

01,11

In situ TEM-исследование фазовых превращений в нестехиометрическом сплаве Гейслера $\text{Ni}_{46}\text{Mn}_{41}\text{In}_{13}$

© Д.Д. Кузнецов¹, Е.И. Кузнецова², А.В. Маширов¹, А.С. Лошаченко³, Д.В. Данилов³, Г.А. Шандрюк⁴, В.Г. Шавров¹, В.В. Коледов¹

¹ Институт радиотехники и электроники им. В.А. Котельникова РАН, Москва, Россия

² Институт физики металлов им. М.Н. Михеева УрО РАН, Екатеринбург, Россия

³ МРЦ по направлению „Нанотехнологии“, Научный парк, Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, Россия

⁴ Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН, Москва, Россия

E-mail: kuznetsov.dmitry89@gmail.com

Поступила в Редакцию 8 июля 2021 г.

В окончательной редакции 13 июля 2021 г.

Принята к публикации 16 июля 2021 г.

Представлены исследования метамагнитоструктурного превращения мартенситного типа в сплаве $\text{Ni}_{46}\text{Mn}_{41}\text{In}_{13}$ с магнитной памятью формы и обратным магнитокалорическим эффектом. Характерные температуры начала прямого превращения $M_s = 253$ К и его конца $M_f = 164$ К, а также обратного $A_s = 203$ К и $A_f = 236$ К соответственно, определялись методом дифференциальной сканирующей калориметрии. Характерные особенности превращения: понижение температуры начала прямого мартенситного и наличие остаточной фазы аустенита, и предмартенситные состояния изучались с помощью просвечивающей электронной микроскопии. Проведена оценка толщины материала, при которой блокируется мартенситное превращение, которая составила 50 nm.

Ключевые слова: мартенситное превращение, метамагнитоструктурное превращение, предмартенситные состояния.

DOI: 10.21883/FTT.2021.11.51568.10s

1. Введение

В последние годы сплавы Гейслера систем Ni-Mn-Z ($Z = \text{Ga}, \text{In}, \text{Sn}$) привлекают большой интерес исследователей, как ферромагнитные сплавы с эффектом памяти формы (ЭПФ) вследствие уникальных физических свойств и их потенциального применения для создания магнитных актюаторов, спинтронных устройств и твердотельных магнитных охлаждающих систем [1–7].

Сплавы на основе системы Ni-Mn-In являются классом материалов, проявляющих эффект магнитной памяти формы, сопровождающий мартенситное превращение из кубической фазы (аустенит) в низкосимметричную фазу (мартенсит). Несмотря на интенсивные исследования, механизм мартенситного превращения в этой системе остается до конца не ясным. В сплавах, способных испытывать мартенситное превращение наблюдаются, так называемые, предпереходные явления, в которых метастабильная предмартенситная фаза рассматривается как предшественник термодинамически стабильной мартенситной фазы. При этом материал демонстрирует аномалию упругих, тепловых, электрических и магнитных свойств. Эти аномалии напрямую связаны с эволюцией предмартенситной структуры, которая может рассматриваться как

зарождающаяся мартенситная фаза или, как фактически независимая фаза перед мартенситным превращением, о чем свидетельствуют исследования сплавов на основе Ti-Ni [8].

Предмартенситная фаза в системе Ni-Mn-In сохраняет общую кубическую симметрию исходной высокотемпературной аустенитной фазы L_{21} , но, как показывают электронно-микроскопические исследования, представляет собой сложное состояние в нанометровом масштабе, с образованием тонкой, регулярной структуры, называемой твидом. Твидовый контраст наблюдался во многих сплавах, проявляющих превращение по мартенситному типу, соединении на основе Y-Ba-Cu-O и других сплавах Гейслера [9–11]. Многие существующие в настоящее время объяснения аномалий предмартенситных явлений, в том числе, твидовой структуры, основаны на эффектах, связанных с флуктуациями состава и химическим расслоением, которые вызывают состояние деформации решетки [12]. Хачатурян с соавторами предполагают, что предмартенситная твидовая структура является результатом когерентных нанодисперсных выделений, встраиваемых в исходную фазу на начальной стадии распада и, с учетом этого, предлагают концепцию „псевдоспинодального распада“ [13]. В последнее время эти представления пересматриваются с учетом

новых теоретических подходов и экспериментальных результатов [14].

Кроме того, в последнее время многочисленные исследования сконцентрировались на изучении так называемых „размерных эффектов“, которые играют существенную роль в подавлении процесса мартенситного превращения [15]. Авторами работы [16] установлено, что в наноструктурированном Ni-Ti термоиндуцированное мартенситное превращение полностью подавляется при размере зерна менее 50 nm. Аналогичное исследование в тонких пленках Ni-Ti показало, что мартенситное превращение подавляется, когда толщина пленки уменьшается до 50 nm [17].

