LỜI CAM ĐOAN

Tôi xin cam đoan luận văn này không trùng lặp với các khóa luận, luận văn, luận án và các công trình nghiên cứu đã công bố.

Hà Nội, ngày 25 tháng 10 năm 2022

Người cam đoan

Bùi Thị Ngọc Lan

LỜI CẢM ƠN

Lời đầu tiên, tôi xin bày tỏ lòng kính trọng và biết ơn sâu sắc nhất đến TS. Nguyễn Hải Yến và GS.TS. Nguyễn Huy Dân, Viện Khoa học vật liệu, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam đã tận tình hướng dẫn giúp đỡ cũng như tạo mọi điều kiện tốt nhất để tôi hoàn thành luận văn.

Tôi xin trân trọng cảm ơn sự giúp đỡ và tạo điều kiện thuận lợi của cơ sở đào tạo là Học viện Khoa học và Công nghệ, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam.

Luận văn này được thực hiện với sự hỗ trợ kinh phí bởi Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam với đề tài mã số ĐLTE00.03/20-21 và Quỹ Phát triển khoa học và công nghệ Quốc gia (NAFOSTED) trong đề tài mã số 103.02-2019.344. Công việc thực nghiệm được thực hiện tại Phòng thí nghiệm trọng điểm Vật liệu và linh kiện điện tử, Viện Khoa học vật liệu.

Sau cùng, tôi xin cảm ơn Ban giám hiệu trường THPT Tân Lập, người thân, đồng nghiệp và bạn bè lời cảm ơn chân thành nhất. Chính sự tin yêu mong đợi của gia đình, đồng nghiệp và bạn bè đã tạo động lực cho tôi thực hiện thành công luận văn này.

Hà Nội, ngày 25 tháng 10 năm 2022

Học viên

Bùi Thị Ngọc Lan

MỤC LỤC

MỞ ĐẦU 1

Chương 1: TỔNG QUAN VỀ HỢP KIM NHỚ HÌNH HEUSLER NỀN Ni-Mn 4

1.1. Tổng quan về hợp kim nhớ hình 4

1.1.1. Hiệu ứng nhớ hình của hợp kim 4

1.1.2. Cơ chế biến đổi pha trong hợp kim nhớ hình 6

1.1.3. Lịch sử phát triển nghiên cứu hợp kim nhớ hình 8

1.1.4. Ứng dụng của hợp kim nhớ hình 10

1.2. Tổng quan về hợp kim nhớ hình Heusler nền Ni-Mn 15

1.2.1. Cấu trúc của hợp kim Heusler nền Ni-Mn 15

1.2.2. Tính chất từ của hợp kim Heusler nền Ni-Mn 18

1.2.3. Một số kết quả nghiên cứu về cấu trúc, tính chất từ và hiệu ứng nhớ hình của hợp kim Heusler nền Ni-Mn 21

Chương 2: KỸ THUẬT THỰC NGHIỆM 28

2.1. Chế tạo mẫu 28

2.1.1. Tạo hợp kim ban đầu 28

2.1.2. Phun băng nguội nhanh 29

2.2. Các phép đo khảo sát mẫu 32

2.2.1. Phép đo khảo sát cấu trúc bằng nhiễu xạ tia X 32

2.2.2. Phép đo khảo sát cấu trúc bằng kính hiển vi điện tử quét 34

2.2.3. Phép đo khảo sát tính chất từ 35

Chương 3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN 37

3.1. Cấu trúc và tính chất từ của hợp kim nhớ hình Heusler $Ni_{50}Mn_{50-x}Ga_x$ 37

3.1.1. Cấu trúc của hợp kim nhớ hình Heusler $Ni_{50}Mn_{50-x}Ga_x$ 37

3.1.2. Tính chất từ của hợp kim nhớ hình Heusler $Ni_{50}Mn_{50-x}Ga_x$ 39

3.2. Ảnh hưởng của Co lên cấu trúc và tính chất từ của hợp kim nhớ hình Heusler $Ni_{50-x}Co_xMn_{29}Ga_{21}$ 41

3.2.1. Ảnh hưởng của Co lên cấu trúc của hợp kim nhớ hình Heusler $Ni_{50-x}Co_xMn_{29}Ga_{21}$ 41

3.2.2. Ảnh hưởng của Co lên tính chất từ của hợp kim nhớ hình Heusler $Ni_{50-x}Co_xMn_{29}Ga_{21}$ 45

KẾT LUẬN 51

TÀI LIỆU THAM KHẢO 52

DANH MỤC CÁC KÝ HIỆU VÀ CHỮ VIẾT TẮT

1. Danh mục các ký hiệu

A:	Autenit
B:	Độ bán rộng của các đỉnh nhiễu xạ
A_S:	Nhiệt độ bắt đầu của pha autenit
A_f:	Nhiệt độ kết thúc của pha autenit
M:	Mactenxit
M_S:	Nhiệt độ bắt đầu của pha mactenxit
M_f:	Nhiệt độ kết thúc pha của mactenxit
T_C^A:	Nhiệt độ Curie của pha autenit
T_C^M:	Nhiệt độ Curie của pha mactenxit
θ:	Góc nhiễu xạ Bragg

2. Danh mục các chữ viết tắt

EDX:	Phổ tán xạ năng lượng tia X
FM:	Sắt từ
MSMA:	Hợp kim nhớ hình từ tính
PM:	Thuận từ
SEM:	Hiển vi điện tử quét
SMA:	Hợp kim nhớ hình
SME:	Hiệu ứng nhớ hình
XRD:	Nhiễu xạ tia X
VSM:	Hệ từ kế mẫu rung

DANH MỤC BẢNG

Bảng 1.1 Sự phân loại của một số hợp kim Heusler dựa trên trật tự từ và cấu trúc tinh thể……. 20

Bảng 2.1 Các mẫu đã được chế tạo bằng phương pháp phun băng nguội nhanh……. 32

Bảng 3.1 Thành phần hóa học được xác định qua phép phân tích EDX của các hợp kim $Ni_{50-x}Co_xMn_{29}Ga_{21}$ và tỷ lệ số electron hóa trị trên mỗi nguyên tử (e/a)……..... 45

DANH MỤC HÌNH ẢNH

Hình 1.1. Hiệu ứng nhớ hình trong các hợp kim [19]..... 4

Hình 1.2. Sự biến đổi pha trong hợp kim nhớ hình dạng NiTi [20]..... 5

Hình 1.3. Giản đồ 2 chiều của sự dịch chuyển theo sức căng..... 6

Hình 1.4. Hai cơ chế trượt (a) và kết cặp (b)..... 7

Hình 1.5. Quá trình biến dạng song tinh mactenxit 8

Hình 1.6. Lịch sử của quá trình phát hiện các hợp kim nhớ hình..... 9

Hình 1.7. Một số ứng dụng của hợp kim nhớ hình trong y-sinh: Ống nong động mạch, neo xương, niềng răng [23]..... 10

Hình 1.8. a, b) Nitinol stent, c) stent Nitinol gấp khúc..... 11

Hình 1.9. Các dụng cụ có thể thay đổi độ cong trong phẫu thuật nội soi. a) Dao mổ, b) Bộ chuyền chỉ khâu, c) Bộ truyền động linh hoạt cho giá đỡ khớp nối [33]..... 11

Hình 1.10. Nguyên mẫu và nguyên lý hoạt động của một clip tự đóng cho MIS [36]..... 12

Hình 1.11. Kẹp nối thông ruột kết ở hình dạng mở (a) và đóng (b) [37]..... 13

Hình 1.12. Hệ thống kẹp kiểm soát xuất huyết tiêu hóa [38]..... 13

Hình 1.13. Bộ điều khiển vi mô với 5 bậc tự do: A. Ngón tay; B. Khuỷu tay; C. Vai; a. Lò xo xoắn hợp kim Ti-Ni; b. lò xo nghiêng; c. Bánh xe siết van; d. Dây hợp kim Ti-Ni [39]..... 14

Hình 1.14. Bộ điều nhiệt hợp kim nhớ hình: a. Van chính; b. Lò xo quay lại; c. Van phụ; d. Thùng chứa; e. Thanh đẩy; f. vị trí lò xo; g. Nguyên tố hợp kim nhớ hình [39]..... 15

Hình 1.15. Cấu trúc tinh thể của hợp kim Heusler dạng X_2YZ (a) và XYZ (b) [40]..... 16

Hình 1.16. Cấu trúc mạng tinh thể kiểu $L2_1$ của hợp kim Heusler đầy đủ. Khi các nguyên tử X^2 khuyết ta được cấu trúc mạng tinh thể kiểu $C1_b$ của hợp kim bán Heusler (X^1, X^2 là kí hiệu của các nguyên tử của nguyên tố X) [40]..... 17

Hình 1.17. Cấu trúc mạng tinh thể kiểu: (a) $L2_1$, (b) $C1_b$. (c) Ba kiểu có thể của cấu trúc bất trật tự B2 (I, II và III) [8]…… 18

Hình 1.18. Giản đồ XRD ở nhiệt độ phòng của hợp kim $Ni_{50+x}Mn_{27-x}Ga_{23}$ với x = -2 (a), x = 1 (b), x = 2.7 (c) và x = 5 (d) [13]……. 22

Hình 1.19. Sơ đồ về mối quan hệ cấu trúc giữa $L2_1$ và $D0_{22}$, giữa cấu trúc $L2_1$ và 4O hoặc 6M [13]…….. 23

Hình 1.20. Các đường cong M(H) của hợp kim $Ni_{50+x}Mn_{27-x}Ga_{23}$ với $x \leq 0$ và $x \geq 0$ (b) được đo ở 5 K trong các trường lên đến 50 kOe, và sự phụ thuộc nồng độ của mô men từ tự phát trên mỗi đơn vị ở 5 K (c) [13]…….. 24

Hình 1.21. Sự phụ thuộc vào nhiệt độ của độ từ thẩm μ (a) và từ độ M (b) được đo trong từ trường 1 kOe với x = 1 ($Ni_{51}Mn_{26}Ga_{23}$) [13]…….. 26

Hình 1.22. Sự phụ thuộc vào nhiệt độ của độ cảm từ với hợp kim $Ni_{50}Mn_{30}Ga_{20}$, hợp kim $Ni_{45}Co_5Mn_{30}Ga_{20}$ và $Ni_{43}Co_7Mn_{30}Ga_{20}$ (Δ) [56]…… 26

Hình 1.23. Ảnh hưởng của nồng độ Co và tỷ lệ e/a lên (a) Từ hóa bão hòa (b) Nhiệt độ chuyển pha M-A và (c) Nhiệt độ Curie của các mẫu $Ni_2(Mn,Co)Ga$ được xử lý trong các điều kiện khác nhau. Các giá trị e/a cho các thành phần trung bình tương ứng được đưa ra trong trục x ở trên cùng [58]…… 27

Hình 2.1. Sơ đồ khối của hệ nấu hồ quang……. 29

Hình 2.2. Sơ đồ mô tả hệ phun băng nguội nhanh…….. 30

Hình 2.3. (a) Thiết bị phun băng nguội nhanh: (1) hệ hút chân không, (2) buồng tạo băng, (3) hộp điều khiển, (b) ảnh bên trong buồng phun băng: (4) con lăn, (5) cuộn cao tần, (6) ống thạch anh..... 31

Hình 2.4. Mô hình hình học của hiện tượng nhiễu xạ tia X…… 33

Hình 2.5. Thiết bị nhiễu xạ tia X Equinox 5000……. 34

Hình 2.6. Các tín hiệu thứ cấp nhận được từ mẫu dưới tác dụng của chùm điện tử sơ cấp năng lượng cao (chùm điện tử tới)…… 34

