теоретических расчетов, связано с ростом полной энергии мартенситной фазы с увеличением содержания Co по сравнению с энергией аустенитной фазы. В сплавах с содержанием кобальта <9,5 ат. % температура мартенситного превращения смещается в

сторону высоких температур и температурный гистерезис мартенситного превращения значительно увеличивается.

2. Легирование кобальтом приводит к смене магнитного упорядочения с более выгодного некомпенсированного антиферромагнитного для сплава $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{31}\text{Al}_{19}$ к ферромагнитному в образцах системы Ni-Mn-Co-Al . Согласно теоретическому моделированию это объясняется тем, что при легировании кобальтом возникает сильное обменное взаимодействие между Co и соседними магнитными атомами. Последнее приводит к возрастанию намагниченности и увеличению температуры Кюри.

3. Легирование кремнием сплавов Гейслера системы $\text{Ni}_{57}\text{Mn}_{21}\text{Al}_{22-x}\text{Si}_x$ ($x = 0; 0,5; 1; 2; 3$) приводит к уменьшению равновесного параметра решетки a высокотемпературной фазы, а соотношение c/a низкотемпературной фазы и экспериментально измеренное значений обратимой деформации при термоциклировании через температуру мартенситного превращения возрастает.

4. В образце $\text{Ni}_{18}\text{Mn}_7\text{Al}_6\text{Si}_1$ обнаружен не требующий предварительной «тренировки» двусторонний эффект памяти формы с циклическим повторением до 1000 раз.

Апробация работы

Основные результаты диссертационной работы были представлены на следующих конференциях и симпозиумах:

1. Международная Балтийская школа по физике твердого тела и магнетизму (11-18 августа, 2012г., Светлогорск, Россия).

2. 19th International Symposium on Metastable Amorphous and Nanostructured Materials (ISMANAM'12) (June 18-22, 2012, Moscow, Russia).

3. International Conference "Functional Materials" (ICFM-2013) (September 29 – October 5, 2013, Partenit, Crimea, Ukraine).

4. XIII Конференция молодых ученых "Проблемы физики твердого тела и высоких давлений" (12-21 сентября 2014г., Сочи, Россия).

5. International Conference "Phase transitions, critical and nonlinear phenomena in condensed matter" (August 24-28, 2015, Chelyabinsk, Russia).

Связь исследований с научными программами

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ по проекту No 11.2054.2017/4.6 в рамках государственного задания на 2017 - 2019 гг.

Публикации

По материалам диссертации опубликовано 7 печатных работ, в том числе 6 статей, проиндексированных в базе данных Web of Science и 1 глава в монографии.

Личный вклад автора

Экспериментальное исследование температурной зависимости удельного электросопротивления, намагниченности, теплового потока, а также пробоподготовка проводилось лично автором диссертационной работы. Обработка данных, а также анализ и обобщение результатов были сделаны непосредственно автором. Теоретические расчеты проводились автором под руководством Соколовского В.В., Инербаева Т.М.. Обсуждение полученных результатов исследований, подготовка и написание научных статей проводилась совместно с соавторами статей.

Структура и объем диссертации:

Материалы диссертации изложены на 106 страницах машинного текста, содержат 56 рисунков, 13 таблиц, библиографический список содержит 72 наименования. Диссертация состоит из введения, пяти глав, выводов и списка литературы.

Краткое содержание работы

Во введении обоснована актуальность работы, поставлены цели, задачи и сформулированы основные положения, выносимые на защиту, отмечена научная новизна и практическая значимость полученных результатов, представлены сведения о структуре, апробации и публикациям данной работы.

В первой главе проведен обзор современных экспериментальных и теоретических исследований магнитных, структурных и транспортных свойств сплавов Гейслера на основе Ni-Mn-Al. Приведен анализ современных литературных данных по фазовым диаграммам системы Ni-Mn-Al. Приведена информация о структурных, магнитных и транспортных свойствах данной системы и сравнительный анализ со смежными системами Ni-Mn-In, Ni-Mn-Sn. Можно выделить следующие термины и понятия, необходимые для понимания представленных в данной работе результатов.

Как известно, сплавы Гейслера соответствуют формуле X_2YZ (где X – это $3d$, $4d$, $5d$ элементы, Y – это $3d$, $4d$, $5d$ элементы, а также лантаноиды (Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu) и актиноиды (U), Z место занято обычно элементами побочной подгруппы группы III, IV, V.). Кристаллизуются сплав в ГЦК решетку по типу Cu_2MnAl ($L2_1$) с пространственной группой $Fm\bar{3}m$ или ПК решетку по типу CsCl ($B2$) с пространственной группой $Pm\bar{3}m$. Атомы X занимают позиции Вайкофа ($8c$ ($1/4, 1/4, 1/4$) и ($3/4, 3/4, 3/4$) места) тогда как атомы Y и Z расположены на позициях $4b$ ($0, 0, 0$) и $4a$ ($0.5, 0.5, 0.5$). Структура типа $B2$ соответствует структурному типу CsCl, где нет различий между $4a$ и $4b$ позициями Вайкофа. Это означает, что атомы Y и Z распределены хаотично в 2-х подрешетках в то время как в структуре $L2_1$ атомы занимают строго определенные места. Отличие упорядоченной от неупорядоченной структуры показано на рисунке 1.

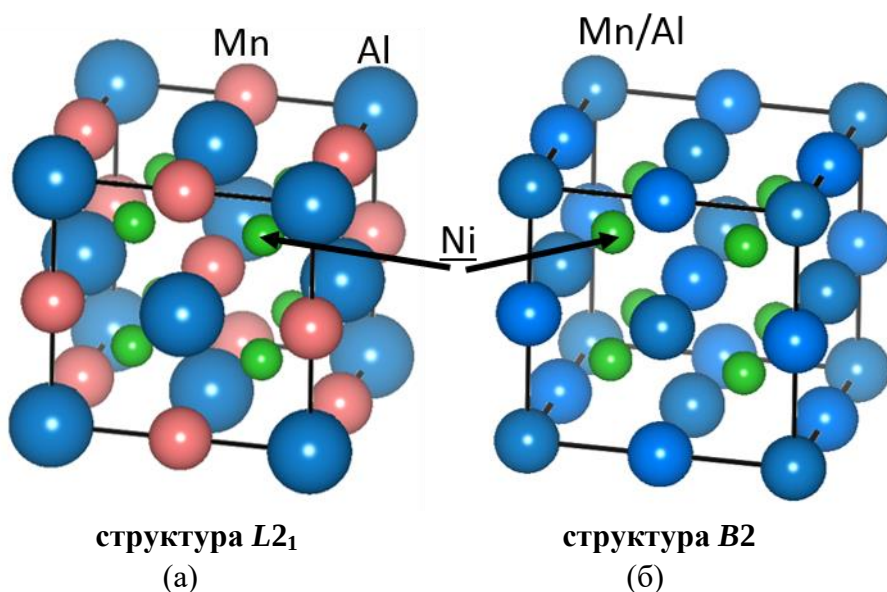


Рисунок 1 – Схематическое представление $L2_1$ (a) и $B2$ (б) структур сплавов Гейслера Ni_2MnAl , где атомы X – отмечены зеленым в обоих случаях, атомы Mn в $L2_1$ отмечены

красным, а Al – голубым. В B2 структуре 2 типа атомов Y и Z распределены беспорядочно и отмечены голубым

Сплав Гейслера Ni_2MnAl и другие нестехиометрические сплавы на основе Ni-Mn-Al испытывают структурное превращение, называемое **Мартенситным**. Под прямым мартенситным переходом понимается структурный фазовый переход из высокотемпературной аустенитной фазы в низкотемпературную мартенситную. Обратный мартенситный переход - это превращение низкотемпературной мартенситной фазы в высокотемпературную аустенитную. Переходы характеризуются температурами начала (M_s , A_s – martensite/austenite start), окончания (M_f , A_f – martensite/austenite finish) роста мартенситной/аустенитной фазы (характеристические температуры МП).

Помимо Мартенситного перехода в сплавах Гейслера наблюдаются магнитные переходы в аустенитной фазе из ферромагнитного (ФМ) в парамагнитное состояние (ПМ) при температуре Кюри T_C^A и в мартенситной фазе из ферромагнитного в слабомагнитное, либо парамагнитное состояние в области температуры Кюри T_C^M .

Во второй главе приведено описание изготовления образцов в виде литых образцов, быстрозакаленных лент и экспериментальных методик измерения структурных, тепловых, транспортных и магнитных свойств полученных образцов. Описана оригинальная методика измерения ЭПФ и двойного ЭПФ. В заключении главы описаны основы теории функционала плотности, на основании которого построен программный пакет VASP (Vienna Abinitio Simulation Package).

В третьей главе описано экспериментальное исследование структурных, транспортных и магнитных свойств массивных образцов системы $\text{Ni}_{50-x}\text{Co}_x\text{Mn}_{31+y}\text{Al}_{19-y}$ ($x = 0 - 10$, $y = 0 - 3$). Приведены результаты и анализ полученных данных и сравнение экспериментально полученных значений с теоретически рассчитанными.

Характеристические температуры фазовых превращений (A_s , A_f , M_s , M_f), которые определялись по температурной зависимости удельного электросопротивления, как точка пересечения базовой линии и линии наибольшего наклона графика экстраполированной до пересечения с базовой линией, температуры Кюри (T_C), определяемые линейной аппроксимацией обратной магнитной восприимчивости в парамагнитном состоянии, число валентных электронов на атом (e/a), температура термодинамического равновесия ($T_m = (M_s + A_f)/2$) представлены в таблице 1. Вводимые сокращения для обозначения сплавов указаны в скобках рядом с каждым сплавом.

Таблица 1 – Характеристические температуры для сплавов $\text{Ni}_{50-x}\text{Co}_x\text{Mn}_{31+y}\text{Al}_{19-y}$ ($x = 0 - 10$, $y = 0 - 3$)

Сплав	e/a	A_s	A_f	M_s	M_f	T_m	T_C
$\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{31}\text{Al}_{19}$ (Co_0)	7,86	270	284	276	261	280	-
$\text{Ni}_{45}\text{Co}_5\text{Mn}_{32}\text{Al}_{18}$ (Co_5)	7,66	319	337	326	309	331.5	337
$\text{Ni}_{40}\text{Co}_{10}\text{Mn}_{34}\text{Al}_{16}$ ($\text{Co}_{9,2}$)	7,63	353	379	352	325	365.5	433
$\text{Ni}_{40}\text{Co}_{10}\text{Mn}_{33}\text{Al}_{17}$ ($\text{Co}_{9,5}$)	7,49	—	—	—	—	—	415
$\text{Ni}_{40}\text{Co}_{10}\text{Mn}_{32}\text{Al}_{18}$ ($\text{Co}_{9,7}$)	7,59	—	—	—	—	—	431

На рисунке 2 изображена температурная зависимость электросопротивления в интервале температур $80 \leq T \leq 400$ К для образцов системы Ni-Co-Mn-Al. Гистерезис на

графике $\rho(T)$ для образцов Co_0 , Co_5 и $\text{Co}_{9,2}$ говорит о наличии МП в указанных сплавах. Увеличение содержания кобальта смещает температуры МП в сторону высоких температур и увеличивает гистерезис. Стоит отметить, что согласно литературным данным стехиометрическое соединение Ni_2MnAl не претерпевает мартенситного превращения и обладает металлическим характером поведения электросопротивления [5, 9, 10].