В данной работе изучались особенности метамагнитного мартенситного превращения сплава $\text{Ni}_{46}\text{Mn}_{41}\text{In}_{13}$ в тонкой клиновидной фольге. Исследовались предмартенситные эффекты, влияние магнитного поля и толщины фольги на температуру мартенситного превращения.

2. Образцы и методика эксперимента

Поликристаллические образцы сплава $\text{Ni}_{46}\text{Mn}_{41}\text{In}_{13}$ в виде слитков весом около 30 г были изготовлены из высокочистых исходных металлов Ni, Mn, In (99.99%) методом дуговой плавки в атмосфере аргона на холодном поду с тремя переворотами и переплавками. С целью гомогенизации проводился отжиг слитков в вакууме при температуре 900°C в течение суток с последующим медленным охлаждением в печи до комнатной температуры.

Характерные температуры начала и конца прямого и обратного метамагнитоструктурного превращения, температуру Кюри определяли методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) на установке METTLER TOLEDO DSC3⁺ в температурном интервале от -173 до 327°C.

Полевые зависимости намагниченности образца от температуры проводились на вибрационном магнитометре VersaLab „Quantum Design“ в полях 1 Т, 2 Т, 3 Т по следующему протоколу: zero field cooling (ZFC); field cooling (FC); field heating (FH) в интервале температур от 50 до 400 К.

Кристаллическая структура образца исследовалась в температурном диапазоне 100–340 К при помощи просвечивающего электронного микроскопа (ПЭМ) Carl Zeiss Libra 200FE (ускоряющее напряжение 200 кВ) с энергетическим ОМЕГА фильтром, энергодисперсионным детектором рентгеновских излучений Oxford Instruments X-Max 80 и с двухосевым криоаналитическим держателем Gatan Model 636 с контроллером температуры Model 900 SmartSet cold stage controller.

Электронно-микроскопические исследования проводились на фольгах, полученных стандартными методами в режимах свето- и темнопольного получения изображений. Для идентификации локальных фаз использовался метод микродифракции. Для прямого определения

толщины фольги, после проведения микроскопических исследований, в изучаемом месте был произведен срез с помощью сфокусированного ионного пучка Ga на двулучевой рабочей станции Carl Zeiss Auriga Laser.

Электронно-микроскопические исследования и подготовка фольг для ПЭМ были выполнены в Междисциплинарном ресурсном центре по направлению „Нанотехнологии“, ЦКП Научный парк СПбГУ, г. Санкт-Петербург.

3. Обсуждение результатов

Методом ДСК были определены температуры начала и конца прямого (M_s и M_f) и обратного (A_s и A_f) метамагнитоструктурных переходов и температура Кюри (T_c): $M_s = 253$ К, $M_f = 164$ К, $A_s = 203$ К, $A_f = 236$ К, $T_c = 323$ К (при охлаждении из аустенитной фазы) и 329 К (при нагреве из мартенситной фазы). Термограмма представлена на рис. 1.

Данные полевых зависимостей намагниченности показывают, что чувствительность материала к магнитному полю составила $K_{M_s} = 7$ К/Т (рис. 2), т.е. прикладываемые внешние магнитные поля смещают температуру метамагнитоструктурного превращения на 7 К в сторону низких температур.

Выявлена зависимость температуры начала метамагнитоструктурного превращения мартенситного типа от толщины образца в виде клиновидной фольги. Обнаружено, что мартенситная фаза при прямом мартенситном превращении, в тонких областях фольги с толщиной менее 150 nm, начинает появляться при $M_s = 215$ К (т.е. при температурах ниже, чем в объ-

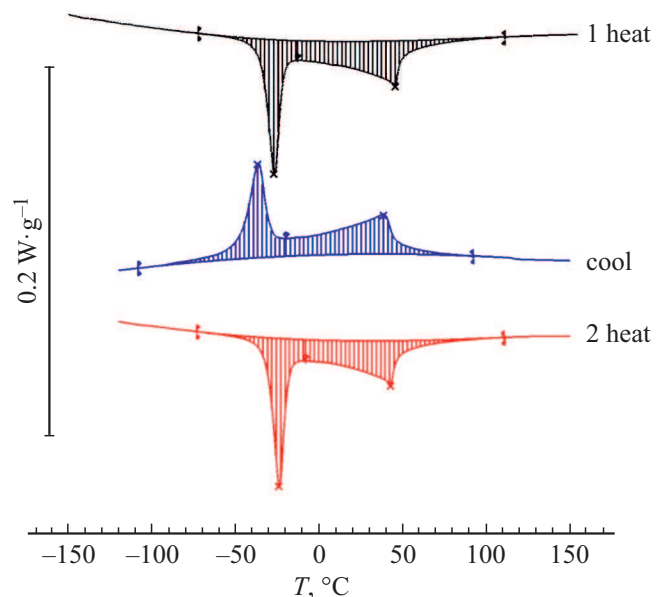


Рис. 1. Термограмма для сплава $\text{Ni}_{46}\text{Mn}_{41}\text{In}_{13}$: 1 heat — измерение при первом нагреве от -173 до 327°C; cool — измерение при охлаждении от 327 до -173°C; 2 heat — измерение при втором нагреве от -173 до 327°C.