Hình 2.7. Kính hiển vi điện tử quét HITACHI S-4800……. 35
Hình 2.8. Sơ đồ nguyên lý của hệ từ kế mẫu rung (VSM)..... 35
Hình 3.1. Giản đồ XRD của các băng hợp kim Ni_{50} $Mn_{50-x}Ga_x$ (x = 17, 18, 19, 20 và 21)……. 37
Hình 3.2. Các cong từ trễ ở nhiệt độ phòng của hợp kim $Ni_{50}Mn_{50-x}Ga_x$ (x = 17, 18, 19, 20 và 21)…….. 38
Hình 3.3. Đường cong từ nhiệt của các $Ni_{50}Mn_{50-x}Ga_x$ (x = 17, 18, 19, 20 và 21) các dải băng hợp kim trong từ trường tác dụng 80 Oe (a), 1Oe (b) và 10 Oe (c)……. 39
Hình 3.4. Đường cong từ nhiệt của các dải hợp kim $Ni_{50}Mn_{30}Ga_{20}$ trong các trường từ khác nhau trong khoảng 0,1-10 kOe……. 41
Hình 3.5. Giản đồ XRD của các hợp kim $Ni_{50-x}Co_xMn_{29}Ga_{21}$ (x = 0, 2, 4, 6 và 8)……. ……... 42
Hình 3.6. Ảnh SEM các mặt cắt ngang của băng hợp kim $Ni_{50-x}Co_xMn_{29}Ga_{21}$ với x = 0 (một), x = 2 (b), x = 4 (c), x = 6 (d) và x = 8 (e)……... 43
Hình 3.7. Quang phổ EDX của các $Ni_{50-x}Co_xMn_{29}Ga_{21}$ ruy băng với x = 0 (một), x = 4 (b), và x = 8 (c)……. 44
Hình 3.8. Đường cong từ nhiệt của các hợp kim $Ni_{50-x}Co_xMn_{29}Ga_{21}$ với x = 0, 2, 4 (a) và x = 6, 8 (b) trong từ trường 1 kOe…….. 46
Hình 3.9. Đường cong từ nhiệt của các băng hợp kim $Ni_{50-x}Co_xMn_{29}Ga_{21}$ (x = 0, 2, 4, 6 và số 8) trong từ trường 1 kOe (a, b) và 10 kOe (c, d)…… 47
Hình 3.10. Đường cong từ nhiệt của băng hợp kim $Ni_{50-x}Co_xMn_{29}Ga_{21}$ với x = 2 trong các từ trường khác nhau trong khoảng 0,1-4 kOe (a) và 6-10 kOe (b)…….. 48
Hình 3.11. Đường cong từ trễ (a) và sự phụ thuộc của từ độ vào từ trường trong dải từ trường từ 0 đến 6 kOe (b) ở nhiệt độ phòng của hợp kim băng $Ni_{50-x}Co_xMn_{29}Ga_{21}$ (x = 0, 2, 4, 6, và 8)……... 49

MỞ ĐẦU

1. Lý do chọn đề tài

Vật liệu công nghệ nói chung và vật liệu nhớ hình nói riêng có ý nghĩa vô cùng quan trọng trong cuộc sống loài người. Chúng rất đa dạng, phong phú và đang không ngừng được nghiên cứu để hoàn thiện hơn. Trong xu thế phát triển chung đó, vật liệu nhớ hình trong đó có hợp kim Heusler Ni-Mn-(Ga, Al…) được tạo ra nhằm đáp ứng những yêu cầu ngày càng cao của con người về một cuộc sống "xanh" và hiện đại.

Hợp kim nhớ hình (SMA) là hợp kim mà sau khi bị biến dạng có khả năng khôi phục lại hình dạng ban đầu dưới sự tác động của nhiệt độ hoặc từ trường. Nguồn gốc của hiệu ứng nhớ hình (SME) là do sự biến đổi cấu trúc tinh thể của vật liệu khi nhiệt độ hoặc từ trường tác dụng lên nó [1-10]. Các hợp kim nhớ hình có thể tồn tại trong hai pha tinh thể khác nhau bao gồm pha mactenxit (ổn định ở nhiệt độ thấp) và pha autenit (ổn định ở nhiệt độ cao hơn) [1-10]. Các SMA có khả năng ứng dụng nhiều trong các lĩnh vực y sinh, hàng không vũ trụ, vi điện tử, tự động hóa: chỉnh nha, neo xương, van tự động, cảm biến nhiệt, ống nano, rô bốt…

Các hợp kim Heusler Ni-Mn-(Ga, Al…) được quan tâm nghiên cứu vì chúng có nhiều hiệu ứng vật lí lý thú cho cả nghiên cứu cơ bản và ứng dụng: hiệu ứng nhớ hình (Shape Memory Effect - SME), hiệu ứng từ nhiệt (Magnetocaloric Effect - MCE), hiệu ứng áp-nhiệt (Barocaloric Effect), hiệu ứng siêu đàn hồi từ (Magnetic Superelastic Effect)… Gần đây, hiệu ứng nhớ hình từ tính (MSME) trong hợp kim Heusler đã được tập trung nghiên cứu [3-5]. Ưu điểm của các hợp kim này là SME của chúng được kích thích không chỉ bởi nhiệt độ mà còn bởi từ trường. Với kích thích từ trường, thời gian đáp ứng của SME rất nhanh và chính xác hơn so với trường hợp kích thích bằng nhiệt độ.

Bên cạnh đó, thời gian sử dụng lâu hơn, khả năng tạo ra biến dạng và ứng suất cũng lớn hơn rất nhiều so với các vật liệu từ giảo hay áp điện. Do đó, chúng có lợi thế về ứng dụng như trong lĩnh vực cảm biến, điều khiển, truyền dẫn và chuyển đổi năng lượng. Thông thường, MSME xảy ra trong các vật liệu có chuyển pha từ pha thuận từ hoặc sắt từ yếu sang pha sắt từ. Các quá trình chuyển pha từ này trải qua sự thay đổi cấu trúc hoặc chuyển pha bậc một. Trong hợp kim Heusler, MSME xảy ra thông qua biến đổi cấu trúc mactenxit-autenit (M-A) và tương tác từ trong vật liệu [6, 7]. Để đưa loại vật liệu này vào ứng dụng, người ta phải kiểm soát sự biến đổi pha cấu trúc và sự chuyển pha từ tính của chúng, có nghĩa là người ta phải tạo ra vật liệu có nhiệt độ và biên độ chuyển pha như mong muốn [8–9]. MSME

của hợp kim Ni-Mn-Ga được khám phá ra lần đầu tiên bởi Ullakko cùng cộng sự [11]. Độ biến dạng lớn hơn 10% đã thu được do sự tác động từ trường bên ngoài. Kể từ đó, nhiều nghiên cứu về tính chất từ, SME và hiệu ứng từ nhiệt (MCE) của hợp kim Ni-Mn-Ga với các thành phần khác nhau đã được thực hiện. Hầu hết các hợp kim Heusler Ni-Mn-Ga có hai quá trình chuyển pha, chuyển pha bậc một (FOPT) và chuyển pha bậc hai (SOPT). Xu và cộng sự đã báo cáo nhiệt độ chuyển pha và tính chất từ của hợp kim khối $Ni_{50}Mn_{50-x}Ga_x$ [12]. Nhiệt độ chuyển pha mactenxit-autenit giảm khi tăng nồng độ Ga [12]. Chuyển pha mactenxit-autenit của hợp kim $Ni_{50+x}Mn_{27-x}Ga_{23}$ đã được quan sát trong vùng giàu Mn [13]. T_{M-A} của các hợp kim này tăng lên khi số điện tử hóa trị trên mỗi nguyên tử e/a tăng lên [13]. Việc thêm Co vào hợp kim Ni-Mn-Ga đã tạo ra những thay đổi quan trọng trong cấu trúc và tính chất từ của hợp kim [14, 15]. Co tăng cường tương tác sắt từ trong pha autenit trong khi làm suy yếu tính sắt từ trong pha mactenxit dẫn đến tăng chuyển đổi M-A trong hợp kim [14, 15]. Kết quả là, nhiệt độ Curie của pha mactenxit (T_C^M) giảm xuống và nhiệt độ Curie của pha autenit (T_C^A) được tăng lên khi nồng độ Co trong hợp kim Ni-Mn-Co-Ga tăng lên [14, 15]. Vì vậy, việc thêm vào Co với nồng độ hợp lý trong hợp kim Heusler Ni-Mn-Ga đã góp phần điều chỉnh dải nhiệt độ làm việc của hợp kim đến nhiệt độ thích hợp nhất cho các ứng dụng biến đổi M-A do từ trường gây ra [14, 15].

Tuy nhiên, cấu trúc và tính chất của hợp kim rất nhạy với hợp phần và điều kiện chế tạo. Các nghiên cứu trước đây thường tập trung nhiều vào hợp kim Heusler Ni-Mn-Ga dạng khối [13, 16]. Các hợp kim khối yêu cầu một chế độ xử lý nhiệt phức tạp, thời gian ủ dài (lên đến vài ngày) [13, 16]. Bằng cách sử dụng phương pháp phun băng nguội nhanh để chế tạo các hợp kim này, sự hình thành pha và các tính chất từ của hợp kim có thể được cải thiện đáng kể [17, 18].

Từ những lý do trên chúng tôi đã chọn đề tài nghiên cứu của luận văn là:
"*Nghiên cứu cấu trúc và tính chất từ của các hợp kim Heusler Ni-Mn-(Ga, Al…)*".

2. Mục đích nghiên cứu

- Nghiên cứu ảnh hưởng của hợp phần lên cấu trúc và tính chất từ của các hợp kim Heusler Ni-Mn-(Ga, Al...).

- Tìm ra hợp kim có từ tính tốt và có khả năng ứng dụng cao.

3. Nội dung nghiên cứu

- Chế tạo các băng hợp kim nguội nhanh Heusler Ni-Mn-(Ga, Al...).

- Khảo sát cấu trúc, tính chất từ của các băng hợp kim đã chế tạo được.

4. Phương pháp nghiên cứu

Luận văn được tiến hành bằng phương pháp thực nghiệm:

- Tạo mẫu khối bằng phương pháp nấu hồ quang.
- Tạo mẫu băng bằng phương pháp phun băng nguội nhanh.
- Xác định cấu trúc của mẫu bằng phương pháp phân tích nhiễu xạ tia X.
- Khảo sát tính chất từ và hiệu ứng từ nhiệt của mẫu trên hệ từ kế mẫu rung.

5. Cấu trúc luận văn

Ngoài phần mở đầu, kết luận và tài liệu tham khảo, luận văn bao gồm 3 chương, cụ thể như sau:

- Chương 1: Tổng quan về hợp kim nhớ hình Heusler nền Ni-Mn
- Chương 2: Kỹ thuật thực nghiệm
- Chương 3: Kết quả và thảo luận

6. Ý nghĩa khoa học của luận văn:

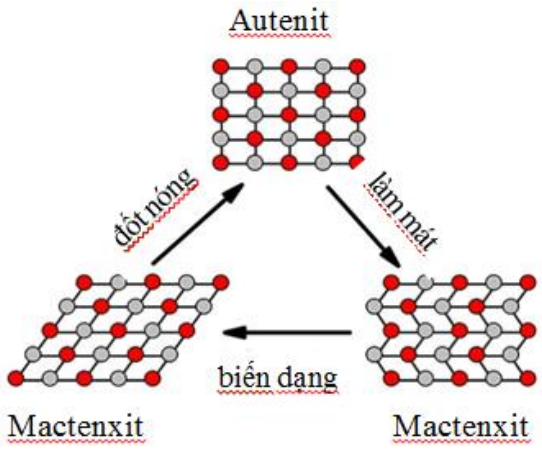
Mối liên hệ giữa cấu trúc với chuyển pha từ trong các vật liệu đang là một đối tượng lý thú cho nghiên cứu cơ bản. Vì vậy, đề tài là cấp thiết và có ý nghĩa khoa học cao.

