

УДК 544.344.015.4:538.971

ПОВЕРХНОСТНАЯ ЭНЕРГИЯ ПРИ МАРТЕНСИТНОМ ФАЗОВОМ ПЕРЕХОДЕ В МИКРОРАЗМЕРНОМ ОБРАЗЦЕ СПЛАВА ГЕЙСЛЕРА Ni–Mn–Ga–Cu

© 2021 г. А. В. Маширов^{1,2, *}, А. П. Каманцев¹, Д. Д. Кузнецов¹, В. В. Коледов¹, В. Г. Шавров¹

¹Федеральное государственное бюджетное учреждение науки

Институт радиотехники и электроники имени В.А. Котельникова Российской академии наук, Москва, Россия

²Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования

“Балтийский федеральный университет имени Иммануила Канта”, Калининград, Россия

*E-mail: a.v.mashirov@mail.ru

Поступила в редакцию 25.01.2021 г.

После доработки 25.02.2021 г.

Принята к публикации 29.03.2021 г.

С использованием метода термодинамических потенциалов описано смещение характерных температур магнитоструктурного фазового перехода при уменьшении толщины образца до микро- и нанометров. С учетом значения поверхностного натяжения металла показано, что уменьшение толщины образца до 50 нм может увеличивать характерные температуры на 18 градусов.

DOI: 10.31857/S0367676521070140

ВВЕДЕНИЕ

При рассмотрении термодинамики поверхностных свойств твердых тел Дж. В. Гиббсом было выделено два основных способа формирования новой поверхности: образование новой поверхности идентичной по своей природе (например, при расколе) и образование новой поверхности при растяжении [1]. В рассматриваемом нами случае не реализуются вышеназванные способы. Мы предлагаем рассмотреть термоупругий мартенситный переход как третий способ формирования новой поверхности в твердом теле, то есть при охлаждении зарождение мартенсита (новой фазы тетрагональной сингонии) в аустените (материнской фазе кубической сингонии). При зарождении новой фазы происходит рост границы раздела фаз от нуля до поверхности всего объемного образца через максимум. Вышесказанное справедливо для монокристаллов, мы же будем рассматривать поликристаллические сплавы, у которых свойства представляют собой средние значения свойств монокристаллических зерен, из которых они состоят.

Целью данной работы является феноменологическое описание смещения характерных температур магнитоструктурного фазового перехода в поликристаллических образцах $Ni_{50}Mn_{18.5}Ga_{25}Cu_{6.5}$, имеющих нано- и микроразмерные значения толщины, экспериментально наблюдаемое авторами

в работе [2]. Рассматривается два различных участка образца: один тонкий, с достаточным влиянием поверхностной энергии для перехода из аустенита в мартенсит, другой – с недостаточным влиянием, когда фазовый переход (ФП) под действием поверхностного натяжения не индуцируется. Каждый участок имеет различное значение поверхностной энергии.

В экспериментальных работах [2, 3], показывающих влияния размеров образца на температуру мартенситного превращения, используются объекты исследования с переменной монотонной толщиной от 2 мкм до 10 нм, в виде клинообразной ламеллы [2] или диска, монотонно сужающегося к центру [3]. Теоретическое описание проявления мартенситного перехода на наномасштабе было предпринято авторами работы [4], которые показали, что мартенситное превращение в сплаве Ni–Ti–Cu подавляется, если размер вещества меньше 16 нм. В свою очередь исследователями в [5], с использованием модели молекулярной динамики, была построена теоретическая зависимость смещения температур перехода при уменьшении образца до нанометров, которая ими подтверждена экспериментально. Результаты описывающих смещение температур в сплавах Гейслера в литературе нет, и как следует из эксперимента [2], при уменьшении размеров образца сплава Гейслера Ni–Mn–Ga–Cu характерные температуры ФП увеличиваются.