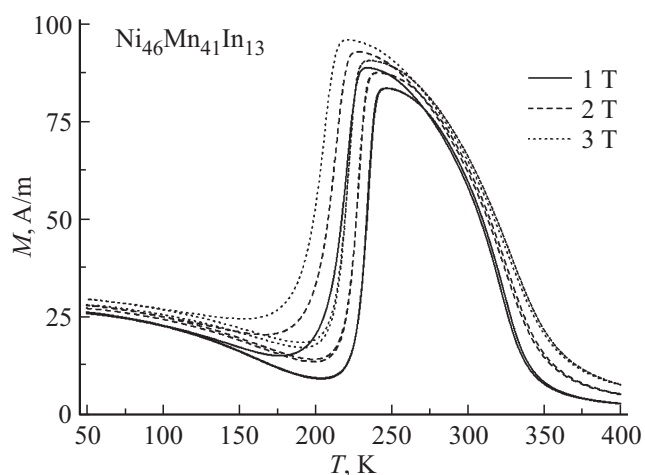


Рис. 2. График зависимости намагниченности (M (A/m)) образца от температуры (T (K)).

емном материале) после первого цикла охлаждения–нагрев–охлаждение, после второго цикла $M_s = 210$ K и после третьего $M_s = 208$ K, вероятно, это связано с накоплением дефектов и/или окислением материала, это явление требует отдельного исследования. Дальнейшее снижение температуры для каждого из циклов, приводит к увеличению доли мартенсита, однако, превращение блокируется на расстоянии примерно 600 nm от края образца при толщине пластины менее 50 nm, таким образом образование мартенситной структуры здесь не наблюдается даже при температуре жидкого азота (рис. 3).

Так как наблюдаемые явления имеют определенные перспективы из-за потенциального применения исследуемого сплава в наномасштабных устройствах, исследование особенностей мартенситного превращения в тонкой клиновидной фольге представляется крайне интересным.

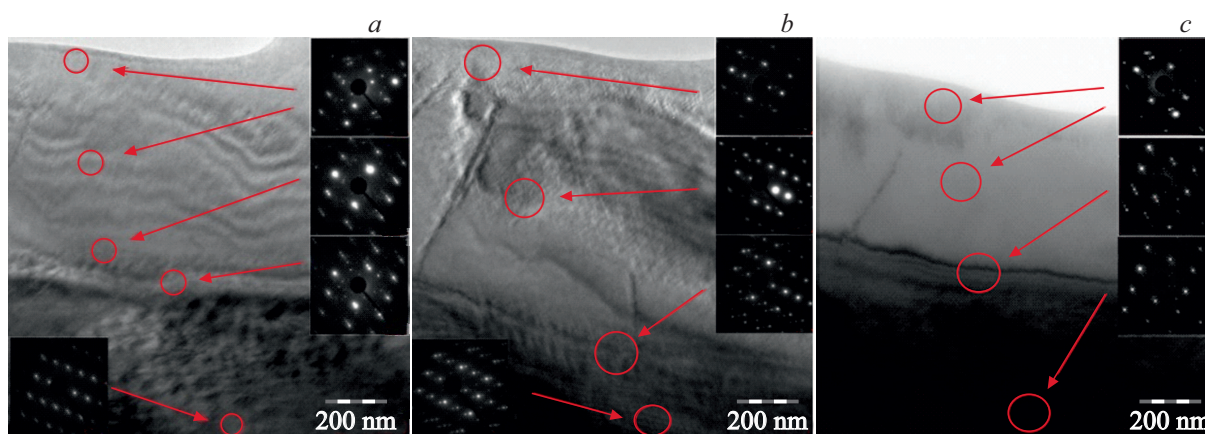


Рис. 3. Светлопольные изображения и дифракционные картины выделенных участков сплава $\text{Ni}_{46}\text{Mn}_{41}\text{In}_{13}$ при температуре 215 K (a), 208 K (b), 100 K (c).