Для образцов Co_0 , Co_5 , $\text{Co}_{9,2}$ электросопротивление в мартенситной фазе уменьшается с увеличением температуры, то есть удельное электросопротивление ρ обладает отрицательным температурным коэффициентом, такое поведение типично для полупроводников. При переходе в аустенитную фазу на температурных зависимостях $\rho(T)$ наблюдается резкое падение электросопротивления. Далее в аустенитной фазе электросопротивление увеличивается линейно, что характерно для металлов. В сплавах $\text{Co}_{9,5}$ и $\text{Co}_{9,7}$ мартенситного переход отсутствует, данные образцы во всем интервале температур показывают металлический характер проведения электросопротивления.

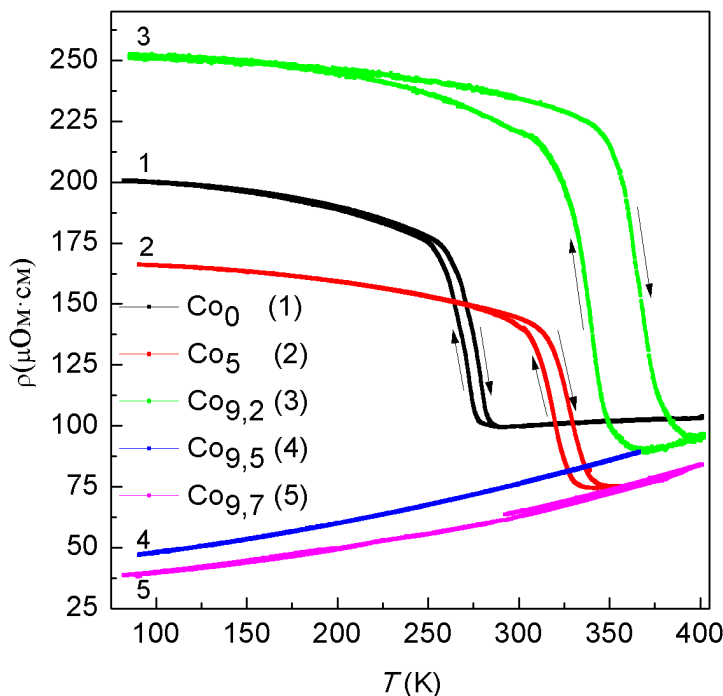


Рисунок 2 – Температурная зависимость электросопротивления для $\text{Ni}_{50-x}\text{Co}_x\text{Mn}_{31+y}\text{Al}_{19-y}$ ($x = 0 - 10$, $y = 0 - 3$)

Исследования кристаллической структуры, проведенные при комнатной температуре, показали присутствие в образцах сплавов Co_0 , $\text{Co}_{9,5}$, $\text{Co}_{9,7}$ фазы аустенита со структурой $B2$ ($Pm\bar{3}m$), тогда как в образцах Co_5 и $\text{Co}_{9,2}$ обнаружено сосуществование 2 фаз: $B2$ ($Pm\bar{3}m$) и $L1_0$ ($P4/mmm$). Это объясняется тем, что температура съемки рентгенограмм для образцов Co_5 и $\text{Co}_{9,2}$ находилась в интервале мартенситного превращения образцов (таблица 1).

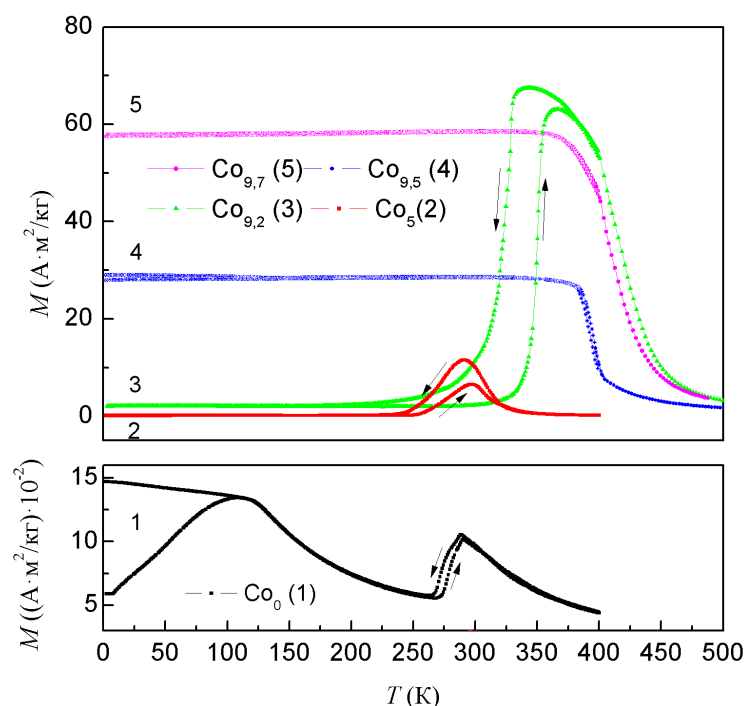


Рисунок 3 – Температурная зависимость намагниченности для $\text{Ni}_{50-x}\text{Co}_x\text{Mn}_{31+y}\text{Al}_{19-y}$ ($x = 0 - 10$, $y = 0 - 3$) в магнитном поле 0,05 Тл

На рисунке 3 представлены температурные зависимости намагниченности M , снятые при нагреве и охлаждении в магнитном поле $\mu_0 H = 0,05$ Тл. Образец без содержания Co (Co_0) демонстрирует сложный характер зависимости $M(T)$ с максимумом вблизи мартенситного фазового перехода и характерной для спинового стекла поведением в области низких температур [11]. Данный сплав обладает низкой намагниченностью во всем температурном интервале, а полевые зависимости намагниченности демонстрирует линейный характер (см. рисунок 4) в мартенситной фазе. Такое поведение, согласно литературным данным, объясняется наличием нескомпенсированного антиферромагнетизма (ферримагнетик).

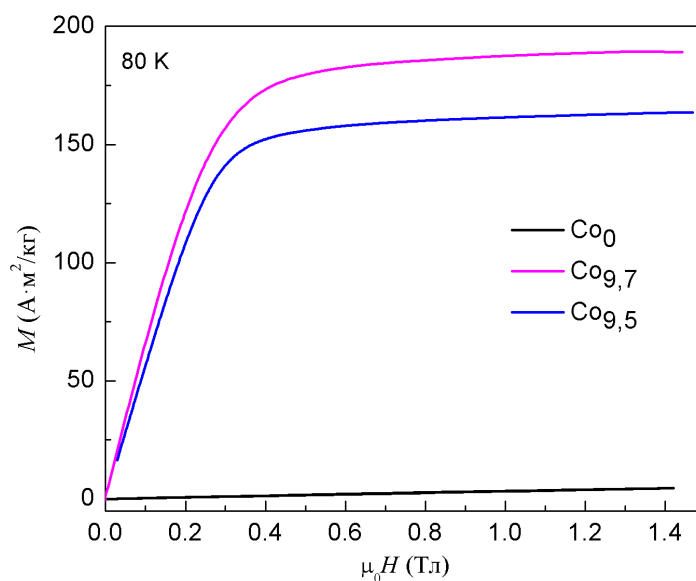


Рисунок 4 – Полевые зависимости намагниченности для $\text{Ni}_{50-x}\text{Co}_x\text{Mn}_{31+y}\text{Al}_{19-y}$ ($x = 0 - 10$, $y = 0 - 3$) при 80 К

Замещение атомов никеля атомами кобальта приводит к резкому увеличению намагниченности в аустенитной фазе (см. рисунок 3), что свидетельствует о ферромагнитном упорядочении выше температуры магнитного перехода в данных сплавах. Более того, увеличение содержания кобальта в интервале <9,5 ат. % приводит к смещению температуры мартенситного перехода в область более высоких значений. В работах [12, 13] авторы так же экспериментально подтвердили, что температуры мартенситного превращения находятся в прямой зависимости от соотношения e/a . В данной работе, число валентных электронов рассчитывалось, как число $3d$ и $4s$ электронов переходных металлов (Ni, Co, Mn) и число $3s$ и $3p$ электронов Al.

При дальнейшем замещении мартенситное превращение отсутствует, а образцы сплавов $Co_{9,5}$ и $Co_{9,7}$ обладают ферромагнитным упорядочением с точками Кюри 415 и 431 K, соответственно.

В четвертой главе данной работы рассматриваются структуры $B2$ и $L2_1$ в рамках приближения суперячейки, состоящей из 32 атомов, так как в формуле сплава Гейслера Ni_2MnAl – соотношение атомов 2:1:1, то количество атомов было выбрано кратное 4. Были подобраны составы: $Ni_{16-x}Co_xMn_{10}Al_6$ ($x=0, 1, 2, \text{ и } 3$) с наиболее близким содержанием элементов к реальным составам. Эти составы соответствуют $Ni_{50-x}Co_xMn_{31,25}Al_{18,75}$ ($x = 0; 3,125; 6,25; \text{ и } 9,375$ ат. %) соответственно. Обозначения $Mn_1(Mn_2)$ приняты для атомов марганца, расположенных в своих позициях (в позициях подрешетки алюминия) соответственно. Для упорядоченной структуры ($L2_1$), 8 атомов Mn_1 расположены на своих местах, и 2 атома Mn_2 хаотично заполняют места в подрешетке алюминия. Для неупорядоченной структуры ($B2$) 5 атомов $Mn_{1,2}$ и три атома Al расположены в подрешетках марганца и алюминия.

Вычисления электронной структуры и равновесного состояния, в программном пакете VASP выполнялись при помощи метода присоединенных плоских волн – PAW (Projected Augmented Wave method), как в работах [14, 15]. Обменно-корреляционная энергия электронов рассчитывалась в рамках аппроксимации обобщенного градиента Perdew-Burke-Ernzerhof (generalized gradient approximation PBE-GGA). В связи с тем, что объектом исследования были магнитные структуры расчет проводился с учетом спин-поляризованного эффекта [16].