ДОПУЩЕНИЯ ПРИ ОПИСАНИИ
МАГНИТОСТРУКТУРНОГО ФАЗОВОГО
ПЕРЕХОДА В МИКРО- И НАНООБЪЕМАХ
СПЛАВОВ ГЕЙСЛЕРА

Первое допущение связано с тем, что твердое тело в свете поверхностной энергии согласно [6] принято рассматривать, когда физико-химические константы поликристаллического агрегата соответствуют не определенным точкам температуры, давления и т.д., а некоторым интервалам этих величин; свойства реального кристалла, представляющего собой поликристаллический агрегат, являются всегда средним от свойств зерен, из которых он состоит.

Вторым допущением является то, что поверхностная энергия в более плотноупакованной высокотемпературной фазе (аустените) выше, чем в менее плотноупакованной низкотемпературной фазе (мартенсите). Используя эмпирическую формулу Л.Л. Кунина для поверхностного натяжения металлов [6]:

$$\sigma = 444.5 \frac{\Psi}{R^2} - 110 \frac{\text{эрг}}{\text{см}^2}, \quad (1)$$

где Ψ – работа выхода электрона, R – радиус атомов металла, можно вычислить поверхностное натяжение сплава $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{18.5}\text{Ga}_{25}\text{Cu}_{6.5}$ (состав по ЭДС-анализу $\text{Ni}_{50.22}\text{Mn}_{18.44}\text{Ga}_{24.92}\text{Cu}_{6.42}$), для которого экспериментально было показано влияние размерного эффекта на магнитоструктурный фазовый переход [2].

Из [7] известно, что значения работы выхода для аустенитной фазы и мартенситной при термоупругом мартенситном превращении различны и могут составлять $\psi_A = 3.86 \text{ эВ} = 6.18 \cdot 10^{-12} \text{ эрг}$ и $\psi_M = 3.79 \text{ эВ} = 6.07 \cdot 10^{-12} \text{ эрг}$, соответственно. Тогда, если радиус атомов вычислить как среднее значение радиусов атомов сплава $\text{Ni}_{50.22}\text{Mn}_{18.44}\text{Ga}_{24.92}\text{Cu}_{6.42}$ и он будет равен 129.05 пм , то $\sigma_A = 1.540 \text{ Н/м}$, $\sigma_M = 1.511 \text{ Н/м}$, $\Delta\sigma = 0.029 \text{ Н/м}$.

Третьим допущением является то, что эксперимент и его теоретическое описание проводятся в условиях глубокого вакуума, поэтому влияние адсорбции не учитывается.

МЕТОД ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ
ПОТЕНЦИАЛОВ И УРАВНЕНИЕ
КЛАПЕЙРОНА–КЛАУЗИУСА

Необходимым условием реализации любого фазового перехода является равенство термодинамических потенциалов фаз [8] при некоторой температуре. В условиях наблюдения перехода при заданных температурах и размерах для расчета равно-

весия фаз должен быть выбран термодинамический потенциал свободной энергии F магнетика [9–11].

$$F = U - TS - MH - \sigma s. \quad (2)$$

Здесь σs – поверхностная энергия в Дж; σ – поверхностное натяжение в Дж · м⁻²; s – единица площади в м². Учитывая, что рассматривается фазовый переход первого рода в твердом теле с условием отсутствия обмена вещества с окружающей средой и без сублимации, то химический потенциал не учитывается.

Запишем уравнение изменения свободной энергии для данных образцов.

$$dF = TdS - PdV - TdS - SdT - MdH + \sigma ds + sd\sigma. \quad (3)$$

Член TdS сокращается, членом $-PdV$ можно пренебречь, т.к. он на два порядка меньше значения члена $sd\sigma$ (уменьшение объема при прямом мартенситном фазовом переходе составляет 1% [10]), член $-MdH$ в отсутствие приложения внешнего магнитного поля равен нулю.

Под значением s подразумевается поверхность границы образца с окружающей средой, на которой возможно достижение поверхностного натяжения сдвигающего температуры мартенситного превращения и ее изменение $-ds$, равное нулю (новых поверхностей не образуется). Поэтому член σds равен нулю. В дальнейшем рассматривается член $sd\sigma$, который не равен нулю, в котором подразумевается, что σ_A поверхности аустенита и σ_M поверхности мартенсита различны, что и обуславливает смещение температуры мартенситного превращения при уменьшении толщины образца до десятков нанометров. С учетом вышеназванных допущений имеем:

$$dF = -SdT + sd\sigma. \quad (4)$$

Минимум F задает условие термодинамического равновесия магнетика с ФП при обратимом процессе, протекающем в условиях постоянных температуры и поверхностного натяжения.

