

07,01

## Анализ размерных эффектов при мартенситных переходах в эпитаксиальных пленках и микрочастицах сплава Ni–Mn–Sn

© Г.А. Малыгин

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН,  
Санкт-Петербург, Россия

E-mail: malygin.ga@mail.ioffe.ru

Поступила в Редакцию 5 марта 2019 г.

В окончательной редакции 5 марта 2019 г.

Принята к публикации 5 марта 2019 г.

В рамках теории размытых мартенситных переходов (РМП), основанной на термодинамических и кинетических соотношениях, анализируются имеющиеся в литературе данные по влиянию толщины эпитаксиальных пленок (films) и размера кристаллитов в микрочастицах порошка сплава Ni–Mn–Sn на параметры мартенситных переходов в этом сплаве. Целью анализа является установление явной (функциональной) зависимости этих параметров от толщины пленки  $D$  и размера нанокристаллитов  $d$  в пленке и микрочастицах. Результаты дифракционного R-анализа показывают, что из-за когерентной связи эпитаксиальной пленки с твердой подложкой или в результате интенсивной пластической деформации сплава при его размоле в шаровой мельнице в пленках и микрочастицах порошка сплава возникают внутренние упругие микродеформации и напряжения. Анализ показывает, что локальные микронапряжения существенно влияют на вид зависимости температурного интервала (размытия) перехода  $\Delta T$  от размерных факторов  $D$  или  $d$ . В отсутствие микронапряжений эти зависимости имеют вид  $\Delta T \sim 1/D^2$  или  $\Delta T \sim 1/d^2$ . При наличии микронапряжений температурный интервал перехода зависит от размерных факторов, как  $\Delta T \sim 1/D$  или  $\Delta T \sim 1/d$ .

**Ключевые слова:** сплавы ЭПФ, размерные эффекты, эпитаксиальные пленки, мартенситные переходы.

DOI: 10.21883/FTT.2019.07.47843.406

### 1. Введение

Ферромагнитные сплавы Ni–Mn–Ga с эффектом температурной и магнитной памяти формы с замещением Ga на атомы Sn [1–5], In [6] или Sb [7] привлекли в последнее десятилетие внимание исследователей как обладающие более широким спектром функциональных и технологических свойств по сравнению с известным сплавом Ni<sub>2</sub>MnGa. Указанные сплавы имеют более высокую чувствительность к изменению температуры и магнитного поля и более значительную величину механокалорического и магнетокалорического эффектов [1,8]. В связи с миниатюризацией различных робототехнических, сенсорных и криогенных устройств особое внимание уделяется в настоящее время исследованию влияния размеров  $D$  монокристалльных образцов сплавов, а в нанокристаллических образцах — размеров зерен  $d$ , на мартенситные переходы в этих сплавах и, следовательно, влияния размерных факторов на функциональные свойства сплавов в диапазоне размеров  $d$ ,  $D = 10–100$  nm.

Так, резистометрическое исследование прямого и обратного мартенситных переходов в эпитаксиальных пленках сплава Ni<sub>51.6</sub>Mn<sub>32.9</sub>Sn<sub>15.5</sub> толщиной 20–200 nm, приготовленных на подложках из монокристаллов MgO, показало [2], что ширина перехода по температуре  $\Delta T$  возрастает с уменьшением толщины пленки. Найдено также, что температуры равновесия мартенситной и аустенитной фаз при прямом,  $T_c^M = (M_s + A_f)/2$ , и обратном,  $T_c^A = (A_s + M_f)/2$ , переходах резко снижаются

и обращаются в нуль при критической толщине пленки  $D_k \approx 20$  nm. При меньших толщинах мартенситный переход в пленке отсутствует, она остается в аустенитном состоянии. Наблюдаемые размерные эффекты авторы связывают с влиянием на параметры мартенситных переходов нескольких факторов, а именно, наличия подложки и связанной с этим разницы (mismatch) постоянных решеток аустенита и подложки, деформационной совместимости (compatibility) мартенситной и аустенитной фаз и с влиянием собственно размерного фактора.

В [3] при исследовании мартенситного перехода в эпитаксиальных пленках сплава Ni<sub>50</sub>Mn<sub>35</sub>Sn<sub>15</sub> толщиной от 120 до 2500 nm, изготовленных на Si-подложках, был получен парадоксальный результат, а именно, отсутствие в пленках толщиной 120 nm и меньше мартенситного перехода, но переход имел место при толщине пленки 400 nm и выше. Этот результат находится в противоречии с данными [2], согласно которым стабилизация аустенита в пленках сплава Ni–Mn–Sn по составу близкого к [3] наступает при толщине пленок меньше 20 nm.

Еще в одном исследовании сплав Ni–Mn–Sn аналогичный по составу сплаву [3] подвергался размолу в шаровой мельнице [4,5]. Полученный порошок отжигался в течение 5 min при четырех температурах в интервале 573–873 K, и исследовался с помощью DS-калориметра, рентгеновской дифракции [4] и мессбаурерской спектроскопии [5] на предмет влияния отжига на параметры перехода микрочастиц порошка из аусте-

нитного в мартенситное состояние. В результате было установлено, что температурная ширина перехода  $\Delta T$  и ширина дифракционных пиков (величина внутренних упругих деформаций  $\varepsilon$  в частицах порошка) уменьшаются с ростом температуры отжига. Наблюдаемые эффекты авторы связывают с влиянием деформационных дефектов (упругих полей дислокаций) на параметры мартенситных переходов в микрочастицах сплава.

В рассмотренных выше работах имеется лишь качественный анализ полученных результатов, поскольку в настоящее время отсутствует чувствительная к структуре сплава на мезоуровне теория обратимых термоупругих мартенситных переходов в сплавах с эффектом памяти формы (ЭПФ), каким является сплав Ni–Mn–Sn. Наиболее близкой к такой теории является в настоящее время теория размытых мартенситных переходов (РМП) [9,10]. Она базируется как на термодинамических, так и кинетических уравнениях и соотношениях, что позволяет учитывать на мезоуровне влияние размерных факторов на кинетику и параметры мартенситных переходов, а, следовательно, и на функциональные свойства различных устройств, использующих сплавы с ЭПФ в качестве рабочих элементов.