Для анализа проведен расчет, в котором потенциалы ядер и остовных электронов учитывались через атомные псевдопотенциалы: Ni ($3p^63d^84s^2$), Co ($3p^63d^84s^1$), Mn ($3p^63d^54s^1$), и Al ($3s^23p^1$). Блоховские функции электронов определяются в виде разложения по базису плоских волн с энергией обрезания плоских волн $E_{cut-off} = 450$ эВ. Для генерации точек использовалась схема Монкхорста-Пака с сеткой плотностью $8 \times 8 \times 8$ [17], с помощью этого метода получали выражение периодической функции в обратном пространстве с искомой симметрией. Учитывались 2 магнитно-спиновые конфигурации, ферромагнитная (ФМ), и ферримангнитная (ФИМ). В случае ферримангнитного порядка, магнитные моменты избыточных атомов марганца располагались в подрешетке Al и были направлены антипараллельно по отношению к моментам атомов Ni, Co и Mn, расположенных в своих узлах.

Результаты расчетов.

Для понимания влияния легирования Co на магнитное и структурное состояние системы Ni-Co-Mn-Al на рисунке 5 изображены графики разницы между полной энергией и энергии ФИМ в зависимости от параметра решетки для $L2_1$ (красным цветом) и для $B2$ (синим цветом) в ФМ и ФИМ магнитных порядках.

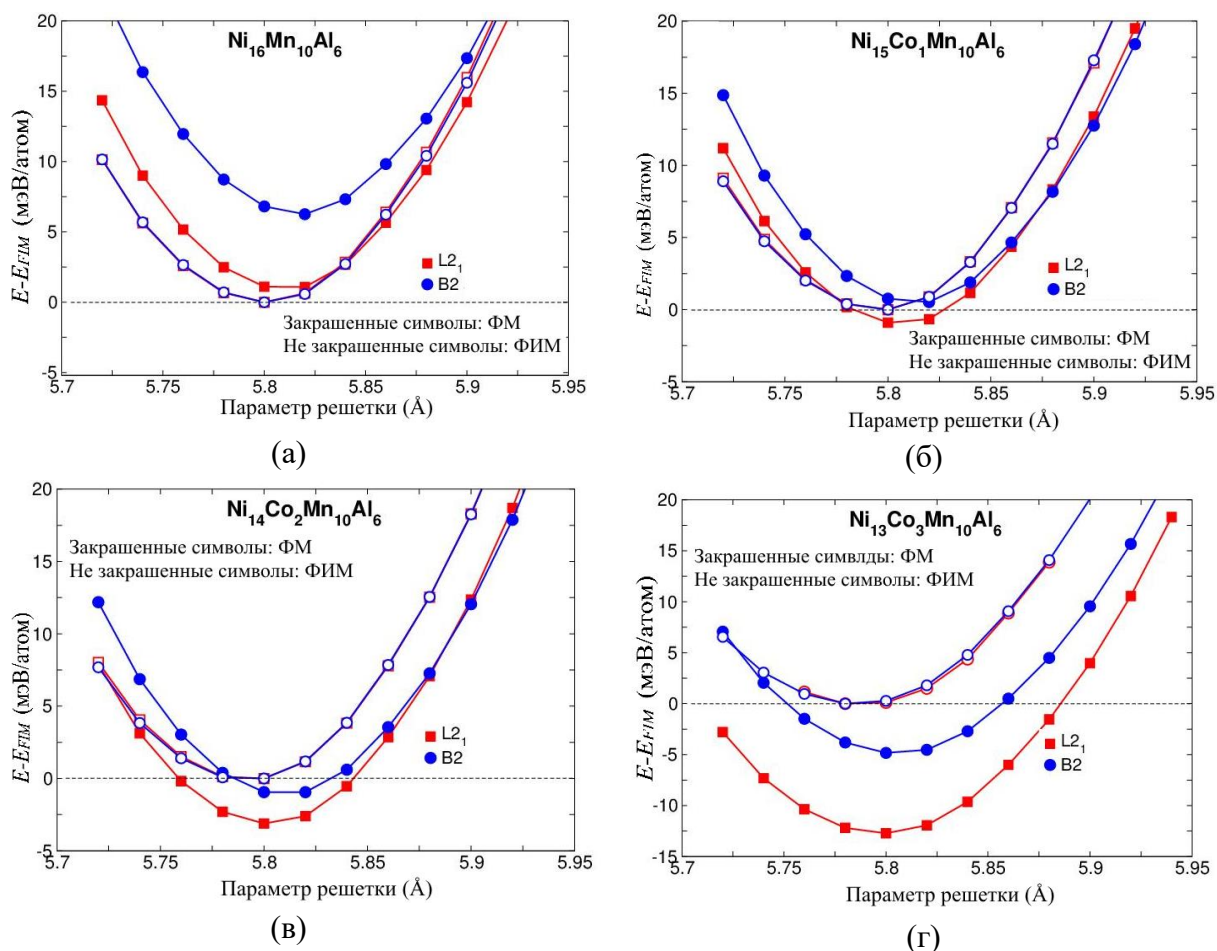


Рисунок 5 – Разница полной энергии и энергии ФИМ в зависимости от параметра решетки для $\text{Ni}_{16-x}\text{Co}_x\text{Mn}_{10}\text{Al}_6$ ($x = 0, 1, 2$, and 3) для $L2_1$ (красные линии), $B2$ (синие линии) структур. (закрашенные символы относятся к ФМ структуре, не закрашенные символы к ФИМ структуре)

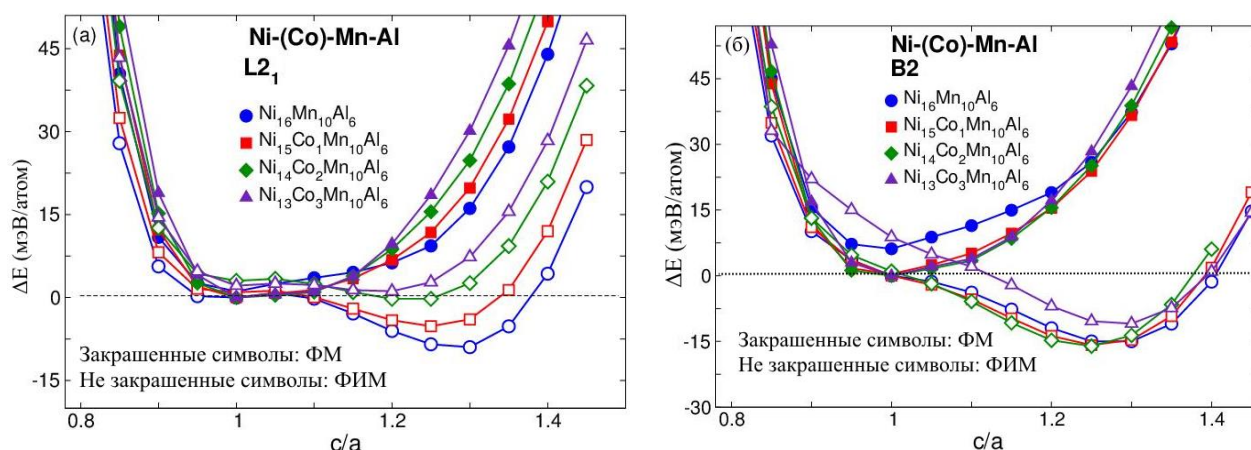
Для состава $\text{Ni}_{16}\text{Mn}_{10}\text{Al}_6$ ФИМ порядок выгоднее, чем ФМ, как для структуры $B2$, так и для структуры $L2_1$. Более того, разница энергий ФМ и ФИМ состояний в $B2$ структуре больше, чем в структуре $L2_1$. Замещение никеля кобальтом приводит к появлению сильного ФМ обменного взаимодействия между Co и соседними магнитными атомами, что влияет на основное состояние (состояние с минимальной внутренней энергией) [18, 19]. В отличие от сплава $\text{Ni}_{16}\text{Mn}_{10}\text{Al}_6$, все составы с Co находятся в выгодном ФМ состоянии в аустените в обоих структурных типах. Различие энергий между упорядоченной и неупорядоченной фазами максимально в составе $\text{Ni}_{13}\text{Co}_3\text{Mn}_{10}\text{Al}_6$. Это говорит о том, что аустенитная фаза в данном составе вероятнее всего будет упорядоченной по структурному типу $L2_1$.

Значения равновесного параметра решетки для $B2$ и $L2_1$ структур определялись методом электронной релаксации. Найденные значения для обоих структурных типов приблизительно равны и слабо уменьшаются с частичным замещением никеля кобальтом. Данные приведены в таблице 2.

Таблица 2 – Значения равновесного параметра решетки (в Å) и соотношения c/a для $L2_1$, $B2$ и $L1_0$ структур сплавов $\text{Ni}_{16-x}\text{Co}_x\text{Mn}_{10}\text{Al}_6$ ($x = 0, 1, 2$, и 3) в ФМ и ФИМ состояниях

Сплав	Структура $L2_1$		
	a_0 , Å (ФМ)	a_0 , Å (ФИМ)	c/a
$x = 0.0$	5.807	5.797	1.3
$x = 1.0$	5.804	5.793	1.25
$x = 2.0$	5.799	5.789	-
$x = 3.0$	5.795	5.786	-
	Структура $B2$		
	a_0 , Å (ФМ)	a_0 , Å (ФИМ)	c/a
$x = 0.0$	5.797	5.807	1.3
$x = 1.0$	5.793	5.804	1.25
$x = 2.0$	5.789	5.799	1.25
$x = 3.0$	5.786	5.795	1.25

Расчет зависимости полной энергии системы от тетрагонального искажения проводился, беря объем решетки за постоянную величину при структурном переходе ($a_0^3 \sim a_t^2 c$, где a_t и c параметры решетки для тетрагонального мартенсита). На рисунке 6 показана разница полных энергий в зависимости от степени тетрагонального искажения кубической решетки c/a для $L2_1$ (а) и $B2$ (б) структурах для магнитных порядков, ФМ и ФИМ. Для обеих структур ФИМ и ФМ магнитные порядки близки по величине энергии у первого минимума $c/a=1$, далее разница увеличивается. Для сплава $\text{Ni}_{16}\text{Mn}_{10}\text{Al}_6$ ферромагнитный порядок (ФИМ) в $B2$ структуре более энергетически выгоден, но в структуре $L2_1$ различие энергии незначительно. Тетрагональное искажение $L2_1$ и $B2$ кубических структур вызывает изменение магнитного упорядочения от ФМ к ФИМ. Это означает, что любое искажение аустенитной кристаллической решетки может повлечь за собой изменение магнитного порядка, в котором система претерпевает мартенситное превращение. Полученные результаты показывают, что наличие неупорядоченности играет большую роль в образовании магнитного порядка.