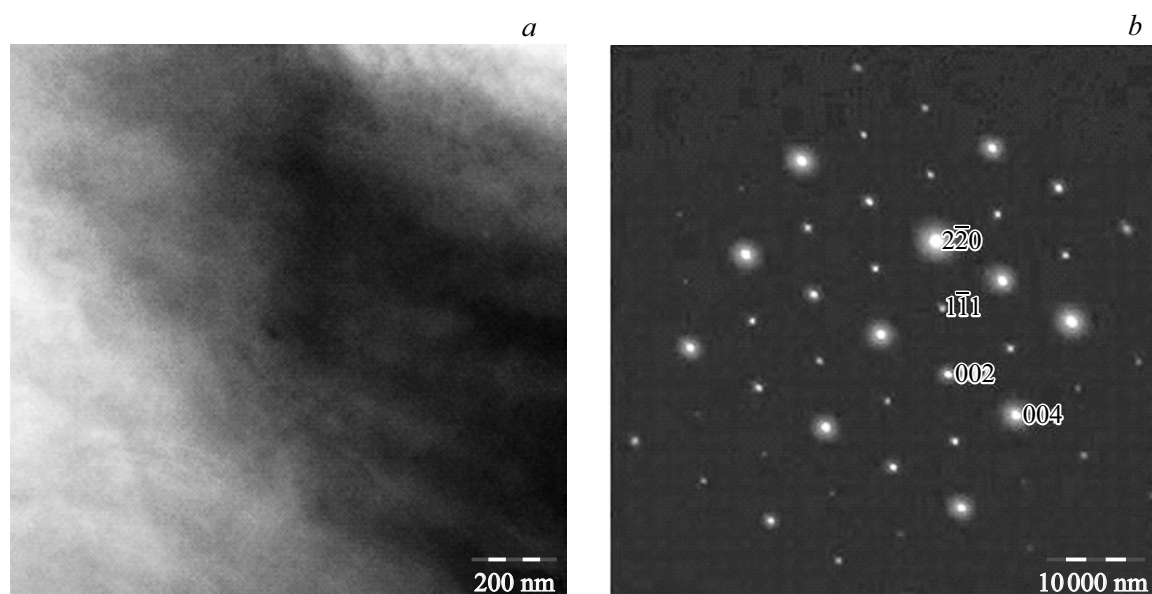


Рис. 4. Микроструктура аустенитной фазы сплава $\text{Ni}_{46}\text{Mn}_{41}\text{In}_{13}$: a — светлопольное изображение; b — электронограмма, ось зоны $[110]_{121}$.