Недавно теория РМП была применена в [10] для анализа влияния размерного фактора на параметры мартенситного перехода в сплаве TiNi в виде наночастиц сферической формы диаметром  $D = 3\text{--}24\text{ nm}$  [11]. А также для анализа влияния этого фактора на кривые сжатия микрокристаллов сплава Ni–Fe–Ga в направлении оси [011] в виде столбиков (pillars) диаметром от 0.235 до  $10\text{ }\mu\text{m}$  [12]. Было установлено [10], что существуют два источника размерных эффектов в этих кристаллах: термодинамический, который определяет температурную ширину (размытие) мартенситного перехода, как  $\Delta T \sim 1/D^2$ , и кинетический, определяющий существование критического поперечного размера кристалла  $D_k$ ; при меньших сечениях кристалл остается в аустенитном состоянии. Целью настоящей работы является анализ в рамках теории РМП влияния толщины эпитаксиальных пленок  $D$  [3] и размеров кристаллитов (нанозерен)  $d$  в пленках [3] и микрочастицах порошка [4] сплава Ni–Mn–Sn на параметры мартенситных переходов в этом сплаве. Анализ показывает, что ширина фазового перехода (его размытие по температуре) изменяется с толщиной пленки и размером кристаллитов  $d$ , соответственно, как  $\Delta T \sim 1/D$  и  $\Delta T \sim 1/d$ . Установлены также явные зависимости других параметров мартенситных переходов в этих сплавах от размерного фактора. В результате анализа находит также объяснение парадоксальный характер полученного в [3] результата, а именно, отсутствие мартенситного перехода в пленках сплава Ni–Mn–Sn при их толщине 120 nm.

## 2. Основные соотношения теории РМП

Как сказано выше, теория РМП базируется как на термодинамических, так и на кинетических соотношениях.

Основное термодинамическое соотношение в случае одностадийного мартенситного перехода имеет вид [9,10]

$$\varphi_M = \frac{1}{1 + \exp(\Delta U/kT)}, \quad \varphi_A = 1 - \varphi_M, \quad (1a)$$

где  $\varphi_M$  и  $\varphi_A$  — относительные объемные доли мартенсита и аустенита в сплаве,  $\Delta U = \omega(D, d)\Delta\mu$  — изменение свободной энергии сплава при образовании в нем элементарного объема новой фазы  $\omega_{D,d}$ , ограниченного (стесненного, constrained) размерами  $D$  или  $d$ ,

$$\frac{1}{\omega(D, d)} = \frac{1}{\omega_0} + \frac{1}{\omega_{D,d}}, \quad (1b)$$

$\omega_0$  — элементарный объем в отсутствие пространственного стеснения превращения,

$$\Delta\mu = q \frac{T - T_c}{T_c} - \varepsilon_m \sigma, \quad (1c)$$

— объемная плотность свободной энергии мартенситного перехода,  $q$  — теплота перехода,  $T$  — температура,  $T_c$  — температура объемного равновесия мартенситной и аустенитной фаз, когда  $\varphi_M = \varphi_A = 1/2$ ,  $\varepsilon_m$  — деформация превращения,  $\sigma$  — механическое напряжение, приложенное к кристаллу,  $k$  — постоянная Больцмана.

Кинетику фазового перехода определяют кинетические уравнения для объемных долей мартенситной  $\varphi_M$  и аустенитной  $\varphi_A$  фаз [9,10]. Уравнения описывают распределение мартенсита и аустенита в кристалле при прямом и обратном мартенситных переходах. Неоднородное распределение фаз является результатом процесса самоорганизации дислокаций превращения, параметры его зависят от температуры, напряжения, структурных и размерных факторов. В [10] приведено частное решение этих уравнений в случае равенства объемных долей мартенсита и аустенита (равенства размеров мартенситных и аустенитных ламелей) в кристалле сплава. Оно позволяет найти зависимость температуры равновесия фаз при прямом  $T_c^M$  и обратном  $T_c^A$  мартенситных переходах от размерного фактора,

$$T_c^M = \left[ 1 + \frac{kT_{c0}}{q\omega(D, d)} \ln \left[ \frac{3}{2} k_0(D, d) - 1 \right] \right] T_{c0}, \quad (2a)$$

$$T_c^A = \left[ 1 + \frac{kT_{c0}}{q\omega(D, d)} \ln \left[ 3k_0(D, d) - 1 \right] \right] T_{c0}. \quad (2b)$$

а также разницу между ними  $\Delta T = T_c^A - T_c^M$ , определяющую ширину (размытие) перехода по температуре и ее зависимость от размерного фактора (в рассматриваемом случае — толщины пленки  $D$  или размера кристаллитов в ней  $d$ ),

$$\Delta T_{AM} = \left[ \frac{kT_{c0}}{q\omega(D, d)} \ln \left( \frac{3k_0(D, d) - 1}{3k_0(D, d)/2 - 1} \right) \right] T_{c0}. \quad (3a)$$

где  $T_{c0}$  — температура равновесия фаз в отсутствие стеснения переходов,

$$k_0(D, d) = \left( \frac{D, d}{\pi^{1/2} D_c} \right)^2, \quad (3b)$$

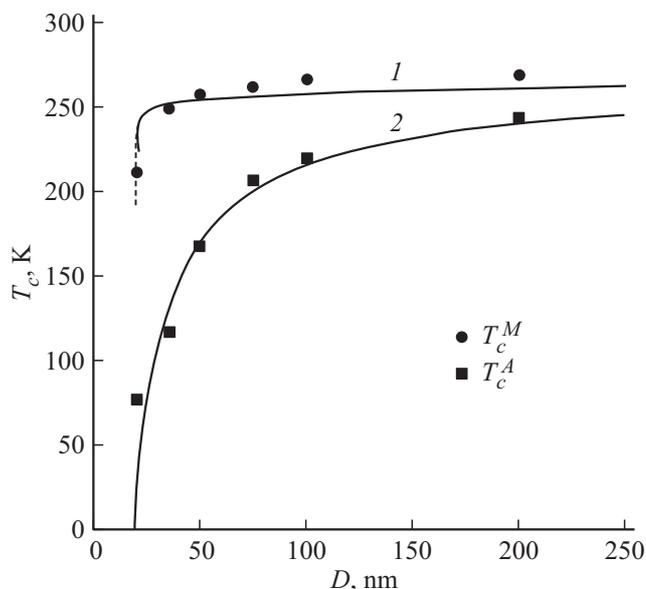
— критический размер петель при гомогенном зарождении дислокаций фазового превращения. Соотноше-

ние (3b) определяет вклад кинетического фактора в размерный аспект фазового превращения.