(a)

(б)

Рисунок 6 – Различие энергий в зависимости от с/а для $L2_1$ и $B2$ структур сплавов $Ni_{16-x}Co_xMn_{10}Al_6$ ($x = 0, 1, 2, \text{ и } 3$) в ФМ (закрашенные символы) и ФИМ (не закрашенные символы) состояниях

На рисунке 7 представлена зависимость разницы энергий между ФИМ и ФМ магнитной структурой и между аустенитной и мартенситной фазами для $L2_1$ (красная линия) и $B2$ (синяя линия) структур в зависимости от содержания Co . Как было замечено ранее, в составе без Co структура ФИМ наиболее энергетически выгодна, этот факт связан с уменьшением (увеличением) концентрации $Mn_2(Mn_1)$ атомов в Al (Mn) подрешетке $B2$ структуры, т.е. с изменением доли беспорядка. В результате, появление структурных дефектов, связанных с неупорядоченностью увеличивает число пар $Mn1-Mn2$. Эти пары при взаимодействии образуют АФМ магнитную структуру. ΔE_{FIM-FM} увеличивается с добавлением кобальта, а также приводит к стабилизации ферромагнитной структуры. Это выражается в сближении энергии ФИМ и ФМ структур и в смене знака ΔE_{FIM-FM} . С критического значения содержания Co ФМ порядок становится энергетически выгоднее. Это происходит при $x = 0,5$ ($\approx 1,56$ ат. %) для структуры $L2_1$ и $1,5$ ($\approx 4,68$ ат. %) для $B2$ структуры.

Обращая внимание на разницу наклон функции для $B2$ и $L2_1$ структур, мы предположили, что дефекты, связанные с неупорядоченным расположением атомов Mn приводят к инициированию фазового перехода ФИМ-ФМ в аустените сплавов $Ni_{16-x}Co_xMn_{10}Al_6$. Таким образом, для получения кубической фазы с $L2_1$ структурой с ФМ порядком необходимо содержание Co до 0,5.

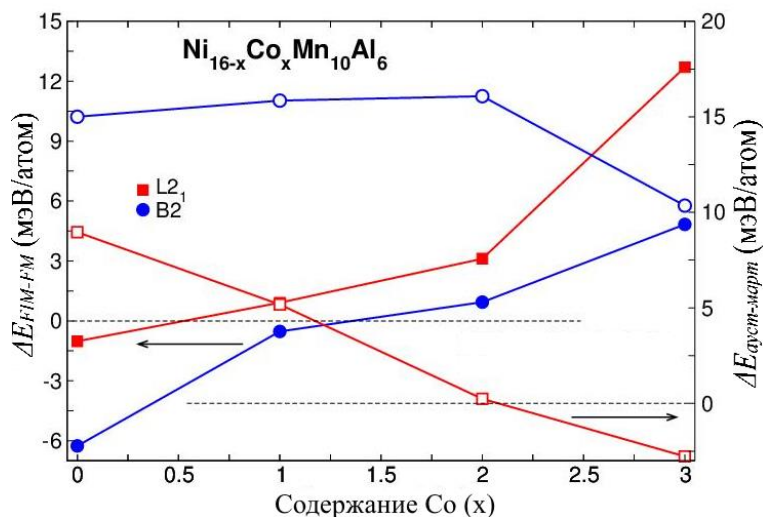


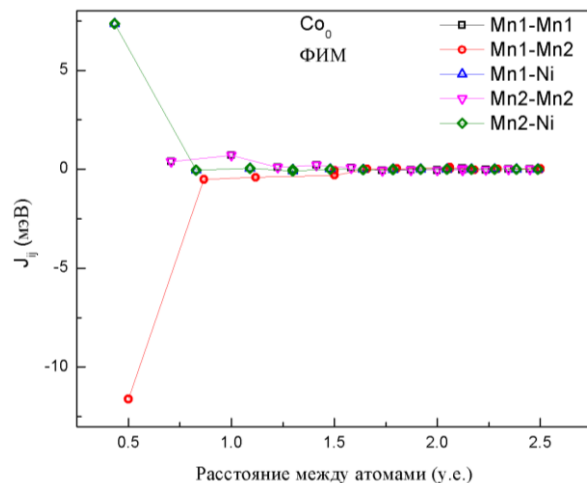
Рисунок 7 – Различия энергий в зависимости от содержания Co в $Ni_{16-x}Co_xMn_{10}Al_6$ ($x = 0, 1, 2, \text{ и } 3$)

Обращая внимание на разницу наклон функции для $B2$ и $L2_1$ структур, мы предположили, что дефекты, связанные с неупорядоченным расположением атомов Mn приводят к инициированию фазового перехода ФИМ-ФМ в аустените сплавов $Ni_{16-x}Co_xMn_{10}Al_6$. Таким образом, для получения кубической фазы с $L2_1$ структурой с ФМ порядком необходимо содержание Co до 0,5.

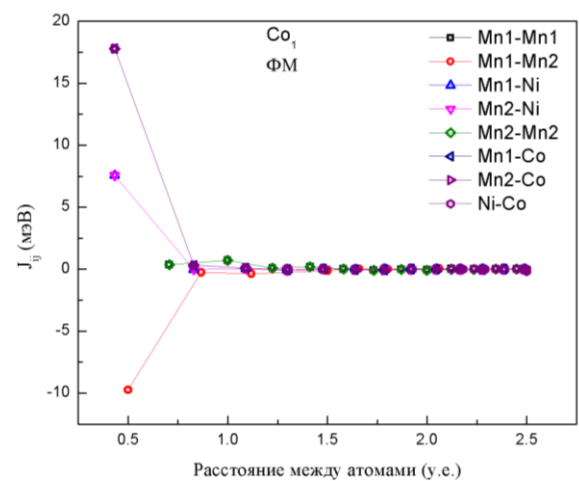
Как видно из рисунка 7 разница энергии аустенита и мартенсита $\Delta E_{aust-mart}$ уменьшается с увеличением кобальта, более того она становится отрицательной с $x=2$ (6,25 ат. %) для $L2_1$ структуры. Для $B2$ структуры увеличение кобальта приводит к небольшому увеличению ΔE , что говорит об увеличении температуры мартенситного превращения. Аустенитная фаза стабильна в структуре вплоть до $x=3$. По выше сказанному мы можем сделать вывод, что для подавления мартенситного превращения в $B2$ фазе требуется большее количество кобальта, чем $L2_1$ фазе.

Полные магнитные моменты сплавов увеличиваются с содержанием кобальта, что было предсказуемо, так как увеличивается обменное взаимодействие за счет Co-Mn и Ni-Co. Сравнивая магнитные моменты упорядоченной и неупорядоченной фаз мартенсита можно заметить сильный контраст. Магнитный момент $B2$ структуры почти нулевой ($\mu_{tot}=0 \mu_B/f.e.$), тогда как магнитный момент $L2_1$ структуры не нулевой ($\mu_{tot}=2,96 \mu_B$). Одной из причин такой разницы может быть ослабление Ni(Co)-Mn обменного взаимодействия в ячейке из 32 атомов, как следствие, увеличение пар Ni(Co)-Mn₂ (5 пар) и уменьшение пар Ni(Co)-Mn₁ (5 пар). Заметим, что в ячейке упорядоченной фазы, состоящей из 32 атомов, упомянутых пар ровно 8 и 2 соответственно. Магнитные моменты Ni и Co небольшие, а магнитные моменты атомов Mn₁ и Mn₂ противоположны по знаку. В результате, резкое изменение намагниченности при мартенситном превращении структуры $B2$ от ФИМ упорядоченного мартенсита к ФМ аустениту ожидаемо. Рассчитанные полные магнитные моменты для всех сплавов согласуются с магнитными моментами, полученными по данным зависимости $M(H)$.

На рисунке 8 представлены энергии обменного взаимодействия, рассчитанные методом SPR-KKR (метод Корринги-Кона-Ростокера) с помощью функции Грина. Возрастание ферромагнитного обменного взаимодействия в сплавах с кобальтом подтверждает появление ферромагнитного упорядочения в аустенитной фазе. Основной вклад в энергию вносят пары атомов Mn₂-Ni, Mn₂-Co. Более того резкий скачек энергии, по литературным данным, приводит к возрастанию температуры Кюри.



(a)



(б)

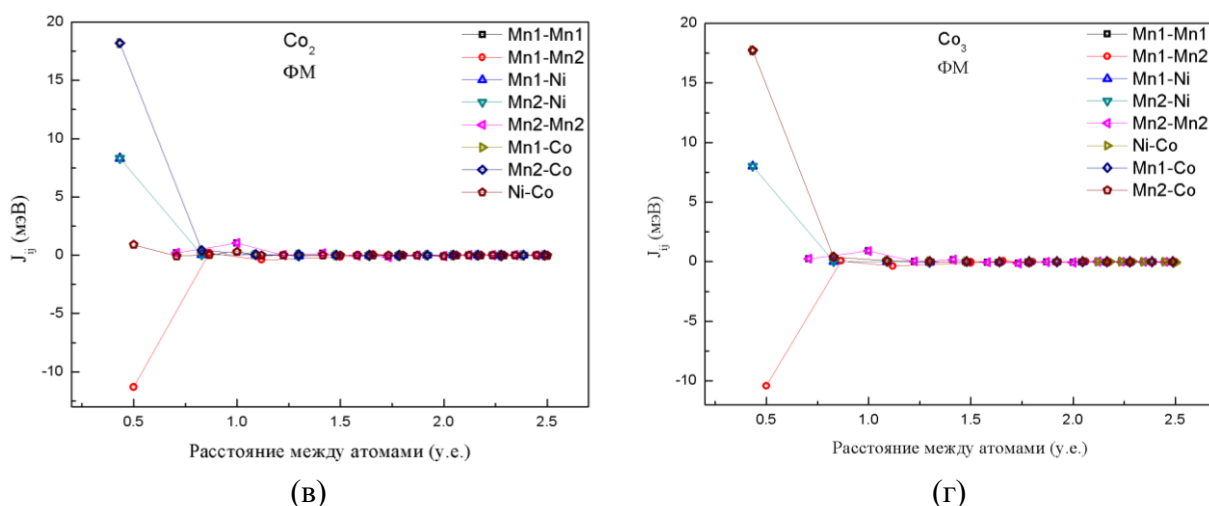


Рисунок 8 – Энергия обменного взаимодействия как функция расстояния между атомами для сплавов Гейслера $\text{Ni}_{16-x}\text{Co}_x\text{Mn}_{10}\text{Al}_6$ ($x = 0, 1, 2$, и 3)

Для изучения влияния кобальта на электронную структуру аустенитной фазы были рассчитаны плотности электронных состояний для изучаемых структур для 2 сплавов: $\text{Ni}_{16}\text{Mn}_{10}\text{Al}_6$ и $\text{Ni}_{13}\text{Co}_3\text{Mn}_{10}\text{Al}_6$ (рисунок 9). Плотность состояний рассчитывалась для каждой из структур с учетом энергетически выгодной магнитной структуры из расчета на формульную единицу (ф.е.). Рассмотрим рисунок 9(а): общая плотность состояний сплавов отличается незначительно, за исключением пика в зоне проводимости у сплава без Co. Этот пик появляется от $3d$ состояний Mn_2 . Большой и узкий пик ассоциируется с $3d$ состояниями Mn_1 . Легирование кобальтом уширяет пики в зоне проводимости благодаря образованию $3d$ гибридизации $3d$ состояний Co и Mn_1 атомов. Рассмотрим рисунок 8(б): по сравнению с предыдущим рисунком пик состояний со спином вверх (вниз) становится выше (ниже). Это вызвано с увеличением и уменьшением числа Mn_1 и Mn_2 атомов. Появление разупорядочения в аустените приводит к изменению плотности состояний на уровне Ферми. В таблице 3 представлены плотность состояний на уровне Ферми для обоих структур и энергия Ферми.