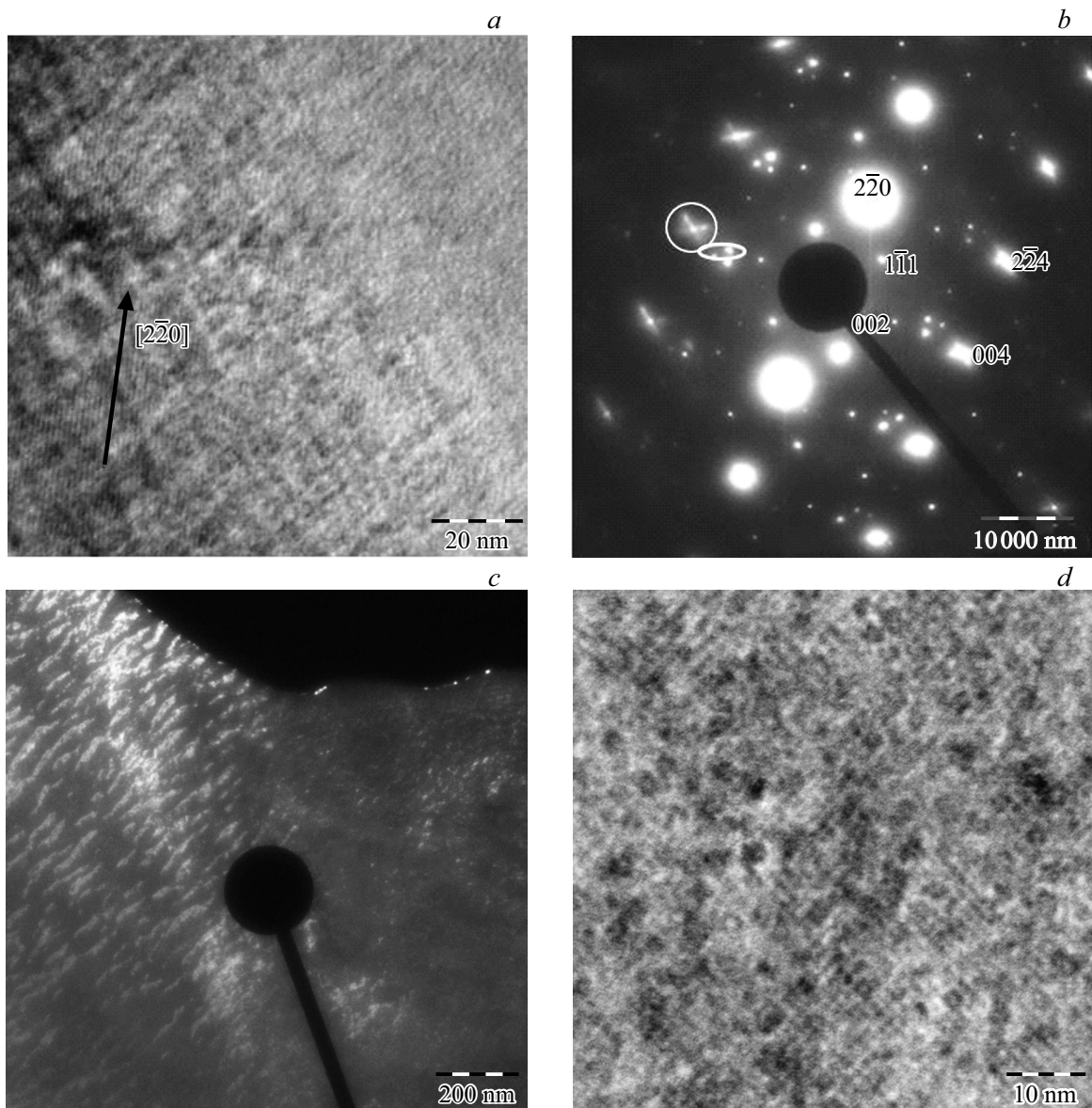


Рис. 5. Микроструктура сплава $\text{Ni}_{46}\text{Mn}_{41}\text{In}_{13}$: *a* — светлопольное изображение; *b* — электронограмма, ось зоны $[110]_{\text{L}_{21}}$; *c* — темнопольное изображение в рефлексе, обведенном эллипсом на электронограмме; *d* — светлопольное изображение при большем увеличении.

Влияние „размерных эффектов“ на основные параметры, характеризующие мартенситное превращение, такие как M_s , рассматривают, в основном, с позиции наличия энергетических барьеров, связанных с энергией границ раздела аустенит–мартенсит и мартенсит–мартенсит, которые замедляют или даже полностью блокируют превращение [16]. Кроме того, закономерности перестройки при мартенситном превращении вытекают из ориентационных соотношений между атомно-кристаллическими решетками аустенитной и мартенситной фаз и их микроструктурных особенностей. Учитывая, что структура нестехиометрических сплавов на основе соединения Ni-Mn-In менее изучена, чем структура стехиометри-

ческого соединения, подробно рассмотрим эволюцию тонкой структуры сплава $\text{Ni}_{46}\text{Mn}_{41}\text{In}_{13}$.

Аустенит. На рис. 4 представлена структура аустенитной (рис. 4, *a* — светлопольное изображение) фазы исследованного сплава $\text{Ni}_{46}\text{Mn}_{41}\text{In}_{13}$.

Микродифракционная картина (рис. 4, *b*) соответствует одному из возможных вариантов оси зоны $[110]$ аустенита с решеткой L_{21} ($a = 6.17 \text{ \AA}$). Наличие (111) сверхструктурных рефлексов указывает на хорошо упорядоченную фазу L_{21} в этой системе. Наблюдающийся твидовый контраст (рис. 5, *a*), сопровождается определенным типом диффузного рассеяния (обведено кружком на рис. 5, *b*). Расстояние между полосками твидовой структуры составляет 5–10 нм. В левой части рис. 5, *a*

