

**ІНСТИТУТ МАГНЕТИЗМУ
НАЦІОНАЛЬНОЇ АКАДЕМІЇ НАУК УКРАЇНИ ТА
МІНІСТЕРСТВА ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ**

КОНОПЛЮК Сергій Михайлович



УДК 538.91; 537.622; 53.092

**МАГНІТНІ ТА СТРУКТУРНІ ПЕРЕТВОРЕННЯ В СПЛАВАХ
ГЕЙСЛЕРА З ПАМ'ЯТТЮ ФОРМИ**

01.04.11 – “Магнетизм”

Автореферат
дисертації на здобуття наукового ступеня
доктора фізико-математичних наук

Київ – 2018

Дисертацією є рукопис.

Робота виконана в Інституті магнетизму НАН України та МОН України

Науковий консультант: доктор фізико-математичних наук, професор
КОКОРІН Володимир Володимирович,
Інститут магнетизму НАН України та
МОН України, головний науковий співробітник

Офіційні опоненти: доктор фізико-математичних наук, професор
ДАНІЛЬЧЕНКО Віталій Юхимович,
Інститут металофізики ім. Г. В. Курдюмова НАН
України, головний науковий співробітник

доктор фізико-математичних наук, професор
КАЛИТА Віктор Михайлович,
Національний технічний університет України
«Київський політехнічний інститут імені Ігоря
Сікорського», професор кафедри загальної та
теоретичної фізики

доктор фізико-математичних наук, професор
ЛЬВОВ Віктор Анатолійович,
Київський національний університет імені Тараса
Шевченка, професор кафедри комп'ютерної
інженерії

Захист відбудеться «3» травня 2018 р. о 14⁰⁰ годині на засіданні спеціалізованої
вченої ради Д 26.248.01 при Інституті магнетизму НАН України та МОН
України за адресою: 03142, м. Київ, бульвар Вернадського, 36-б, конференц-зал
Інституту магнетизму НАН України та МОН України.

З дисертацією можна ознайомитись у бібліотеці Інституту металофізики
ім. Г.В. Курдюмова НАН України за адресою: 03142, м. Київ, бульвар
Вернадського, 36.

Автореферат розісланий « » 2018 р.

Вчений секретар
спеціалізованої вченої ради Д 26.248.01
кандидат фізико-математичних наук



Л.Є. Козлова

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Актуальність теми. Сплави, що мають структуру Гейслера відносяться до багатьох класів функціональних матеріалів, зокрема до таких як інжектори спіні-поляризованого струму, сплави з пам'яттю форми, матеріали для магнітного охолодження, сплави з гігантською деформацією в магнітному полі, топологічні ізолятори та інших. Потреба в цих матеріалах з'явилася в останні кілька десятиліть в зв'язку з розвитком комп'ютерних, ресурсо-, енергозберігаючих і екологічно безпечних технологій, мініатюризацією і розвитком електроніки. Сплави Гейслера як функціональні матеріали в нанорозмірних об'єктах - пристроях для зчитування і запису інформації, сенсорах, актуаторах є серйозною альтернативою традиційним напівпровідникам і сплавам з пам'яттю форми на основі міді і Ni-Ti [1*].

Одним з яскравих прикладів переваги, що несе в собі використання сплавів Гейслера з термопружним мартенситним перетворенням є спосіб актуації пам'яті форми. При звичайному способі актуації – за допомогою температури частота актуації не перевищує 3 Гц, а при застосуванні магнітного поля в цій ролі частота зростає до декількох кілогерц [2*].

Ще однією перевагою, яка обумовлює актуальність вивчення сплавів Гейслера, є багатогранність їх застосувань для магнітного охолодження – разом зі звичайним магнетокалоричним ефектом метамагнітні сплави Гейслера демонструють значний обернений (інверсний) магнетокалоричний ефект, який може бути використаний разом зі звичайним для вищої ефективності. Крім магнетокалоричного ефекту альтернативою газокompресорному охолодженню може бути охолодження, що базується на гігантському барокалоричному ефекті, виявленому у сплавах Ni-Mn-In, який полягає в адіабатичній зміні температури чи ізотермічній зміні ентропії у відповідь на гідростатичне стискування. Величина зміні ентропії завдяки цьому ефекту приблизно рівна зміні ентропії у найкращих магнетокалоричних матеріалах.

Таким чином, сплави Гейслера значно розширюють можливості актуації ефектів пам'яті форми і гігантської адіабатичної зміні температури, доповнюючи їх, відповідно, магнітним полем і прикладенням зовнішніх напружень. Це дозволяє значно знизити енергозатрати на охолодження і зменшити витрати на утилізацію шкідливих для навколишнього середовища матеріалів, що є в ряду базових вимог до розробників сучасних технологій.

Згадані вище ефекти викликані змінами в структурі і теплових властивостях метаманітних сплавів Гейслера завдяки індукованому зовнішніми полями мартенситному перетворенню, яке може суттєво впливати і на інші фізичні властивості. Тому актуальним є дослідження впливу фазових перетворень на зміну фізичних параметрів в цих сплавах. Важливо також додати нові сплави до списку матеріалів придатних для магнетокалоричних застосувань, а для з'ясування цього потрібні прямі вимірювання магнетокалоричного ефекту, а також визначення ступеня функціональної деградації сплавів в процесі термоциклювання.

Сплави Гейслера з термopужним мартенситним перетворенням характеризуються сильним зв'язком між манітною і структурною підсистемами, що приводить до гігантської деформації сплаву Ni-Mn-Ga в манітному полі завдяки переорієнтації мартенситних варіантів. У випадку метаманітних сплавів гігантська зміна ентропії також обумовлена манітоструктурним зв'язком, оскільки під впливом манітного поля відбувається структурне перетворення. В цілому, обидва ці явища обумовлені особливостями мартенситної структури і її магнетизму. Тому актуальним є вивчення впливу мартенситної структури на магнетизм, а також на характеристики фазових перетворень.

Ще одне актуальне для сьогоднішньої науки питання, що вирішувалось в цій роботі, пов'язане з дослідженням особливостей наногранулярних систем на основі сплавів Гейслера, впливом їх параметрів на магнетизм і гігантський манітоопір. Хоча наногранулярні системи поки що не знайшли практичного застосування, однак вивчення умов виникнення тих чи інших манітних станів в системі феромагнітних наночастинок є вкрай важливим для таких застосувань, особливо в спітроніці і для пристроїв запису і зчитування інформації, наприклад, магнеторезистивної оперативної пам'яті (MRAM).

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами. Дисертаційна робота в основній частині виконувалася в рамках тематичних планів науково-дослідних робіт Інституту магнетизму НАН України та МОН України:

- державної бюджетної теми «Нові структурні та манітні стани у феромагнітних сплавах з пам'яттю форми» (2009-2012 pp.);
- державної бюджетної теми «Манітоструктурні перетворення в сплавах Гейслера на базі нікелю та міді» (2012-2016 pp.);
- державної бюджетної теми «Зміни фізичних властивостей феромагнітних сплавів Гейслера з пам'яттю форми під впливом манітного поля та

механічних напруг» (2017-2021 рр.);

а також в рамках спільних міжнародних проектів:

- спільного українсько-німецького проекту «Магнітні перетворення при механічному навантаженні магнетокалоричних матеріалів на основі сплавів Гейслера» фінансованого ДФФД України за договором № Ф39/363-2013;
- спільного українсько-російського проекту «Метамагнітоструктурні фазові переходи в сплавах Гейслера з підвищеною чутливістю до магнітного поля», фінансованого ДФФД України за договором № Ф40/116-2012;
- спільного українсько-російського проекту «Магнетокалоричний ефект в композитних структурах, що складаються зі сплаву з пам'яттю форми та магнітострикційного матеріалу» фінансованого ДФФД України за договором № Ф53/193-2013.

Мета і завдання дослідження. *Метою* дисертаційної роботи є встановлення взаємозв'язку між структурними та магнітними перетвореннями в сплавах Гейслера та вивчення впливу зовнішніх чинників на характеристики цих перетворень.

У відповідності з поставленою метою, необхідно було розв'язати наступні завдання:

- дослідити механізм взаємовпливу міжмартенситного, мартенситного і магнітного перетворень при їх протіканні у вузькому температурному інтервалі в сплавах системи Ni-Mn-Ga;
- в температурному інтервалі, що включає точку Кюрі і мартенситні перетворення, за допомогою прямих вимірювань визначити величину адіабатичної зміни температури у магнітному полі в сплавах Гейслера з різним магнетизмом мартенситної фази;
- встановити вплив термоциклювання на функціональну деградацію метамагнітних сплавів Гейслера;
- вивчити деформаційну поведінку метамагнітних сплавів Гейслера Ni-Mn-In та Ni-Mn-In-Co при одновісному стисненні;
- дослідити зміну електричних та магнітних властивостей сплавів Ni-Mn-In та Ni-Mn-In-Co при мартенситних перетвореннях ініційованих зовнішніми напруженнями;
- з'ясувати вплив параметрів наногранульованої системи, що виникає при розпаді пересиченого твердого розчину, на магнітні стани, магнітні та

магнітотранспортні властивості сплавів Cu-Mn-Al;

- встановити вплив магнітного впорядкування в системі феромагнітних наночастинок на магнітоопір сплавів Cu-Mn-Al;
- за допомогою оптичних та термоелектричних методів дослідити зміни в електронній структурі сплаву Cu-Mn-Al, що виникають при мартенситному перетворенні.

Об'єкт дослідження – моно- та полікристалічні сплави Гейслера систем Ni-Mn-Ga, Ni-Mn-In, Ni-Mn-In-Co, Ni-Mn-Sb, Cu-Mn-Al виготовлені у вигляді масивних зразків, спінінгованих з розплаву стрічок та отриманих методом електроіскрового диспергування високодисперсних порошків і спресованих з них компактів.

Предмет дослідження - магнітні, магнітотранспортні, магнетокалоричні, надпружні, електротранспортні, термоелектричні ефекти у досліджуваних сплавах, а також характеристики магнітних і мартенситних перетворень та вплив на них зовнішніх чинників, діаграми деформації, кристалічна структура, магнітне впорядкування і особливості електронної структури.

Методи дослідження - для реалізації поставлених задач використовувалися магнітні методи, що включали в себе вимірювання намагніченості, магнітної сприйнятливості як при зміні температури, так і магнітного поля та зовнішніх напружень, структурні методи, що включали в себе рентгеноструктурний аналіз і мікроструктурні спостереження за допомогою оптичного мікроскопа, магнетокалоричний і калоричний методи, що базувалися на вимірюванні зміни температури і теплового потоку за допомогою, відповідно, фіксації термоелектрорушійної сили та методом диференціальної скануючої калориметрії. Вимірювання електричного опору здійснювалось чотириточковим методом, а оптична спектроскопія проводилася за допомогою спектрального еліпсометру з аналізатором, що обертається. Для вивчення впливу одновісного навантаження на фізичні властивості сплавів використовували мініатюрний нагрузочний модуль.

Наукова новизна отриманих результатів.

1. Вперше серед сплавів з термопружним мартенситним перетворенням в мартенситній фазі сплаву Ni-Mn-Ga було виявлено існування температурного гістерезису магнітного переходу (температура Кюрі), що досягав 10 К. За допомогою магнітних, електротранспортних та

структурних досліджень було встановлено механізм виникнення різниці між температурами Кюрі у $\text{Ni}_{51.9}\text{Mn}_{27}\text{Ga}_{21.1}$ при нагріві і охолодженні і показано, що до цього приводить різна послідовність структурних перетворень при нагріві і охолодженні.

2. Вперше експериментально підтверджено, що граткова нестабільність аустенітної і мартенситної фаз, що виникає у сплаві $\text{Ni}_{54}\text{Mn}_{24}\text{Ga}_{22}$ приводить до значного звуження температурного гістерезису термопружного мартенситного перетворення.
3. Вперше в процесі прямих вимірювань отримана температурна залежність магнетокалоричного ефекту в сплаві системи Ni-Mn-Sb .
4. Вперше досліджений вплив термоциклювання через інтервал мартенситного перетворення на функціональну стабільність метамагнітного сплаву $\text{Ni}_{45.4}\text{Mn}_{40.9}\text{In}_{13.7}$ і встановлено, що таке термоциклювання приводить до фазового нагартування, що свідчить про функціональну деградацію сплаву.
5. Вперше при відносно невеликих напруженнях в процесі одновісного стиснення сплаву $\text{Ni}_{45.4}\text{Mn}_{40}\text{In}_{14.6}$ зафіксовано значну оборотну зміну електроопору ($\approx 35\%$) викликану мартенситним перетворенням. Надпружна поведінка сплаву супроводжувалася також значною оборотною зміною магнітної сприйнятливості.
6. Вперше було встановлено, що поява взаємодії у системі феромагнітних частинок сплаву Cu-Mn-Al приводить до змін в температурній залежності магнітоопору внаслідок різного механізму намагнічування у суперпарамагнітних і суперферомагнітних системах.
7. Вивчення ефекту Зеебека і характеристик оптичного спектру сплаву $\text{Cu}_{71.7}\text{Mn}_{4.9}\text{Al}_{23.4}$ показало, що мартенситне перетворення в ньому супроводжується зміною рівня Фермі, зменшенням плазмової частоти та збільшенням релаксаційної частоти електронів провідності, що пояснює зростання електроопору в мартенситній фазі.

Практичне значення отриманих результатів. Перш за все, практичне значення можуть мати результати досліджень деформаційної поведінки метамагнітних сплавів Гейслера, зокрема значна оборотна зміна електроопору та магнітної сприйнятливості при одновісному стисненні і майже повне відновлення електроопору при нагріві після викликаного зовнішніми напруженнями зростання на 250%. Такі зміни електроопору можуть застосовуватись у сенсорах, що реагують на навантаження, а зміна магнітних

властивостей у міні-пристроях для генерації електроенергії (harvesters).

Пряме вимірювання адіабатичної зміни температури під дією магнітного поля в сплавах Гейслера, показало, які з цих сплавів є перспективними як матеріали для магнітних холодильників. Вивчення функціональної деградації і її причин у сплаві системи Ni-Mn-In, перспективному для магнетокалоричних застосувань, дозволило виробити рекомендації по запобіганню швидкої втрати функціональних властивостей в процесі багаторазових циклів через температурний інтервал мартенситного перетворення. Один з таких підходів був опробований у сплаві системи Ni-Mn-Ga, де вдалося максимально звужити температурний гістерезис мартенситного перетворення для зниження ступеня фазового нагартування в ході термоциклювання.

Важливими для практичних застосувань наногранулярних систем в області запису і зчитування інформації можна вважати вивчення впливу термообробки на магнітні стани, що виникають в цих системах. Можливість за допомогою контролю процесу старіння керувати параметрами такої системи, а отже і магнітоопором, є першим кроком до впровадження наногранулярних систем, що утворилися при розпаді пересичених твердих розчинів.