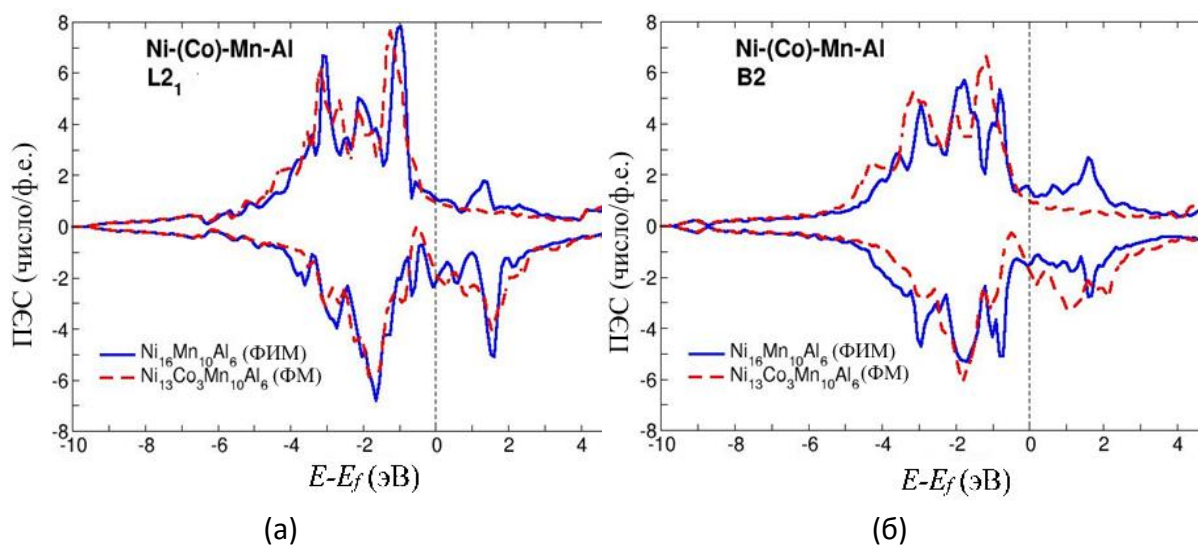


Рисунок 9 – Плотность электронных состояний (ПЭС) для $\text{Ni}_{16}\text{Mn}_{10}\text{Al}_6$ (ФИМ) и $\text{Ni}_{13}\text{Co}_3\text{Mn}_{10}\text{Al}_6$ (ФМ)

Таблица 3 – Концентрации электронных состояний спин вверх и спин вниз на уровне Ферми

Сплав	$L2_1$			$B2$		
	$N \uparrow (E_F)$	$N \downarrow (E_F)$	$E_F, \text{ эВ}$	$N \uparrow (E_F)$	$N \downarrow (E_F)$	$E_F, \text{ эВ}$
$\text{Ni}_{16}\text{Mn}_{10}\text{Al}_6$	$\approx 1,092$	$\approx -2,128$	9,416	$\approx 1,428$	$\approx -1,541$	9,414
$\text{Ni}_{13}\text{Co}_3\text{Mn}_{10}\text{Al}_6$	$\approx 0,953$	$\approx -1,848$	9,239	$\approx 0,952$	$\approx -1,708$	9,256

Для исследования влияния положения Co на позициях атомов Ni, Mn, Al на транспортные, магнитные и структурные свойства сплава Ni-Co-Mn-Al, система была разделена на 3 группы в зависимости от положения атома Co. В 1-й группе атом Co «садился» на место алюминия (красный) $\text{Ni}_{16}\text{Co}_x\text{Mn}_9\text{Al}_{7-x}$, во 2 группе на место марганца (синий) $\text{Ni}_{16}\text{Co}_x\text{Mn}_{10-x}\text{Al}_6$, в 3-й группе – на место никеля (зеленый) $\text{Ni}_{16-x}\text{Co}_x\text{Mn}_{10}\text{Al}_6$ при $x = 0, 1, 2$, и 3. На рисунке 10 представлена зависимость полной энергии от параметра решетки для упомянутых 3 групп сплавов. Как видно, выгоднее всего атому Co замещать атом марганца либо никеля.

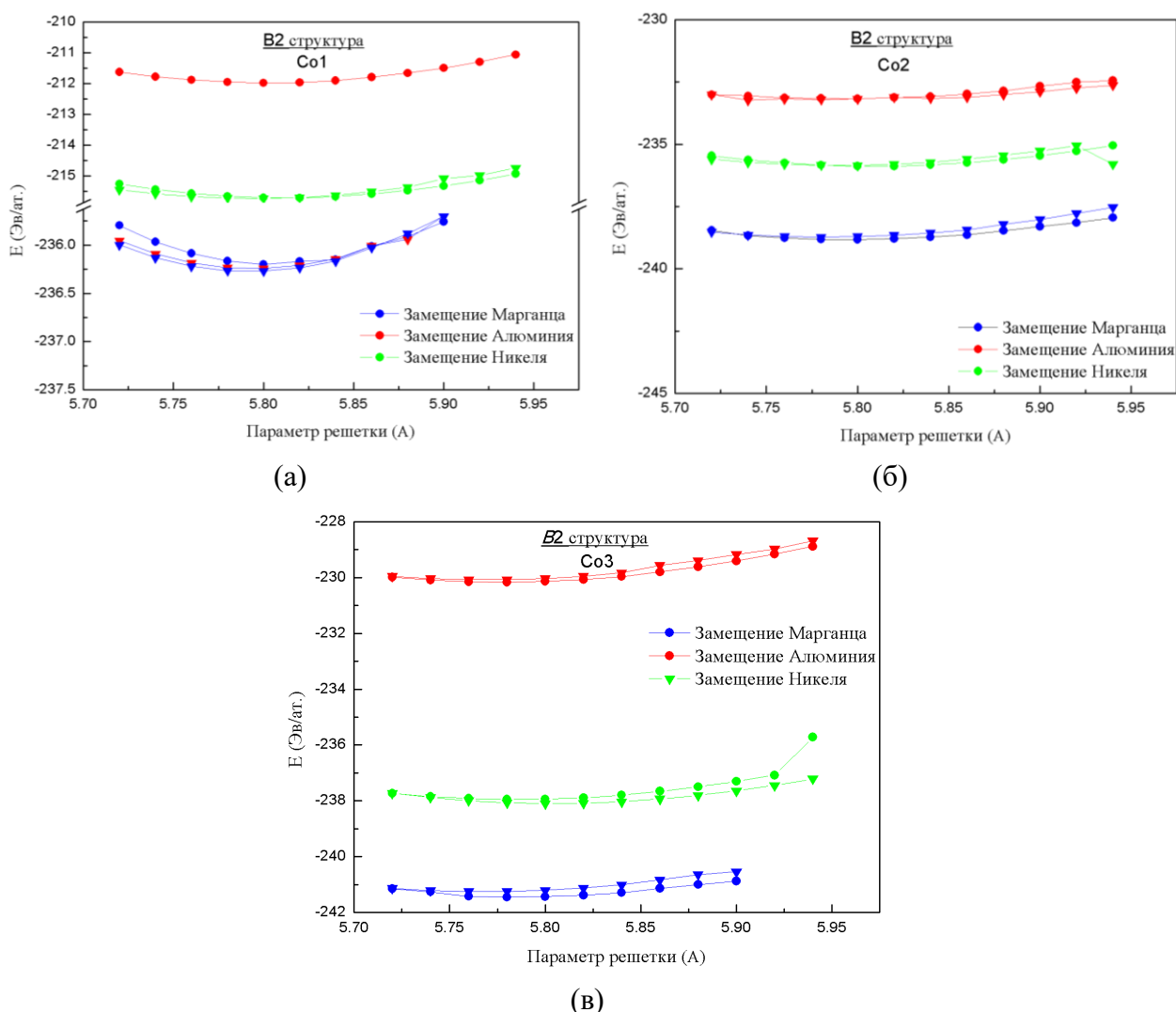


Рисунок 10 –Зависимость полной энергии от параметра решетки для B2 структуры для

групп сплавов: замещение кобальтом алюминия ($\text{Ni}_{16}\text{Co}_x\text{Mn}_{10}\text{Al}_{6-x}$), замещение кобальтом марганца ($\text{Ni}_{16}\text{Co}_x\text{Mn}_{10-x}\text{Al}_6$) и замещение кобальтом никеля ($\text{Ni}_{16-x}\text{Co}_x\text{Mn}_{10}\text{Al}_6$) при $x = 0, 1, 2$, и 3 , рассчитанные для ФМ (кружки) и ФИМ (треугольники) структур

В таблице 4 представлено сравнение полных магнитных моментов (в размерности $\mu_B/\text{ф.е.}$) для сплавов Гейслера системы Ni-Co-Mn-Al, полученное экспериментально и теоретически.