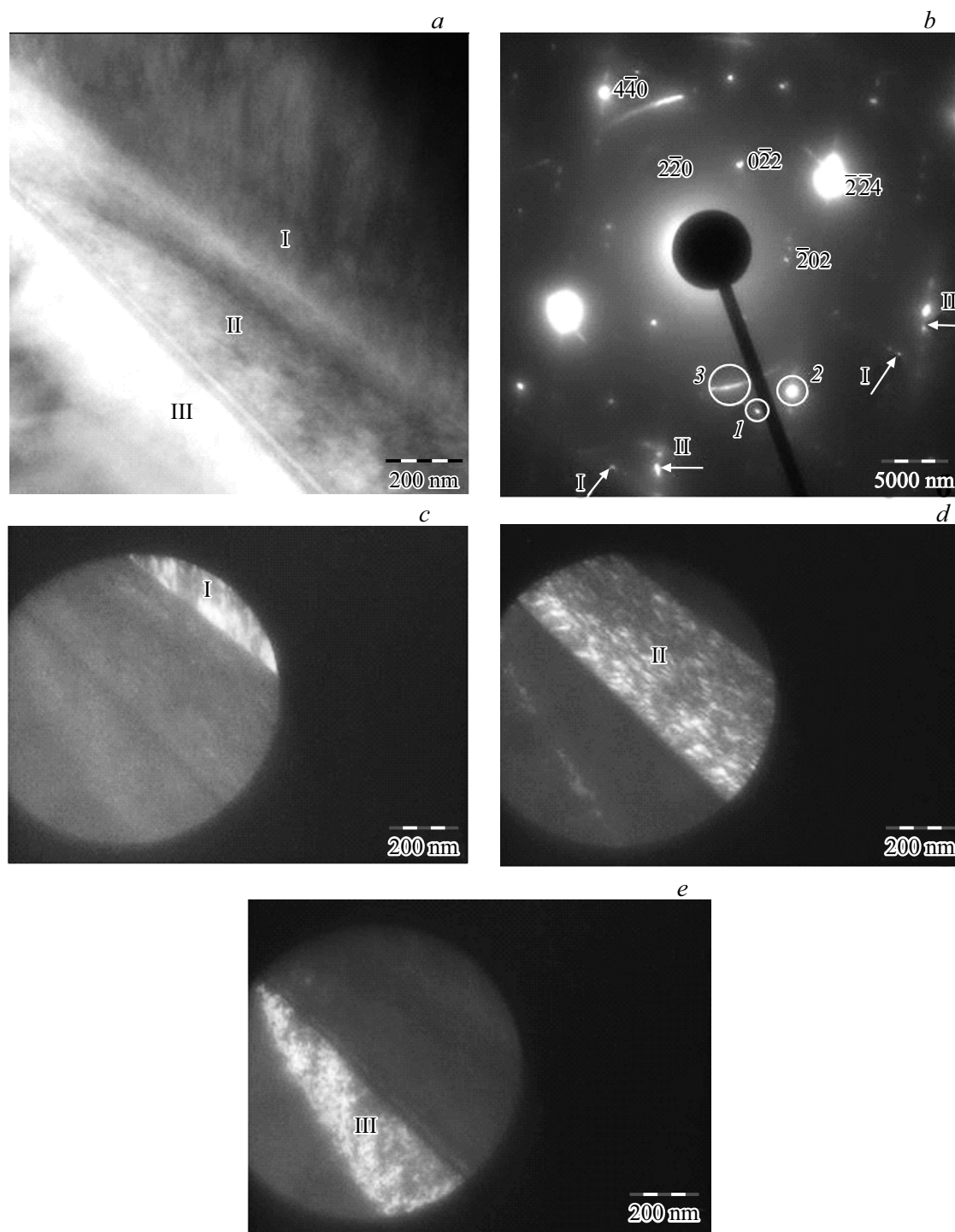


Рис. 6. Микроструктура сплава $\text{Ni}_{46}\text{Mn}_{41}\text{In}_{13}$: *a* — светлопольное изображение; *b* — электронограмма, ось зоны $[111]_{L21}$; *c* — темнопольное изображение в рефлексе 1; *d* — темнопольное изображение в рефлексе 2; *e* — темнопольное изображение в азимутально размытом рефлексе 3.

наблюдается дополнительный контраст — тонкие протяженные полосы, параллельные плоскости (220). Расстояние между полосками примерно 1.2 nm, что соответствует шести расстояниям между плоскостями (220). На темнопольном изображении (рис. 5, *c*), полученном в двух из тройки рефлексов (обведено эллипсом на рис. 5, *b*),

наблюдается модулированная структура другого типа. Эта структура похожа на классическую модулированную структуру концентрационного типа, созданную полями напряжений, свидетельствующими о локальных искажениях решетки. Так как модулированная мартенситная структура создается путем периодического смещения

плоскости (110) в направлении $\langle 110 \rangle$ аустенитной фазы или плоскости (112) в направлении $\langle 111 \rangle$ аустенитной фазы, предпереходные явления представляют собой смещения атомов в сторону будущей фазы. Смещения атомов из положений равновесия вызывают деформации решетки, которые проявляются в возникновении модулированных структур, в частности твидовой микроструктуры. Такие твидовые домены, возникающие в предмартенситном состоянии, вероятно, служат местами зарождения мартенсита. При этом на дифракционных картинах появляются сателлиты и характерное диффузное рассеяние.

В нестехиометрическом сплаве могут происходить процессы концентрационного расслоения, сопровождающиеся выделением нанодисперсных частиц, когерентных или частично когерентных матрице. Это, в свою очередь, приведет к возникновению внутренних напряжений и появлению черно-белого и твидового контраста. На рис. 5, *d*, полученном при большем увеличении, наблюдаются наноразмерные (около 2–3 nm) равномерно распределенные выделения, хорошо различимые на фоне твидового контраста. Подобный контраст, в виде доменной структуры, наблюдался в результате низкотемпературного спинодального распада нестехиометрического соединения $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ и был обусловлен выделением частиц обогащенной кислородом ортофазы в обедненной кислородом матрице [18].

Существование аустенита и мартенсита.