Chương 1: TỔNG QUAN VỀ HỢP KIM NHỚ HÌNH HEUSLER NỀN Ni-Mn

1.1. Tổng quan về hợp kim nhớ hình

1.1.1. Hiệu ứng nhớ hình của hợp kim

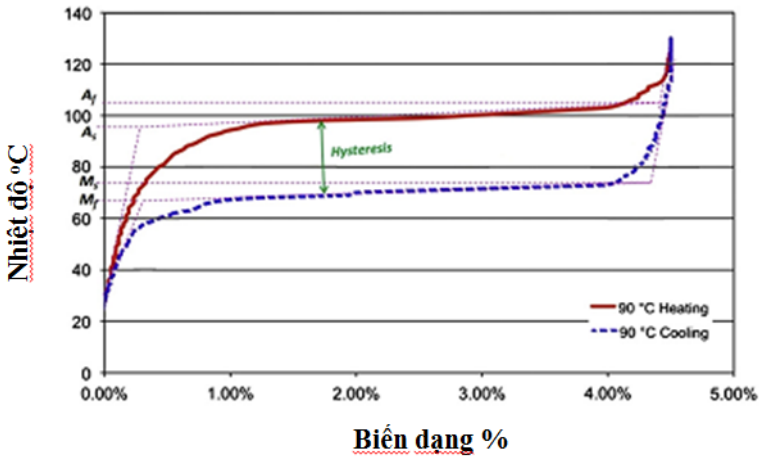
Hợp kim nhớ hình (Shape Memory Alloy - SMA) là vật liệu có khả năng khôi phục lại hình dạng ban đầu khi chịu tác động của nhiệt độ hoặc từ trường. Hiện tượng biến đổi này được gọi là hiệu ứng nhớ hình (Shape Memory Effect - SME). Nguồn gốc của hiệu ứng nhớ hình này là do có sự chuyển pha cấu trúc tinh thể của vật liệu dưới tác động của nhiệt độ hay từ trường. Hợp kim nhớ hình có thể tồn tại trong hai pha với cấu trúc tinh thể khác nhau, pha mactenxit hoặc pha autenit. Cấu trúc pha autenit ổn định ở nhiệt độ cao, cấu trúc pha mactenxit lại ổn định ở nhiệt độ thấp hơn. Khi hợp kim nhớ hình bị đốt nóng, nó bắt đầu biến đổi từ pha mactenxit sang pha autenit. Nếu một hợp kim nhớ hình bị làm biến dạng ở nhiệt độ tồn tại cấu trúc mactenxit thì khi bị đốt nóng đến nhiệt độ bắt đầu chuyển sang pha cấu trúc autenit (A_s), nó dần chuyển về hình dạng ban đầu và trở về nguyên dạng khi pha mactenxit biến đổi hoàn toàn sang pha autenit (A_f). Khi giảm nhiệt độ, cấu trúc của hợp kim nhớ hình lại biến đổi từ pha autenit sang pha mactenxit trong khoảng nhiệt độ từ M_s (nhiệt độ bắt đầu) tới M_f (nhiệt độ kết thúc). Quá trình biến đổi này được mô tả trên hình 1.1 và 1.2. Sự biến đổi pha cấu trúc mactenxit-autenit trong một số hợp kim nhớ hình có thể xảy ra dưới tác dụng của từ trường ngoài [10-19].



Hình 1.1. Hiệu ứng nhớ hình trong các hợp kim [19].

Độ từ trễ là thước đo sự khác nhau về nhiệt độ chuyển pha giữa hai quá trình đốt nóng và làm lạnh (tức là $\Delta T = M_f - M_s$), thường được xác định giữa nhiệt độ mà vật liệu ở đó 50% chuyển thành autenit khi gia nhiệt và 50% chuyển thành mactenxit khi làm mát [21]. Tính chất này rất quan trọng và cần được xem xét cẩn

thận trong quá trình lựa chọn vật liệu SMA cho các ứng dụng kỹ thuật được nhắm mục tiêu; ví dụ: cần có độ trễ nhỏ cho các ứng dụng khởi động nhanh (như MEMS và robot), độ trễ lớn hơn được yêu cầu để giữ lại hình dạng xác định trước trong một dải nhiệt độ lớn (chẳng hạn như trong các cấu trúc có thể triển khai và nối ống) [22]. Ngoài ra, nhiệt độ chuyển pha được đề cập đến để xác định phạm vi hoạt động của ứng dụng. Các nhiệt độ chuyển pha và đường cong từ trễ bị ảnh hưởng bởi thành phần của vật liệu hợp kim nhớ hình, quá trình xử lý nhiệt phù hợp với SMA và môi trường làm việc ứng dụng của nó. Các nhiệt độ chuyển pha này có thể được đo trực tiếp bằng các kỹ thuật khác nhau như đo nhiệt lượng quét vi sai (DSC), đo điện trở suất như một hàm của nhiệt độ, và có thể được xác định gián tiếp từ một loạt các thí nghiệm chu kỳ nhiệt ứng suất không đổi. Đối với các SMA nhớ hình từ tính, các nhiệt độ chuyển pha này có thể được xác định bằng cách khảo sát sự phụ thuộc của từ độ theo nhiệt độ, các đường cong từ nhiệt M(T).



Hình 1.2. Sự biến đổi pha trong hợp kim nhớ hình dạng NiTi [20].

Một số tính chất cơ học của các hợp kim nhớ hình cũng khác nhau giữa hai pha này như mô đun Young, điện trở suất, độ dẫn nhiệt và hệ số giãn nở nhiệt [23]. Cấu trúc autenit tương đối cứng và có mô đun Young cao hơn nhiều; trong khi cấu trúc mactenxit mềm hơn và dễ uốn hơn; tức là có thể dễ dàng bị biến dạng khi tác dụng ngoại lực [24].

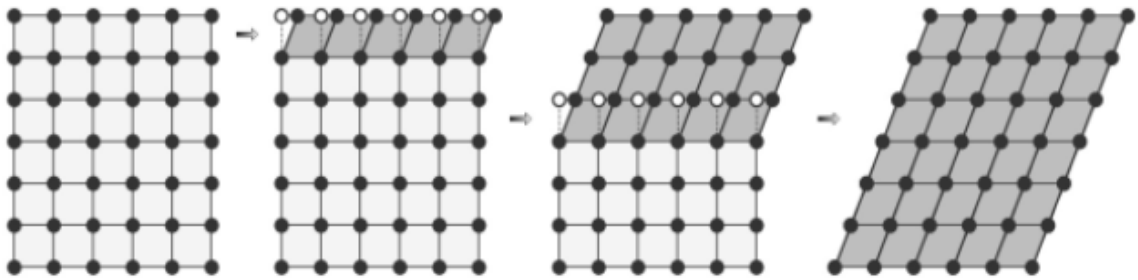
Hiệu ứng nhớ hình là kết quả của sự biến đổi mactenxit đã được biết đến từ giữa những năm 1950, khi hiệu ứng này được phát hiện trong các hợp kim cơ bản bằng đồng. Ngày nay, những hợp kim này là bộ nhớ hình dạng và hợp kim siêu đàn hồi được sử dụng rộng rãi, kết hợp hiệu ứng bộ nhớ hình dạng rõ rệt nhất và tính

siêu đàn hồi, khả năng chống ăn mòn và tính tương thích sinh học, và các đặc tính kỹ thuật vượt trội.

1.1.2. Cơ chế biến đổi pha trong vật liệu nhớ hình

Hợp kim nhớ hình có thể tồn tại với cấu trúc đa tinh thể ở hai giai đoạn khác nhau khi nó chịu một số yếu tố bên ngoài. SMA biến dạng bằng cách tác dụng lực và phục hồi hình dạng nguyên bản của chúng bằng việc thay đổi nhiệt độ hoặc từ trường. Trong vùng nhiệt độ hoạt động, các hợp kim nhớ hình tồn tại ở hai pha, chúng khác nhau về cấu trúc mạng tinh thể. Pha tồn tại ở nhiệt độ cao là pha autenit (A) và pha tồn tại ở nhiệt độ thấp là pha mactenxit (M). So với pha mactenxit (kiểu tứ giác hoặc trực thoi), pha autenit (thường có kiểu mạng lập phương) có cấu trúc mạng tinh thể khác biệt. Sự thay đổi từ cấu trúc mạng tinh thể này sang cấu trúc mạng tinh thể khác không xảy ra bởi sự khuếch tán của các nguyên tử mà bởi sự biến dạng của mạng tinh thể, đó chính là quá trình chuyển pha cấu trúc. Mỗi tinh thể mactenxit khi được tạo thành có thể có sự định hướng khác nhau, sự định hướng đó được gọi là biến thể.

Về mặt tinh thể học, sự biến đổi từ autenit thành mactenxit thường thông qua hai phần: Sức căng Bain (*Brain strain*) và lực cắt bất biến của mạng tinh thể (*lattice-invariant shear*). Sức căng Bain bao gồm tất cả các chuyển động nguyên tử cần thiết để tạo ra cấu trúc mới. Để minh họa quá trình này một cách dễ hiểu, chúng ta có thể xem xét theo mô hình 2 chiều như trong hình 1.3.



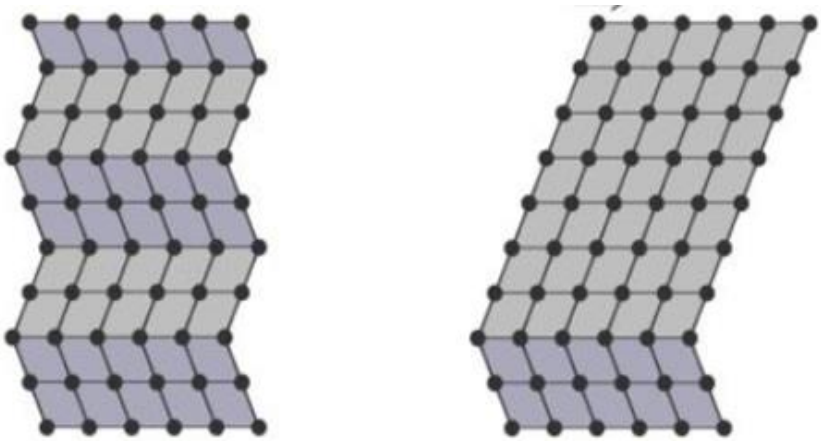
Hình 1.3. Giản đồ 2 chiều của sự dịch chuyển theo sức căng.

Lưu ý rằng khi mặt phân cắt giữa hai giai đoạn phát triển, mỗi nguyên tử chỉ di chuyển một đoạn rất nhỏ. Cấu trúc mactenxit mới là kết quả của tất cả những các chuyển động phối hợp nhỏ mà không có bất kỳ sự khuếch tán nguyên tử nào.

Phần thứ hai của phép biến đổi mactenxit, lực tác động làm biến đổi mạng tinh thể theo kiểu "cắt": cấu trúc mactenxit được tạo ra bởi bước trước đó là một hình dạng khác với autenit lân cận và do đó phải được điều chỉnh bằng cách nào đó đến cấu trúc lân cận chưa được chuyển đổi. Có hai cơ chế có thể xảy ra: trượt và kết cặp. Hình 1.4 biểu diễn hai cơ chế trượt và kết cặp [8]. Trong cả hai trường hợp, mỗi ô cơ sở có cấu trúc mactenxit mới, nhưng hình dạng tổng thể là của cấu trúc ban đầu autenit. Trượt là một quá trình thường trực, trong khi kết cặp là một quá trình có thể đảo ngược. Do đó, để hiệu ứng nhớ hình có thể xảy ra, thì sự kết cặp nhất định phải chiếm ưu thế trong quá trình biến đổi.