### 3. Сравнение с экспериментом

#### 3.1. Эпитаксиальные пленки

Рис. 1 демонстрирует зависимость температур равновесия фаз в пленках сплава  $\text{Ni}_{51.6}\text{Mn}_{32.9}\text{Sn}_{15.5}$  [2] при прямом  $T_c^M = (M_s + A_f)/2$  и обратном,  $T_c^A = (M_f + A_s)/2$ , мартенситных переходах от толщины пленки  $D$ , где  $M_s$ ,  $M_f$  и  $A_s$ ,  $A_f$  — температуры начала и конца, соответственно, прямого и обратного мартенситных переходов (серия экспериментов А [2]). Видно, что температура  $T_c^M$  при прямом мартенситном переходе начинает резко снижаться при толщине пленки меньше 30 нм и обращается в нуль при критической ее толщине  $D_k \approx 20$  нм. При обратном мартенситном переходе снижение температуры  $T_c^A$  по мере уменьшения толщины пленки происходит более плавно и до более низких значений, и заканчивается ее обращением в нуль примерно при той же критической толщине пленки, что и при прямом переходе. Согласно соотношениям (3) зависимость температур объемного равновесия фаз от толщины пленки  $D$  определяется зависимостью от нее элементарного объема фазового превращения  $\omega(D)$  (1b) и кинетического фактора  $k_0(D)$  (3b). Рассмотрим в начале зависимость элементарного объема превращения от  $D$ . Здесь могут иметь место две ситуации. Первая — стеснение фазового превращения не сопровождается возникновением упругих деформаций. Такая ситуация



**Рис. 1.** Зависимость температур равной объемной концентрации мартенсита и аустенита при прямом  $T_c^M$  и обратном  $T_c^A$  мартенситных переходах в эпитаксиальных пленках сплава  $\text{Ni}_{51.6}\text{Mn}_{32.9}\text{Sn}_{15.5}$  от толщины пленки  $D$  [2]. Кривые 1 и пунктир — расчет согласно уравнениям (2), кривая 2 — согласно уравнению (8).

наблюдается, например, при мартенситном переходе в равновесной, хорошо отожженной нанокристаллической структуре сплава  $\text{TiNi}$  [11]. Как показано в [10,13], элементарный объем превращения определяется в этом случае соотношением  $\omega \sim d^2$ , где  $d$  — размер кристаллитов. Вторая ситуация возникает, когда стеснение мартенситного превращения сопровождается образованием упругих микродеформаций, как это имеет место, например, в сплаве  $\text{Cu-Al-Ni}$ , содержащем когерентные с матрицей частицы двуокиси гафния с объемной концентрацией 1%. В этом случае элементарный объем превращения зависит от поперечного размера частиц  $d$ , как  $\omega \sim d$  [14]. В пленках сплава  $\text{Ni-Mn-Sn}$  [2] элементарный объем превращения ограничен толщиной пленки  $D$  и образованием петли дислокаций превращения площадью  $D^2$ . Следовательно, для элементарного объема фазового превращения имеем соотношение

$$\omega_D(D) = a_0 D^2, \quad (4)$$

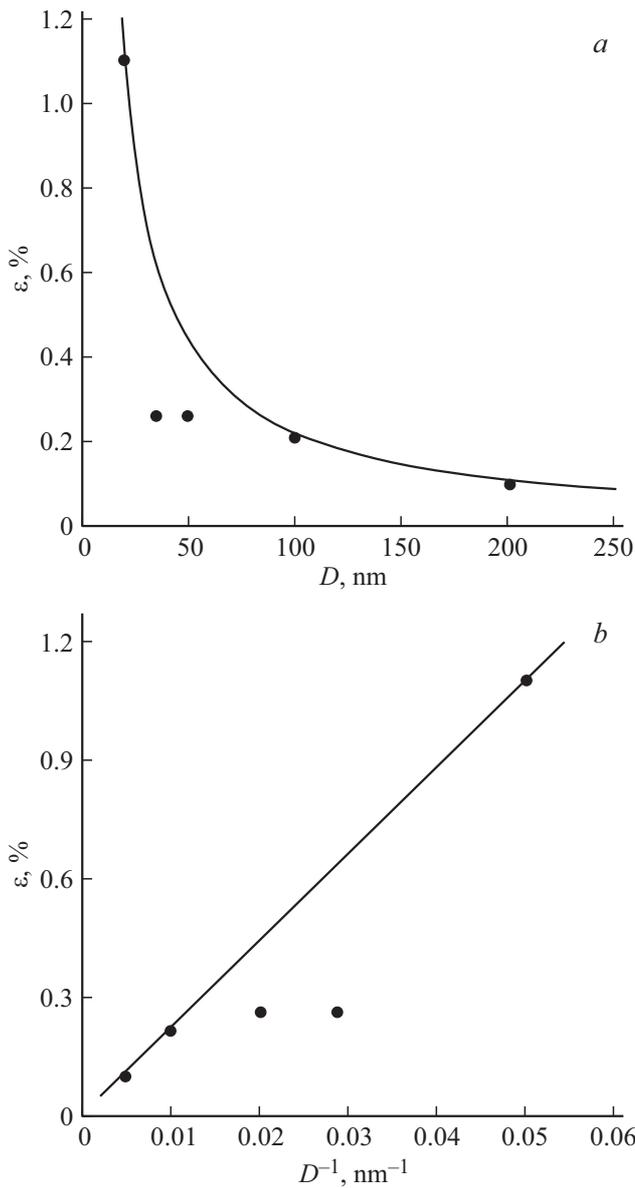
где  $a_0 = a/\sqrt{2}$  — расстояние между габитусными плоскостями кристалла,  $a$  — постоянная решетки аустенита.