На рис. 6 и 7 представлены микрофотографии и дифракционные картины от областей аустенита и областей, испытавших мартенситное превращение. На рис. 6, *a* представлена структура, состоящая из двух пластинчатых кристаллов мартенсита. По наблюдающимся ориентациям полосчатого контраста внутри мартенситных кристаллов и соответствующих ему направлений рядов рефлексов на электронограммах (указаны стрелками на рис. 6, *b*), можно судить о присутствии двух различных ориентировок мартенсита, обозначенных I и II. Сравнение темнопольных и светлопольных изображений и сопоставление их с соответствующими электронограммами показывает, что одна система рефлексов принадлежит мартенситу с ориентировкой I (рис. 6, *c*), а вторая — с ориентировкой II (рис. 6, *d*). На рис. 7 представлены электронограммы, полученные от выделенных апертурой участков, принадлежащих каждой ориентировке. Внутри пластины I наблюдается полосчатый контраст, перпендикулярный рядам расщепления рефлексов на электронограмме.

На темнопольном изображении (рис. 6, *e*), снятом в азимутально размытом рефлексе, принадлежащем L_{21} решетке аустенита (на электронограмме рис. 6, *b* обозначен 3), наблюдается третья ориентация кристалла — клиновидный участок, обозначенный III. Этот остаточный аустенит находится между пластинами мартенсита в виде клиновидной вставки, имеющей фрагментированную нанодоменную структуру, атомноупорядоченную по типу L_{21} . Микроструктура зажатого между

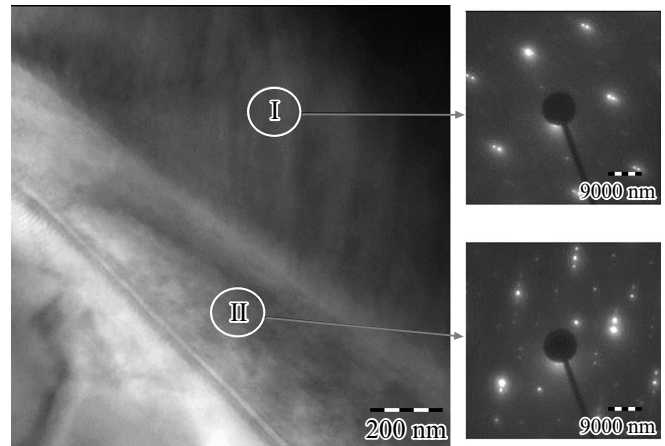


Рис. 7. Светлопольное изображение сплава $Ni_{46}Mn_{41}In_{13}$ и электронограммы, полученные от двух различных ориентировок мартенсита.

двумя мартенситными фазами остаточного аустенита характеризуется высокими внутренними напряжениями, о чем свидетельствует азимутальное размытие рефлексов. Кроме того, азимутальное размытие рефлексов может отражать и клиновидную форму аустенитной фазы и разориентировку составляющих аустенит нанодоменов относительно друг друга. То, что фрагментации подвергается только аустенитная фаза, говорит монокристалльный тип электронограмм, на которых наблюдаются лишь определенные, принадлежащие исключительно аустенитной фазе рефлексы, имеющие тенденцию к азимутальному размытию. Рефлексы с азимутальным размытием отсутствуют на электронограммах, полученных с участков, принадлежащих только мартенситным пластинам (рис. 7). Сдавливание остаточной аустенитной фазы со стороны мартенсита приводит к напряжениям и разориентации, изначально когерентных матрице областей, что, в свою очередь, отражается в азимутальном размытии рефлексов.

Наблюдаемые в настоящей работе особенности тонкой структуры клиновидной фольги сплава $Ni_{46}Mn_{41}In_{13}$ коррелируют с результатами работы [19], в которой сделан анализ имеющихся в литературе данных о влиянии размера нанокристаллов сплавов $NiFeGa$ и $TiNi$ на параметры кривых их псевдоупругой и термоупругой деформации. Этот анализ предполагает существование критического размера нанокристалла D_k , меньше которого мартенситное превращение в кристалле отсутствует. Кроме того, работе [19] сформулированы кинетические нелинейные уравнения для объемных долей мартенсита и аустенита, решение которых показывает, что они описывают процесс самоорганизации дислокаций превращения, в результате чего в кристалле формируется доменная структура с межфазными границами.

4. Заключение

Полученные результаты демонстрируют, что фазовое превращение в сплаве $\text{Ni}_{46}\text{Mn}_{41}\text{In}_{13}$ происходит неравномерно по всему образцу, о чем свидетельствует разнообразие наблюдаемых структур (черно-белый контраст, твид, ламельная структура). Ниже M_s кубическая $L2_1$ фаза превращается в модулированные мартенситные варианты с остаточным аустенитом. Дальнейшее снижение температуры приводит к увеличению доли мартенситной фазы, однако обнаружено, что мартенситное превращение полностью подавляется при толщине пластины менее 50 nm.