Особистий внесок здобувача. Особистий внесок здобувача полягає у виборі тематики досліджень, теми дисертаційної роботи, постановці загальної задачі і послідовності її виконання, визначенні експериментальних методів для досягнення поставленої мети, систематизації та аналізі одержаних у дисертаційній роботі результатів. Дисертант разом з д.ф.-м.н., проф. Кокоріним В.В. виконав основні теоретичні і чисельні розрахунки викладені в дисертаційній роботі, зокрема, в публікаціях [1, 19]. Вимірювання магнетокалоричного ефекту були здійснені як самостійно [19], так і спільно з дослідниками з інших країн, вивчення оптичних властивостей сплавів Cu-Mn-Al проводилось у співавторстві з д.ф.-м.н., проф. Кудрявцевим Ю.В. Електро- і магнітотранспортні властивості сплавів вимірювались автором самостійно, включно з тими, що представлені в [15]. Частина зразків для експериментів була виготовлена зарубіжними партнерами по спільних проектах. В цілому, автором було проведено самостійно більшість інших експериментальних досліджень за виключенням вимірювання намагніченості, рентгеноструктурного аналізу та ДСК і за їх результатами самостійно написано близько половини наукових статей, в тому числі, роботи [10, 16]. Особистий внесок здобувача полягає також у підготовці презентацій на конференціях, симпозіумах і семінарах.

Апробація результатів дисертації. Основні результати дисертаційної роботи доповідались та обговорювались на міжнародних конференціях, симпозіумах та семінарах:

- 8-th European Symposium on Martensitic Transformations ESOMAT 2009, Prague, Czech Republic, September 7-11, 2009;
- International Workshop “Magnetic Phenomena in Micro- and Nano-Structures” (MPMNS’10), Donetsk, Ukraine, 27-29 May 2010;
- International Conference “Functional Materials” (ICFM’2011), Partenit, Crimea, Ukraine, October 3-8, 2011;
- 9-th European Symposium on Martensitic Transformations ESOMAT 2012, Saint-Petersburg, Russia, September 9-16, 2012;
- V Міжнародна наукова конференція «Функціональна база наноелектроніки» (30 вересня – 5 жовтня, 2012, Кацивелі, Крим, Україна);
- IV Міжнародна наукова конференція «Нанорозмірні системи: будова, властивості, технології» (НАНСИС-2013);
- International Conference “Functional Materials” (ICFM’2013), Haspra, Yalta, Crimea, Ukraine, September 29 – October 5, 2013;
- 10-th European Symposium on Martensitic Transformations ESOMAT 2015, Antwerp, Belgium, September 14-18, 2015.
- International Research and Practice Conference “Nanotechnology and Nanomaterials” (NANO-2015), Lviv, Ukraine, 26-29 August 2015;
- International conference «Modern problems in physics of metals and metallic alloys», Kyiv, Ukraine, May 25-27, 2016;
- International Research and Practice Conference “Nanotechnology and Nanomaterials” (NANO-2016), Lviv, Ukraine, 24-27 August 2016;
- International Research and Practice Conference “Nanotechnology and Nanomaterials” (NANO-2017), Chernivtsi, Ukraine, 23-26 August 2017;

Публікації. Результати дисертаційної роботи опубліковані в 21 науковій роботі у провідних світових і вітчизняних фахових виданнях, серед яких “Applied Physics Letters”, “Journal of Magnetism and Magnetic Materials”, “Materials Letters”, “Journal of Applied Physics”, “Journal of Materials Science and Performance”, “Nanoscale research letters” та інших, а також у 17 тезах доповідей до 12 міжнародних наукових конференцій, 1 патенті України на винахід та 1 патенті України на корисну модель.

Структура та обсяг дисертації. Дисертаційна робота містить вступ, шість

розділів, висновки та список використаних джерел з 236 найменувань. Обсяг дисертації становить 250 сторінок. Робота містить 90 рисунків.

ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

У **вступі** обґрунтовано актуальність теми дисертаційної роботи, сформульовано мету, завдання дослідження, визначено об'єкт, предмет і методи дослідження, наукову новизну та практичне значення одержаних результатів, особистий внесок здобувача, наведено дані про апробацію результатів дисертації, публікації, описано структуру й обсяг дисертації.

У **першому розділі** проведений огляд наукової літератури присвяченої сплавам Гейслера. Огляд охоплює як основні функціональні класи цих матеріалів такі як спін-інжекторні матеріали, сплави з пам'яттю форми, матеріали для магнітного охолодження, сплави з гігантською деформацією в магнітному полі, топологічні ізолятори, важкоферміонні сплави, так і конкретні сполуки, які є об'єктами дослідження в цій роботі, а саме Ni-Mn-Ga, Cu-Mn-Al, метамагнітні сплави Ni-Mn-X (X=In, Sb, Sn). Окреслені основні проблеми, які стоять перед дослідниками сплавів Гейслера з термопружними мартенситними перетвореннями, а саме визначення придатності найбільш перспективних інтерметалічних систем для практичних застосувань як сенсорів, актуаторів та магнетокалоричних матеріалів шляхом вивчення деформаційної поведінки, електротранспортних, калоричних, магнітних та інших властивостей. Основна увага приділена роботам, в яких досліджується зв'язок між магнітною і структурною підсистемами, особливо в мартенситній фазі, оскільки на такому зв'язку базуються ефекти магнітно-індукованої переорієнтації двійникових варіантів та керованого полем зсуву температур мартенситного перетворення (МП). Також, більш детально висвітлені питання виникнення різних мартенситних фаз у Ni-Mn-Ga та магнетизму мартенситу у Ni-Mn-X (X=In, Sb, Sn).

У **другому розділі** «Матеріали і методика експериментів» представлено експериментальні методи, що використовувались для виконання поставлених задач. Важливе значення при проведенні досліджень є швидкість зміни таких параметрів як температура, тиск, магнітне поле. Тому для кожного вимірювання описані умови проведення експерименту, режими та експериментальне обладнання. Крім того описується методика виготовлення зразків і їх розміри.

Зокрема у **підрозділі 2.1** описана методика підготовки зразків до вимірювань. Крім виплавки і приготування масивних зразків для електротранспортних, магнітних вимірювань і вивчення деформаційної поведінки, магнеторезистивні матеріали отримували методом спінінгування з розплаву (melt spinning method) у формі тонких стрічок, які зручні для застосування і займають менший об'єм ніж масивні матеріали. Крім того, з метою покращення експлуатаційних якостей сплавів Гейслера при їх застосуванні як сенсорів, актуаторів і т.д., особливо, щоб вирішити проблему їх крихкості використовували високодисперсне подрібнення масивних зливків методом електроіскрового диспергування з подальшим компактуванням за допомогою стиснення або одночасного стиснення і спікання.

У **підрозділі 2.2** розглянуто метод вивчення впливу механічних напружень на фізичні властивості досліджуваних сплавів, зокрема показано будову мініатюрного модуля для одновісного стиснення, а також двошарової немагнітної камери високого тиску (КВТ) для гідростатичного стискування.

У **підрозділі 2.3** описано метод, що застосовувався для вимірювання адіабатичної зміни температури. Експериментальна установка для вивчення магнетокалоричного ефекту (МКЕ) в полях до 140 кЕ включала в себе: Біттеровський магніт, кріостат, де розміщена вакуумна камера, в якій знаходиться вимірювальна вставка (вимірювальна вставка розміщена в нагрівальній котушці), система управління магнітом, система збору даних від датчиків температури. До масивного зразка теплопровідним клеєм приклеювався LED-діод для вимірювання зміни його температури в магнітному полі. Вимірювання проводилося наступним чином: в кріостат наливався азот, після досягнення зразком температури нижче температур мартенситного перетворення, його нагрівали до температури вимірювання і включали Біттеровський магніт до 50 кЕ з швидкістю 1,5 кЕ/с. В даному квазіадіабатичному режимі МКЕ вимірювався прямим методом, і показники відкаліброваного LED-діода приймалися за ΔT_{AD} (K).

У **підрозділах 2.4 і 2.5** викладено особливості методик по вимірюванню калоричних властивостей і намагніченості. Для визначення типу фазових переходів, характеристичних температур МП, його прихованої теплоти та теплоємності досліджуваних сплавів використовувався метод диференціальної скануючої калориметрії (ДСК). Калориметричні вимірювання проводились за допомогою диференціального скануючого калориметра Netzsch 204 F1 при атмосферному тиску і швидкостях нагріву і охолодження, що не перевищували

5 K/хв. За таких швидкостей температурна похибка вимірювань не перевищувала 2 K. Для дослідження магнітних властивостей використовувався вібраційний магнітометр VersaLab фірми Quantum Design. Для проведення більш точних вимірювань намагніченості використовувався SQUID магнітометр MPMS-XL5 (Quantum Design) з чутливістю до 10^{-9} емо, що оперував в температурному діапазоні до 420 K.

Вимірювання намагніченості виконували у відповідності з протоколами ОП (охолодження в полі) і ОНП (охолодження в нульовому полі). В режимі ОНП – зразок в нульовому полі від температури Кюрі охолоджували до мінімальної температури вимірювання, після чого вмикали магнітне поле заданої величини і

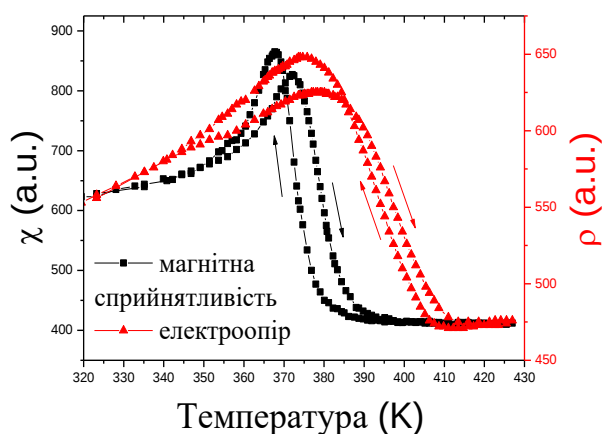


Рис.1. Температурна залежність електричного опору і магнітної сприйнятливості сплаву $\text{Ni}_{51.9}\text{Mn}_{27}\text{Ga}_{21.1}$, яка демонструє два роздільні фазові перетворення: мартенситне та магнітне між феромагнітною і парамагнітною фазами.

вимірювали намагніченість при нагріві. В режимі ОП зразок вимірювали в заданому полі при охолодженні від температури Кюрі до мінімальної температури вимірювань.

У третьому розділі «Вплив структурних перетворень на температурний гістерезис мартенситного і магнітного переходів в сплавах Ni-Mn-Ga» розглянуті механізми впливу структурних факторів на особливості температурного гістерезису різних фазових переходів у сплаві Ni-Mn-Ga. В одному випадку показано

виникнення певного типу температурного гістерезису фізичних величин при фазових переходах 2-го роду, а в іншому продемонстровано одну з можливостей контролювати температурний гістерезис мартенситного перетворення з метою покращення функціональної стабільності сплаву з пам'яттю форми. Як відомо, в залежності від композиції сплаву Ni-Mn-Ga можливі різні варіанти взаємного розташування температур фазових перетворень. Одним з них є так зване «здвоєне» перетворення, що відноситься до фазових перетворень першого роду і поєднує в собі особливості як

мартенситного, так і магнітного перетворення. У **підрозділі 3.1** викладені експериментальні результати, що підтверджують гістерезисну поведінку магнітного перетворення (температура Кюрі) в сплаві системи Ni-Mn-Ga та пояснюють причини її виникнення. Одночасне вимірювання магнітної сприйнятливості $\chi(T)$ і електроопору $\rho(T)$ (Рис.1) в сплаві $\text{Ni}_{51.9}\text{Mn}_{27}\text{Ga}_{21.1}$ показало, що замість «здвоєного» перетворення парамагнітний аустеніт - феромагнітний мартенсит, як вважалось раніше, відбуваються два послідовних перетворення –магнітне і мартенситне, які практично не перекриваються, причому магнітне перетворення показує температурний гістерезис (ТГ) (Рис.1), що згідно теорії фазових перетворень заборонено для фазових перетворень 2-го роду.

Величина гістерезису, що спостерігалася в різних вимірюваннях, була в межах

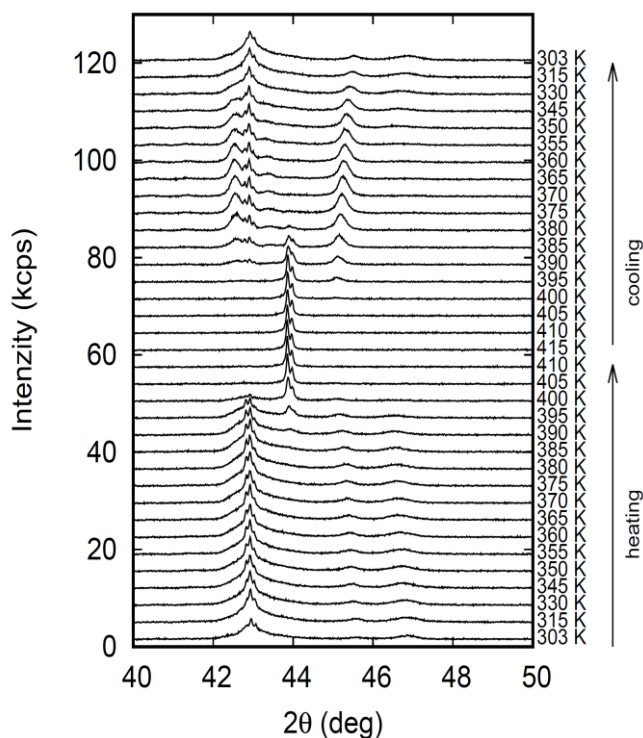


Рис.2. Рентгенограма сплаву $\text{Ni}_{51.9}\text{Mn}_{27}\text{Ga}_{21.1}$, що демонструє головні рефлекси аустеніту, мартенситу 14М при охолодженні та мартенситу 2М при нагріві в інтервалі кутів $2\theta=40^\circ\div 50^\circ$ при різних температурах.

6-10 К. Додаткові дослідження показали температурний зсув максимуму сприйнятливості парапроцесу в магнітному полі, який підтвердив, що на кривій магнітної сприйнятливості область з температурним гістерезисом описує магнітний перехід: дві точки Кюрі, при нагріві і охолодженні. У відповідності з теорією усередненого поля Вейса зсув максимуму сприйнятливості парапроцесу по температурі повинен бути пропорційним степеню $2/3$ від величини поля, що і спостерігається у цьому випадку. Така поведінка стала безумовним підтвердженням належності магнітного перетворення на $\chi(T)$ до фазових

перетворень 2-го роду, оскільки ні теоретичні, ні експериментальні дослідження не підтверджують можливості такої поведінки для перетворень

1-го роду. Сканування за допомогою ДСК показало вище точок Кюрі приховану теплоту перетворення, що свідчило про те, що МП відбувається в парамагнітній фазі і підтвердило, що різкі зміни електроопору на Рис. 1 поблизу $T \approx 400$ К пов'язані з МП. Температурна залежність уявної частини імпедансу зразка $\text{Ni}_{51.9}\text{Mn}_{27}\text{Ga}_{21.1}$ дозволила зафіксувати обидва фазові перетворення, мартенситне і магнітне, послідовно в рамках одного вимірювання. Для встановлення причин виникнення різниці між температурами Кюрі було проведено рентгеноструктурні вимірювання, які показали, що при нагріві та охолодженні порядок фазових перетворень відрізнявся. Аналіз дифрактограм (Рис.2) дозволив встановити, що мартенсит, який утворюється при прямому МП має переважно орторомбічну структуру 14М з деякою кількістю тетрагональної фази 2М [3*]. При подальшому охолодженні нижче 350 К рефлекси мартенситу 14М зникають і при кімнатній температурі залишаються практично лише рефлекси мартенситу типу 2М. Під час нагріву від кімнатної температури до температури початку оберненого МП поява інших рефлексів не зафіксована. Таким чином, при нагріві і охолодженні точка Кюрі належала температурним інтервалам двох різних мартенситних фаз - 14М і 2М, що і спричинило гістерезисну поведінку магнітного перетворення.