Пусть равенство свободной энергии фаз аустенита $-F_A$ и мартенсита $-F_M$ магнетика с ФП 1-го рода без внешнего поля (магнитного, механических напряжений и др.) наблюдается при температуре T_0 : $F_A(0) = F_M(0) = F_0$, тогда при уменьшении размеров образца до нанометров точка равновесия фаз будет смещаться от начальной температуры T_0 до некоторой температуры $T_t = T_t(H)$, которую можно рассчитать в первом приближении, переходя в дифференциальном равенстве (4) к конечным разностям:

$$F_A - F_0 = -S_A(T_t - T_0) + \sigma_A s, \quad (5)$$

$$F_M - F_0 = -S_M(T_t - T_0) + \sigma_M s. \quad (6)$$

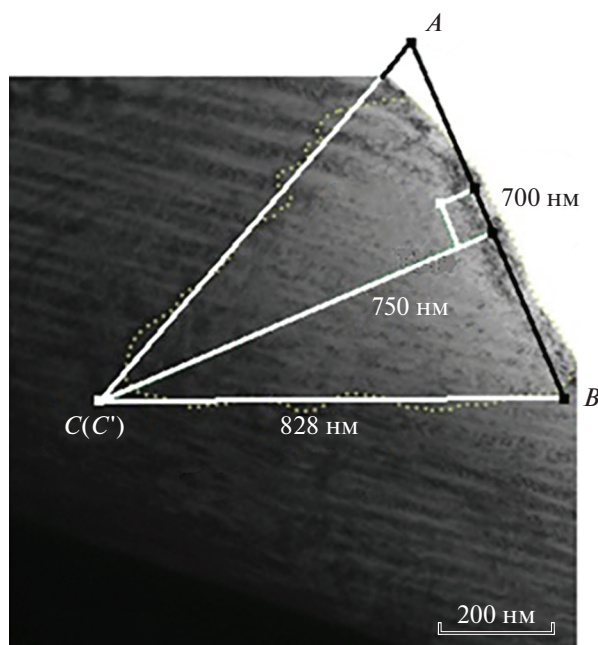


Рис. 1. Площадь тонкого клинообразного участка, в котором аустенит по данным ПЭМ [2] под действием поверхностного натяжения переходит в мартенсит.

Вычитая (4) из (5), получаем:

$$(S_A - S_M)(T_t - T_0) - (\sigma_A - \sigma_M)s = 0, \quad (7)$$

$$(T_t - T_0) = s(\sigma_A - \sigma_M)/(S_A - S_M) = 0, \quad (8)$$

если $\lambda_0 = T_0(S_A - S_M)$ – скрытая теплота магнито-структурного ФП 1-го рода, то уравнение Клапейрона–Клаузиуса будет иметь вид:

$$(T_t - T_0)/T_0 = \Delta T(\sigma)/T_0 = s\Delta\sigma/\lambda_0. \quad (9)$$

Проверим количественно данное уравнение при помощи эксперимента, описанного в работе [2]. Для этого рассмотрим уравнение Клапейрона–Клаузиуса для тонкого клинообразного участка, в котором при температуре 310 К наблюдались рефлексы моноклинной мартенситной фазы несмотря на то, что температура 310 К выше температуры начала термоупругого мартенситного превращения в объемных образцах. Площадь тонкого клинообразного участка согласно данным светлопольного ПЭМ-изображения рис. 1 составляет две площади равнобедренного треугольника ABC клинообразной “тонкой” поверхности и две площади треугольного сечения ABC' клина $s_{ABC} + s_{ABC} + s_{ABC} + s_{ABC} = 5.66 \cdot 10^5 \text{ nm}^2 = 5.66 \cdot 10^{-13} \text{ m}^2$. Значение λ_0 известно по данным дифференциальной сканирующей калориметрии, которое для сплава $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{18.5}\text{Ga}_{25}\text{Cu}_{6.5}$ составляет $7200 \text{ Дж} \cdot \text{кг}^{-1}$ при охлаждении [3]. Если объем тонкого клинообразного участка на рис. 1 при уменьшении толщины треугольного клина от 50 до 0 нм $v =$