Температуры прямого и обратного мартенситного превращения зависят не только от величины магнитного поля, но и от размеров и конфигурации образца. Уменьшение толщины пластины и магнитные поля приводят к снижению температуры прямого мартенситного превращения, расширяя область существования ферромагнитного аустенита.

Финансирование работы

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 20-79-10197).

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] S.B. Madiligama, P. Ari-Gur, V.G. Shavrov, V.V. Koledov, S. Calder, A.V. Mashirov, A.P. Kamantsev, E.T. Dilmieva, L. Gonzalez-Legarreta, B.H. Grande, V.V. Vega, A. Kayani. *Smart Mater. Structures* **8**, 085013 (2016).
- [2] Yu.S. Koshkid'ko, E.T. Dilmieva, J. Cwik, K. Rogacki, D. Kowalska, A.P. Kamantsev, V.V. Koledov, A.V. Mashirov, V.G. Shavrov, V.I. Valkov, A.V. Golovchan, A.P. Sivachenko, S.N. Shevyrtalov, V.V. Rodionova, I.V. Shchetinin, V. Sampath. *J. Alloys Comp.* **798**, 810 (2019).
- [3] А.П. Каманцев, В.В. Коледов, А.В. Маширов, Э.Т. Дильмиева, В.Г. Шавров, Я. Цвик, И.С. Терешина, М.В. Лянге, В.В. Ховайло, Дж. Поркари, М. Топич. *Изв. РАН. Сер. физ.* **79**, 9, 1230 (2015).
- [4] Н.И. Коуров, А.В. Королев, В.Г. Пушин, В.В. Коледов, В.Г. Шавров, В.В. Ховайло. *Физика металлов и металловедение* **99**, 4, 38 (2005).
- [5] В.Г. Пушин, Н.И. Коуров, А.В. Королев, В.А. Казанцев, Л.И. Юрченко, В.В. Коледов, В.Г. Шавров, В.В. Ховайло. *Физика металлов и металловедение* **99**, 4, 64 (2005).
- [6] E. Kalimullina, A. Kamantsev, V. Koledov, V. Shavrov, V. Nizhankovskii, A. Irzhak, F. Albertini, S. Fabbri, P. Ranzieri, P. Ari-Gur. *Physica Status Solidi C* **11**, 5–6, 1023 (2014).
- [7] A.P. Kamantsev, V.V. Koledov, A.V. Mashirov, E.T. Dilmieva, V.G. Shavrov, J. Cwik, A.S. Los, V.I. Nizhankovskii, K. Rogacki, I.S. Tereshina, Y.S. Koshkid'ko, M.V. Lyange, V.V. Khovaylo, P. Ari-Gur. *J. Appl. Phys.* **117**, 16, 163903 (2015).
- [8] J. Liu, Z. Liu, X. Jin. *Phil. Mag.* **94**, 1, 56 (2014).
- [9] В.Г. Пушин, Е.Б. Марченкова, А.В. Королев, Н.И. Коуров, Е.С. Белослудцева, А.В. Пушин, А.Н. Уксусников. *ФТТ* **59**, 7, 1297 (2017).
- [10] С.В. Сударева, Е.И. Кузнецова, Т.П. Криницина, И.Б. Бобылев, В.Н. Морычева, Л.В. Жердева, Е.П. Романов. *Физика металлов и металловедение* **75**, 2, 125 (1993).
- [11] H. Nath, G. Phanikumar. *Mater. Characterization* **102**, 24 (2015).
- [12] Y. Ni, Y. M. Jin, A.G. Khachatryan. *Acta Mater.* **55**, 4903 (2007).
- [13] Y. Ni, A.G. Khachatryan. *Nature Mater.* **8**, 410 (2009).
- [14] Y.M. Jin, Y.U. Wang, Y. Ren. *npj Comput. Mater.* **1**, 15002 (2015).
- [15] P. Lega, A. Kartsev, I. Nedospasov, S. Lv, X. Lv, N. Tabachkova, V. Koledov. *Phys.Rev. B* **101**, 21, 214111 (2020).
- [16] T. Waitz, T. Antretter, F.D. Fischer, N.K. Simha. *J. Mech. Phys. Solids* **55**, 419 (2007).
- [17] Y.Q. Fu, S. Zhang, M.J. Wu, W.M. Huang, H.J. Du, J.K. Luo, A.J. Flewitt, W.I. Milne. *Thin Solid Films* **515**, 80 (2006).
- [18] С.В. Сударева, Е.П. Романов, Т.П. Криницина, Ю.В. Блинова, Е.И. Кузнецова. *Физика металлов и металловедение* **102**, 221 (2006).
- [19] Г.А. Малыгин. *ФТТ* **61**, 2, 288 (2019).

Редактор Т.Н. Василевская