Рассмотрим теперь влияние кинетического фактора на  $k_0(D)$  на зависимости температур равной объемности фаз  $T_c$ . Согласно формулам (2) и приведенным на рис. 1 результатам [2] температуры равного объемного содержания мартенсита и аустенита в пленке обращаются в нуль при величине кинетического фактора  $k_0(D) = 2/3$  и  $k_0(D) = 1/3$  и  $D = D_k \approx 20$  нм, соответственно, при прямом и обратном мартенситных переходах. Эти соотношения позволяют оценить величину критического размера петель  $D_c^M \approx 13.8$  нм и  $D_c^A \approx 19.5$  нм. Сравним элементарный объем превращения (4) и объем превращения в отсутствие стеснения мартенситного перехода  $\omega_0 = (\pi D_0^2/4)a_0$ , где  $D_0 = D_c$ . Для этого формулу (1b) запишем в виде

$$\frac{\omega_0}{\omega(D)} = 1 + \frac{\omega_0}{\omega_D}, \quad \frac{\omega_0}{\omega_D} = \frac{\pi}{4} \left( \frac{D_c}{D} \right)^2. \quad (5)$$

Подставляя в правую часть второго соотношения (5)  $D_c = 14-19$  нм и наименьшее значение толщины пленки  $D = D_k = 20$  нм, когда в пленке не образуется мартенсит, получаем оценку величины отношения  $\omega_0/\omega_D \approx 0.4-0.7$ . Согласно этой оценке стеснение элементарного объема превращения вследствие его ограничения толщиной пленки не должно существенно влиять на температуры  $T_c^M$  и  $T_c^A$  (рис. 1). Следовательно, их зависимость от толщины пленки определяется, в основном, кинетическим фактором  $k_0(D)$ . На рис. 1 кривая 1 и пунктир проведены согласно уравнениям (2) и (6) при  $kT_{c0}/q\omega_0 = 10^{-2}$  и  $T_{c0} = 250$  К. Видно, что в случае прямого мартенситного перехода (кривая 1) теория согласуется с экспериментом, а при обратном переходе между теорией (пунктир) и экспериментом имеется существенное расхождение.

В пленках сплава  $\text{Ni-Mn-Sn}$  [2], выращенных на подложках из кристаллов  $\text{MgO}$ , рентгеновская дифракция показывают наличие в пленках упругих микродеформа-



**Рис. 2.** Зависимость упругих микродеформаций в эпитаксиальных пленках сплава  $\text{Ni}_{51.6}\text{Mn}_{32.9}\text{Sn}_{15.5}$  от толщины пленки в прямых (а) и обратных (б) координатах [2]. Кривые — расчет по формуле (6).

ций  $\varepsilon$ , зависящих от толщины пленки. На рис. 2, а и 2, б показана эта зависимость в прямых,  $\varepsilon-D$ , и обратных,  $\varepsilon-1/D$ , координатах. Видно, что величина деформации снижается с ростом толщины пленки. Зависимость  $\varepsilon(D)$  может быть аппроксимирована формулой

$$\varepsilon(D) = \delta_0 \frac{D_k}{D}, \quad (6)$$

где  $\delta_0$  — относительная разница (mismatch) параметров решетки подложки и аустенита сплава при  $D = D_k$ . На рис. 2 кривые  $\varepsilon(D)$  демонстрирует эту зависимость при  $\delta_0 = 1.1 \cdot 10^{-2}$  и  $D_k = 20 \text{ nm}$ . Что касается отмеченного выше расхождения между теорией и экспериментом при

обратном мартенситном превращении, то можно предположить, что оно вызвано напряжениями  $\sigma_e(D) = \mu_A \varepsilon(D)$  из-за когерентного характера связи пленки с подложкой

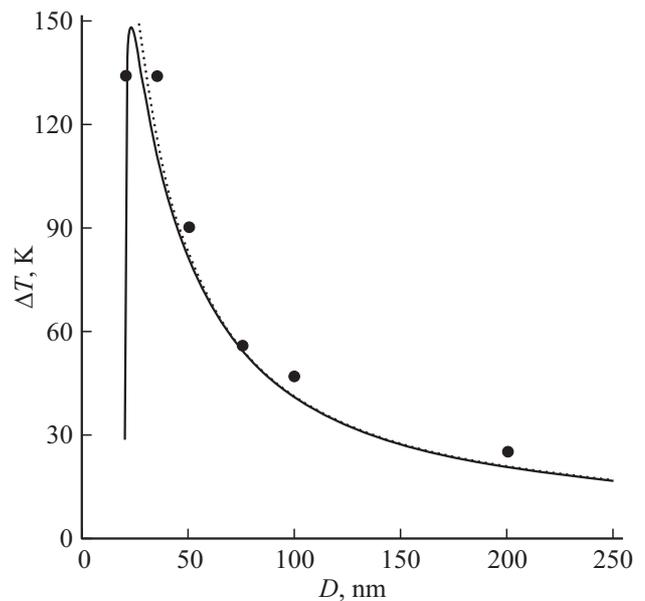
$$\sigma_e(D) = \delta_0 \mu_A \frac{D_k}{D}, \quad (7)$$

где  $\mu_A$  — модуль сдвига аустенита. Подставляя напряжение (7) в (1с), получим вместо (2б) и (3а) следующие соотношения

$$T_c^{A,\sigma}(D) = \left[ 1 - \delta_\sigma \frac{D_k}{D} + \frac{kT_{c0}}{q\omega(D)} \ln[3k_0(D) - 1] \right] T_{c0}, \quad (8)$$

$$\Delta T_\sigma(D) = \left[ \delta_\sigma \frac{D_k}{D} + \frac{kT_{c0}}{q\omega(D)} \ln\left(\frac{3k_0(D) - 1}{3k_0(D)/2 - 1}\right) \right] T_{c0}, \quad (9)$$

где  $\delta_\sigma = \delta_0 \varepsilon_m \mu_A / q$ . На рис. 1 кривая 2 построена согласно соотношению (8) при  $D_k = 20 \text{ nm}$  и величине параметра  $\delta_\sigma = 0.8$ . Видно, что учет микронапряжений позволяет согласовать теорию и эксперимент. Другая возможная причина рассматриваемого расхождения между теорией и экспериментом — это поверхностная энергия пленки [10,15]. Согласно [10, 15] снижение температуры равновесия фаз из-за поверхностного натяжения определяется уравнением  $\Delta T_s = (2\gamma_s / qD) T_{c0}$ , где  $\gamma_s$  — поверхностная энергия. В [10] найдено, что температура  $T_c^M$  в нанокристаллах сплава  $\text{TiNi}$  [16] становится чувствительной к поверхностному натяжению при размерах поперечного сечения кристаллов меньше  $10 \text{ nm}$ . В рассматриваемом случае пленок сплава  $\text{Ni-Mn-Sn}$  отклонение температуры  $T_c^A$  от соотношения (2б) наступает при гораздо большей величине толщины пленки (рис. 1), т. е. оно, скорее всего, вызвано напряжениями (7).