Таблица 4 – Рассчитанные полный магнитный момент сплава $\text{Ni}_{16-x}\text{Co}_x\text{Mn}_{10}\text{Al}_6$ ($x = 0, 1, 2$, и 3) для аустенитной фазы B2 в $\mu_B/\text{ф.е.}$, и экспериментальные результаты

Сплав	Теоретический расчет при замещении Co атомов:			Эксперимент	
	Ni	Mn	Al	Сплав	
x=0	0,004	0,038	0,518	Co ₀	-
x=1	5,16	4,91	4,80	Co _{9,5}	5,25
x=2	5,28	4,34	5,15	Co _{9,7}	5,35
x=3	5,37	5,15	5,41	-	-

Теоретически рассчитаны полные магнитные сплава для описанных выше 3 групп сплавов. Экспериментальные магнитные моменты были рассчитаны методом линейной экстраполяции полевой зависимости намагниченности $M(H)$ до 0 Тл (ФМ области M). Как видно из таблицы магнитные моменты сплавов Co_{9,5}, Co_{9,7}, полученные экспериментально в ПМ и ФМ областях отличаются незначительно (4%). Значения ПМ экспериментальных магнитных моментов, более близки к значениям теоретических для случая замещения кобальтом атомов никеля, что говорит о том, что в сплавах системы Ni-Co-Mn-Al с большой вероятностью атомы кобальта находятся в позициях атомов никеля.

Пятая глава посвящена экспериментальному и теоретическому исследованию влияния легирования кремнием в сплавах Гейслера системы $\text{Ni}_{57}\text{Mn}_{21}\text{Al}_{22-x}\text{Si}_x$ ($x=0; 0,5; 1; 2; 3$) в виде быстрозакаленных лент на структурные, транспортные и упругие свойства. Для сплавов приняты обозначения – Si_x ($x=0; 0,5; 1; 2; 3$).

Структура быстрозакаленных лент исследовалась методами рентгеновской дифракции, просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ). На рисунке 11 (а) и (б) изображены микрофотографии ПЭМ на примере образца $\text{Ni}_{57}\text{Mn}_{21}\text{Al}_{21}\text{Si}_1$, полученные на просвечивающем электронном микроскопе, где можно увидеть характерную для мартенсита двойниковую структуру в виде тонких пластин. Размер зерен в образце составляет порядка 1 мкм, а размер двойников – 40 нм. В самих двойниках наблюдается некоторая полосчатость, что говорит о наличии антифазных границ, что свойственно для мартенситной фазы.

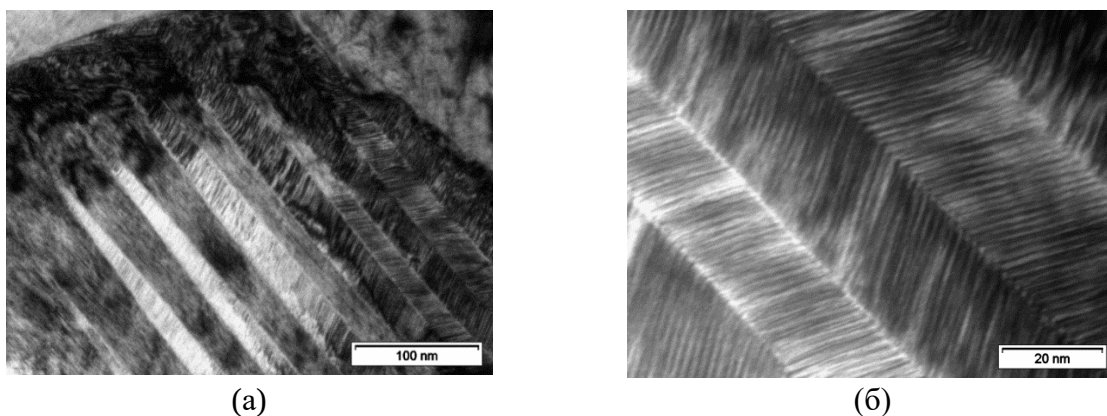


Рисунок 11 – Микрофотографии ПЭМ ленты $\text{Ni}_{57}\text{Mn}_{21}\text{Al}_{21}\text{Si}_1$ при разном приближении

Рентгенофазовый анализ проводился на дифрактометре при излучении Cu-K_α при комнатной температуре для сплава $\text{Ni}_{57}\text{Mn}_{21}\text{Al}_{21}\text{Si}_1$. Анализ показал, что отражения на дифрактограмме соответствуют тетрагональной мартенситной $L1_0$ ($P4/mmm$) фазе с параметрами решетки: $a=3,84$ Å, $c=3,29$ Å, $c/a=0,865$, и кубической аустенитной $B2$ фазе ($Pm\bar{3}m$) с параметром решетки $a=5,78$ Å. При рассмотрении рентгенограмм других сплавов заметно, что чем ближе к комнатной температуре расположен мартенситный переход, тем больше интенсивность рефлексов, соответствующих кубической фазе наблюдается на дифрактограмме.

Результаты исследования тепловых свойств и характеристических температур МП методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) приведены на рисунке 12 в виде температурных зависимостей теплового потока для образцов $\text{Ni}_{57}\text{Mn}_{21}\text{Al}_{22-x}\text{Si}_x$ ($x=0; 0,5; 1; 2; 3$). Характеристические температуры МП определялись путем пересечения базовой линии и продолжения сторон пика, как показано на рисунке. Мартенситное превращение в сплавах $\text{Ni}_{57}\text{Mn}_{21}\text{Al}_{22-x}\text{Si}_x$ ($x=0; 0,5; 1; 2; 3$) протекает с выделением тепла, тогда как превращение, обратное мартенситному, с поглощением тепла. Немонотонная зависимость характеристических температур мартенситного превращения вызвана тем, что номинальный состав отличается от реального.

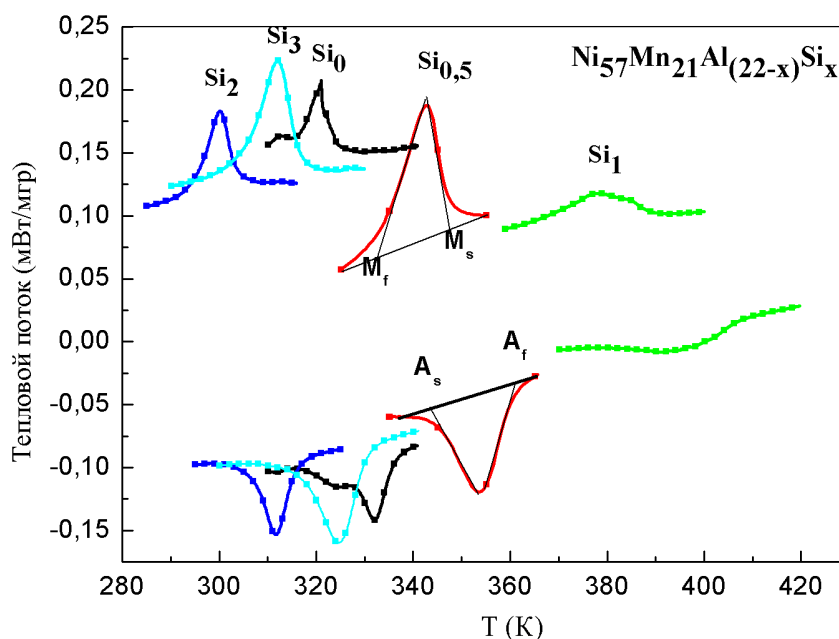


Рисунок 12 – Температурная зависимость теплового потока сплавов $\text{Ni}_{57}\text{Mn}_{21}\text{Al}_{22-x}\text{Si}_x$ (0; 0,5; 1; 2; 3)

Температурная зависимость электросопротивления сплавов $\text{Ni}_{57}\text{Mn}_{21}\text{Al}_{22-x}\text{Si}_x$ ($x=0$; 0,5; 1; 2; 3) представлена на рисунке 13. При температурах от 100 до 280 К электросопротивление убывает с возрастанием температуры, что говорит о полупроводниковой природе транспортных свойств мартенситной фазы. Аустенитная фаза обладает металлическим характером электросопротивления. Подобное поведение наблюдается также в других системах сплавов Гейслера.

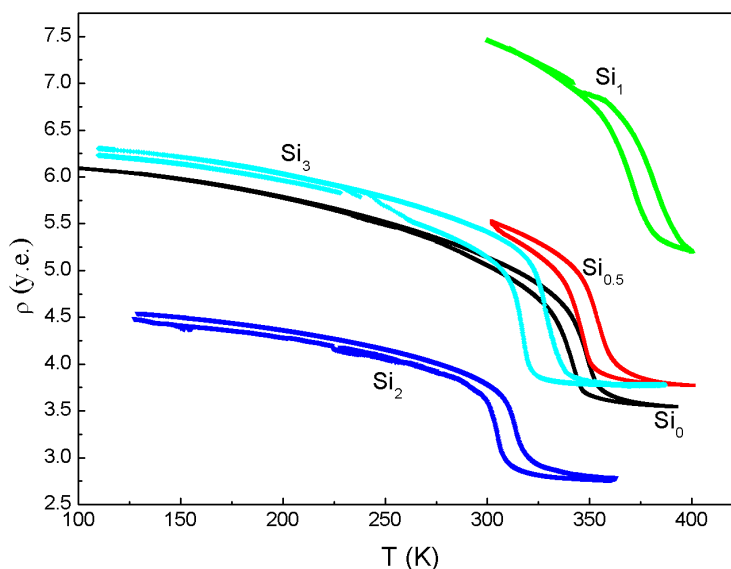


Рисунок 13 – Температурная зависимость электросопротивления сплавов $\text{Ni}_{57}\text{Mn}_{21}\text{Al}_{22-x}\text{Si}_x$ (0; 0,5; 1; 2; 3)

Характеристические температуры МП, определенные по экспериментальным данным температурной зависимости удельного электросопротивления $\rho(T)$ и ДСК находятся в соответствии друг с другом. Различия температур находятся в интервале 2 - 5 К, это связано различием образцов. Для ДСК образцом служил набор кусочков ленты, тогда как для измерения электросопротивления 1 ленточка.

Температурная зависимость изгибной деформации для сплавов $\text{Ni}_{57}\text{Mn}_{21}\text{Al}_{22-x}\text{Si}_x$ ($x=0$; 0,5; 1; 2; 3) при разных нагрузках представлена на рисунке 14 (а - г). Для каждого образца график температурной зависимости деформации обнаруживает гистерезис прямого и обратного фазового перехода, что свидетельствует о наличии мартенситного превращения.

По результатам исследований термомеханических свойств выявлено, что температуры фазовых превращений из мартенсита в аустенит имеют тенденцию повышаться при увеличении нагрузки. Это связано с тем, что при приложении напряжений, у материала начинает исчерпываться ресурс возвратимой деформации, в результате обратное фазовое превращение осложняется. В соответствии с термодинамикой термоупругого мартенситного превращения необходимо придать большую степень перегрева, чтобы перейти из аустенита в мартенсит. На основании этого, можно сделать вывод, что при переходе из аустенита в мартенсит ширина петли

гистерезиса по температуре должна смещаться в область более высоких температур, но не расширяться по температуре, что и наблюдается в образцах.