У **підрозділі 3.2** досліджувалась проблема звуження ТГ МП в сплаві системи Ni-Mn-Ga, що є важливим при застосуванні цього матеріалу для магнітного охолодження. Таке звуження було реалізоване у $\text{Ni}_{54}\text{Mn}_{24}\text{Ga}_{22}$, де послідовно, у вузькому температурному інтервалі відбуваються мартенситне і міжмартенситне (ММП) перетворення. При термопружному МП його ТГ, як було показано, пропорційний величині пружної енергії мартенситного кристалу та аустенітної матриці, а тому послідовність структурних перетворень, яка знизилася її величину, привела до звуження гістерезису. Звуження ТГ відбувалось як завдяки типовій для о.ц.к. сплавів передмартенситній нестабільності, так і через граткову нестабільність мартенситної фази у вузькому температурному інтервалі між МП і ММП [4*]. Експериментальні дані показали, що внаслідок цього, ТГ МП в $\text{Ni}_{54}\text{Mn}_{24}\text{Ga}_{22}$ зменшується до $\delta \approx 2$ К.

У **четвертому розділі** «Магнетокалоричний ефект в сплавах Гейслера» аналізуються результати досліджень МКЕ в сплавах Гейслера. Попередні розрахунки МКЕ в сплавах Гейслера з метамагнітними перетвореннями та в системі Ni-Mn-Ga за допомогою співвідношення Максвелла [5*] показали, що ці сплави мають значний потенціал для практичного застосування, майже не

поступаючись за величиною МКЕ сплавам на основі рідкоземельних металів. Для встановлення умов, при яких можна отримати практично значущі величини МКЕ, були відібрані сплави систем Ni-Mn-Ga, Ni-Mn-In та Ni-Mn-Sb.

У підрозділі 4.1 розглядалися особливості температурних залежностей магнітних властивостей та МКЕ у сплаві $\text{Ni}_{51.9}\text{Mn}_{27}\text{Ga}_{21.1}$, що характеризувався близькими температурами мартенситного та магнітного перетворень (точка Кюрі), що повинно було посилити магнетокалоричний ефект.

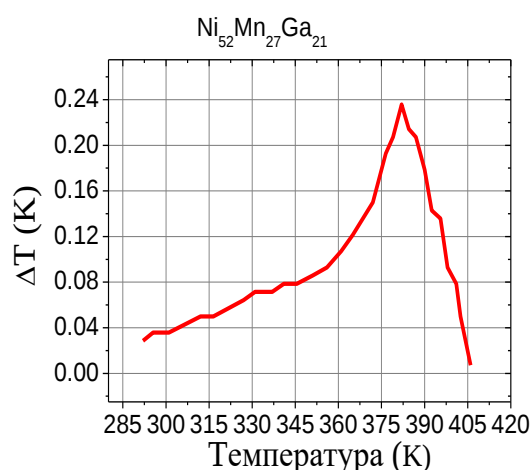


Рис.3. Адіабатична зміна температури в магнітному полі $\mu_0 H = 0.75$ Т в сплаві $\text{Ni}_{51.9}\text{Mn}_{27}\text{Ga}_{21.1}$ поблизу ТК і МП.

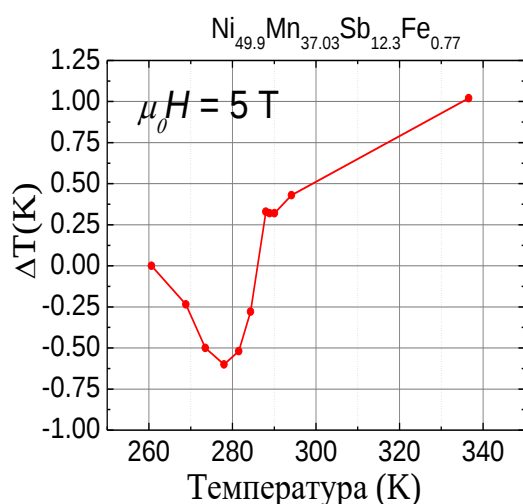


Рис.4. Зміна температури зразка сплаву $\text{Ni}_{49.9}\text{Mn}_{37.03}\text{Sb}_{12.3}\text{Fe}_{0.77}$ при адіабатичному намагнічуванні в полі $\mu_0 H = 5$ Т поблизу ТК і МП.

У підрозділах 4.2 та 4.3 викладено аналогічні результати для Ni-Mn-In та Ni-Mn-Sb-Fe, що відносяться до класу метаманітних сплавів Гейслера. Для того, щоб визначити реальну величину МКЕ в цих сплавах, були проведені прямі вимірювання адіабатичної зміни температури в магнітному полі (Рис. 3-5). Попередні вимірювання намагніченості показали, що у сплаві Ni-Mn-In відбувається фазове перетворення першого роду між феромагнітним аустенітом і слабомагнітною мартенситною фазою. Мартенситне перетворення у $\text{Ni}_{49.9}\text{Mn}_{37.03}\text{Sb}_{12.3}\text{Fe}_{0.77}$ супроводжується лише незначними змінами в магнітному стані, через те що в мартенситі зберігається, в основному, феромагнітне впорядкування. Ці особливості мають ключовий вплив на величину магнетокалоричного ефекту в області температур мартенситного перетворення. При прямому

вимірюванні адіабатичної зміни температури зразків цих сплавів у магнітному полі було встановлено, що максимального значення ця зміна досягає в усіх

досліджуваних сплавах поблизу температури Кюрі. В температурному інтервалі мартенситного перетворення максимальна адіабатична зміна температури індукована магнітним полем спостерігається у сплавах системи Ni-Mn-In. Так для $\text{Ni}_{45.4}\text{Mn}_{40.9}\text{In}_{13.7}$ вона перевищує 1.1 K в полі $H = 18$ кЕ (Таблиця 1). В сплавах систем Ni-Mn-Ga та Ni-Mn-Sb магнетокалоричний ефект в цій області температур значно нижчий. Треба зазначити, що в сплавах Ni-Mn-In та Ni-Mn-Sb-Fe адіабатична зміна температури зразка відбувається в процесі метамагнітного перетворення і має від’ємний знак.

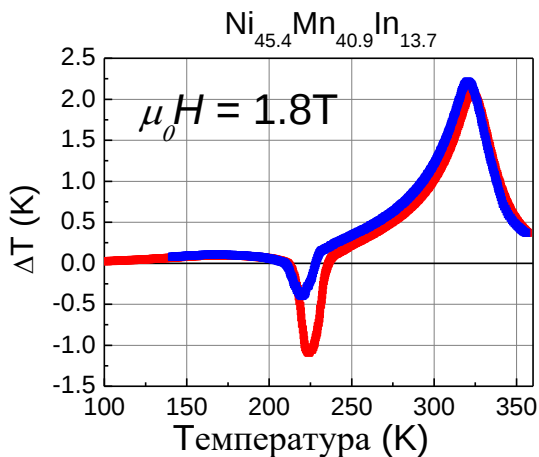


Рис.5. Зміна температури зразка сплаву $\text{Ni}_{45.4}\text{Mn}_{40.9}\text{In}_{13.7}$ при адіабатичному намагнічуванні в полі $\mu_0 H = 1.8$ Т поблизу ТК і МП.

як завдяки тому, що мартенситний перехід у ній відбувається між фазами з різним магнетизмом, що обумовлює значну різницю їх намагніченостей, так і завдяки двом робочим інтервалам температур – інтервалу МП і поблизу

Як було встановлено експериментально, величина МКЕ у метамагнітних сплавах пропорційна dT_m/dH (T_m – характеристична температура мартенситного перетворення), а dT_m/dH , в свою чергу, у відповідності з рівнянням Клаузіуса-Клапейрона пропорційне зміні намагніченості при МП.

Таким чином, як показали проведені дослідження, серед вибраних систем найбільш перспективною для магнітного охолодження є система Ni-Mn-In;

Таблиця 1. Максимальний МКЕ досліджуваних сплавів

Область температур	Ni-Mn-Ga	Ni-Mn-In	Ni-Mn-Sb-Fe
МП		-0.65 K/T	-0.12 K/T
T_C	0.35 K/T	1.25 K/T	0.22 K/T

точки Кюрі.

У підрозділі 4.2 також визначався вплив термоциклювання на функціональну

стабільність сплаву системи Ni-Mn-In, який показав найвищі результати магнетокалоричного ефекту серед досліджуваних сплавів. Стабільність магнітних та калоричних властивостей таких сплавів є однією з передумов їх застосування для магнітного охолодження. Термоциклювання сплаву $\text{Ni}_{45.4}\text{Mn}_{40.9}\text{In}_{13.7}$, що включало 1000 циклів через температурний інтервал мартенситного перетворення, супроводжувалося ростом електроопору більш ніж у два рази як в аустенітній, так і в мартенситній фазі (Рис.6), причому різниця між електроопором аустеніту і мартенситу зростала по мірі зростання кількості циклів. Аналогічні дослідження, що проводились на Ni-Ti сплавах

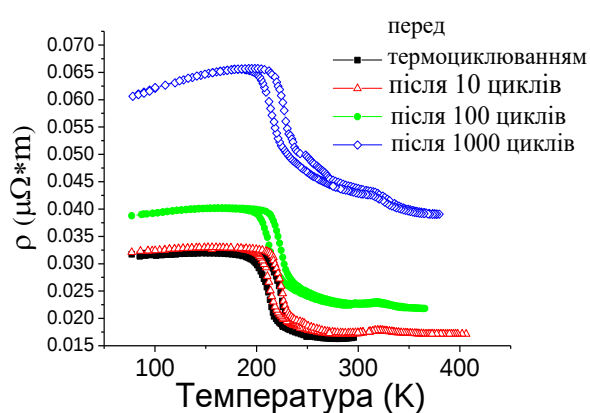


Рис.6. Вплив повторних МП на електроопір сплаву $\text{Ni}_{45.4}\text{Mn}_{40.9}\text{In}_{13.7}$.

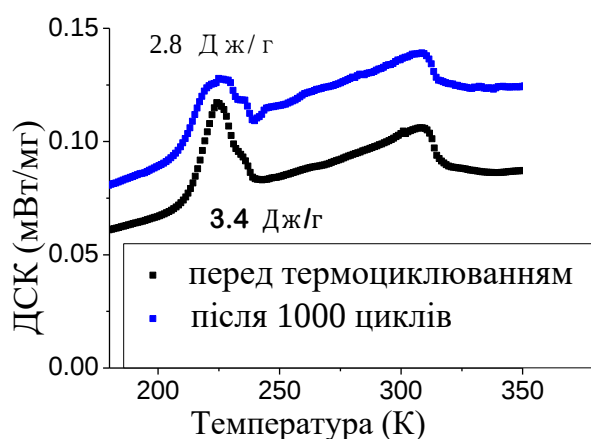


Рис.7. ДСК сплаву $\text{Ni}_{45.4}\text{Mn}_{40.9}\text{In}_{13.7}$ перед термоциклюванням та після 1000 циклів нагрів-охолодження між 150 і 340 К.

[6*], також показали ріст електроопору, який, згідно мікроструктурним спостереженням під час термоциклювання, супроводжувався появою значної кількості дислокацій. Така поведінка свідчить про розвиток в процесі термоциклювання фазового нагартування викликаного різницею питомих об'ємів мартенситу і аустеніту. І дійсно, в сплавах Ni-Mn-In відносна зміна об'єму $\Delta V/V$ досить велика і досягає 0,6% [7*]. Структурні зміни, зокрема, утворення і акумуляція дислокацій в ході повторних МП, як виявилось, впливають не тільки на електричні, а й на калоричні властивості сплаву. Рис.7 показує калориметрію зразка здійснену при охолодженні. Криві зразка до і після термоциклювання демонструють різницю між прихованою теплою мартенситних перетворень. Хоча

значної зміни виділеної теплоти не спостерігається, тим не менше зафіксовано її падіння з 3.4 Дж/г для зразка перед термоциклюванням до 2.8 Дж/г після

завершення 1000 циклів охолодження-нагрів через інтервал МП. На противагу матеріалам зі звичайним МКЕ, охолоджуюча здатність матеріалів з оберненим МКЕ залежить від кількості тепла абсорбованого під час метамагнітного перетворення. Тому зниження виділення прихованої теплоти внаслідок повторних МП є недоліком, що затруднює реалізацію магнітного охолодження за рахунок оберненого МКЕ в сплавах Ni-Mn-In. Покращення магнетокалоричних властивостей сплаву, а отже і продовження терміну функціонування матеріалу для магнітного охолодження, пропонується досягнути підбором композиції і легуючих елементів, а відновлення після фазового нагартування відповідною термообробкою.

У **п'ятому розділі** «Особливості деформаційної поведінки сплавів Гейслера» досліджено зміну фізичних характеристик сплавів систем Ni-Mn-Ga, Ni-Mn-In, Ni-Mn-Sn під впливом зовнішніх механічних напружень.