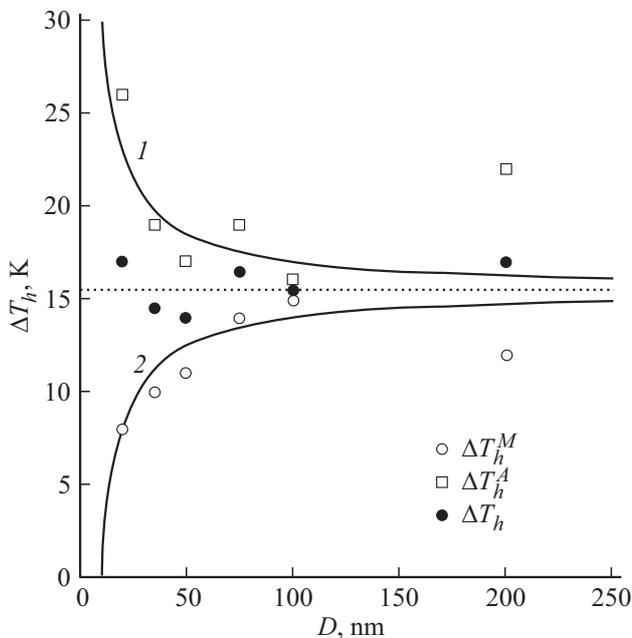


**Рис. 3.** Зависимость температурной ширины мартенситного превращения  $\Delta T$  в эпитаксиальных пленках сплава  $\text{Ni}_{51.6}\text{Mn}_{32.9}\text{Sn}_{15.5}$  от толщины пленки [2]. Кривая — расчет согласно уравнению (9), пунктир — вклад микронапряжений (7) в эту зависимость.

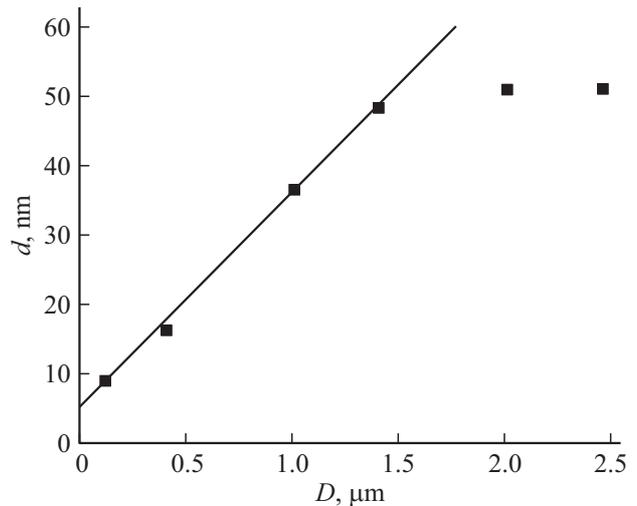
На рис. 3 экспериментальные точки демонстрируют разницу температур  $\Delta T = T_c^M - T_c^A = (M_s - M_f)/2 + (A_f - A_s)/2$  при прямом,  $T_c^M = (M_s + A_f)/2$ , и обратном,  $T_c^A = (M_f + A_s)/2$ , мартенситных переходах. Она определяет температурную ширину перехода в сплаве Ni–Mn–Sn [2]. Кривая на рисунке иллюстрирует разницу температур  $\Delta T(D) = T_c^M(D) - T_c^{A,\sigma}(D)$ . Видно, что наблюдается хорошее согласие теории с экспериментом. Пунктиром на рис. 3 обозначен вклад микронапряжений  $\Delta T^\sigma(D) = \delta_\sigma(D_k/D)T_{c0}$  в зависимость  $\Delta T(D)$ . Этот вклад является определяющим при толщине пленок  $D > 20$  nm. Экспериментальные данные [2] позволяют на основе теории РМП проанализировать также зависимость гистерезиса  $\Delta T_h$  электросопротивления пленок от их толщины при прямом  $\Delta T_h^M = A_f - M_s$  и обратном  $\Delta T_h^A = A_s - M_f$  мартенситных переходах. На рис. 4 показаны эти зависимости, а также зависимость от  $D$  усредненной величины гистерезиса  $\Delta T_h = (\Delta T_h^M + \Delta T_h^A)/2$ . Усредненная величина практически не зависит от толщины пленки и равна 15.5 К, а частные ее значения могут быть аппроксимированы полуэмпирическими формулами

$$\begin{aligned} \Delta T_h^M &= 15.5 + 0.03(D_k/D)T_{c0}, \\ \Delta T_h^A &= 15.5 - 0.03(D_k/D)T_{c0}. \end{aligned} \quad (10)$$

На рис. 4 кривые 1 и 2 иллюстрируют эти зависимости при  $D_k = 20$  nm и  $T_{c0} = 250$  К, пунктиром обозначена усредненная величина гистерезиса.



**Рис. 4.** Зависимость температурного гистерезиса превращения при прямом  $\Delta T_h^M$  и обратном  $\Delta T_h^A$  переходах и его средней величины  $\Delta T_h$  в эпитаксиальных пленках сплава Ni<sub>51.6</sub>Mn<sub>32.9</sub>Sn<sub>15.5</sub> от толщины пленок [2]. Кривые 1 и 2 — расчет согласно уравнениям (10), пунктир — средняя величина гистерезиса.



**Рис. 5.** Зависимость размера нанокристаллитов  $d$  в эпитаксиальных пленках сплава Ni<sub>50</sub>Mn<sub>35</sub>Sn<sub>15</sub> от толщины пленки  $D$ [3]. Кривая — расчет согласно уравнению (11).