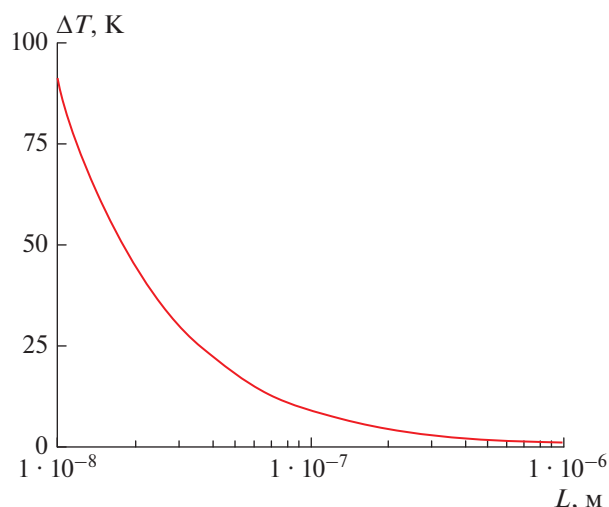


Рис. 2. Смещения характерных температур $\Delta T = f(L)$ согласно уравнению Клапейрона–Клаузиуса для образца $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{18.5}\text{Ga}_{25}\text{Cu}_{6.5}$ в виде куба со стороной $L = 10^{-8} - 10^{-6} \text{ м}$.

$= 4.5 \cdot 10^6 \text{ nm}^3 = 4.5 \cdot 10^{-21} \text{ м}^3$, а плотность сплавов семейства Ni-Mn-Ga-Cu составляет $\rho = 8.39 \cdot 10^3 \text{ кг} \cdot \text{м}^{-3}$, масса тонкого клинообразного участка будет равна $m = 37.76 \cdot 10^{-18} \text{ кг}$. Тогда смещение характерных температур по уравнению Клапейрона–Клаузиуса будет равно

$$\begin{aligned} \Delta T(\sigma) &= \frac{T_0 s \Delta \sigma}{\lambda_0 m} \\ &= \frac{310 \text{ К} \cdot 5.66 \cdot 10^{-13} \text{ м}^2 \cdot 0.029 \text{ Н/м}}{7200 \text{ Дж} / 37.76 \cdot 10^{-18} \text{ кг}} = 18.65 \text{ К}. \end{aligned} \quad (10)$$

Количественная проверка уравнения Клапейрона–Клаузиуса показала, что при уменьшении толщины образца меньше 50 нм, поверхностное натяжение может увеличивать температуру прямого термоупругого мартенситного перехода вплоть до 18 К. Что, вероятно, и наблюдалось в работе [2]. Известно исследование [13], в которой говорится, что характерные температуры мартенситного превращения в приповерхностном слое и в объеме в сплавах Гейслера семейства Ni-Mn-Co-In могут отличаться на значения около 40–50 К, но в ней делается предположение о различии химического состава или микроструктуры в зависимости от характерного размера образца.

На рис. 2 построены зависимости смещения характерных температур $\Delta T = f(L)$, рассчитанных по формуле (9), для образца сплава Гейслера состава $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{18.5}\text{Ga}_{25}\text{Cu}_{6.5}$ в виде куба со стороной L в диапазоне $10^{-6} - 10^{-8} \text{ м}$. Здесь видно, что образец размером 1 мкм будет испытывать увеличение характерных температур на 0.9 градуса, размером 100 нм – 8.9 градуса, 10 нм – 91 градус. Уменьше-