У **підрозділі 5.1** були визначені об'ємні ефекти мартенситного та міжмартенситного перетворень. Відомо, що малі зміни питомого об'єму сприяють довговічності матеріалів, а отже і кращій функціональній стабільності пристроїв, що їх застосовують. Так, в ході зародження і росту мартенситних кристалів через різницю питомих об'ємів низько- та високотемпературної фаз генеруються внутрішні механічні напруги. Процес їхньої релаксації супроводжується генерацією дефектів кристалічної ґратки, зокрема, зростанням густини дислокацій. Акумуляція дислокацій під час термоциклювання приводить до фазового наклепу і зрештою до функціональної деградації матеріалу. Було встановлено, що при зміні температури сплав $\text{Ni}_{54}\text{Mn}_{24}\text{Ga}_{22}$ послідовно проходив мартенситне і два міжмартенситні перетворення, які можна позначити як о.ц.к. $\rightarrow 10\text{M} \rightarrow 14\text{M} \rightarrow 2\text{M}$, де 10M, 14M – тетрагональна та орторомбічна мартенситні структури. Потрібно зазначити, що сплав $\text{Ni}_{54}\text{Mn}_{24}\text{Ga}_{22}$ розглядався в Розділі 3 як сплав, в якому завдяки ММП, що відбувається при температурах близьких до температур МП, вдалося досягнути звуження ТГ МП до 2 К. Звуження ТГ могло супроводжуватися зменшенням об'ємного ефекту. Об'ємний ефект перетворень оцінювався за допомогою рівняння Клаузіуса-Клапейрона:

$$dT/dp = T_0 \Delta V / L$$

де L – прихована теплота перетворення, T_0 і p – відповідно рівноважна температура і тиск. Для отримання ΔV потрібно було знайти залежність $T(p)$ характеристичних температур МП і ММП від гідростатичного тиску і

встановити теплоту цих перетворень. В ході гідростатичного стиснення зразка сплаву $\text{Ni}_{54}\text{Mn}_{24}\text{Ga}_{22}$ при різних величинах тиску до 2.1 ГПа проводилась фіксація температур МП і ММП за допомогою вимірювань електроопору (Рис.8). Лише перетворення о.ц.к. $\rightarrow 10\text{M}$ і $14\text{M} \rightarrow 2\text{M}$ ідентифікуються за допомогою вимірювання електроопору. Як слідує з результатів вимірювань, гідростатичне стискування підвищує характеристичні температури обох перетворень. За допомогою ДСК було встановлено, що прихована теплота МП становить 6.6 Дж/г, а ММП - 1.2 Дж/г. Апроксимація експериментальних точок характеристичних температур лінійною функцією дала кутовий коефіцієнт $dT/dp \approx 4.7$ К/ГПа для перетворення о.ц.к. $\rightarrow 10\text{M}$ і 7 К/ГПа для перетворення $14\text{M} \rightarrow 2\text{M}$. В

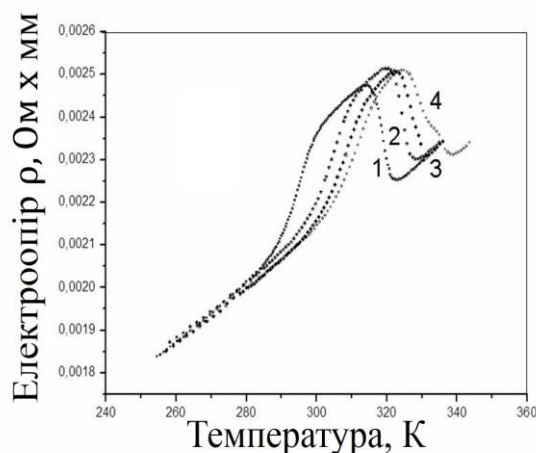


Рис.8. Зміна електричного опору зразка $\text{Ni}_{54}\text{Mn}_{24}\text{Ga}_{22}$ при нагріві в інтервалі температур структурних перетворень при різних величинах гідростатичного тиску: 1- при атмосферному тиску, 2- 0.6 ГПа, 3- 1.2 ГПа, 4 -1.8 ГПа

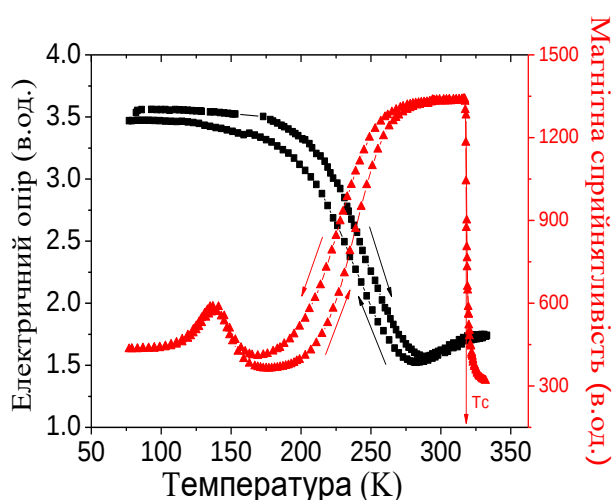


Рис.9. Температурна залежність електроопору і низькопольової магнітної сприйнятливості сплаву $\text{Ni}_{45.4}\text{Mn}_{40}\text{In}_{14.6}$.

величиною об'ємного ефекту мартенситного перетворення, то звуження

результаті, було знайдено, що відповідні зміни питомого об'єму викликані цими фазовими перетвореннями дорівнюють -0.082 % та -0.024%. В обох випадках об'єм високотемпературної фази виявився вищим, а його зміна була пропорційна до зміни параметрів ґраток, що зазвичай спостерігається в сплавах з пам'яттю форми. Що стосується зв'язку між звуженням температурного гістерезису і

гістерезису не привело до його помітного зниження.

У підрозділі 5.2 розглядався вплив одновісного навантаження на зміну фізичних властивостей у сплавах системи Ni-Mn-In. Вимірювання температурної залежності електроопору показали, що для них характерна величезна різниця в електроопорі між аустенітом і мартенситом завдяки появі антиферромагнетизму у мартенситній фазі і викликаного цим утворення надзонних енергетичних щілин на поверхні Фермі, що приводить до суттєвого росту електроопору [8*]. Як видно з отриманої залежності (Рис.9),

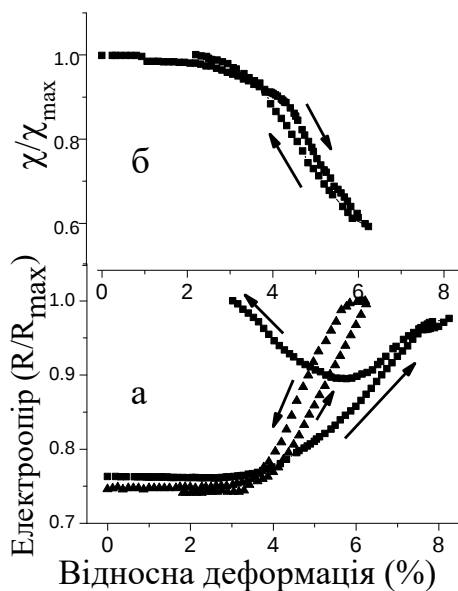


Рис.11. Зміна магнітної сприйнятливості та електроопору зразків $\text{Ni}_{45.4}\text{Mn}_{40}\text{In}_{14.6}$ при стискуванні.

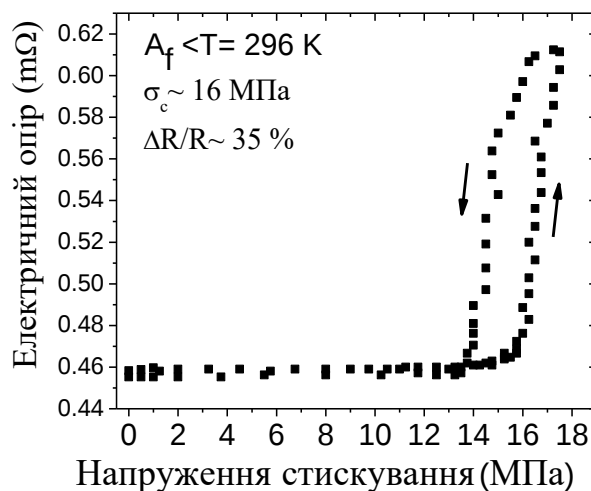


Рис.10. Зміна електричного опору в сплаві $\text{Ni}_{45.4}\text{Mn}_{40}\text{In}_{14.6}$ при одновісному стисненні (296 К).

він більш як вдвічі зростає після прямого мартенситного перетворення. Також, в процесі перетворення відбувається різка зміна магнітної сприйнятливості. В ході дослідження впливу одновісного стиснення на характеристики сплаву вище температур мартенситного перетворення зафіксована значна зміна електроопору зразка під впливом механічного навантаження. При кімнатній температурі електричний опір R різко зростає, як тільки прикладене механічне напруження σ досягає 16 МПа (Рис.10). При розвантаженні опір повертається до початкових значень, тобто його зміна повністю оборотна. Різкий ріст R вказує на те, що механічне навантаження викликає МП при $T > M_S$. Встановлено, що характер зміни електроопору при розвантаженні для зразків з різним рівнем

максимальної деформації суттєво відрізняється: очевидно, що для зразка з більшою деформацією характерна його необоротність: опір зразка спочатку знижується, як і повинно відбуватися при оберненому МП, але при подальшому зниженні напружень, через присутність тріщин відбувається його зростання (Рис.11,а).

Крім електроопору одночасно з кривою напруга-деформація було отримано зміну низькопольової магнітної сприйнятливості в залежності від деформації. Як і у випадку електроопору, зміна магнітної сприйнятливості починається, коли деформація сягає 3-3.5% (Рис.11,б). Якщо порівнювати це зі зміною χ при ініційованому температурою прямому МП (Рис.9), то, очевидно, що в обох випадках відбувається її падіння. Потрібно зазначити, що аналогічно поведінці електроопору, магнітна сприйнятливість сплаву деформованого до 6% повністю відновлюється в ході розвантаження, що є свідченням надпружної поведінки сплаву.

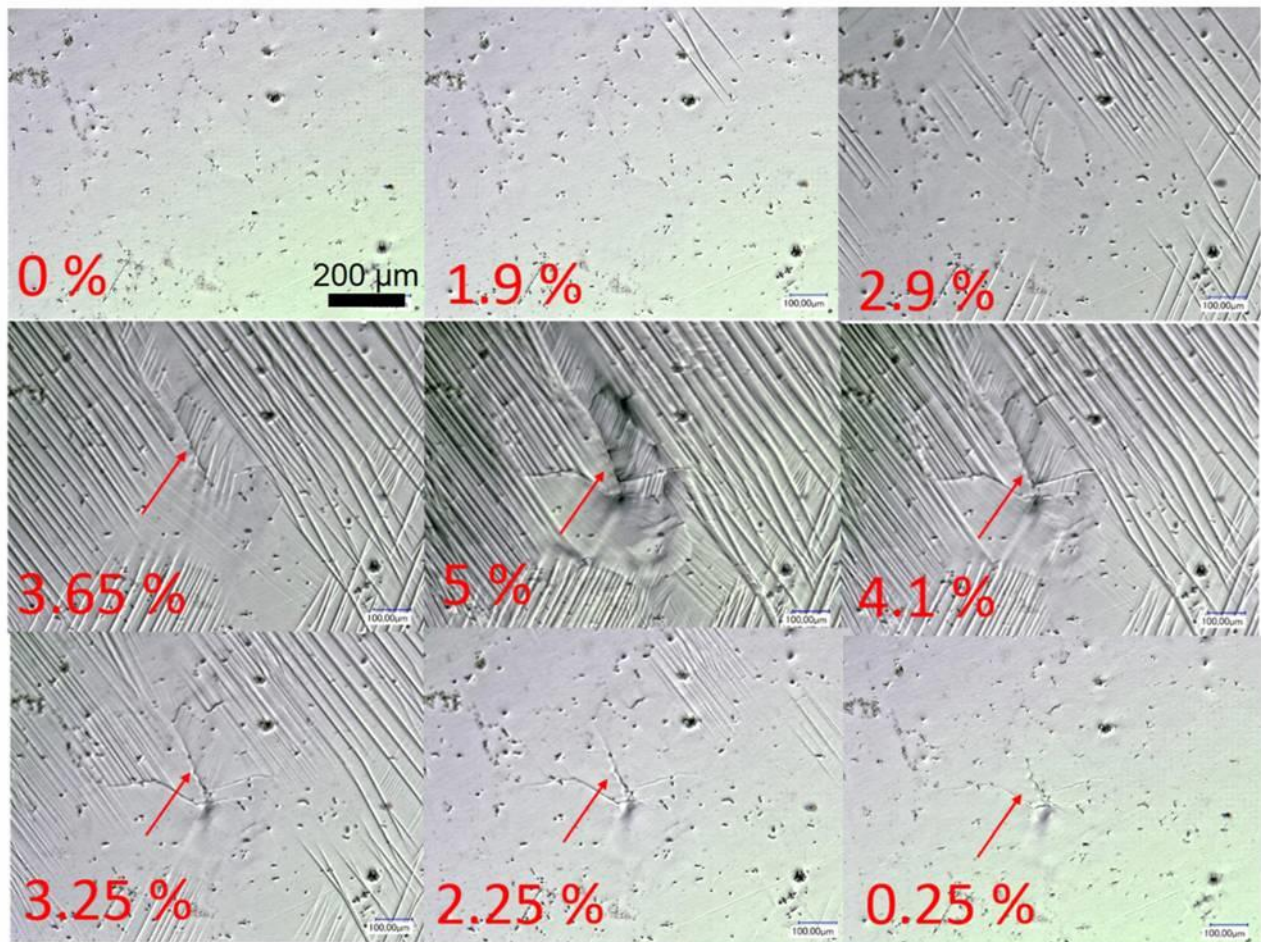


Рис.12. Зміна поверхневого рельєфу у сплаві $\text{Ni}_{45.4}\text{Mn}_{40}\text{In}_{14.6}$ в процесі стиснення зразка і наступного розвантаження при різних деформаціях.

Для підтвердження надпружного характеру змін електроопору, пов'язаного з

ініційованим зовнішніми напруженнями МП, був проведений моніторинг мікроструктури сплаву за допомогою оптичного мікроскопу. На Рис.12 представлена серія знімків, що відповідають різним ступеням деформації. Залишкова і максимальна деформації в ході дослідження не перевищували відповідно 0.25 % та 5 %. Перші мартенситні кристали можна побачити при навантаженні, що відповідає деформації 1.9 %.

При подальшому стисненні починається формування значної кількості мартенситу, що фіксується також по різкому росту електроопору. В першу чергу йде утворення мартенситу в зернах, які сприятливо орієнтовані по відношенню до напрямку стиснення. При розвантаженні, в ході оберненого перетворення, одночасно зі зниженням електроопору мартенситні кристали повністю зникають. Таким чином, мікроструктурні спостереження підтвердили, що причиною значного росту електроопору і повного відновлення магнітної сприйнятливості є індуковане зовнішніми напруженнями мартенситне перетворення. У підрозділі 5.3 розглянуто сплави системи Ni-Mn-In леговані

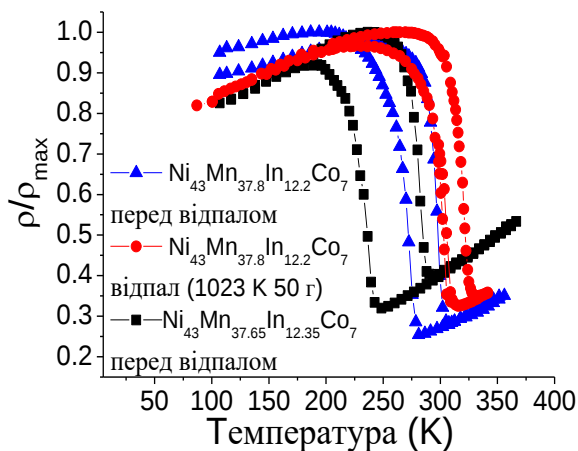


Рис.13. Електроопір сплавів $\text{Ni}_{43}\text{Mn}_{37.8}\text{In}_{12.2}\text{Co}_7$ та $\text{Ni}_{43}\text{Mn}_{37.65}\text{In}_{12.35}\text{Co}_7$ в інтервалі температур МП.