Приведенные в [3] калориметрические данные для пленок сплава Ni<sub>50</sub>Mn<sub>35</sub>Sn<sub>15</sub>, выращенных на кремниевых подложках, не так подробны, как данные [2]. Но достаточны для выяснения причины парадоксального расхождения между результатами [2] и [3] относительно критической толщины пленки  $D_k$ , меньше которой пленка остается в аустенитном состоянии. В [2] это 20 nm, в [3] — критическая толщина равна 120 nm. Согласно данным [3], пленки содержат нанокристаллиты размером  $d$ , величина которых увеличивается линейно с ростом толщины пленки  $D$  вплоть до толщины 1.5 μm, когда в пленке начинается образование преципитатов, и она теряет когерентную связь с подложкой (рис. 5). На рис. 5 кривая иллюстрирует эмпирическую зависимость  $d(D)$  на линейном участке,

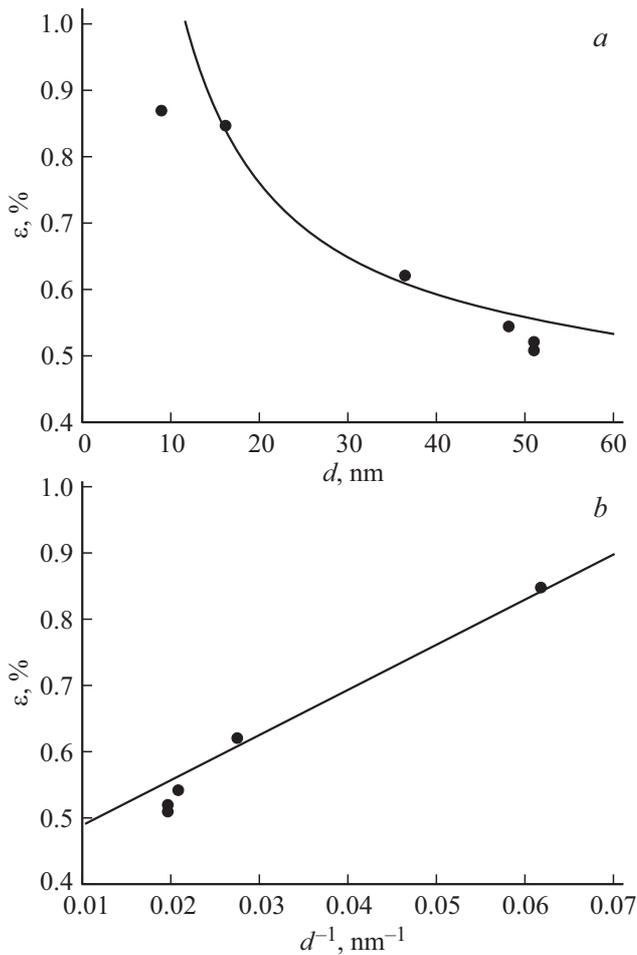
$$d(D) = 5 + D/32.26. \quad (11)$$

Согласно уравнению (11) в поперечном сечении пленки имеется около 30 нанокристаллитов. Соотношение (11) позволяет с помощью приведенных в [3] данных найти зависимость упругих деформаций в пленке от размера нанокристаллитов  $d$  (рис. 6, a и b). Кривые на этом рисунке построены согласно уравнению

$$\varepsilon = \varepsilon_0 + \frac{d_0}{32.26d}, \quad (12)$$

где  $d_0 = 1.5$  nm,  $\varepsilon_0 = 0.45 \cdot 10^{-2}$  — деформация при экстраполяции  $d \rightarrow \infty$  (рис. 6, b). Видно, что величина упругих деформаций в пленке уменьшается с ростом размера кристаллов, но часть деформации  $\varepsilon_0$  при  $D > 1.5$  μm не зависит от толщины пленки.

Нанокристаллизация пленки является результатом неоднородного распределения в ней упругих деформаций вследствие когерентной связи пленки с подложкой. В результате, в пленке возникают локальные



**Рис. 6.** Зависимость упругих микродеформаций в эпитаксиальных пленках сплава Ni<sub>50</sub>Mn<sub>35</sub>Sn<sub>15</sub> от размера нанокристаллитов *d* в пленке в прямых (а) и обратных (б) координатах [3]. Кривые — расчет по формуле (12).

напряжения из-за скоплений дислокаций одного знака на границах нанокристаллитов: ситуация аналогичная случаю когерентных с матрицей наночастиц HfO<sub>2</sub> в сплаве Cu–Al–Ni [14]. На языке дислокаций превращения релаксация упругих деформаций, связанных с нанозернами, происходит путем образования геометрически необходимых (ГН) дислокаций превращения. Согласно Эшби [17] такая ситуация имеет, например, место при наличии в кристалле неоднородных полей деформаций вокруг когерентных с решеткой частиц с поперечным размером *d*. При пластической деформации кристалла частицы становятся гетерогенными источниками образования решеточных ГН дислокаций. Применительно к дислокациям превращения формула Эшби для плотности дислокаций превращения в сплаве имеет вид

$$\rho_G = \frac{\epsilon_m}{2a_0d}. \tag{13}$$

Среднее расстояние между дислокациями превращения *d<sub>G</sub>*, т.е. есть диаметр дислокационной петли пре-

вращения, определяющий элементарный объем превращения, равен  $d_G = \sqrt{\rho_G}$ . Для элементарного объема превращения получаем тогда следующее соотношение  $\omega_d = (\pi d_G^2/4)a_0 = \pi a_0/4\rho_G$ . Подставляя во вторую часть этого соотношения плотность ГН дислокаций (13), находим зависимость элементарного объема превращения в пленке от размера нанокристаллитов *d*,

$$\omega_d = \frac{\pi a^2}{4\epsilon_m} d. \tag{14}$$

Сравним теперь величину объема  $\omega_d$  и объема  $\omega_0$  относительно друг друга, как это было сделано выше для сплава [2] (соотношения (5)). В результате находим, что  $\omega_0/\omega_d = \epsilon_m(D_c^2/ad\sqrt{2}) \approx 0.5-2.7$ , при  $\epsilon_m = 6 \cdot 10^{-2}$ ,  $D_c \approx 14$  nm и вариации *d* в интервале 90–50 nm (рис. 5). Таким образом, в отличие от работы [2], стеснение (constraint) превращения вносит заметный вклад в зависимость ширины мартенситного перехода  $\Delta T$  от размерного фактора *d*. К сожалению, в [3] нет данных относительно зависимости температурного интервала перехода от толщины пленки *D* или от деформаций  $\epsilon$ , что не позволяет, принимая во внимание соотношения (11), (12) и (14), установить зависимость ширины перехода от размера кристаллитов в пленке  $\Delta T \sim 1/\omega_d(d)$ . В [3] указаны лишь две толщины пленки: 120 nm, меньше которой она находится в аустенитном состоянии, и 400 nm, выше которой — в мартенситном. Согласно соотношению (11) размер кристаллитов в этих пленках равен, соответственно, 8.7 и 17.4 nm. Эти размеры того же порядка величины, что и критическая толщина пленки  $D_k = 20$  nm наступления стабилизации аустенитного состояния в сплаве Ni–Mn–Sn [2], что устраняет кажущийся парадокс несоответствия результатов [2] и [3].