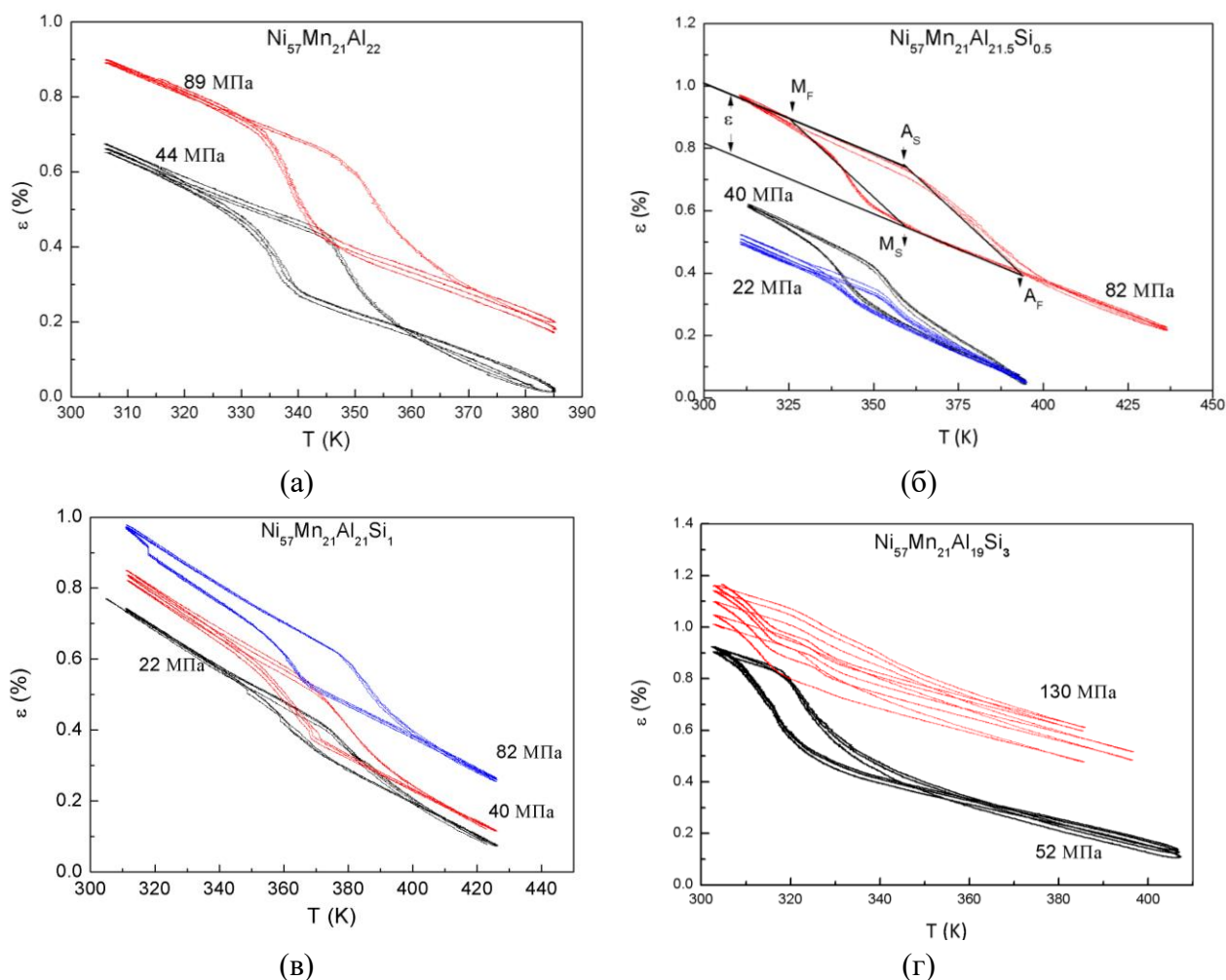


Рисунок 14 (а-г) – Температурная зависимость изгибной деформации для сплавов $\text{Ni}_{57}\text{Mn}_{21}\text{Al}_{22-x}\text{Si}_x$ ($x=0; 0,5; 1; 3$)

Изучение **двустороннего эффекта памяти формы (ДЭПФ)** на примере образца сплава $\text{Ni}_{57}\text{Mn}_{21}\text{Al}_{21}\text{Si}_1$ проводилось на самодельной установке, которая позволяет наблюдать в оптический микроскоп МБС-10 изменение формы образцов при изменении температуры от 278 К до 398 К.

Для тренировки образца на двойной эффект памяти формы применяют различные виды деформации. В данной работе проводилось исследование термоциклирования (циклический нагрев/охлаждение) образца при начальной деформации изгиба с радиусом изгиба 0,78 см при температуре ниже M_f и последующем нагреве выше температуры A_f . При прохождении 1 термоцикла радиус изгиба увеличивается в 2 раза и становится 1,43 см, это связано с возникновением остаточных деформаций. Изменение радиуса и протекание ДЭПФ при термоциклировании выше температуры A_f и ниже температуры M_f проиллюстрировано на рисунке 15.

Лента одним концом закреплялась в держатель, ей придавалась деформация изгибом при комнатной температуре в мартенситном состоянии, при нагреве выше A_s лента, за счет протекания обратного мартенситно превращения, начинала восстанавливать исходную форму и выше температуры A_f полностью восстанавливала исходную форму

(ЭПФ). При последующем охлаждении ниже M_f образец стремился к восстановлению деформированной формы (ДЭПФ). Интересным фактом является то, что образец натренировался на двухсторонний эффект памяти всего за однократное деформирование.

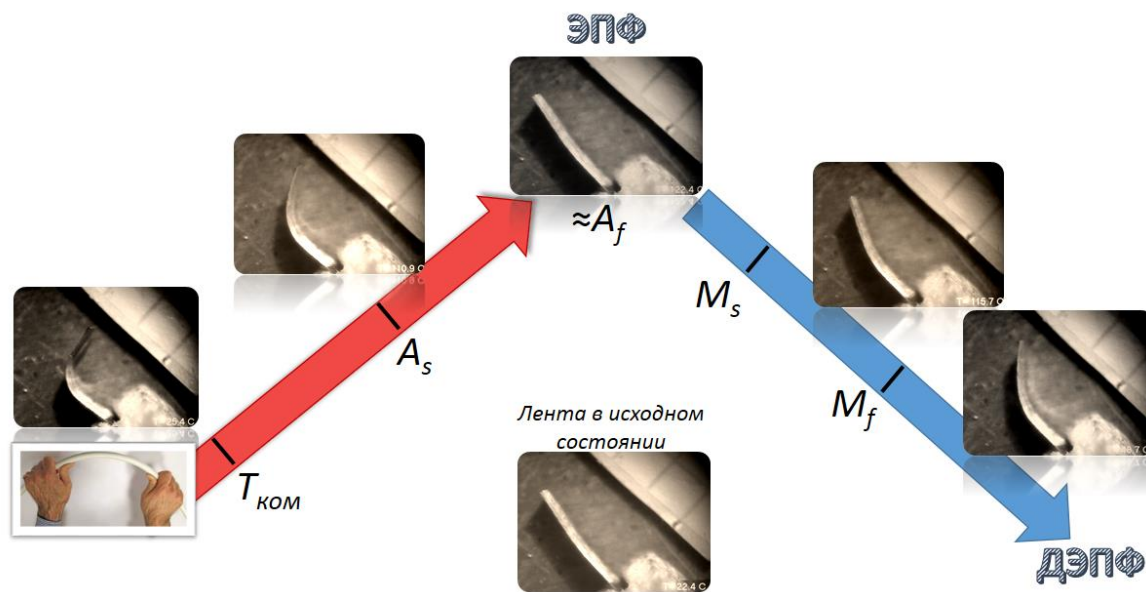


Рисунок 15 – Схема ЭПФ и ДЭПФ при 1 термоцикле

Радиус изгиба на протяжении последующих термоциклов остается в районе 1,52 см с медленным увеличением значения при каждом последующем цикле, следовательно, уменьшением изгибной деформации.

Односторонний эффект памяти формы протекает полностью с восстановлением формы деформированного изначально в мартенситном состоянии и восстановленного при нагреве в аустенитном состоянии, поэтому $\varepsilon_A=0$.

Зависимость относительной изгибной деформации ДЭПФ от количества термоциклов показана на рисунке 16. Значения деформации определялись на основании экспериментально измеренных радиусов кривизны в программе AutoCAD по фотографиям, снятых на оптической установке.

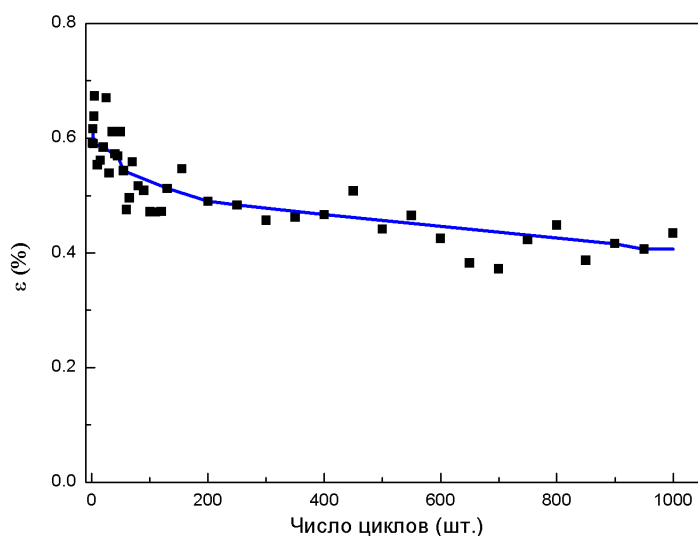


Рисунок 16 – Зависимость относительной изгибной деформации ДЭПФ от количества термоциклов

При протекании эффекта памяти формы в лентах $\text{Ni}_{57}\text{Mn}_{21}\text{Al}_{21}\text{Si}_1$, термоупругого мартенситного превращения, происходит образование дефектов решетки, дислокаций, которые создаются на некоторых участках образца при термоциклировании т.е. перестройке решетки из высокотемпературной кубической в низкотемпературную тетрагональную и обратно. В отличие от двойниковых границ, которые так же являются дефектами решетки и при мартенситном переходе зарождаются и движутся, создавая, «обратимую» или «квазипластическую» деформацию, матрицы дислокаций не исчезают при обратном превращении, а наследуются решеткой аустенитной фазы, создавая в объеме образца поле внутренних напряжений. Деформируясь в этом поле напряжений при структурном переходе, образец многократно обратимо меняет свою форму. Поле напряжений, а также высокая подвижность межфазных границ обуславливают наличие ЭПФ и ДЭПФ циклически повторяющиеся.