Hình 1.4. Hai cơ chế trượt (a) và kết cặp (b).

Mô hình hai chiều có thể chỉ ra làm thế nào ở trạng thái không có ngoại lực tác động vào vật liệu các biến thể tương tự được kết cặp trong cấu hình được gọi là kết hợp, trong đó biên giữa các cặp biến thể là mặt phẳng gương. Các biên kết cặp có năng lượng rất thấp và khá linh động. Do đó, nếu một ứng suất được tác động lên kết cấu, ranh giới cặp sẽ dễ dàng di chuyển, tạo ra một hình dạng đáp ứng tốt với ứng suất tác động. Điều này giúp chúng ta dễ dàng uốn, bẻ cong vật liệu theo hình dạng mong muốn. Sự hình thành của nhiều biến thể cặp thành một biến thể duy nhất được gọi là song tinh (*detwinning*) mactenxit biến dạng. Quá trình song tinh mactenxit biến dạng được biểu diễn trên hình 1.5 [8]. Sự biến đổi ngược có thể xảy ra vì các tinh thể có xu hướng định hướng lại về cấu hình ban đầu có xu hướng đạt đến trạng thái tổng năng lượng thấp hơn, nhờ một tính chất gọi là khả năng đảo ngược tinh thể.



Hình 1.5. Quá trình biến dạng song tinh mactenxit [20].

1.1.3. Lịch sử phát triển nghiên cứu hợp kim nhớ hình

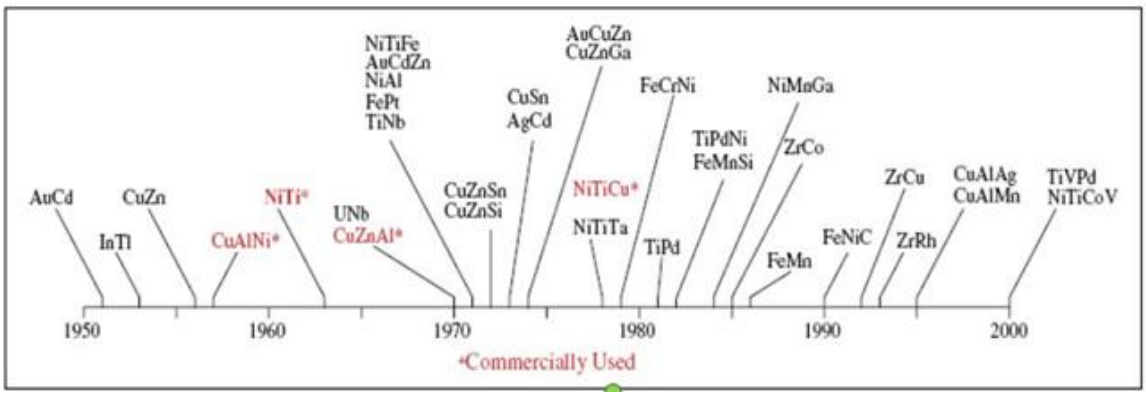
Năm 1932, hiệu ứng bộ nhớ hình dạng (SME) lần đầu tiên được phát hiện bởi nhà vật lý người Thụy Điển Ame Ölander. Vào thời điểm đó, khả năng lấy lại hình dạng ban đầu của AuCd sau khi nung nóng đã được nghiên cứu [27]. Các nghiên cứu sâu hơn được thực hiện bởi Chang và Cộng sự [28] năm 1951, Bever và Reynolds [29] vào năm 1952, người ta đã hiểu rõ hơn về hiệu ứng nhớ hình dạng của các hợp kim khác nhau Cu-Zn và Au-Cd. Họ làm rõ SMA có thể bị biến dạng trong giai đoạn mactenxit của nó ở nhiệt độ thấp. Khi bị nung nóng, SMA sẽ có thể phục hồi hình dạng ban đầu. Từ đó trở đi, các nhà nghiên cứu đã tìm ra hiệu ứng nhớ hình được thể hiện trên nhiều hệ hợp kim khác.

Một đặc tính quan trọng khác của SMA là tính giả đàn hồi (còn gọi là siêu đàn hồi), được phát hiện bởi Rachinger [30] vào năm 1958. Độ giả đàn hồi là khả năng của SMA trở lại hình dạng ban đầu sau khi loại bỏ tải trọng. Năm 1963, Buehler và Wang cho ra đời lớp hợp kim "Nitinol" (NiTi). Hợp kim này có phần trăm nguyên tử của niken và titan gần như bằng nhau. Thuận lợi của NiTi là tiết kiệm chi phí hơn các SMA trước đó và khả năng tương thích sinh học của nó (không độc hại). Kể từ khi phát hiện ra NiTi, nhiều sự chú ý và các ứng dụng kỹ thuật liên quan đến SMA đã được theo đuổi. Năm 1965, Wang và cộng sự [31] cho thấy nhiệt độ chuyển pha của niken và titan SMA có thể được thay đổi bằng cách thêm một nguyên tố hợp kim như Co hoặc Fe. Phát hiện này đã giúp thương mại hóa SMA trong nhiều ngành công nghiệp. Năm 1969, Melton cùng các cộng sự [32] đã triển khai một trong những ứng dụng thương mại sớm nhất của SMA trong dự án máy bay chiến đấu F-14. Khớp nối làm bằng nitinol với nhiệt độ chuyển pha dưới 65^0C

được sử dụng để ghép nối ống thủy lực máy bay. Do nhiệt độ biến đổi của các khớp nối thấp, các khớp nối này phải được bảo quản trong nitơ lỏng trước khi lắp ráp.

Năm 1996, Ullakko cùng các cộng sự [11] đã phát triển một loại SMA mới, được kích hoạt bởi từ trường. Đó là hệ hợp kim Ni-Mn-Ga. Độ biến dạng lớn hơn 10% đã thu được do sự tác động từ trường bên ngoài. Kể từ đó, nhiều nghiên cứu về cấu trúc, tính chất từ, SME của các hợp kim Heusler nền Ni-Mn đã được nghiên cứu. Tuy nhiên, các hợp kim này vẫn chưa được sử dụng thực tế vì độ giòn, chi phí cao và ứng suất đầu ra thấp (dưới 5 Mpa).

Năm 2006, R.Kainuma và các cộng sự [23] đã công bố một loại hợp kim nhớ hình dạng từ tính mới, NiCoMnIn (NCMI), có thể giải quyết các vấn đề về độ giòn và ứng suất đầu ra thấp, đã được công bố. Vào năm 2010 và 2011, Y. Tanaka và T.omori cùng các cộng sự đã nghiên cứu hợp kim nhớ hình dạng siêu đàn hồi nền Fe, Fe-Ni-Co-Al-Ta-B (FNCATB) và Fe-Mn-Al-Ni (FMAN) đã được công bố tương ứng. NCMI cho thấy sự chuyển pha từ pha autenit sắt từ (FM) sang pha mactenxit thuận từ (PM) và sự ổn định nhiệt động của pha FM tăng lên thông qua năng lượng Zeeman dưới tác dụng từ trường ngoài trong một vùng nhiệt độ nhất định. Ở một nhiệt độ cố định, SME có thể thu được bằng cách sử dụng quá trình chuyển pha từ tính khi có tác động của từ trường. NCMI có thể phục hồi hình dạng gần như hoàn hảo khoảng 3% bằng cách sử dụng từ trường xung có cường độ 70 kOe. Loại hợp kim nhớ hình này được gọi là hợp kim nhớ hình từ tính (Magnetic shape memory alloy - MSMA) vì nó được gây ra bởi quá trình chuyển pha từ.



Hình 1.6. Lịch sử của quá trình phát hiện các hợp kim nhớ hình.

Như đã được công bố với các hợp kim Heusler nền Ni-Mn khác, chẳng hạn như NiCoMnSn, ứng suất đầu ra của các MSMA tỷ lệ thuận với từ trường áp vào và ứng suất đầu ra có thể lớn hơn 100 MPa đã được tìm thấy. Hơn nữa, một hiệu ứng

từ nhiệt ngược cũng được phát hiện trong MSMA. Mặc dù có nhiều nghiên cứu cơ bản, các hợp kim MSMA vẫn chưa được hiểu rõ một cách đầy đủ.

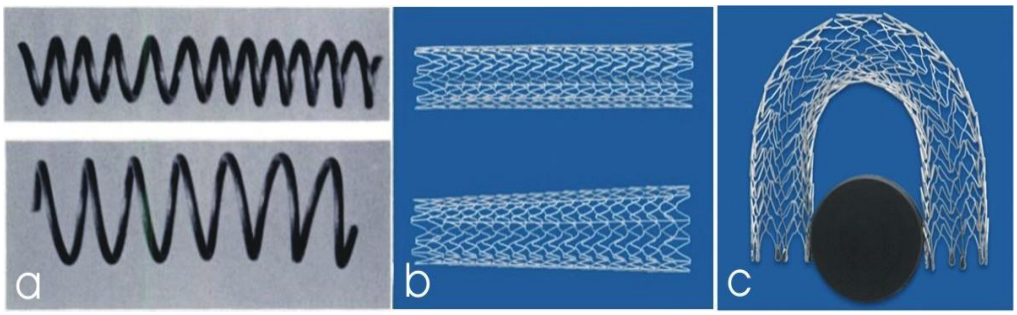
1.1.4. Ứng dụng của hợp kim nhớ hình

Hợp kim nhớ hình có khả năng ứng dụng nhiều trong các lĩnh vực y-sinh, quân sự, tự động hóa: chỉnh hình răng, ống đỡ động mạch, neo xương, van tự động, cảm biến nhiệt, robot...

1.1.4.1. Ứng dụng trong y sinh

SMA thể hiện các đặc tính cho các ứng dụng y sinh như khả năng chống ăn mòn cao, tương thích sinh học, không từ tính, các tính chất vật lý độc đáo, tái tạo mô và xương của con người. Nhu cầu về các dụng cụ thu nhỏ chính xác và đáng tin cậy để đạt được vị trí và chức năng chính xác cho các phương pháp điều trị y tế và phẫu thuật phức tạp mang lại cho SMA những lợi thế đáng kể và cơ hội lớn để thành công thương mại hơn nữa trong lĩnh vực này. SMA được sử dụng trong các thiết bị và dụng cụ y tế trong nhiều lĩnh vực bao gồm chỉnh hình, thần kinh, tim mạch và X quang can thiệp; và các ứng dụng y tế khác bao gồm: nội nha, stent, nhíp y tế, chỉ khâu, neo để gắn gân vào xương, cấy ghép, phương pháp điều trị chứng phình đại tràng, gọng kính và dây dẫn (hình 1.7) [23].

Hình 1.7. Một số ứng dụng của hợp kim nhớ hình trong y-sinh: Ống nong động mạch, neo xương, niềng răng... [23].



Hình 1.8. a, b) Nitinol stent, c) Stent Nitinol gấp khúc.