### 3.2. Микрочастицы

В микрочастицах порошка сплава Ni–Mn–Sn аналогичного по составу [3], полученных размолом сплава в шаровой мельнице и отожженных в течение 5 min при четырех температурах в интервале 573–873 K, рентгеновская дифракция и мессбауэрская спектроскопия обнаруживают наличие локальных деформаций наноразмерного масштаба [4,5]. Приведенные в [4] данные по зависимости величины деформаций и их пространственного размера от температуры отжига позволяют найти между ними прямую зависимость (рис. 7). Согласно этой зависимости по мере увеличения температуры отжига величина деформаций уменьшается, а их пространственный масштаб возрастает. Очевидно, что в микрочастицах сплава, пластически деформированного до высокой степени в шаровой мельнице, при отжиге развивается процесс нанокристаллизации. Наличие локальных упругих деформаций свидетельствует о когерентной связи нанокристаллов с решеткой сплава и наличии в границах кристаллитов скоплений дислокаций одного знака. На

рис. 7 кривая показывает аппроксимацию найденных зависимостей уравнением

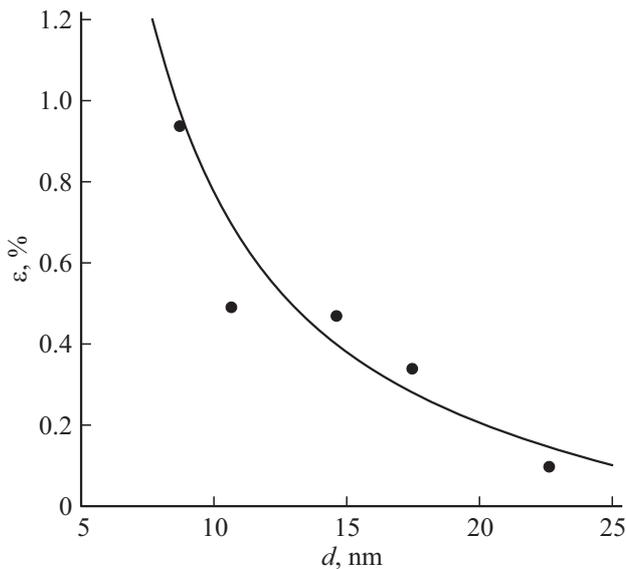
$$\varepsilon(d) = -\varepsilon_0 + \delta_0 \frac{d_k}{d - d_0}, \quad (15)$$

где  $\varepsilon_0 = 0.25 \cdot 10^{-2}$  — деформация при экстраполяции  $d \rightarrow \infty$ ,  $d_0 = 2 \text{ nm}$ ,  $\delta_0 = 0.94 \cdot 10^{-2}$  — деформация при  $d = d_k = 8.7 \text{ nm}$ . Видно, что локальные деформации в микрочастицах снижаются с ростом размера нанокристаллитов по такому же закону (12), что и в пленках [3].

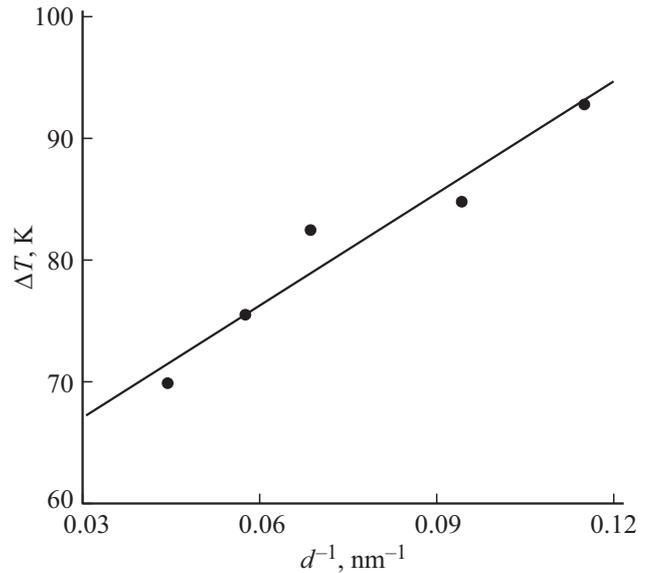
В [4] приведена также зависимость температурного интервала мартенситного перехода  $\Delta T$  от величины локальной деформации  $\varepsilon$  в исходном после размола сплава состоянии и при четырех температурах отжига порошка. Эта зависимость имеет линейный характер. При экстраполяции ее к деформации  $\varepsilon = 0$  прямая пересекает ось ординат при  $\Delta T = 65 \text{ K}$ . Используя указанные на рис. 7 значения величины кристаллитов  $d$  при различных температурах отжига, можно получить зависимость ширины мартенситного перехода  $\Delta T$  от размера кристаллитов. Рис. 8 демонстрирует эту зависимость в координатах  $\Delta T - 1/d$ . Кривая на рисунке построена в предположении, что ширину мартенситного перехода определяют микронапряжения  $\sigma_e = \mu\varepsilon(d)$  в микрочастицах сплава

$$\Delta T(d) = \Delta T_0 + \delta_\sigma \frac{d_k}{d} T_{c0}, \quad (16)$$

где  $\delta_\sigma = \delta_0 \varepsilon_m \mu_A / q$ . На рис. 8 кривая демонстрирует эту зависимость при  $\delta_\sigma = 0.14$ ,  $d_k = 8.7 \text{ nm}$ ,  $T_{c0} = 250 \text{ K}$  и  $\Delta T_0 = 57 \text{ K}$  — результат экстраполяции кривой при



**Рис. 7.** Зависимость упругих микродеформаций  $\varepsilon$  в отожженных в интервале температур 573–873 К микрочастицах порошка сплава  $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{35}\text{Sn}_{15}$  от размера нанокристаллитов  $d$  в микрочастице [4,5]. Кривая — аппроксимация зависимости  $\varepsilon(d)$  соотношением (15).