кобальтом, які при МП ініційованому температурою демонструють більшу зміну електроопору ніж Ni-Mn-In, а отже в них повинен спостерігатись ще більш виражений ефект зростання електроопору внаслідок стиснення. Для вимірювань були вибрані два сплави з близькими складами - $\text{Ni}_{43}\text{Mn}_{37.8}\text{In}_{12.2}\text{Co}_7$ та $\text{Ni}_{43}\text{Mn}_{37.65}\text{In}_{12.35}\text{Co}_7$, які мають температури МП близькі до кімнатної. Як і передбачалося, МП супроводжується значною зміною електроопору, причому електроопір

мартенситної фази сплаву $\text{Ni}_{43}\text{Mn}_{37.65}\text{In}_{12.35}\text{Co}_7$ втричі, а $\text{Ni}_{43}\text{Mn}_{37.8}\text{In}_{12.2}\text{Co}_7$ вчетверо перевищує свої значення в аустенітній фазі (Рис.13). При прикладенні зовнішніх напружень деформація зразка проходить послідовно декілька етапів. З діаграми (Рис.14) видно, що критична напруга початку МП $\sigma_C \approx 60$ МПа.

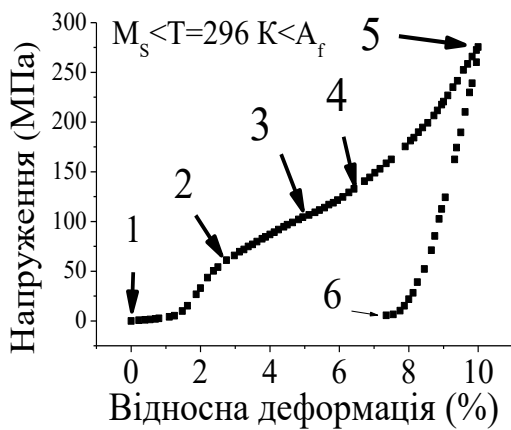


Рис.14. Діаграма деформації сплаву $\text{Ni}_{43}\text{Mn}_{37.8}\text{In}_{12.2}\text{Co}_7$ при стисненні на 10 % від початкової величини і розвантаженні.

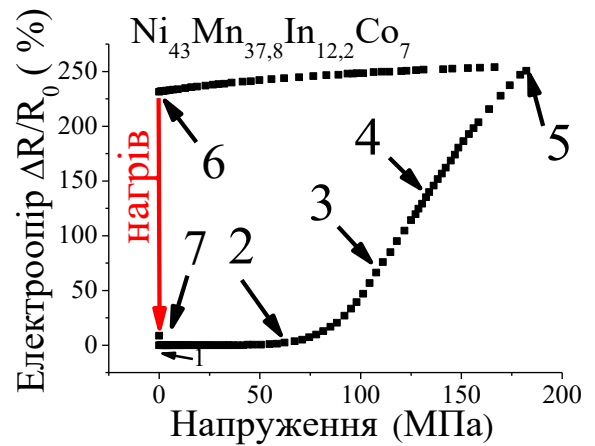


Рис.15. Зміна електроопору сплаву $\text{Ni}_{43}\text{Mn}_{37.8}\text{In}_{12.2}\text{Co}_7$ при стисненні на 10 % від початкової величини, розвантаженні і нагріві до 400 К.

При досягненні напруження $\sigma \approx 85$ МПа електроопір починає різко зростати, оскільки в об'ємі зразка йде процес утворення і росту мартенситу. В ході експерименту електричний опір зразка завдяки викликаному зовнішніми механічними напруженнями МП зростає на ~ 250 %.

В подальшому, після розвантаження і нагріву до 400 К, електроопір практично повертається до значення, що було перед стисненням (Рис.15). Таким чином, завдяки оберненому МП в процесі нагріву вдалося майже повністю відновити електроопір після більш ніж трьохкратного зростання, викликаного механічними напруженнями. За допомогою оптичної мікроскопії було встановлено, які мікроструктурні зміни відбуваються на поверхні зразка внаслідок стиснення і наступного відновлюючого нагріву (Рис.16).

Навіть після закінчення деформації зразка поблизу мікротріщин існують внутрішні (залишкові) напруження, які є джерелом мартенситу деформації. При нагріві до 400 К мартенсит деформації попадає в температурну область нестабільності, завдяки чому переважна його кількість зникає, а суміжна поверхня зразка відновлює свою форму і тріщина, яку видно на знімку, закривається (Рис.16,б). Ріст електроопору при стисненні на 6 % дорівнює 50 % від початкового значення. При розвантаженні після відносної деформації на 6 % електроопір майже відновлює своє значення до початкової величини (електроопір вище початкового значення лише на ~ 10 %).

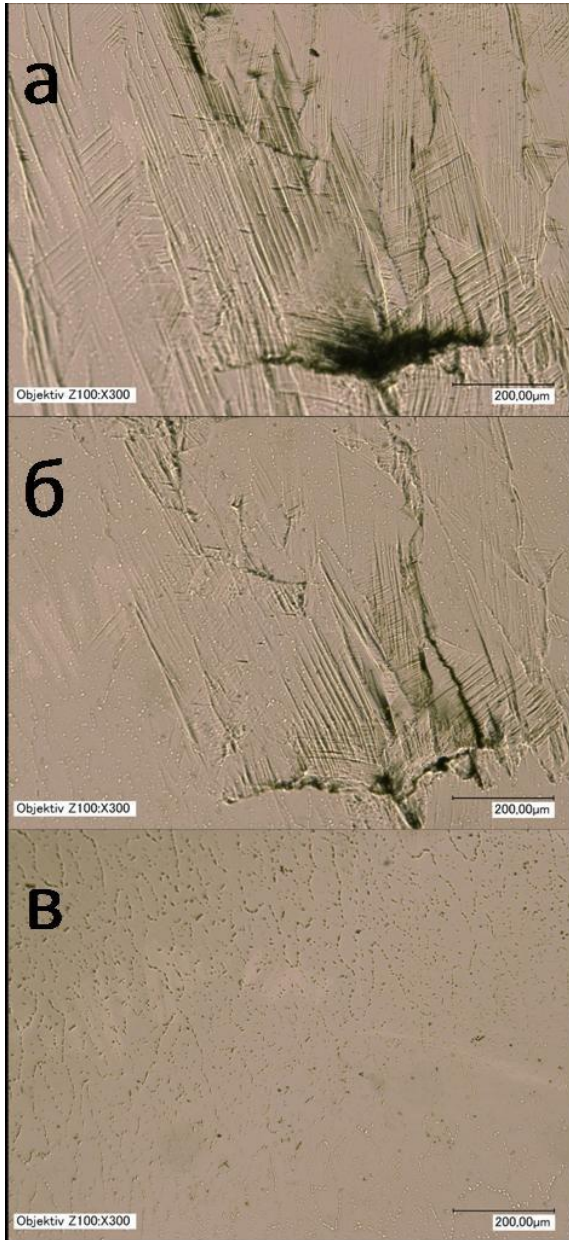


Рис.16. Мікрознімки поверхні зразка сплаву $\text{Ni}_{43}\text{Mn}_{37.65}\text{In}_{12.35}\text{Co}_7$ після стиснення до 7 % і послідуочого розвантаження (а), в тій самій області після відновлюючого нагріву до 400 К (б), після розвантаження в області, де не спостерігались мікротріщини (в).

формування наногранулярної системи при розпаді пересиченого твердого розчину у сплавах системи Cu-Mn-Al, що належать до композиційної лінії $\text{Cu}_3\text{Al-Cu}_2\text{MnAl}$ та показують гігантський магнітоопір і ефект пам'яті форми. Крім цього, вивчався вплив мартенситного перетворення на оптичні та

Таким чином, після значної (7-10%) деформації, що супроводжується зростанням електроопору на 100-250 % за рахунок ініційованого зовнішнім напруженням МП, сплави системи Ni-Mn-In леговані Со демонструють його повне відновлення в ході розвантаження і нагріву вище точки оберненого МП. Це відновлення відбувається завдяки зникненню мартенситу деформації, що утворився в областях зразка з підвищеним рівнем напружень при стисненні. В процесі відновлюючого нагріву, що супроводжувався оберненим МП, відбувалося також зникнення деформації поверхні поблизу тріщин внаслідок ефекту пам'яті форми в досліджуваних сплавах.

У **підрозділі 5.4** досліджено зміну електроопору і структури сплаву $\text{Ni}_{49.9}\text{Mn}_{37.03}\text{Sb}_{12.3}\text{Fe}_{0.77}$ при одновісному стисненні вище M_S . Як і в сплавах системи Ni-Mn-In воно викликає МП, проте значне критичне напруження і невелика зміна електроопору, що супроводжує МП, обмежують практичні застосування цього сплаву.

У **шостому розділі** «Магнітні стани та мартенситне перетворення в наногранулярних Cu-Mn-Al сплавах» досліджувалися закономірності

термоелектричні властивості сплавів Cu-Mn-Al.

У **підрозділі 6.1** проведений порівняльний аналіз властивостей сплавів $\text{Cu}_{71.6}\text{Mn}_5\text{Al}_{23.4}$, $\text{Cu}_{67}\text{Mn}_7\text{Al}_{26}$, $\text{Cu}_{62.4}\text{Mn}_{12.7}\text{Al}_{24.9}$ виготовлених спінінгуванням з розплаву у вигляді тонких стрічок (фольг) товщиною 100 μm . Особливу увагу було приділено впливу термообробки на параметри виділених з розчину феромагнітних наночастинок (ФН), а також досліджено зв'язок між параметрами наногранулярної системи, магнітними станами, що виникають в цій системі та магнітоопором. Параметри систем були обчислені з ізотерм намагніченості. Апроксимація даних $I(H)$ функцією Ланжевена дала величину середнього магнітного моменту частинок і дозволила обчислити їх розмір та концентрацію при кімнатній температурі. Ці результати для сплавів $\text{Cu}_{67}\text{Mn}_7\text{Al}_{26}$, $\text{Cu}_{62.4}\text{Mn}_{12.7}\text{Al}_{24.9}$ із зазначенням відповідних термообробок приведені в Таблиці 2. Як слідує з цих даних, після спінінгування в сплавах Cu-Mn-Al, де вміст атомів Mn був 7 і 12 %, спостерігалось неповне виділення феромагнітної фази у вигляді наночастинок з пересиченого твердого розчину.

Таблиця 2. Параметри наногранулярної системи, сформованої в досліджуваних тонких стрічках

Зразок, термообробка	$\text{Cu}_{67}\text{Mn}_7\text{Al}_{26}$ невідпалений	$\text{Cu}_{67}\text{Mn}_7\text{Al}_{26}$ відпалений при 473 K, 6 год	$\text{Cu}_{62.4}\text{Mn}_{12.7}\text{Al}_{24.9}$ невідпалений
Середній діаметер частинок, нм	2.2	5.5	3.2
Середня відстань між частинками, нм	4	7.5	4
Концентрація частинок, $\times 10^{19} \text{ см}^{-3}$	1.5	0.24	1.5
Об'ємна доля частинок, %	8	20	25
Середній магнітний момент част., M_B	350	6000	950

Об'ємна доля частинок становила половину від величини, що відповідає повному розпаду пересиченого твердого розчину. Після відпалу на протязі 6

годин при температурі 473 К середній розмір ФН сплаву $\text{Cu}_{67}\text{Mn}_7\text{Al}_{26}$ зріс, концентрація зменшилась, а об'ємна доля частинок досягнула величини, при якій розпад твердого розчину на дві фази можна вважати завершеним.

Параметри частинок та відстань між ними корелюють з магнітними станами, що виникають в системі. Вимірювання $I(H)$ показали, що всі три сплави є суперпарамагнітними при кімнатній температурі. Проте при зміні температури магнітне впорядкування, як виявилось, також зазнає змін. Для вивчення впливу магнітного впорядкування в системі наночастинок на магнітні та транспортні властивості було проведено вимірювання температурних залежностей намагніченості та магнітоопору (Рис.17, 18). Вищий порівняно з $\text{Cu}_{67}\text{Mn}_7\text{Al}_{26}$ вміст феромагнітної фази у $\text{Cu}_{62.4}\text{Mn}_{12.7}\text{Al}_{24.9}$, а також ближча відстань між частинками (Таблиця 2) приводить до посилення в цьому сплаві магнітної взаємодії між частинками, що і прослідковується через його магнітні властивості. Криві температурних залежностей намагніченості при ОНП і ОП для невідпаленої фольги сплаву $\text{Cu}_{67}\text{Mn}_7\text{Al}_{26}$ розщиплюються при зниженні температури поблизу 70 К, що свідчить про блокування магнітних моментів ФН нижче цієї температури: за рахунок міжчастинкової взаємодії відбувається їх «заморожування» або, іншим словами, виникає магнітний стан подібний до спінового скла.

Температурна поведінка намагніченості сплаву $\text{Cu}_{62.4}\text{Mn}_{12.7}\text{Al}_{24.9}$ відрізняється. Слабовиражене зниження намагніченості цього сплаву в температурному

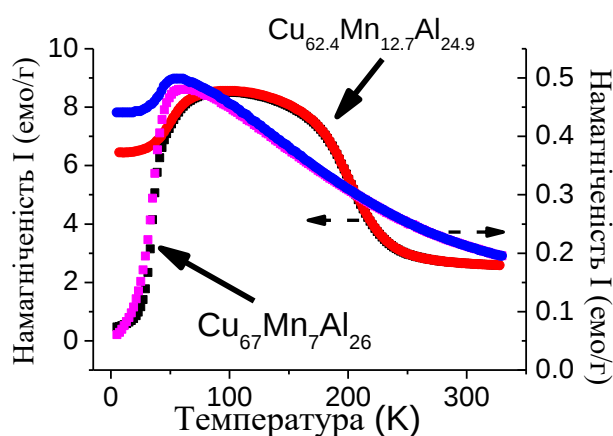


Рис.17. Температурні залежності намагніченостей невідпалених стрічок $\text{Cu}_{67}\text{Mn}_7\text{Al}_{26}$ та $\text{Cu}_{62.4}\text{Mn}_{12.7}\text{Al}_{24.9}$.

інтервалі 75-170 К (Рис. 17) є типовим для феромагнетика і, в цьому випадку, виникає внаслідок феромагнітного типу зв'язку між наночастинками. Лише вище температури 170 К намагніченість починає знижуватися більш різко. Як слідує з кривих намагніченості, в залежності від температури, в сплаві $\text{Cu}_{62.4}\text{Mn}_{12.7}\text{Al}_{24.9}$

реалізується три типи магнітного впорядкування в системі феромагнітних наночастинок – по

типу спінового скла при низьких температурах, при більш високій температурі

- суперферомагнітне і нарешті при температурах вище 200 К взаємодія між ФН зникає і реалізується суперпарамагнітний стан. У відповідності з рядом теоретичних і експериментальних робіт [9*], впорядкування нанорозмірних частинок по типу феромагнетика схоже на те, що спостерігається у досліджуваному сплаві $\text{Cu}_{62.4}\text{Mn}_{12.7}\text{Al}_{24.9}$ між 75 і 170 К, може виникати, щонайменше, в деяких скорельованих областях системи ФН за рахунок появи доменної структури, сформованої їх магнітними моментами аналогічно магнітним моментам атомів у звичайному феромагнетикі. Було встановлено, що температурні залежності намагніченості досліджуваних сплавів корелюють зі зміною магнітоопору (Рис. 18). При цьому температурна точка $T = 200$ К, в якій для $\text{Cu}_{62.4}\text{Mn}_{12.7}\text{Al}_{24.9}$ відбувається перехід від одного типу температурної залежності магнітоопору до іншого, співпадає з температурою на Рис. 17, де спостерігається зміна характеру температурної залежності намагніченості від феромагнітного типу до суперпарамагнітного при нагріві і в зворотньому порядку при охолодженні.