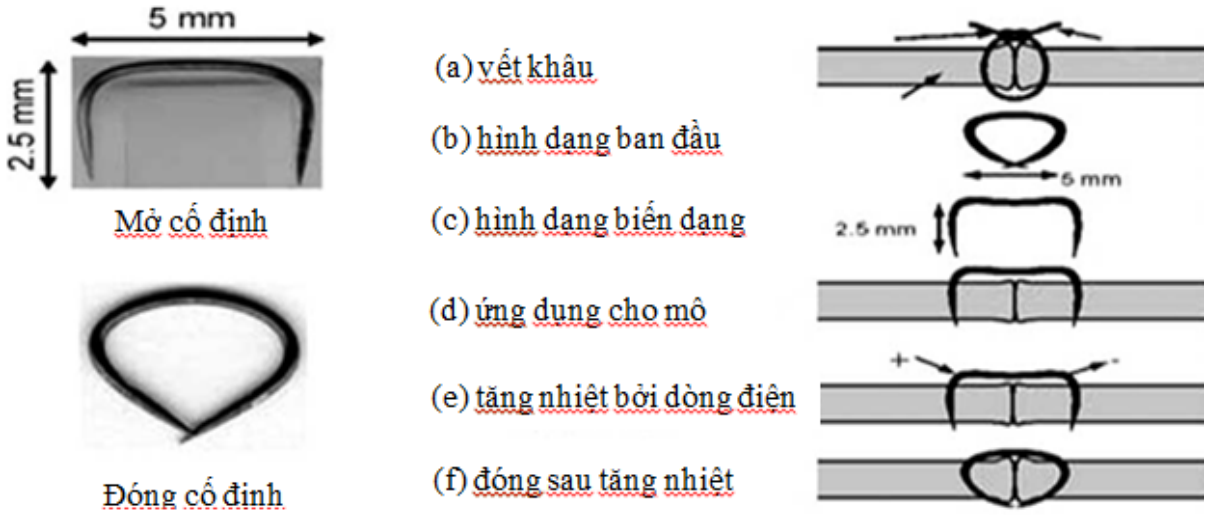
Stent Nitinol lần đầu được chế tạo bởi nhóm của Dotter vào năm 1983 [33], nó là một dây Nitinol cuộn đơn giản và được đưa vào động mạch đùi của chó bằng ống thông dẫn đường (hình 1.8a). Stent thép không gỉ được Palmaz và Schatz đưa vào sử dụng lâm sàng vào năm 1987, được Cục quản lý Thực phẩm và Dược phẩm Hoa Kỳ (FDA) phê duyệt vào năm 1994 [34]. Khái niệm về stent phủ vải Nitinol được giới thiệu lần đầu tiên vào năm 1993 [35]. Đây là một thành tựu đáng kể khi stent Nitinol phát triển từ một dạng dây cuộn đơn giản thành những stent mới nhất có cấu trúc phức tạp bằng cách cắt laser (hình 1.8b và c). Stent là thiết bị SMA được biết đến rộng rãi nhất trong liệu pháp xâm lấn tối thiểu tim mạch để tái thông mạch máu, stent Nitinol cũng đã được sử dụng ở các bộ phận khác của cơ thể con người bao gồm stent cho thực quản, dạ dày-ruột, niệu quản, đường thở khí quản, và thiết bị nối mạch máu, ống thông cắt đốt bằng tần số vô tuyến và van tim giả.

Hình 1.9. Các dụng cụ có thể thay đổi độ cong trong phẫu thuật nội soi. a) Dao mổ xẻ, b) Bộ chuyền chỉ khâu, c) Bộ truyền động linh hoạt cho giá đỡ khớp nối [33].

Phẫu thuật nội soi sử dụng ống nội soi cứng hoặc mềm dùng trong các lĩnh vực phẫu thuật để chẩn đoán và điều trị bệnh. Các hoạt động phẫu thuật được tiến hành bằng mô hình phẫu thuật từ xa trong các khoang cơ thể kín dưới sự giám sát hình ảnh qua ống nội soi. Ngoài việc tránh các vết thương lớn gây đau đớn, các dụng cụ nội soi được sử dụng để bóc tách các vật kích thước nhỏ và mịn, thường có đường kính dưới 10 mm, do đó chấn thương mô vốn có trong phẫu thuật sẽ giảm

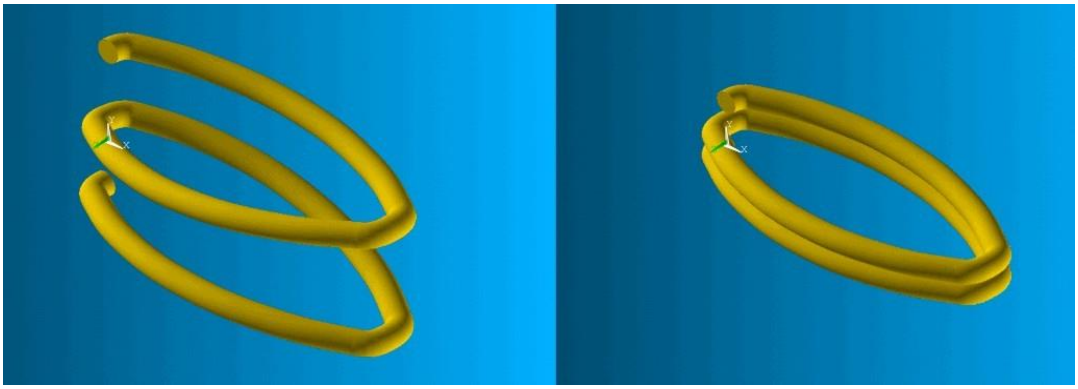
hơn nữa. Phẫu thuật nội soi là bước tiến quan trọng nhất của phẫu thuật nội soi, nội soi cắt túi mật đã trở thành phương pháp tiêu chuẩn trong điều trị bệnh sỏi mật áp dụng cho trên 90% bệnh nhân. Các dụng cụ phẫu thuật dựa trên Nitinol được phát triển cho phẫu thuật nội soi. Chúng là những công cụ hạn chế tối thiểu phương pháp xâm lấn. Các thiết bị làm bằng Nitinol cho phép các bác sĩ phẫu thuật đạt được các nhiệm vụ phẫu thuật phức tạp, chẳng hạn như giữ mô (dụng cụ kẹp và rút mô), khâu (giá giữ kim và kẹp khâu), anas-tomosis (vòng nối liền mạch), cân bằng nội môi (kẹp kiểm soát chảy máu), bóc tách (kéo), cắt bỏ (nhiều điện cực tần số vô tuyến), cung cấp vật liệu phẫu thuật và sửa chữa thoát vị. Việc sử dụng SMA đầu tiên trong MIS là một thìa có độ cong thay đổi để phẫu thuật nội soi ổ bụng (hình 1.9).

Thiết bị khâu-Khâu mô trong MIS là một kỹ năng cần thiết và khó, đòi hỏi bác sĩ phẫu thuật phải được đào tạo đặc biệt để thành thạo và chất lượng vết khâu thay đổi tùy thuộc vào kinh nghiệm của bác sĩ phẫu thuật, một phương pháp thay thế là sử dụng phương pháp kẹp tự đóng(hình 1.10). Đặc tính phục hồi hình dạng nhiệt của Nitinol giúp thiết kế một thiết bị rất đơn giản với lực kẹp mạnh tương tự như của chỉ khâu



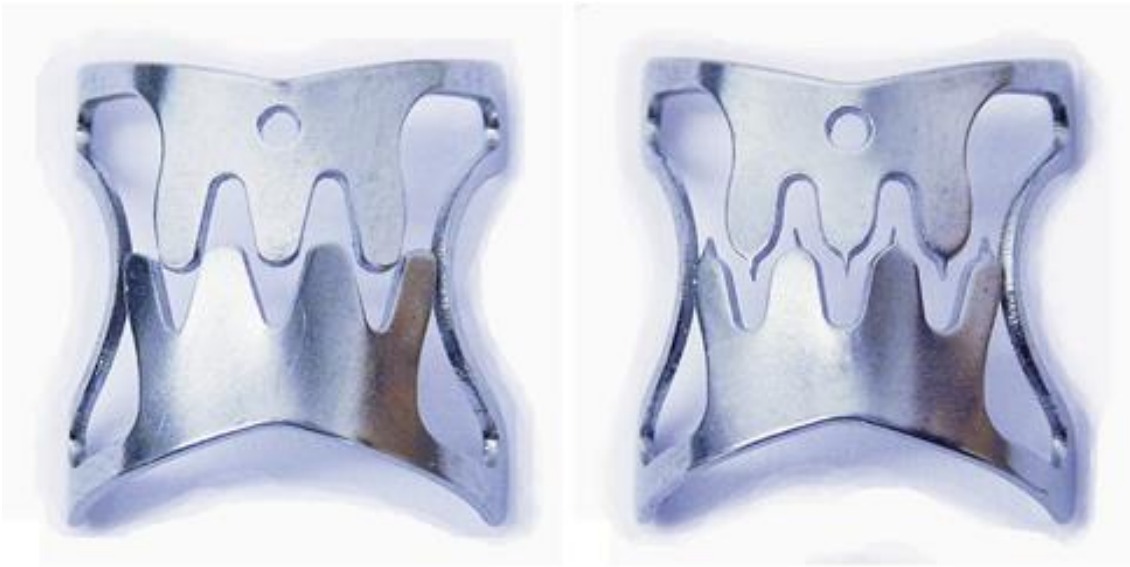
Hình 1.10. Nguyên mẫu và nguyên lý hoạt động của một kẹp tự đóng cho MIS [36].

Anastomotic Devices-Nối ống tiêu hóa (GI) là một phẫu thuật chính trong phẫu thuật GI. Kẹp nối tiếp mạch nén Nitinol được thiết kế ở dạng khép kín (hình 1.11) ở nhiệt độ cơ thể. Kẹp được làm lạnh trong nước đá 0^0C trong 1 phút, sau đó dùng một dụng cụ bôi để giữ kẹp mở ra đến 8 mm. Sau khi đưa vào lòng ruột, kẹp có xu hướng đóng lại để khôi phục lại như ban đầu.



a) b)

Hình 1.11. Kẹp nối thông ruột kết ở hình dạng mở (a) và đóng (b) [37].

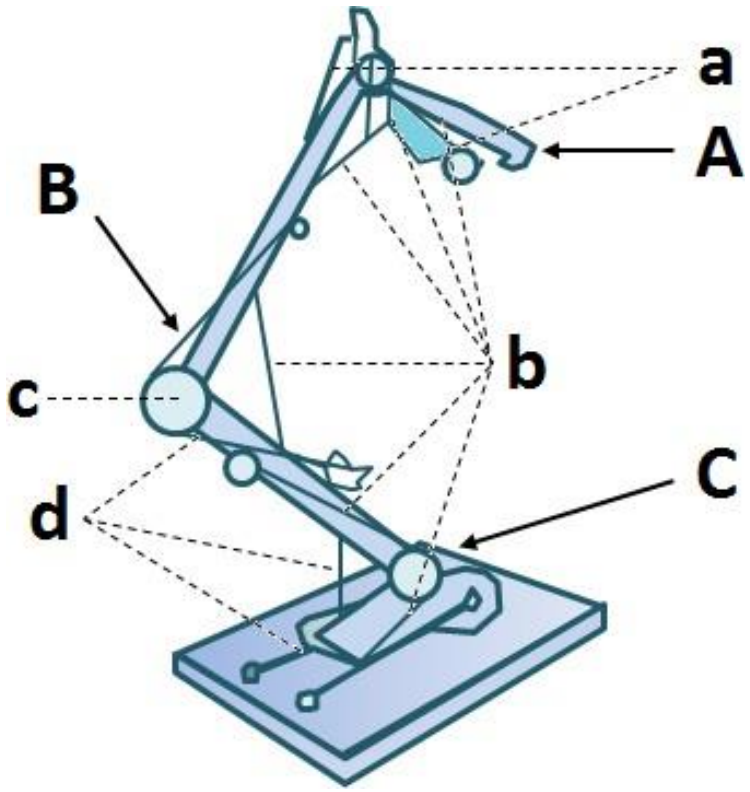


Hình 1.12. Hệ thống kẹp kiểm soát xuất huyết tiêu hóa [38].