**Рис. 8.** Зависимость температурной ширины мартенситного превращения  $\Delta T$  в микрочастицах порошка сплава  $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{35}\text{Sn}_{15}$  от величины нанокристаллитов  $d$  в микрочастице [4]. Кривая — расчет согласно уравнению (16) в координатах  $\Delta T(d) - 1/d$ .

$d \rightarrow \infty$  до пересечения ее с осью ординат. Величина параметра  $\delta_\sigma = 0.14$  определяется вполне разумным набором данных  $\delta_0 = 0.94 \cdot 10^{-2}$ ,  $\varepsilon_m = 6 \cdot 10^{-2}$ ,  $\mu_A = 7 \text{ GPa}$  и  $q = 30 \text{ MJ/m}^3 = 30 \text{ MPa}$ .

#### 4. Выводы

Таким образом, сделанный в рамках теории РМП анализ размерных эффектов в эпитаксиальных пленках и микрочастицах сплава  $\text{Ni-Mn-Sn}$  позволяет сделать следующие выводы. Имеется три источником размерных эффектов в сплавах с ЭПФ.

1. Первый связан с существованием элементарного объема превращения  $\omega$  вследствие пространственного ограничения (стеснения) фазового превращения. Было показано [10,13], что при равновесной нанокристаллической структуре сплава или его монокристалльном наносостоянии элементарный объем превращения зависит от размера кристаллитов и поперечного размера кристалла, соответственно, как  $\omega \sim d^2$  и  $\sim D^2$ , а температурный интервал перехода — как  $\Delta T \sim 1/\omega \sim 1/d^2$  и  $\sim 1/D^2$ .

2. Второй источник размерных эффектов — это наличие упругих напряжений и деформаций в эпитаксиальной пленке вследствие ее когерентной связи с подложкой, а также их наличие в микрочастицах сплава после его размола в шаровой мельнице. В монокристаллическом и нанокристаллизованном состояниях пленки и микрочастиц эти напряжения вызывают снижение характеристических температур  $T_c$  прямого и обратного мартенситных переходов и увеличивают температур-

ную ширину перехода соответственно, как  $\Delta T \sim 1/D$  и  $\sim 1/d$ .

3. Третий источник связан с кинетикой мартенситного перехода. Под кинетикой перехода в рамках теории РМП понимается не только изменение объемных долей фаз, но также их неоднородное распределение в кристалле сплава в виде ламелей (plates). В имеющейся литературе пока нет исследований по зависимости, например, ширины ламелей от поперечного размера кристалла или в нанокристаллическом материале — от величины зерен. Что касается, влияния размерного фактора на сам мартенситный переход, то выше экспериментально и теоретически продемонстрировано существование критической толщины пленки: в пленках меньшей толщины мартенситный переход блокируется.

## Список литературы

- [1] P. Czaja, R. Chulist, T. Tokarsky, T. Czeppe, Y.I. Chumlyakov, E. Cesari. *J. Mater. Sci.* **53**, 10383 (2018).
- [2] N. Teichert, A. Auge, I. Dincer, Y. Elerman, B. Krumme, H. Wednde, O. Yildirim, K. Potzger, A. Hütten. *Acta Mater.* **86**, 279 (2015).
- [3] R. Vishnoi, R. Singha, D. Kaur. *J. Nanopart. Res.* **13**, 3975 (2011).
- [4] J. López-García, I. Unzueta, V. Sánchez-Alarcos, V. Recarte, J.I. Pérez-Landzábal, J.F. Rodríguez-Velamazán, J.A. García, F. Plazaola. *Intermetallics* **94**, 133 (2018).
- [5] I. Unzueta, J. López-García, V. Sánchez-Alarcos, V. Recarte, J.I. Pérez-Landzábal, J.F. Rodríguez-Velamazán, J.S. Garitaonandia, J.A. García, F. Plazaola. *Appl. Phys. Lett.* **110**, 181908 (2017).
- [6] J.Y. Huang, Q.D. Hu, N.M. Bruno, J.H. Chen, I. Karaman, J.H. Ross, J.G. Li. *Scr. Mater.* **105**, 42 (2015).
- [7] V. Sánchez-Alarcos, J.I. Pérez-Landzábal, V. Recarte, I. Lucia, J. Vélez, J.A. Rodríguez-Velamazán. *Acta Mater.* **61**, 4676 (2013).
- [8] P.O. Castillo-Villa, L. Manosa, P. Planes, D.E. Soto-Parra J.L. Sanches-Llamazares, H. Flores-Zuniga, C. Frontera. *J. Appl. Phys.* **113**, 053506 (2013).
- [9] Г.А. Малыгин. *УФН* **171**, 187 (2001).
- [10] Г.А. Малыгин. *ФТТ* **61**, 288 (2019).
- [11] W.S. Ko, S.B. Maisel, B. Grabowski, J.B. Leon, J. Neugebauer. *Acta Mater.* **123**, 90 (2017).
- [12] N. Ozdemir, I. Karaman, N.F. Mara, Y.I. Chumlyakov, H.E. Karasa. *Acta Mater.* **60**, 5670 (2012).
- [13] Г.А. Малыгин. *ФТТ* **60**, 1990 (2018).
- [14] Г.А. Малыгин, В.И. Николаев, С.А. Пульнев. *ЖТФ* **89**, 1, 132 (2019).
- [15] H. Zong, Z. Ni, X. Ding, N. Lookman, J. Sun. *Acta Mater.* **103**, 407 (2016).
- [16] Z. Chen, S. Qin, J. Shang, Y. Chen. *Intermetallics* **94**, 47 (2018).
- [17] A.F. Ashby. *Phil. Mag.* **21**, 399 (1970).

Редактор Т.Н. Василевская