ние размера образца до 50 нм смещает характерные температуры до 17.9 К, а до 1 нм – до 893 К.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Сплавы Гейслера системы Ni–Mn–Ga рассматривают как кандидаты для применения в качестве рабочих тел в магнитных холодильниках и исполнительных элементах магнитоуправляемых микроэлектромеханических систем. Например, максимально эффективно использовать магнитокалорические свойства твердого рабочего тела можно, если его изготовить в виде тонкой ленты или пленки. Однако магнитные свойства, как и магнитокалорические, в тонких лентах и пленках отличны от объемных образцов. В лентах и пленках сплавов Гейслера с метамагнитоструктурным или магнитоструктурным фазовым переходом происходит увеличение их ширины температурного гистерезиса [14]. Если толщина лент и тонких пленок или микроантилеверов может достигать порядка 1 мкм, то как было показано смещение характерных температур различных участков тонких пленок, согласно уравнению Клапейрона–Клаузиуса может достигать порядка 10 К. Это свойство окажет влияние при миниатюризации композитов из сплавов с ФП первого рода в магнитном охлаждении и в микроэлектромеханических системах.

Экспериментальные результаты были получены за счет средств субсидии, выделенной на реализацию Программы повышения конкурентоспособности БФУ им. И. Канта, теоретическая часть работы выполнена при финансовой поддержке РФФИ и Правительства Москвы (проект № 19-37-70012).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Мамонова М.В., Прудников В.В., Прудникова И.А.* Физика поверхности. Теоретические модели и экспериментальные методы. М.: Физматлит, 2011. 400 с.
2. *Mashirov A.V., Irzhak A.V., Tabachkova N.Y. et al.* // IEEE Magn. Lett. 2019. V. 10. Art. No. 6107404
3. *Li H.X., Mao S.C., Zang K.T. et al.* // J. Alloys Comp. 2014. V. 588. P. 337.
4. *Glezer A.M., Blinova E.N., Pozdnyakov V.A., Shelyakov A.V.* // J. Nanopart. Res. 2003. V. 5. P. 551.
5. *Zhang Z., Ding X., Deng J. et al.* // J. Phys. Chem. C. 2013. V. 117. P. 7895.
6. *Семенченко В.К.* Поверхностные явления в металлах и сплавах. М.: Гос. изд. техн.-теор. лит.-ры, 1957.
7. *Cai M., Langford S.C., Dickinson J.T. et al.* // J. Nucl. Mater. 2007. V. 361. Nos. 2–3. P. 306.
8. *Белов К.П.* Магнитные превращения. М.: Физматлит, 1959.
9. *Базаров И.П.* Термодинамика. М.: Высшая школа, 1991.
10. *Вонсовский С.В.* Магнетизм. Магнитные свойства диа-, пара-, ферро-, антиферро- и ферромагнетиков. М.: Наука, 1971.
11. *Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М.* Статистическая физика. Ч. 1. М.: Физматлит, 2005.
12. *Fabbrici S., Albertini F., Paoluzi A. et al.* // Appl. Phys. Lett. 2009. V. 95. Art. No. 022508.
13. *Gan'shina E., Novikov A., Chernenko V. et al.* // Sol. St. Phenom. 2015. V. 233. P. 225.
14. *Shevyrtalov S., Miki H., Ohtsuka M. et al.* // J. Alloys Comp. 2018. V. 741. P. 1098.

Surface energy at martensitic phase transition in microsize sample of Heusler Ni–Mn–Ga–Cu alloy

A. V. Mashirov^{a, b, *}, A. P. Kamantsev^a, D. D. Kuznetsov^a, V. V. Koledov^a, V. G. Shavrov^a

^a*Kotelnikov Institute of Radioengineering and Electronics of Russian academy of science, Moscow, 125009 Russia*

^b*Immanuel Kant Baltic Federal University, Kaliningrad, 236016 Russia*

**e-mail: a.v.mashirov@mail.ru*

Using the method of thermodynamic potentials, the shift of the characteristic temperatures of the magnetostructural phase transition is described with a decrease in the sample thickness to micro- and nanometers. Taking into account the value of the surface tension of the metal, it is shown that a decrease in the sample thickness to 50 nm can shift the characteristic temperatures to values of the order of 18 degrees.