Các thiết bị kiểm soát máu chảy-có thể điều trị tổn thương, tích tụ và chảy máu đường tiêu hóa bằng cách sử dụng các kẹp cơ học qua ống nội soi mềm, nhưng các kẹp hiện có rất khó sử dụng. Chúng có lực nén hạn chế đối với các mô, đặc biệt là ở các mô bị sẹo hoặc cứng. Gần đây, một kẹp SMA mới lạ (OTSC, Ovesco Endoscopy GmbH, Tubingen, Đức) đã được phát triển để giải quyết các vấn đề về nội soi đường tiêu hóa. Kẹp OTSC (hình 1.12) được làm bằng Nitinol, có thể được gắn trên đầu ống nội soi và được giải phóng bằng một sợi dây. Các cánh tay của kẹp có thể nhô sâu 4,5 mm vào thành của đường tiêu hóa. Kẹp SMA siêu đàn hồi đủ mạnh để tác động một lực 8-9 N nhằm đạt được lực ép vừa đủ để cầm máu.

Các ứng dụng ban đầu của Nitinol trong phẫu thuật chỉnh hình là kẹp, kẹp để điều trị chứng vẹo cột sống ở tuổi vị thành niên và gãy xương. Phương pháp điều chỉnh cong vẹo cột sống bằng cách sử dụng kim bấm SMA xâm lấn tối thiểu đã được kiểm chứng trên các mô hình động vật và kết quả ban đầu hứa hẹn cho việc điều chỉnh chứng vẹo cột sống từ trung bình đến nặng. Việc cấy ghép Nitinol không ảnh hưởng xấu đối với sự hình thành xương mới, và thậm chí việc tạo hình xương có thể được kiểm soát bằng một lực uốn liên tục tác dụng vào xương thông qua một thiết bị có chức năng cấy ghép SMA [39]. Sự phát triển gần đây của Nitinol xốp đã cho thấy khả năng tương thích sinh học tốt và khả năng ăn vào xương tuyệt vời, có thể được sử dụng làm chất thay thế xương lý tưởng.

1.1.4.2. Ứng dụng trong Rô bốt



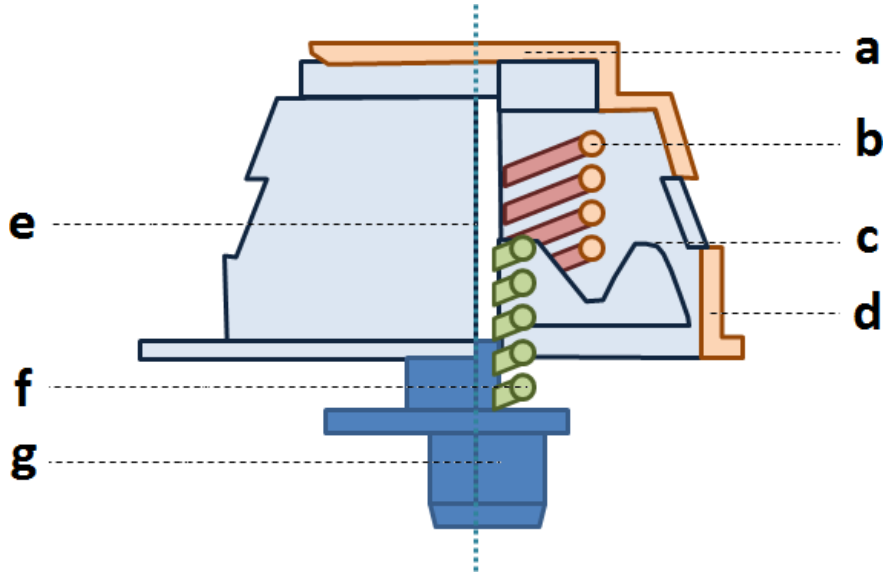
Hình 1.13. Bộ điều khiển vi mô với 5 bậc tự do: A. Ngón tay; B. Khuỷu tay; C. Vai; a. Lò xo xoắn hợp kim Ti-Ni; b. lò xo nghiêng; c. Bánh xe siết van; d. Dây hợp kim Ti-Ni [39].

Mỗi nguyên tố hợp kim bộ nhớ hình được điều khiển bởi dòng điện điều chỉnh độ rộng xung được kết nối trực tiếp [39]. Đặc điểm lớn nhất của bộ điều khiển này là sự thu nhỏ của nó. Một tính năng quan trọng khác là chuyển động mềm của nó, rất gần với chuyển động của bàn tay con người. Nó có thể hoàn thành công việc loại bỏ

cốc giấy bị rơi xuống nước. Ngoài bộ điều khiển 5 bậc tự do, Nhật Bản cũng đã phát triển bộ điều khiển 13 bậc tự do và 17 bậc tự do trong những năm gần đây.

1.1.4.3. Ứng dụng trong thiết bị truyền động

Sử dụng SMA để khôi phục hình dạng khi bị nung nóng, lực phục hồi của nó có thể tác động ra bên ngoài và nó có thể được tạo thành các yếu tố điều chỉnh động lực khác nhau. Loại cơ cấu dẫn động này tích hợp cảm biến nhiệt độ và truyền động thành một, với cấu trúc đơn giản, độ nhạy cao và độ tin cậy tốt. Nó luôn là một trong những điểm nóng nghiên cứu của các nhà nghiên cứu khoa học. Hình 1.14 cho thấy bộ điều nhiệt SMA được sử dụng trong ô tô. Phạm vi nhiệt độ của động cơ ô tô hiệu quả nhất là 60-80°C. Khi nhiệt độ thực tế cao hơn nhiệt độ này, lò xo SMA nở ra và nén lò xo phân cực để mở hệ thống làm mát bằng nước tuần hoàn. Khi nhiệt độ thấp, lực lò xo phân cực lớn hơn lực lò xo SMA. Lò xo hợp kim tạo lực và nén lò xo SMA, làm tắt hệ thống làm mát bằng nước tuần hoàn. Bộ điều nhiệt SMA có ưu điểm là tuổi thọ cao và lái xe ổn định.



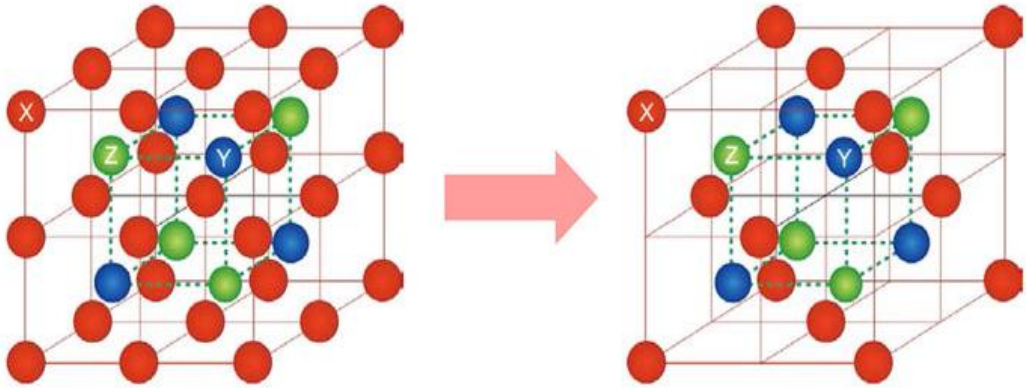
Hình 1.14. Bộ điều nhiệt hợp kim nhớ hình: a. Van chính; b. Lò xo quay lại; c. Van phụ; d. Thùng chứa; e. Thanh đẩy; f. vị trí lò xo; g. Nguyên tố hợp kim nhớ hình [39].

1.2. Tổng quan về hợp kim nhớ hình Heusler nền Ni-Mn

1.2.1. Cấu trúc của hợp kim Heusler nền Ni-Mn

Hợp kim Heusler là loại vật liệu có nhiều tính chất vật lý thú vị. Thuật ngữ "Heusler" được đặt theo tên của nhà khoa học Đức Friedrich Heusler (1866-1947), người đã phát hiện ra hợp kim Cu_2MnAl có tính sắt từ vào năm 1903 mặc dù hợp

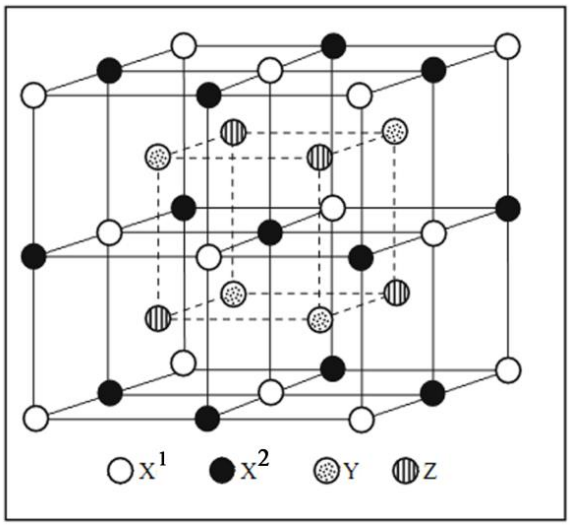
kim này chỉ chứa các nguyên tố không mang tính sắt từ ở dạng đơn chất, chúng được chia thành hai nhóm: hợp kim Heusler đầy đủ với công thức X_2YZ và bán hợp kim Heusler với công thức XYZ. Trong đó X và Y là nguyên tố thuộc nhóm kim loại chuyển tiếp, X thường là các nguyên tố nhóm 3d (Fe, Co, Ni, Cu, Zn), 4d (Ru, Rh, Pd, Ag, Cd) hoặc 5d (Ir, Pt, Au), Y thường là các nguyên tố 3d (Ti, V, Cr, Mn), 4d (Y, Zr, Nb), 5d (Hf, Ta) hoặc họ đất hiếm (Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu). Z nằm trong số các nguyên tố nhóm III-V, thường là các: IIIB (Al, Ga, In, Tl), IVB (Si, Ge, Sn, Pb) hoặc VB (As, Sb, Bi). Được chia thành 2 loại: bán hợp kim Heusler: XYZ (cấu trúc kiểu $C1_b$) và hợp kim Heusler đầy đủ: X_2YZ (cấu trúc mạng tinh thể kiểu $L2_1$) (hình 1.15). Trong một vài hợp kim Heusler nền Ni-Mn có pha lập phương $L2_1$ tương ứng với trạng thái autenit ở vùng nhiệt độ cao và cấu trúc tứ diện (hoặc biến thể của tứ diện) 10M, 14M và 4O... tương ứng với trạng thái mactenxit ở vùng nhiệt độ thấp hơn [40].



a) b)

Hình 1.15. Cấu trúc tinh thể của hợp kim Heusler dạng X_2YZ (a) và XYZ (b) [40].

Cấu trúc tinh thể kiểu $L2_1$ có mạng tinh thể được tạo thành từ 4 mạng tinh thể lập phương tâm mặt con, đan lồng vào nhau; hai trong bốn mạng con này có các nút mạng là các nguyên tử X và khi hai mạng này kết hợp với nhau tạo ra một mạng tinh thể con có cấu trúc kiểu lập phương đơn (hình 1.16). Hai mạng tinh thể con còn lại, một mạng có các nút mạng là nguyên tử Y, một mạng có các nút mạng là nguyên tử Z. Trong trường hợp của hợp kim bán Heusler, kiểu cấu trúc $C1_b$ của nó có thể nhận được từ cấu trúc Heusler đầy đủ bằng cách bỏ đi các nguyên tử X^2. Phần lớn các hợp kim Heusler, nguyên tố Y là Mn. Trường hợp nguyên tố X là Mn là rất hiếm gặp, Mn_2VAl [41] và Mn_2VGa [42] là hai ví dụ.