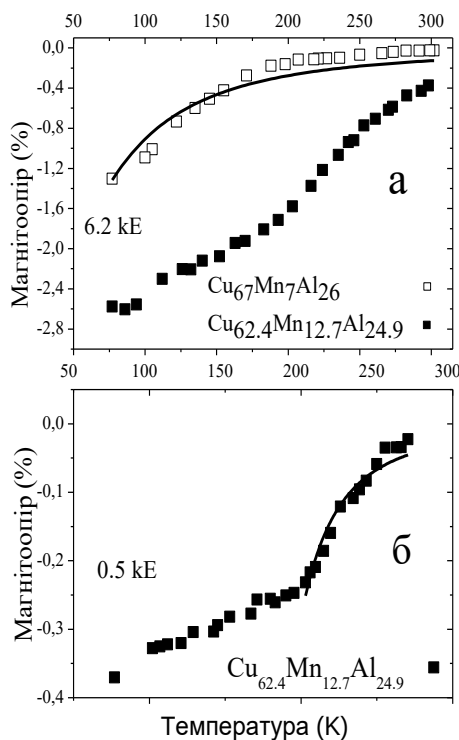


Рис.18. Температурні залежності магнітоопору для невідпалених стрічок $\text{Cu}_{67}\text{Mn}_7\text{Al}_{26}$ та $\text{Cu}_{62.4}\text{Mn}_{12.7}\text{Al}_{24.9}$

Зв'язок форми кривої температурної залежності магнітоопору з типом взаємодії, що має місце в системі ФН, добре видно, якщо апроксимувати експериментальні дані для $\text{Cu}_{67}\text{Mn}_7\text{Al}_{26}$ та $\text{Cu}_{62.4}\text{Mn}_{12.7}\text{Al}_{24.9}$ (Рис.18) виразом для магнітоопору $MR \sim (M/M_S)^2$, в якому M/M_S можна замінити функцією Ланжевена, що описує намагніченість системи невзаємодіючих частинок. Як видно з Рис. 18, а магнітоопір фольги $\text{Cu}_{67}\text{Mn}_7\text{Al}_{26}$ добре апроксимується аналітичним виразом для MR у всьому температурному інтервалі вимірювань. Що стосується екстраполяції даних $\text{Cu}_{62.4}\text{Mn}_{12.7}\text{Al}_{24.9}$, то їх можна апроксимувати квадратичною залежністю тільки для температур вище 200 К. Потрібно зазначити, що різниця між електроопором зразків у магнітному полі і без поля $R(H) - R(0)$ є майже

незмінною нижче 200 К для фольги $\text{Cu}_{62.4}\text{Mn}_{12.7}\text{Al}_{24.9}$, в той час як вище цієї температури, а також для $\text{Cu}_{67}\text{Mn}_7\text{Al}_{26}$ у всьому температурному діапазоні вимірювання, ця величина поступово знижується з ростом температури. Відштовхуючись від концепції областей скорельованих магнітних моментів або супердоменів, можна стверджувати, що відмінність між температурними залежностями магнітоопору для системи взаємодіючих частинок і системи невзаємодіючих частинок відображає відмінність в механізмі намагнічування наногранулярних систем – індивідуальному для невзаємодіючих і колективному для взаємодіючих частинок. В першому випадку, спіни окремих частинок лягають вздовж поля, що приводить до зменшення магнітної складової розсіяння електронів провідності і зниження електроопору. Намагнічування у випадку взаємодіючих частинок реалізується шляхом руху границь, що розділяють області частинок зі скорельованим напрямом спіну, так що області, де магнітні моменти частинок орієнтовані більш сприятливо до напрямку зовнішнього поля, ростуть за рахунок областей з іншими напрямками спінів.

У **підрозділі 6.2** розглянуто вплив термообробки на характер зміни магнітоопору з полем і температурою. При розгляді впливу часу і температури відпалу на магнітоопір стрічок системи Cu-Mn-Al було встановлено, що серед трьох температур відпалу (423, 473 та 498 К), температура 473 К виявилась оптимальною і при інших рівних умовах дозволила отримати максимальну величину магнітоопору сплаву $\text{Cu}_{67}\text{Mn}_7\text{Al}_{26}$. При тривалості старіння в межах однієї години відбувається різке зростання магнітоопору пропорційне часу відпалу. При подальшому старінні зростання магнітоопору припинялося і навіть спостерігалось деяке зниження. Очевидно, різкий ріст магнітоопору на початку процесу старіння відбувається завдяки швидкій сегрегації фаз при розпаді пересиченого твердого розчину або, іншими словами, завдяки появі наночастинок феромагнітної фази Cu_2MnAl і їх росту.

Для отримання стрічок з покращеними магнітотранспортними властивостями застосовувався відпал у магнітному полі. Старіння було проведено при температурі ~ 500 К, що нижче температури Кюрі для Cu_2MnAl , на протязі 2 год. Вимірювання не зафіксували значної різниці між намагніченостями сплавів відпалених у магнітному полі 2 кЕ і відпалених без поля. У сплаві $\text{Cu}_{67}\text{Mn}_7\text{Al}_{26}$ спостерігається деяка відмінність у температурних залежностях намагніченості таких стрічок, причому фольга відпалена у полі мала вищу

намагніченість. Зростання намагніченості після обробки магнітним полем, особливо в області більш високих температур, свідчить про ріст температури Кюрі сплаву. Для отримання фольг з різною анізотропією магнітне поле під час старіння було прикладене паралельно і перпендикулярно площині фольги. Результати вимірювання магнітоопору фольг $\text{Cu}_{67}\text{Mn}_7\text{Al}_{26}$ та $\text{Cu}_{62.4}\text{Mn}_{12.7}\text{Al}_{24.9}$ зістарених у різнонапрямлених магнітних полях свідчать про відсутність кореляції між напрямом поля при відпалі і магнітоопором. У **підрозділі 6.3** розглянутий вплив мартенситного перетворення $\text{DO}_3 \rightarrow 2\text{H} (\gamma'_1)$ в сплавi Cu-Mn-Al на його електронну структуру, що виражається в зміні оптичних та транспортних властивостей. Серед експериментальних методів дослідження електронної структури металів оптична спектроскопія в поєднанні з теоретичними розрахунками оптичних властивостей металів є однією з найбільш інформативних. При вивченні сплаву $\text{Cu}_{71.7}\text{Mn}_{4.9}\text{Al}_{23.4}$ було зафіксовано зміну оптичних характеристик в області поглинання вільними електронами при мартенситному перетворенні. Дійсна ($\varepsilon_1 = n^2 - k^2$), уявна ($\varepsilon_2 = 2nk$) частини діелектричної функції та оптична провідність $\sigma = \varepsilon_2 \omega / 4\pi$ були досліджені при температурах вище та нижче температур прямого та зворотнього МП за допомогою спектрального еліпсометра з аналізатором. Відомо, що оптичні властивості металів в області внутрізонного поглинання описуються формулами Друде:

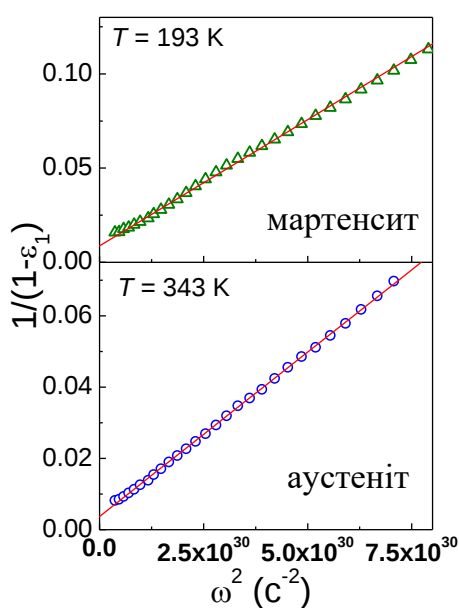


Рис.19. Залежності $1/(1-\varepsilon_1)$ від ω^2 для сплаву $\text{Cu}_{71.7}\text{Mn}_{4.9}\text{Al}_{23.4}$, обчислені для двох температур.

$$\frac{1}{1-\varepsilon_1} = \frac{\gamma^2}{\Omega_p^2} + \frac{1}{\Omega_p^2} \times \omega^2$$

$$\frac{1}{4\pi\sigma} = \frac{\gamma}{\Omega_p^2} + \frac{1}{\Omega_p^2 \gamma} \times \omega^2$$

де ω , γ та Ω_p є, відповідно, циклічною частотою падаючого світла, а також релаксаційною та плазмовою частотами коливальних вільних електронів (носіїв струму). Експериментально визначені значення оптичної провідності або дійсної частини діелектричної проникності були побудовані у відповідних координатах $1/(1-\varepsilon_1)$ проти ω^2 (Рис. 19) або $1/4\pi\sigma$ проти ω^2 , що дозволило визначити такі важливі

характеристики електропереносу, як γ та Ω_p^2 . З Таблиці 3 видно, що температурна залежність статичного електроопору, яка була одержана з оптичних досліджень, добре корелює з результатами безпосередніх вимірів електроопору сплаву, які показують вищі значення у мартенситній фазі. При цьому зменшення Ω_p^2 може бути обумовлено зменшенням концентрації вільних електронів, що беруть участь в процесах електропровідності або (а також) збільшенням ефективної маси цих електронів. В обох сценаріях такі процеси відображають зміни, які відбуваються в електронній структурі сплаву в районі рівня Фермі. Дійсно, перехід в мартенситну фазу супроводжується збільшенням параметру кристалічної ґратки. Це, в свою чергу, може викликати звуження (більшу локалізацію) зон і, відповідно, збільшення ефективної маси електронів. Збільшення фактора γ обумовлено тією обставиною, що мартенситна фаза порівняно з аустенітною має значно більшу щільність дефектів кристалічної ґратки (дислокацій та двійникових границь).

Таблиця 3. Характеристики електронів провідності, а також статичні провідність та питомий електроопір сплаву $\text{Cu}_{71.7}\text{Mn}_{4.9}\text{Al}_{23.4}$, що були розраховані з використанням частот плазових та релаксаційних коливань вільних електронів

Характеристика	$T = 193 \text{ K}$	$T = 277 \text{ K}$	$T = 293 \text{ K}$	$T = 343 \text{ K}$
$\Omega_p^2 \times 10^{32} (\text{с}^{-2})$	0.746	0.884	0.884	1.084
$\gamma \times 10^{14} (\text{с}^{-1})$	8.05	6.75	6.73	6.33
$\sigma_{\text{ст}} \times 10^{16} (\text{с}^{-1})$	0.738	1.043	1.046	1.363
$\rho_{\text{ст}} \times 10^{-16} (\text{с})$	1.355	0.959	0.956	0.733

Мартенситне перетворення приводить до зміни термоелектричних властивостей досліджуваного матеріалу, а отже вимірювання температурної залежності коефіцієнту Зеєбека можуть дати важливу інформацію щодо електронної нестабільності поблизу поверхні Фермі. Так, якщо один із спаїв термопар є сплавом з пам'яттю форми, то електрорушійна сила цієї термопар (термоерс) з початком мартенситного перетворення починає змінюватися. Температурна залежність коефіцієнту Зеєбека сплаву $\text{Cu}_{70.3}\text{Mn}_{4.9}\text{Al}_{24.8}$ при нагріві і охолодженні показана на Рис. 20. Модуль коефіцієнта зростає при прямому мартенситному перетворенні і знижується

при оберненому. Ріст абсолютної величини термоерс супроводжувався ростом електроопору R . Відомо, що термоелектрична сила обумовлена двома факторами, а саме температурною залежністю енергії Фермі, що відповідає за її контактну компоненту та дифузією електронів з гарячого до холодного кінця термопари. У відповідності з законом Відемана-Франца зниження електронного вкладу в теплопровідність приводить до зростання електроопору.

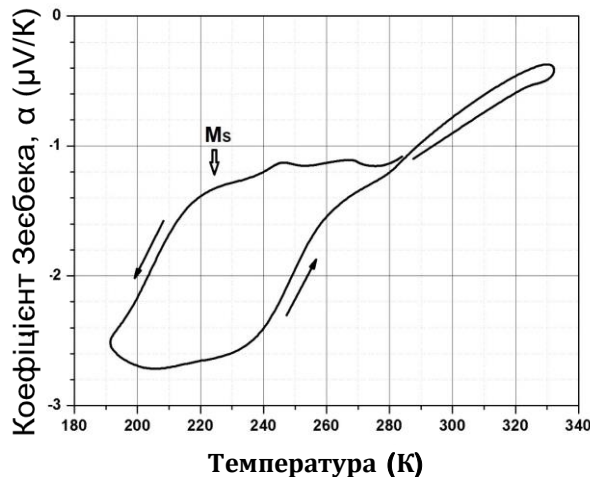


Рис.20. Температурна залежність коефіцієнту Зеебека для $\text{Cu}_{70.3}\text{Mn}_{4.9}\text{Al}_{24.8}$. Стрілка показує початок МП.

В металах теплопровідність відбувається, в основному, за рахунок дифузії електронів, тому пряме мартенситне перетворення приводить до зниження вкладу переносу тепла електронами в терморушійну силу. А оскільки, тим не менше, терморушійна сила росте, то головною причиною її росту при фазовому переході з аустеніту в мартенсит є зростання вкладу від контактної різниці потенціалів. Таким чином, в ході мартенситного перетворення відбувається зміна рівня Фермі.

У підрозділі 6.4 розглянуто можливість отримання високодисперсних порошків (ВДП) Cu_2MnAl методом електроіскрового диспергування, їх подальшого компактування і (або) спікання. Було встановлено, що електропровідність компактів залежить від середовища диспергування, в той час як намагніченість слабо змінюється при зміні середовища, причому для компактованих зразків вона помітно поступається у величині перед сплавами та спінінгованими з розплаву стрічками. Отримані результати також показали, що високодисперсні порошки сплаву $\text{Cu}_{62.4}\text{Mn}_{12.7}\text{Al}_{24.9}$, отримані методом електроіскрового диспергування в дистильованій воді, етанолі, керосині та їх компакти містять 14-25% впорядкованої феромагнітної фази Гейслера Cu_2MnAl .