Теоретический расчет.

Для изучения влияния Si на структурные свойства сплавов Гейслера состава $\text{Ni}_{18}\text{Mn}_7\text{Al}_{7-x}\text{Si}_x$ ($x=0, 1, 2, 3, 6$) был выполнен расчет при помощи программного пакета VASP при входящих параметрах, описанных в главе 4.

В таблице 4 представлены значения равновесного параметра решетки аустенита (a_0), тетрагонального искажения кубической решетки c/a .

Таблица 4 – Равновесный параметр решетки (a_0) и соотношение c/a для сплавов $\text{Ni}_{18}\text{Mn}_7\text{Al}_{7-x}\text{Si}_x$ ($x=0, 1, 2, 3, 6$)

Сплав	a_0 , Å	c/a
$\text{Ni}_{18}\text{Mn}_7\text{Al}_7$	5,768	1,25
$\text{Ni}_{18}\text{Mn}_7\text{Al}_6\text{Si}_1$	5,756	1,25
$\text{Ni}_{18}\text{Mn}_7\text{Al}_5\text{Si}_2$	5,744	1,25
$\text{Ni}_{18}\text{Mn}_7\text{Al}_4\text{Si}_3$	5,733	1,3
$\text{Ni}_{18}\text{Mn}_7\text{Al}_1\text{Si}_6$	5,696	1,3

Равновесный параметр решетки a незначительно уменьшается при увеличении концентрации Si, что связано с меньшим атомным радиусом Si по отношению к Al, которого он замещает. В мартенсите соотношение c/a незначительно увеличивается. При сравнении сплавов без кремния и с 6 атомами кремния увеличивается на 10 ГПа.

Выводы по диссертационной работе:

1. Теоретически показано и экспериментально подтверждено: при легировании сплавов Гейслера системы Ni-Mn-Al кобальтом, последние преимущественно замещают позиции Mn, что приводит к уменьшению параметров решетки и соотношения c/a в мартенситной фазе; тип кристаллической решетки в высокотемпературной фазе остается без изменений, при этом частично упорядоченная структура типа B2 энергетически более выгодна.

2. Результаты теоретических расчетов магнитных свойств показали, что в сплаве Co_0 более выгодным является нескомпенсированное антиферромагнитное упорядочение. При легировании атомами Co сплавы системы Ni-Mn-Co-Al обладают энергетически выгодным ферромагнитным упорядочением в обоих структурных типах. Это объясняется тем, что при легировании кобальтом возникает сильное обменное взаимодействие между

Со и соседними магнитными атомами. При этом увеличение содержания кобальта приводит к увеличению намагниченности и смещению температуры Кюри.

3. Теоретические исследования зависимости магнитных свойств от позиции Со при замещении показали, что во всем интервале концентраций кобальта для сплавов $\text{Ni}_{50-x}\text{Co}_x\text{Mn}_{31+y}\text{Al}_{19-y}$ ($x = 0 - 10$, $y = 0 - 3$) характерен ферромагнитный тип упорядочения, более того положение атома Со не оказывает существенного влияния на электронную структуру.

4. Установлено, что при легировании сплавов Гейслера системы Ni-Mn-Al кобальтом в интервале концентраций $<9,5$ ат. % температура мартенситного превращения смещается в сторону более высоких температур и его температурный гистерезис значительно увеличивается. В сплавах с содержанием кобальта 9,5 ат. % и выше мартенситное превращение подавляется. Теоретический расчет показал рост полной энергии мартенситной фазы с увеличением содержания Со, что объясняет отсутствие мартенситного превращения.

5. Теоретические расчеты показали, что замещение алюминия кремнием не изменяет тип кристаллической структуры аустенитной и мартенситной фаз в сплавах Гейслера системы $\text{Ni}_{57}\text{Mn}_{21}\text{Al}_{22-x}\text{Si}_x$. Равновесный параметр решетки a высокотемпературной фазы уменьшается с увеличением числа атомов Si на ячейку, соотношение c/a низкотемпературной фазы возрастает. Установлено, что коэффициент всестороннего сжатия значительно возрастает при замещении Al атомами Si и достигает значений $B=176.4$ ГПа.

6. Экспериментальные исследования влияния легирования Si на транспортные и упругие свойства сплавов Гейслера системы $\text{Ni}_{57}\text{Mn}_{21}\text{Al}_{22-x}\text{Si}_x$ ($x=0; 0,5; 1; 2; 3$) показали: замещение Al атомами Si оказывает незначительное влияние на значения удельного электросопротивления; легирование Si увеличивает величину обратимой деформации; обнаружены эффект памяти формы, а также двойной эффект памяти формы, не требующие предварительной «тренировки» образца.

Список использованных источников

- [1] K. Ullakko *et al*, Large magnetic-field-induced strains in Ni_2MnGa single crystals // Appl. Phys. Lett., 1996 (1996) 69.
- [2] Y. Sutou *et al*, Magnetic and martensitic transformations of NiMnX ($X=\text{In, Sn, Sb}$) ferromagnetic shape memory alloys // Appl Phys Lett 85 (2004) 4358.
- [3] R. Kainuma *et al*. Magnetic-field-induced shape recovery by reverse phase transformation // Nature 439 (2006) 957.
- [4] R. Kainuma, H. Nakano, K. Ishida, Martensitic transformations in NiMnAl β phase alloys // Metall. Mater. Trans. A27 (2001) 4153.
- [5] V. K. Srivastava *et al*, Structural and magnetic phenomena in $\text{Ni}_{53}\text{Mn}_{25}\text{Al}_{22}$ thin film prepared by rf magnetron sputtering // Appl. Phys. Lett. 95 (2009) 114101.
- [6] J. Liu *et al*, Large magnetostrain in polycrystalline Ni-Mn-In-Co // Appl Phys Lett. 95 (2009) 232515.
- [7] D.Y. Cong *et al*, Phase diagram and composition optimization for magnetic shape memory effect in Ni-Co-Mn-Sn alloys // Appl. Phys. Lett. 97 (2010) 021908.
- [8] S.Y. Yu *et al*, Magnetic field-induced martensitic transformation and large magnetoresistance in NiCoMnSb alloys // Appl Phys Lett. 90 (2007) 242501.

- [9] S.K. Srivastava *et al*, Systematic study of structural, transport, and magnetic properties of $\text{Ni}_{52+x}\text{Mn}_{26-x}\text{Al}_{22}$ ($1 \leq x \leq 5$) melt-spun ribbons // J. Appl. Phys. 109 (2011) 083915.
- [10] K.R.A. Ziebeck, P.J. Webster, Helical Magnetic Order in Ni_2MnAl // J. Phys. F: Metal Phys. 5 (1975).
- [11] T. Inoue *et al*, New martensite structures and composition dependence of martensitic transformations in $\text{Ni}_{50}\text{Al}_x\text{Mn}_{50-x}$ alloys // Mater. Lett. 19 (1994) 33.
- [12] X. Jin *et al*, Empirical mapping of Ni–Mn–Ga properties with composition and valence electron concentration // J. Appl. Phys. 91 (2002) 8222.
- [13] V. Chernenko, Compositional instability of β -phase in Ni–Mn–Ga alloys // Scripta Materialia 40 (1999) 523.
- [14] G. Kresse and J. Furthmüller, Efficient iterative schemes for ab initio total-energy calculations using a plane-wave basis set // Phys. Rev. B 54 (1996) 11169.
- [15] G. Kresse and D. Joubert, From ultrasoft pseudopotentials to the projector augmented-wave method // Phys. Rev. B 59 (1999) 1758.
- [16] J. P. Perdew, K. Burke and M. Enzerhof, Generalized Gradient Approximation Made Simple // Phys. Rev. Lett. 77 (1996) 3865.
- [17] H. J. Monkhorst and J. D. Pack, Special points for Brillouin-zone integration // Phys. Rev. B 13 (1976) 5188.
- [18] D. Schryvers, Microtwin sequences in thermoelastic $\text{Ni}_x\text{Al}_{100-x}$ martensite studied by conventional and high-resolution transmission electron microscopy // Philos. Mag. A 68 (1993) 1017.
- [19] P. L. Potapov, P. Ochinnikov, J. Pons, and D. Schryvers, Nanoscale inhomogeneities in melt-spun Ni–Al // J. Phys. IV 11 (2001) P8–439.

Работы, опубликованные по теме диссертации (входят в перечень ВАК):

1. V. Khovaylo, **M. Lyange**, K. Skokov, O. Gutfleisch, R. Chatterjee, X. Xu, and R. Kainuma, Adiabatic Temperature Change in Metamagnetic Ni(Co)–Mn–Al Heusler Alloys // Materials Science Forum, 738-739 (2013) 446-450 (WOS, Scopus, BAK).
2. **M. Lyange**, V. Khovaylo, R. Singh, S. K. Srivastava, R. Chatterjee, L. K. Varga, Phase transitions and magnetic properties of Ni(Co)–Mn–Al melt-spun ribbons // Journal of Alloys and Compounds, 586 (2014) S218-S221 (WOS, Scopus, BAK).
3. **M.V. Lyange**, E.S. Barmina, V.V. Khovaylo Structural and magnetic properties of Ni–Mn–Al Heusler Alloys: a review // Materials Science Foundations, 81-82 (2015) 232-242 (Scopus, BAK).
4. M. Seredina, **M. Lyange**, V. Khovaylo, S. Taskaev, H. Miki, T. Takagi, R. Singh, R. Chatterjee, L. K. Varga, Electric resistivity and Hall effect of Ni(Co)–Mn–Al melt spun ribbons // Materials Science Forum, 845 (2016) 65-68 (Scopus, BAK).
5. **M.V. Lyange**, V.V. Sokolovskiy, S.V. Taskaev, D.Yu. Karpenkov, A.V. Bogach, M.V. Zheleznyi, V.V. Khovaylo, V.D. Buchelnikov, Effect of disorder on magnetic properties and martensitic transformation of Co-doped Ni–Mn–Al Heusler alloy // Intermetallics, 102 (2018) 132-139 (WoS, Scopus, BAK).
6. E. Barmina, A. Kosogor, V. Khovaylo, M. Gorshenkov, **M. Lyange**, D. Kuchin, E. Dilmieva, V. Koledov, V. Shavrov, S. Taskaev, R. Chatterjee, L. Varga, Thermomechanical properties and two-shape memory effect in melt spun $\text{Ni}_{57}\text{Mn}_{21}\text{Al}_{21}\text{Si}_1$ ribbons // Journal of Alloys and Compounds, 696 (2017) 310-314 (WoS, Scopus, BAK).