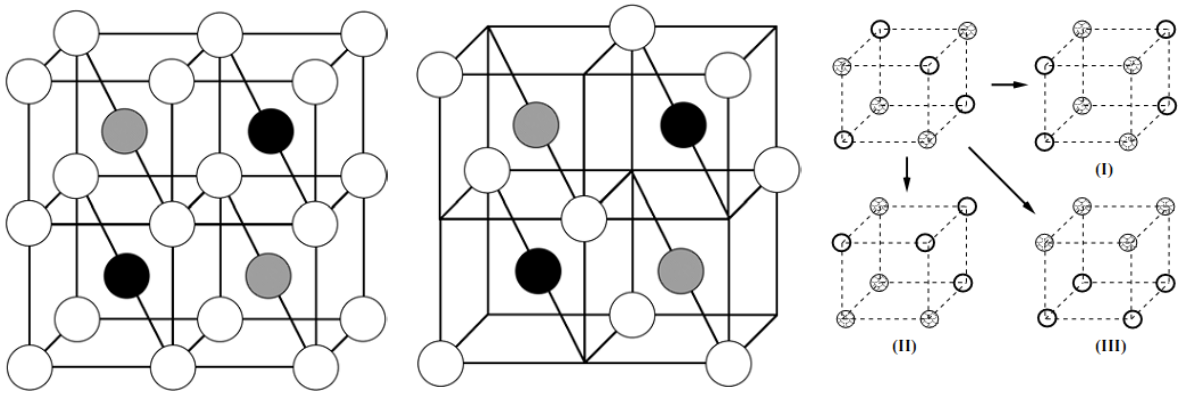
Hình 1.16. Cấu trúc mạng tinh thể kiểu $L2_1$ của hợp kim Heusler đầy đủ. Khi các nguyên tử X^2 khuyết ta được cấu trúc mạng tinh thể kiểu $C1_b$ của hợp kim bán Heusler (X^1, X^2 là kí hiệu của các nguyên tử của nguyên tố X) [40].

Mỗi ô đơn vị của tinh thể có cấu trúc kiểu $L2_1$ gồm 16 nguyên tử được sắp xếp như sau:

X^1	0 0 0	$0\ \frac{1}{2}\ \frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}\ 0\ \frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}\ \frac{1}{2}\ 0$
X^2	$\frac{1}{2}\ \frac{1}{2}\ \frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}\ \frac{1}{2}\ 0$	$0\ \frac{1}{2}\ 0$	$0\ \frac{1}{2}\ \frac{1}{2}$
Y	$\frac{1}{4}\ \frac{1}{4}\ \frac{1}{4}$	$\frac{1}{4}\ \frac{3}{4}\ \frac{3}{4}$	$\frac{3}{4}\ \frac{1}{4}\ \frac{3}{4}$	$\frac{3}{4}\ \frac{3}{4}\ \frac{1}{4}$
Z	$\frac{3}{4}\ \frac{3}{4}\ \frac{3}{4}$	$\frac{3}{4}\ \frac{1}{4}\ \frac{1}{4}$	$\frac{1}{4}\ \frac{3}{4}\ \frac{1}{4}$	$\frac{1}{4}\ \frac{1}{4}\ \frac{3}{4}$

Với công thức X_2YZ và XYZ của hợp kim Heusler, sự mất trật tự của cấu trúc tinh thể có thể tồn tại trong hình thức có sự đổi chỗ của các nguyên tử trong các mạng tinh thể con khác nhau (hình 1.17). Trong nghiên cứu mình, Johnston và Hall [9] đã cho thấy, với hợp kim Heusler, sự chiếm chỗ một phần của các nguyên tử Y và Z trong mỗi mạng tinh thể con khác gây ra sự mất trật tự kiểu $L2_1$-B2. Cấu trúc kiểu B2 có thể được hình thành theo cách một nửa của các nguyên tử Y và Z trao đổi vị trí của chúng cho nhau. Tỉ phần của pha $L2_1$/B2 phụ thuộc vào chế độ xử lý

nhiệt. Sự chiếm chỗ một cách ngẫu nhiên của tất cả bốn mạng tinh thể con trong hợp kim Heusler tạo ra một cấu trúc tinh thể kiểu A2.



a) *b)* *c)*

Hình 1.17. Cấu trúc mạng tinh thể kiểu: (a) $L2_1$, (b) $C1_b$. (c) Ba kiểu có thể của cấu trúc bất trật tự B2 (I, II và III) [8].

Trong quá trình hóa rắn hợp kim Heusler dạng Ni_2MnZ, cấu trúc xuất hiện pha trung gian B2, là pha mà các nguyên tử Ni chiếm vị trí tại các góc của ô lập phương và không thể phân biệt các phần tử trong các vị trí Mn và Z. Khi tiếp tục giảm nhiệt độ, cấu trúc chuyển sang pha $L2_1$, là pha mà các nguyên tử Ni chiếm cùng một mạng con, nguyên tố Mn và Z nằm tại vị trí trung tâm của ô mạng và có vị trí tương tự như các ô mạng lân cận. Do cấu trúc B2 có sự bất trật tự hơn so với cấu trúc $L2_1$ nên cấu trúc B2 được tìm thấy trong các mẫu băng được chế tạo bằng phương pháp nguội nhanh. Trong khi cấu trúc B2 sẽ chuyển thành $L2_1$ trong những trường hợp mẫu khối hoặc mẫu băng được ủ nhiệt. Nhiệt độ chuyển tiếp từ pha B2 sang $L2_1$ là ở nhiệt độ phòng đối với hợp kim Ni_2MnAl và trên nhiệt độ phòng đối với hợp kim Ni_2Mn(Ga, Sn, Sb).

1.2.2. Tính chất từ của hợp kim Heusler nền Ni-Mn

Hợp kim Heusler là vật liệu có những hiện tượng từ rất đáng quan tâm như: từ tính cục bộ và linh động, tính phản sắt từ (AFM) và sắt từ (FM), tính thuận từ (PM) Pauli… Hiện tượng từ trong hợp kim Heusler là khá phức tạp và vẫn đang được nghiên cứu để hiểu rõ ràng hơn. Vì vậy, chuyên đề này tóm lược ngắn gọn về một số kết quả quan trọng trong lý thuyết về từ tính của loại hợp kim này. Các hợp

kim Heusler X_2YZ và bán Heusler XYZ có những hệ mômen từ cục bộ điển hình với mômen từ cục bộ của nguyên tử Y. Người ta cho rằng sự ghép đôi của mômen từ cục bộ bắt nguồn từ tương tác trao đổi gián tiếp RKKY (đặt theo tên của Ruderman, Kitte, Kasuya và Yoshida) là tương tác trao đổi giữa mômen từ của các nguyên tử thông qua các điện tử lưu động. Tuy nhiên, cũng có các mô hình khác được áp dụng thành công. Hơn nữa, việc trao đổi duy nhất thông qua các điện tử lưu động là không thực tế do sự cục bộ hóa của các mômen từ với mạng nguyên tử Mn. Sự hiện diện của hai trong số các kim loại chuyển tiếp, ít nhiều sự đóng góp của chúng cũng tồn tại. Trên cơ sở sự tính toán Initio, Galanikis và cộng sự [43] cho thấy rằng tổng mômen từ spin M (đơn vị μ_B) tỉ lệ tuyến tính với số điện tử hóa trị Z, M = Z – 24 với hợp kim Heusler đầy đủ và M = Z-18 với hợp kim bán Heusler. Một số các nghiên cứu khác về từ tính của hợp kim Heusler cho thấy rằng tương tác mômen từ giữa các nguyên tử là không trực tiếp mà nó xảy qua các lỗ trống hoặc điện tử lưu động. Tương tác này phụ thuộc mạnh vào các hằng số mạng tinh thể và bản chất của các nguyên tử X, Y và Z [43].

Hợp kim Heusler phần lớn là chất sắt từ và từ độ đạt giá trị bão hòa ở từ trường yếu. Nếu mômen từ được đem đến bởi nguyên tử Mn, nó thường xảy ra với hợp kim X_2MnZ, một giá trị gần $4\mu_B$ được quan sát thấy. Mặc dù chúng là các kim loại, các hợp chất này có tính chất từ cục bộ và là hệ thống mô hình lý tưởng cho nghiên cứu ảnh hưởng của sự bất trật tự nguyên tử và những thay đổi về nồng độ điện tử lên tính chất từ. Để làm rõ ảnh hưởng của các nguyên tử 3d (X) và sp (Z) lên các tính chất từ của hợp kim Heusler, các phép đo từ mở rộng đã được thực hiện trên hợp kim Heusler có bốn thành phần [44]. Các kết quả nghiên cứu đã chỉ ra rằng sự tập trung điện tử sp có một vai trò quan trọng trong việc thiết lập các tính chất từ, ảnh hưởng đến cả sự hình thành mômen từ và kiểu trật tự từ. Bảng 1.1 liệt kê một số đại lượng từ của kim loại Heusler chứa kim loại chuyển tiếp 3d (V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni) trong phân mạng Y và các nguyên tố 3d, 4d và 5d trong phân mạng X.

Mặc dù phần lớn kim loại Heusler là sắt từ, nhưng một số của chúng có trật tự phản sắt từ, đặc biệt những hợp phần chứa nguyên tố 3d trong đó mômen từ được đem đến bởi nguyên tử Mn ở phân mạng Y. Trên thực tế, trật tự phản sắt từ được quan sát thấy trên cả hệ hợp kim bán Heusler (cấu trúc $C1_b$) và Heusler đầy đủ (cấu trúc $L2_1$ và B2). Trạng thái phản sắt từ xảy ra nhiều hơn trong các hợp kim Heusler với kiểu cấu trúc B2 do khoảng cách ngắn hơn giữa hai nguyên Mn-Mn. Trạng thái phản sắt từ đã được nghiên cứu trong nhiều hợp kim Heusler X_2YZ (X = Ni, Pd; Z

= Al, In) cấu trúc tinh thể bất trật tự dạng B2 [44]. Trong các hợp kim bán Heusler thì trạng thái phản sắt từ trên có sự khác biệt. Bởi vì khoảng cách lớn giữa hai nguyên tử Mn-Mn nên tương tác phản sắt từ giữa các nguyên tử Mn được cho là tương tác gián tiếp thông qua các nguyên tử trung gian (X hoặc Z).

Bảng 1.1. Sự phân loại của một số hợp kim Heusler dựa trên trật tự từ và cấu trúc tinh thể [45].