ВИСНОВКИ

В дисертаційній роботі встановлений механізм впливу структурних

перетворень ініційованих магнітним полем, зовнішніми механічними напруженнями та температурою на деформаційну поведінку, магнітні, магнетокалоричні, транспортні властивості та функціональну стабільність сплавів Гейслера з пам'яттю форми. Зокрема:

1. Встановлено механізм, що пояснює гістерезисну поведінку магнітного переходу у сплаві $\text{Ni}_{51.9}\text{Mn}_{27}\text{Ga}_{21.1}$, а саме: різні температури Кюрі в мартенситній фазі при нагріві і охолодженні. Показано, що температурний гістерезис переходу ($\sim 6\text{-}10\text{ K}$) між феро- та парамагнітними фазами, що спостерігається у цьому сплаві, виникає через різну послідовність прямих та обернених структурних перетворень.
2. Вперше експериментально показано, що ґраткова нестабільність у сплаві $\text{Ni}_{54}\text{Mn}_{24}\text{Ga}_{22}$, яка має місце завдяки близькості температур мартенситного і міжмартенситного перетворень, приводить до значного звуження температурного гістерезису мартенситного перетворення ($< 2.5\text{ K}$). Встановлено, що таке звуження не впливає на величину об'ємного ефекту мартенситного перетворення.
3. Вперше в процесі прямих вимірювань отримана температурна залежність магнетокалоричного ефекту в метамагнітному сплаві системи Ni-Mn-Sb . Порівняння експериментально отриманих температурних залежностей магнетокалоричного ефекту сплавів систем Ni-Mn-In , Ni-Mn-Ga та Ni-Mn-Sb свідчить про перспективність застосування сплавів Ni-Mn-In для магнітного охолодження. В $\text{Ni}_{45.4}\text{Mn}_{40.9}\text{In}_{13.7}$ максимальна зміна температури при адіабатичному намагнічуванні $\Delta T \approx -1.1\text{ K}$ в полі $H = 18\text{ кЕ}$ в області мартенситного перетворення та $\Delta T \approx 2.2\text{ K}$ в області температури Кюрі.
4. Вперше серед метамагнітних сплавів Гейслера було з'ясовано вплив термоциклювання через інтервал мартенситного перетворення на функціональну стабільність $\text{Ni}_{45.4}\text{Mn}_{40.9}\text{In}_{13.7}$ і встановлено, що таке термоциклювання приводить до обумовленого фазовим нагартуванням зниження теплового ефекту мартенситного перетворення. Також було встановлено, що додаткова термообробка при температурі нижче температури впорядкування $B2 \rightarrow L2_1$ приводить до зростання чутливості температур мартенситного перетворення до магнітного поля.
5. Вперше серед метамагнітних сплавів Гейслера в $\text{Ni}_{45.4}\text{Mn}_{40}\text{In}_{14.6}$ спостерігався ефект надпружності за рахунок мартенситного перетворення ініційованого одновісним стисненням. Встановлено характер зміни фізичних властивостей

сплаву $\text{Ni}_{45.4}\text{Mn}_{40}\text{In}_{14.6}$ за рахунок ефекту надпружності: при порівняно невисоких значеннях прикладених напружень (16 МПа) було зафіксовано значну оборотну зміну електроопору ($\sim 35\%$) та магнітної сприйнятливості ($\sim 60\%$). Значні зміни фізичних властивостей при невисоких значеннях критичних напружень можуть бути застосовані в сенсорах, що реагують на механічне навантаження.

6. Вперше було встановлено, що у тонких стрічках Cu-Mn-Al поява взаємодії у системі феромагнітних наночастинок Cu_2MnAl розчинених у немагнітній матриці Cu_3Al приводить до змін в температурній залежності магнітоопору, викликаних різним механізмом намагнічування у суперпарамагнітних і суперферомагнітних системах.

7. Встановлено, що мартенситне перетворення в сплаві $\text{Cu}_{71.7}\text{Mn}_{4.9}\text{Al}_{23.4}$ супроводжується зміною рівня Фермі, зменшенням плазмової частоти та збільшенням релаксаційної частоти електронів провідності. Результати отримані при дослідженні електронної системи за допомогою вимірювань характеристик оптичного спектру і ефекту Зеебека узгоджуються з прямими вимірюваннями електроопору.

СПИСОК ЦИТОВАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

- 1*. Otsuka K. Shape memory materials / K. Otsuka, C. M. Wayman (Eds.). – Cambridge: Cambridge university press, 1999. – 137 p.
- 2*. Jani J. M. A review of shape memory alloy research, applications and opportunities / J. M. Jani, M. Leary, A. Subic, M. A. Gibson // *Materials & Design*. – 2014. – V. 56. – P. 1078-1113.
- 3*. Kokorin V.V. Stress-induced martensitic transformations in Ni_2MnGa / V.V. Kokorin, V.V. Martynov, V.A. Chernenko // *Scripta Metallurgica and Materialia*. – 1992. – V. 26. – P. 175-177.
- 4*. Seguí C. Low temperature-induced intermartensitic phase transformations in Ni-Mn-Ga single crystal / C. Seguí, V.A. Chernenko, J. Pons, E. Cesari, V. Khovailo, T. Takagi // *Acta Materialia*. – 2005. – Vol. 53. – P. 111-120.
- 5*. Albertini F. Composition dependence of magnetic and magnetothermal properties of Ni-Mn-Ga shape memory alloys / F. Albertini, F. Canepa, S. Cirafici, E.A. Franceschi, M. Napoletano, A. Paoluzi, L. Pareti, M. Solzi // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. – 2004. – Vol. 272-276. – P. 2111-2112.

- 6*. Miyazaki S. Effect of thermal cycling on the transformation temperatures in Ni-Ti alloys / S. Miyazaki, Y. Igo, K. Otsuka // *Acta Metallurgica*. – 1986. – Vol. 34. – 2045-2051.
- 7*. Mañosa L. Effects of hydrostatic pressure on the magnetism and martensitic transition of Ni–Mn–In magnetic superelastic alloys / L. Mañosa, X. Moya, A. Planes, O. Gutfleisch, J. Lyubina, M. Barrio, J.L. Tamarit, S. Aksoy, T. Krenke, M. Acet // *Applied Physics Letters*. – 2008. – Vol. 92. – P 012515-3.
- 8*. Zhang B. Giant magnetothermal conductivity in the Ni–Mn–In ferromagnetic shape memory alloys / B. Zhang, X. X. Zhanga, S.Y. Yu, J.L. Chen, Z.X. Cao, G. H. Wu // *Applied Physics Letters*. – 2007. – Vol. 91. – P. 012510-3.
- 9*. Sankar S. Magnetic correlations in non-percolated Co-SiO₂ granular films / S. Sankar, A.E. Berkowitz, D. Dender, J.A. Borchers, R.W. Erwin, S.R. Kline, David J. Smith // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. – 2000. – Vol. 221. – P. 1-9.

СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ ЗДОБУВАЧА ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

1. Kokorin V.V. Influence of martensitic transformation on the magnetic transition in Ni-Mn-Ga / V.V. Kokorin, **S.M. Konoplyuk**, A. Dalinger, H.J. Maier // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. – 2017. – Vol. 432. – P. 266-270.
2. **Konoplyuk S.M.** Direct measurements of adiabatic temperature change in Ni_{49.9}Mn_{37.03}Sb_{12.3}Fe_{0.77} alloy due to magnetocaloric effect in the temperature range of martensitic transformation / **S.M. Konoplyuk**, A.V. Mashirov, A.P. Kamantsev, V.V. Koledov, A.V. Koshelev, V.G. Shavrov, V.V. Kokorin // *IEEE Transactions on Magnetics*. – 2018. – Vol. 54. – P. 2500204-4.
3. **Konoplyuk S.M.** Magnetic states in ensemble of ferromagnetic nanoparticles in Cu-Mn-Al alloy / **S.M. Konoplyuk**, L.E. Kozlova V.V. Kokorin, A.O. Perekos, O.V. Kolomiets, V.M. Nadutov // *Nanoscale Research Letters*. – 2016. – Vol. 11. – P. 23-27.
4. Kokorin V.V. Stress-induced resistivity changes in a Ni-Mn-In alloy / V.V. Kokorin, **S.M. Konoplyuk**, A. Dalinger, S. Thurer, G. Gerstein, H.J. Maier // *Applied Physics Letters*. – 2015. – Vol. 106. – P. 131908.
5. Kamantsev A. Influence of additional annealing on properties of Ni-Mn-In-Co Heusler Alloy / A. Kamantsev, E. Dilmieva, A. Mashirov, V. Koledov, V. Shavrov,

- V. Khovailo, M. Lyange, **S. Konoplyuk**, V. Kokorin, R. Grechishkin, P. Ari-Gur // Microscopy and Microanalysis. – 2015. – Vol. 21. – P. 1757-1758.
6. Nadutov V. Influence of oxidation on electrical properties of compacted Cu nanopowders / V.V. Nadutov, A.O. Perekos, V.V. Kokorin, **S.M. Konoplyuk**, T. Kabantsev // Nanoscale Research Letters. – 2016. – Vol. 11. – P. 478-4.
 7. Kozlova L.E. Variation of Seebeck coefficient at martensitic transformation in Cu–Mn–Al alloy. L.E. Kozlova, V.O. Bondarenko, V.V. Kokorin, **S.M. Konoplyuk** // Materials Letters. – 2015. – Vol. 153. – P. 59-61.
 8. Kokorin V.V. Stress-induced transformation in a Ni-Mn-In alloy and the concomitant change of resistivity / V.V. Kokorin, **S.M. Konoplyuk**, A. Dalinger, A. Mashirov, Yu.P. Stetskiv, H.J. Maier // MATEC Web of Conferences. – 2015. – Vol. 33. – P. 05007-4.
 9. Kokorin V.V. Effect of thermal cycling on the martensitic transformation in Ni-Mn-In alloys / V.V. Kokorin, V.V. Koledov, V.G. Shavrov, **S.M. Konoplyuk**, S. Thüerer, D.A. Troyanovsky, H.J. Maier, V.V. Khovaylo // Journal of Applied Physics. – 2014. – Vol. 116. – P. 103515-3.
 10. Polyakov P.I. Volume change during intermartensitic transformations in Ni-Mn-Ga alloy / P.I. Polyakov, V.V. Slyusarev, V.V. Kokorin, **S.M. Konoplyuk**, Yu.S. Semenova, V.V. Khovaylo // Journal of Materials Engineering and Performance. – 2014. – Vol. 23. – P. 3180-3183.
 11. Надутов В. Влияние электроискрового диспергирования на магнитные и электротранспортные свойства сплава Гейслера Cu—Mn—Al / В.М. Надутов, А.Е. Перекос, В.В. Кокорин, **С.М. Коноплюк**, Т.В. Ефимова, В.П. Залуцкий // Металлофизика и Новейшие Технологии. – 2014. – Vol. 36. – P. 1679-1694.
 12. Козлова Л. Е. Влияние повторных мартенситных превращений на свойства сплава с памятью формы Cu—Al—Mn / Л.Е. Козлова, А.Е. Перекос, В.П. Залуцкий, **С.М. Коноплюк**, В.В. Кокорин, Д.М. Трояновский // Металлофизика и Новейшие Технологии. – 2014. – Vol. 36. – P. 1671-1678.
 13. Кокорин В. В. Фазовый наклёп в ферромагнитном сплаве с памятью формы Ni—Mn—In / В.В. Кокорин, В.В. Коледов, В.Г. Шавров, **С.М. Коноплюк**, Трояновский, А.В. Маширов, А.М. Алиев // Металлофизика и Новейшие Технологии. – 2013. – Vol. 35. – P. 1295-1304.
 14. Kudryavtsev Y. V. Effect of martensitic transformation on the optical spectra of Cu-Mn-Al alloy / Kudryavtsev, Y. V., Kokorin, V. V., Kozlova, L. E.,

- Iermolenko, V. N., & **Konoplyuk, S. M.** // Materials Science Forum. – 2013. – Vol. 738. – P. 177-182.
15. Kokorin V.V. Influence of magnetic field on formation of ferromagnetic-phase nanoparticles during ageing of Cu–Mn–Al alloy / V.V.Kokorin, A.E.Perekos, L.E. Kozlova, A.N. Titenko, D.A. Derecha, **S.M.Konoplyuk**, Yu.S.Semenova, D.A. Troyanovsky // Metallofizika i Noveishie Tekhnologii. – 2012. – Vol. 34. – P. 1035-1041.
 16. Polyakov, P. I. Hydrostatic pressure effect on the structural phase transitions in Ni–Mn–Ga alloy / P.I. Polyakov, V.V. Slyusarev, **S.M. Konoplyuk**, V.V. Kokorin, Yu.S. Semenova // Materials Letters. – 2012. – Vol. 67. – P. 263-265.
 17. **Konoplyuk S.M.** Magnetoresistance of Cu–Mn–Al melt-spun ribbons containing the system of interacting ferromagnetic inclusions / **S.M. Konoplyuk**, V.V. Kokorin, O.V. Kolomiets, A.E. Perekos, V.M. Nadutov // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. – 2011. – Vol. 323. – P. 763-766.
 18. **Konoplyuk S.M.** Ferromagnetic nanoparticles in Cu-Mn-Al melt-spun ribbons / **S.M. Konoplyuk**, V.V. Kokorin, A.O. Perekos, V.M. Nadutov, L.E. Kozlova // Metallofizika i Noveishie Tekhnologii. – 2010. – Vol. 32. – P. 571-580.
 19. Kokorin V.V. Martensitic transformation temperature hysteresis narrowing and magnetocaloric effect in ferromagnetic shape memory alloys Ni– Mn–Ga / V.V. Kokorin, **S.M. Konoplyuk**, A.E. Perekos, Yu.S. Semenova // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. – 2009. – Vol. 321. – P. 782-785.
 20. **Konoplyuk S.M.** Giant magnetoresistance in different magnetic states of ferromagnetic nanoparticle systems / **S.M. Konoplyuk**, V.V. Kokorin, Y. S. Levchuk, L.E. Kozlova // Ukrayins'kij Fyizichnij Zhurnal. – 2008. – Vol. 53. – P. 174-178.
 21. **Konoplyuk S.M.** Magneto-impedance effect in Ni-Mn-Ga Alloys / **S.M. Konoplyuk**, V.V. Khovaylo, T. Takagi, T. Abe // Reports of the Institute of Fluid Science. – 2002. – Vol. 14. – P. 21-25.
 22. **Konoplyuk S.M.** Ferromagnetic nanoparticles in Cu-Mn-Al melt spun ribbons / **S.M. Konoplyuk**, V.V. Kokorin, V.M. Nadutov, A.O. Perekos, L.E. Kozlova // Book of Abstracts of the 8-th European Symposium on Martensitic Transformations “*ESOMAT-2009*” (September 7-11, 2009) – Prague, Czech Republic. – 2009. – P. 91.
 23. **Konoplyuk S.M.** Structure and magnetotransport properties of ferromagnetic nanoparticle system in Cu-Mn-Al melt-spun ribbons / **S.M. Konoplyuk**, V.V.

- Kokorin, A.O. Perekos, L.E. Kozlova // Abstract book of International workshop «*Magnetic phenomena in micro- and nanostructures*» (May 27-29, 2010). – Donetsk, Ukraine. – 2010. – P. 46.
24. Slyusarev V.V. Intermartensitic transitions in Ni-Mn-Ga alloy / V.V. Slyusarev, **S.M. Konoplyuk**, V.V. Kokorin, Yu.S. Semenova, P.I. Polyakov // Abstracts of the International Conference “*Functional Materials*” (ICFM’2011) (October 3-8, 2011). – Partenit, Crimea, Ukraine. – 2011. – P. 248.
 25. **Konoplyuk S.M.** Collective behaviour of ferromagnetic nanoparticles in Cu-Mn-Al melt-spun ribbons / **S.M. Konoplyuk**, V.V. Kokorin, O.V. Kolomiets, A.O. Perekos, V.M. Nadutov // Abstracts of the International Conference “*Functional Materials*” (ICFM’2011) (October 3-8, 2011). – Partenit, Crimea, Ukraine. – 2011. – P. 145.
 26. Kudryavtsev Y.V. Conductivity changes due to martensitic transition in Cu-Al-Mn alloy / Y.V. Kudryavtsev, V.V. Kokorin, L.E. Kozlova, V.N. Iermolenko, **S.M. Konoplyuk** // Abstracts of the International Conference “*Functional Materials*” (ICFM’2011) (October 3-8, 2011). – Partenit, Crimea, Ukraine. – 2011. – P. 251.
 27. Kudryavtsev Y.V. Effect of martensitic transformation on the optical spectra of Cu-Mn-Al alloy / Y.V. Kudryavtsev, V.V. Kokorin, L.E. Kozlova, V.N. Iermolenko, **S.M. Konoplyuk** // Book of Abstracts of the 9-th European Symposium on Martensitic Transformations “*ESOMAT-2012*” (September 9-16, 2012). – Saint-Petersburg, Russia. – 2012. – P. 136.
 28. Poliakov P.I. Phase transformations in Ni-Mn-Ga under pressure / P.I. Polyakov, V.V. Slyusarev, V.V. Kokorin, **S.M. Konoplyuk**, V.V. Khovaylo // Abstracts of the V-th International Conference “*Functional base of nanoelectronics*” (October 1-5, 2012). – Ukraine, Crimea, Katsiveli. – 2011. – P. 52.
 29. Nadutov V.M. Nuclear magnetic resonance and transport properties of Heusler Cu-Mn-Al powder / V.M. Nadutov, A.O. Perekos, V.V. Kokorin, **S.M. Konoplyuk**, V.V. Trachevskyj // Abstracts of the IV International Conference “*Nanoscale systems: structure, properties, technologies*” (NanSys-2013) (November 19-22, 2013). – Kyiv, Ukraine. – 2013. – P. 250.
 30. Koledov V.V. Magnetostructural transitions in metamagnetic Ni-Mn-In alloy / V.V. Koledov, V.V. Kokorin, V.G. Shavrov, **S.M. Konoplyuk**, D.A. Troyanovsky, A.V. Mashirov, A.M. Aliev // Abstracts of the International Conference

- “Functional Materials” (ICFM’2013) (29 September - 5 October, 2013). – Haspra, Crimea, Ukraine. – 2013. – P. 276.
31. Nadutov V.M. Effect of oxidation of powder on nuclear magnetic resonance and electroconductivity of Heusler Cu-Mn-Al alloy / V.M. Nadutov, A.O. Perekos, V.V. Kokorin, **S.M. Konoplyuk**, V.V. Trachevskyj // Abstracts of the International Conference “Functional Materials” (ICFM’2013) (29 September - 5 October, 2013). – Haspra, Crimea, Ukraine. – 2013. – P. 282.
 32. Polyakov P.I. Volume effect due to the intermartensitic transformations in Ni-Mn-In alloy / P.I. Polyakov, V.V. Slyusarev, V.V. Kokorin, **S.M. Konoplyuk**, V.V. Khovaylo, Yu.S. Semenova // Abstracts of the International Conference “Functional Materials” (ICFM’2013) (29 September - 5 October, 2013). – Haspra, Crimea, Ukraine. – 2013. – P. 284.
 33. Kokorin V.V. Magnetic states of ferromagnetic nanoparticle systems distributed in Cu-Mn-Al matrix / V.V. Kokorin, **S.M. Konoplyuk**, L.E. Kozlova, O.V. Kolomiets, V.M. Nadutov A.E. Perekos // Abstracts of the International Conference “Functional Materials” (ICFM’2013) (29 September - 5 October, 2013). – Haspra, Crimea, Ukraine. – 2013. – P. 286.
 34. **Konoplyuk S.M.** Magnetic states in ensemble of ferromagnetic nanoparticles in Cu-Mn-Al alloy / **S.M. Konoplyuk**, L.E. Kozlova, V.V. Kokorin, A.E. Perekos, O.V. Kolomiets // Book of Abstracts of the 3-rd International Research and Practice Conference “Nanotechnology and Nanomaterials” (NANO-2015) (August 26-29, 2015). – Lviv, Ukraine. – 2015. – P. 469.
 35. Kokorin V.V. Stress-induced transformation in a Ni-Mn-In alloy and the concomitant change of resistivity / V.V. Kokorin, **S.M. Konoplyuk**, A. Dalinger, S. Thurer, G. Gerstein, A. Mashirov, Yu.P. Stetskiv, H.J. Maier // Book of Abstracts of the 10-th European Symposium on Martensitic Transformations “ESOMAT 2015” (September 14-18). – Antwerp, Belgium. – 2015.
 36. Nadutov V.M. Electrotransport properties of compacted high-dispersed Cu powders / V.M. Nadutov, A.O. Perekos, V.V. Kokorin, **S.M. Konoplyuk**, V.Z. Voinash // International conference «*Modern problems in physics of metals and metallic alloys*» (May 25-27). – Kyiv, Ukraine. – 2016. – P. 173.
 37. Nadutov V.M. Influence of phase content on physical properties of nanostructured Cu-Mn-Al and Cu alloys / V.M. Nadutov, A.O. Perekos, V.V. Kokorin, T.V. Efimova, V.P. Zalutsky, V.V. Trachevsky, **S.M. Konoplyuk** // Abstract Book of the 4-th International Research and Practice Conference

- “Nanotechnology and Nanomaterials” (NANO-2016) (August 24-27, 2016). – Lviv, Ukraine. – 2016. – P. 118.
38. Nadutov V.M. The phase content of highly dispersed particles in Cu-Mn-Al Heusler alloy and its influence on magnetic ordering and NMR spectra / V.M. Nadutov, A.O. Perekos, V.V. Kokorin, **S.M. Konoplyuk**, V.V. Trachevsky, T.V. Efimova, V.P. Zalutsky // 5th International Research and Practice Conference “Nanotechnology and Nanomaterials” (NANO-2017) (August 23-26, 2017). – Chernivtsi, Ukraine. – 2017. – P. 89.
39. Пат. 92108 України, МПК C22C 1/04, C22C 9/00. Спосіб одержання термоелектричного напівпровідникового наноструктурного сплаву / Надутов В. М., Перекос А. О., Кокорін В. В., **Коноплюк С.М.**, Храновська К.М.; заявник і патентовласник Інститут металофізики ім. Г.В. Курдюмова Національної Академії Наук України. – № u 2014 03080; заявл. 26.03.2014; опубл. 25.07.2014; Бюл. №14.
40. Пат. 107772 України, МПК C22C 1/04, C22C 9/01, H01L 35/20, C22C 9/05. Спосіб одержання термоелектричного напівпровідникового наноструктурного сплаву / Надутов В. М., Перекос А. О., Кокорін В. В., **Коноплюк С.М.**, Храновська К.М.; заявник і патентовласник Інститут металофізики ім. Г.В. Курдюмова Національної Академії Наук України. – № a 2014 03079; заявл. 26.03.2014; опубл. 10.02.2015; Бюл. №19.

АНОТАЦІЯ

Коноплюк С.М. «Магнітні та структурні перетворення в сплавах Гейслера з пам'яттю форми». - Рукопис.

Дисертація на здобуття наукового ступеня доктора фізико-математичних наук за спеціальністю 01.04.11 «Магнетизм». - Інститут магнетизму Національної академії наук України та Міністерства освіти і науки України, Київ, 2018.

У дисертаційній роботі досліджено зв'язок між структурними і магнітними перетвореннями у ряді сплавів Гейслера, а також вплив зовнішніх факторів, таких як температура, магнітне поле і зовнішні напруження на їх кристалічну будову, магнітні, магнітотранспортні та калоричні властивості. Відкрито явище температурного гістерезису переходу феро-парамагнетик у сплаві системи Ni-Mn-Ga і встановлено механізм його виникнення. Проведені прямі

вимірювання адіабатичної зміни температури в магнітному полі для декількох найбільш перспективних систем Гейслера - Ni-Mn-Ga, Ni-Mn-Sb-Fe, Ni-Mn-In. Вивчення деформаційної поведінки сплавів системи Ni-Mn-In показало, що їм властива надпружність, а значна зміна електроопору при механічному навантаженні дозволяє розглядати їх як матеріали перспективні для використання у сенсорах, що реагують на механічне навантаження. При дослідженні наногранулярної системи Cu-Mn-Al, встановлено існування різних механізмів намагнічування: індивідуального у випадку відсутності кореляцій між частинками і колективного у випадку міжчастинкової взаємодії. На підставі аналізу оптичних даних та ефекту Зеєбека встановлено, що мартенситне перетворення в сплаві системи Cu-Mn-Al супроводжується зміною рівня Фермі, а також зменшенням плазмової частоти і зростанням релаксаційної частоти електронів провідності.

Ключові слова: сплави Гейслера, мартенситне перетворення, температура Кюрі, температурний гістерезис, магнетокалоричний ефект, одновісне стиснення, електроопір, спінінговані з розплаву стрічки, фазове нагартування, ферромагнітні наночастинки.

АННОТАЦІЯ

Коноплюк С.М. «Магнитные и структурные превращения в сплавах Гейслера з пам'яттю форми». - Рукопись.

Диссертация на соискание ученой степени доктора физико-математических наук по специальности 01.04.11 «Магнетизм». – Институт магнетизма НАН Украины и МОН Украины, Киев, 2018.

В диссертационной работе исследована связь между структурными и магнитными превращениями в ряде сплавов Гейслера, а также влияние таких внешних факторов как температура, магнитное поле и внешние напряжения на их кристаллическое строение, магнитные, магнитотранспортные и калорические свойства. Обнаружено явление температурного гистерезиса перехода ферро-парамагнетик в сплаве системы Ni-Mn-Ga и установлен механизм его возникновения. Проведены прямые измерения адиабатического изменения температуры в магнитном поле для нескольких наиболее перспективных систем Гейслера - Ni-Mn-Ga, Ni-Mn-Sb-Fe, Ni-Mn-In. Изучение

деформационного поведения сплавов системы Ni-Mn-In показало, что им присуща сверхупругость, а значительное изменение электросопротивления при механическом нагружении позволяет рассматривать эти сплавы как материалы перспективные для использования в сенсорах реагирующих на механические напряжения. При исследовании наногранулярной системы Cu-Mn-Al, установлено существование разных механизмов намагничивания: индивидуального в случае отсутствия корреляций между частицами и коллективного в случае межчастичного взаимодействия. На основании анализа оптических данных и эффекта Зеебека установлено, что мартенситное превращение в сплаве системы Cu-Mn-Al сопровождается изменением уровня Ферми, уменьшением плазменной частоты и возростанием релаксационной частоты электронов проводимости.

Ключевые слова: сплавы Гейслера, мартенситное превращение, температура Кюри, температурный гистерезис, магнетокалорический эффект, одноосное сжатие, электросопротивление, спинингованные из расплава ленты, фазовый наклеп, ферромагнитные наночастицы.

ABSTRACT

Konoplyuk S.M. «Magnetic and structural transitions in shape memory Heusler alloys». – Manuscript.

Thesis submitted for a degree of Doctor of Sciences in 01.04.11 “Magnetism”.
-Institute of magnetism of National Academy of Sciences of Ukraine and Ministry of Education and Science of Ukraine, Kyiv, 2018.

This work considers relationship between structural and magnetic transitions in Heusler alloys and influence of external parameters such as temperature, magnetic field and mechanical stress on their crystalline structure, magnetic, transport and caloric properties. Especial attention is focused on investigation of alloys, which belong to certain classes of functional materials including those used for magnetic refrigeration, as well as shape memory and giant magnetoresistance ones. The temperature hysteresis of ferro- to paramagnetic transition was observed in an alloy of Ni-Mn-Ga system. The reason of this behavior was shown to lie in different sequences of martensitic structures forming on cooling and heating. The direct adiabatic changes of temperature in magnetic field were determined for several most

prospective Heusler alloys - Ni-Mn-Ga, Ni-Mn-Sb-Fe, Ni-Mn-In. Ni-Mn-In system was shown to be the most prospective Heusler system for magnetic refrigeration among ones studied in this work. The reason of this was found to be an occurrence of martensitic transformation between phases with different magnetism.

The magnitude of magnetically induced changes of temperature in Ni-Mn-In is comparable to that of the best magnetocaloric materials within temperature intervals of both martensitic and magnetic transitions. The influence of thermal cycling through temperature interval of martensitic transition on functional degradation of $\text{Ni}_{45.4}\text{Mn}_{40.9}\text{In}_{13.7}$ was studied. Decrease of the latent heat of martensitic transformation was found to result from the thermal cycling due to growth of defect density and respective phase hardening. The investigation of stress-strain behaviour of Ni-Mn-In alloys revealed superelastic effect and considerable change of electric resistance under compressive stress. Microstructural observations also confirmed that reversible changes of electrical resistivity and magnetic susceptibility during uniaxial loading are caused by stress-induced martensitic transformation. These effects make Ni-Mn-In alloys appropriate candidates for applications as sensors responding to mechanical stress. The study of magnetotransport properties of nanogranular Cu-Mn-Al alloys has shown that different mechanisms of magnetizing are realized in the system of ferromagnetic Cu_2MnAl nanoparticles: individual one when interparticle correlations are absent and collective one when they are present. Analysis of optical spectra and Seebeck effect allowed to establish that martensitic transformation in Cu-Mn-Al is accompanied by a change in the Fermi energy, decrease in the plasma frequency and growth of the relaxation frequency of conduction electrons.

Keywords: Heusler alloys, martensitic transformation, Curie temperature, temperature hysteresis, magnetocaloric effect, uniaxial compression, electric resistance, melt-spun ribbons, phase hardening, ferromagnetic nanoparticles.

Підписано до друку 29.03.2018. Формат 60×84/16. Гарн. Тип Таймс. Пап. офс. №1
Друк різнографічний. Ум. друк. арк. 2,5. Ум. фарбо-відб. 2,6. Обл.-вид. арк. 2,6.
Тираж 100 прим. Зам. №76

Поліграфічна дільниця
Інститут металофізики ім. Г.В. Курдюмова НАН України.
Україна, 03142, МСП, Київ-142, бульв. академіка Вернадського, 36