X	Y	Z	Trật tự từ	Cấu trúc tinh thể
Mn	V	Al, Ga	FM	$L2_1$
Fe		Al, Ga	FM	$L2_1$
Fe		Si	PM	$L2_1$
Co		Al, Ga, Sn	FM	$L2_1$
Co	Cr	Al, Ga	FM	$L2_1$
Fe		Al, Ga	FM	$L2_1$
Cu	Mn	Al, In, Sn	FM	$L2_1$
Cu		Sb	AFM	$C1_b$
Ni		Al	AFM	B2
Ni		Sb	FM	$C1_b$
Ni		Al, Ga, In, Sn, Sb	FM	$L2_1$
Co		Al, Si, Ga, Ge, Sn	FM	$L2_1$
Co		Sb	FM	$L2_1$
Fe		Al, Si	FM	$L2_1$
Pd		Al	AFM	B2
Pd		In	AFM	$L2_1$-B2
Pd		Ge, Sn, Sb	FM	$L2_1$
Pd		Sb	FM	$C1_b$
Pd		Te	AFM	$C1_b$
Rh		Al, Ga, In	FM	B2
Rh		Ge, Sn, Pb	FM	$L2_1$
Rh		Sb	FM	$C1_b$
Au		Zn, Cu	AFM	B2
Au		Al, Ga, In	AFM	$L2_1$
Au		Sb	FM	$C1_b$
Pt		Al, Ga	AFM	$L2_1$
Pt		Ga	FM	$C1_b$
Ir		Al	AFM	$L2_1$
Ir		Ga	AFM	$C1_b$
Co	Fe	Al, Si, Ga	FM	$L2_1$
Fe	Co	Ga	FM	$L2_1$
Fe	Ni	Al, Ga	PM	$L2_1$

Trật tự feri từ (tương tác trao đổi phản sắt từ giữa hai nguyên tử X và Z) là rất hiếm trong các hợp kim Heusler so với trật tự sắt từ và phản sắt từ, mặc dù tính

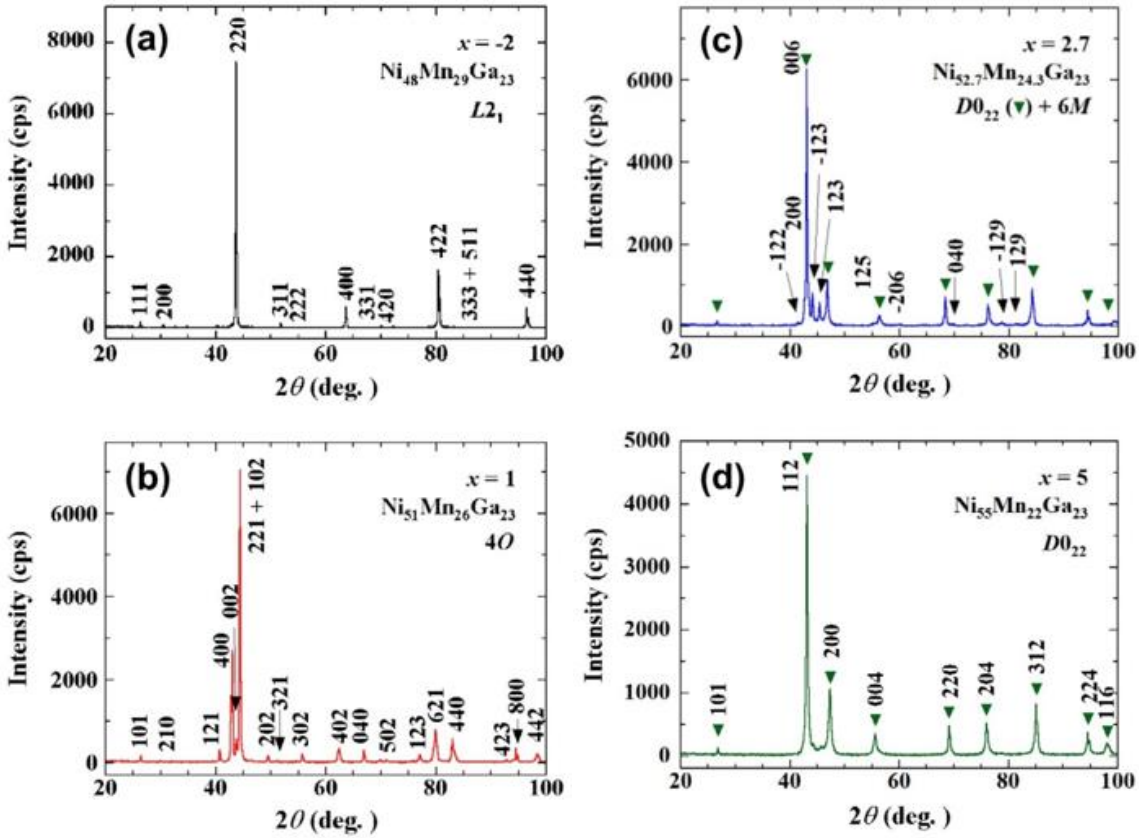
feri từ đã được tìm thấy trong hợp phần CoMnSb, Mn_2VAl và Mn_2VGa. Mn_2VAl thu được sự quan tâm nhiều hơn trong thực nghiệm, bởi vì nó là một trong các hợp kim Heusler mà Mn chiếm vị trí X, trong khi rất nhiều hợp phần Heusler dạng X_2YZ với Y là Mn. Khi Mn ở vị trí Y, nó có mômen spin khoảng 4 μ_B, trong khi nếu Mn ở vị trí X (ví dụ như Mn_2VAl) thì nó có mômen spin thấp hơn. Nguyên tử V và Al có thể thay thế cho nhau trong các phân mạng. Trong hệ $Mn_2V_{1-x}Al_{1-x}$, cấu trúc vẫn là cấu trúc Heusler đầy đủ với x trong khoảng -0,3 đến 0,2.

Các kim loại thường thể hiện trạng thái mômen cục bộ trong hợp kim và chúng được phân loại là trật tự và bất trật tự. Các kim loại bất trật tự như là tạp chất Fe trong Cu và Ag đã được quan tâm nghiên cứu nhiều và một loạt các trạng thái từ được quan sát. Trong hợp kim Heusler thuộc hệ trật tự, các nguyên tử mang mômen từ được phân cách bằng các nguyên tử khác (thường là không từ tính) và chúng mang những mômen từ cục bộ hoàn toàn xác định. Mômen từ của nguyên tử Mn trong hợp kim Heusler (thường có giá trị gần 4 μ_B) giữ nguyên độ lớn trong khi chuyển từ trạng thái trật tự tới trạng thái thuận từ. Trong tài liệu [46], sự hình thành các mômen từ cục bộ trong hợp kim Heusler được bàn luận và bằng chứng thuyết phục về trạng thái mômen từ cục bộ được chỉ ra. Hầu hết các bằng chứng định lượng trực tiếp về trạng thái từ cục bộ được cung cấp bởi số liệu tán xạ nơtron. Tuy nhiên, với những hệ mà mômen từ giữa các nguyên tử X, hoặc giữa các nguyên tử X và Y được liên kết với nhau (Co_2MnZ, Mn_2VAl) thì các nguyên từ có từ tính có khoảng cách đủ gần để hàm sóng d chồng lên nhau đáng kể, do vậy hệ có trạng thái từ linh động [46-47].

1.2.3. Một số kết quả nghiên cứu về cấu trúc, tính chất từ và hiệu ứng nhớ hình của hợp kim Heusler nền Ni-Mn

Hiệu ứng nhớ hình từ tính MSME của hợp kim Ni-Mn-Ga được khám phá ra lần đầu tiên bởi Ullakko cùng cộng sự [11]. Độ biến dạng lớn hơn 10% đã thu được do sự tác động từ trường bên ngoài. Kể từ đó, nhiều nghiên cứu về tính chất từ, SME và hiệu ứng từ nhiệt (MCE) của hợp kim Ni-Mn-Ga với các thành phần khác nhau đã được thực hiện. R.Y. Umetsu cùng cộng sự đã nghiên cứu về giản đồ pha và mômen từ của các hợp kim hợp kim $Ni_{50+x}Mn_{27-x}Ga_{23}$ [13]. Hợp kim thể hiện cấu trúc Heusler kiểu $L2_1$ bao gồm bốn tiểu phân fcc xen kẽ với các vị trí A, B, C và D. Các vị trí A, B, C và D lần lượt đặt tại (0, 0, 0), (1/4, 1/4, 1/4), (1/2, 1/2, 1/2) và

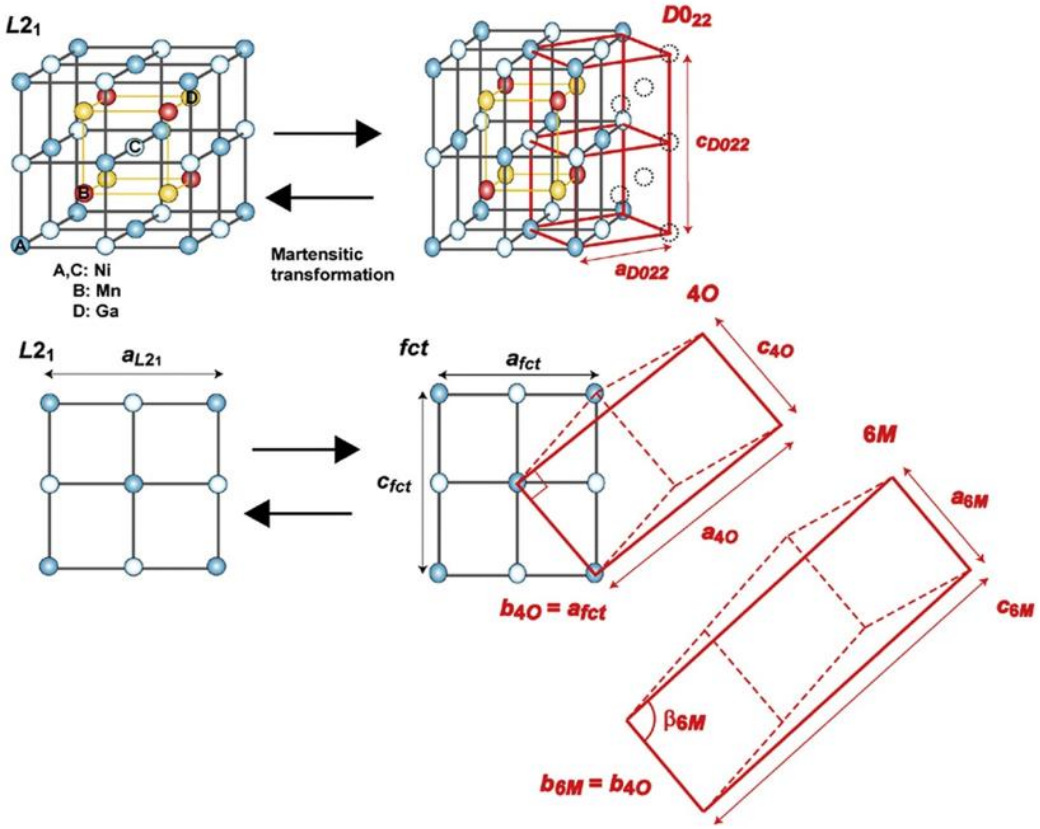
(3/4, 3/4, 3/4). Trong hợp kim Heusler Ni_2MnGa, nguyên tử Ni chiếm vị trí A và C, nguyên tử Mn và nguyên tử Ga lần lượt chiếm vị trí B và D.



Hình 1.18. Giản đồ XRD ở nhiệt độ phòng của hợp kim $Ni_{50+x}Mn_{27-x}Ga_{23}$ với x = -2 (a), x = 1 (b), x = 2.7 (c) và x = 5 (d) [13], (Intensity: Cường độ).

Hình 1.18a cho thấy mẫu nhiễu xạ tia X ở nhiệt độ phòng đối với mẫu $Ni_{50+x}Mn_{27-x}Ga_{23}$ với x = -2. Kết quả chỉ ra rằng mẫu có x = -2 có cấu trúc $L2_1$ có thông số mạng a_{L21} khoảng 0,5836 nm. Đối với các mẫu với $-15 \leq x \leq 0$, giản đồ XRD cho kết quả tương tự, chúng cũng kết tinh theo cấu trúc kiểu $L2_1$. Giản đồ XRD của mẫu x = 1 được thể hiện trong hình 1.18b, thể hiện cấu trúc kiểu 4O (trực thoi bốn lớp, nhóm không gian: Pmma). Trong các phân tích ở nhiệt độ phòng, cấu trúc kiểu 4O được quan sát đối với mẫu có x = 1, đối với các hợp kim có hợp phần $-15 \leq x \leq 0$ thì pha mactenxit chỉ xảy ra ở nhiệt độ thấp hơn. Hình 1.18c cho thấy mẫu của x = 2,7 có pha hỗn hợp của cấu trúc kiểu $D0_{22}$ (nhóm không gian: P4/mmm) và kiểu 6M (đơn tà 6 lớp, nhóm không gian: P2/m). Hình 1.18d với mẫu của x = 5 có cấu trúc kiểu $D0_{22}$.

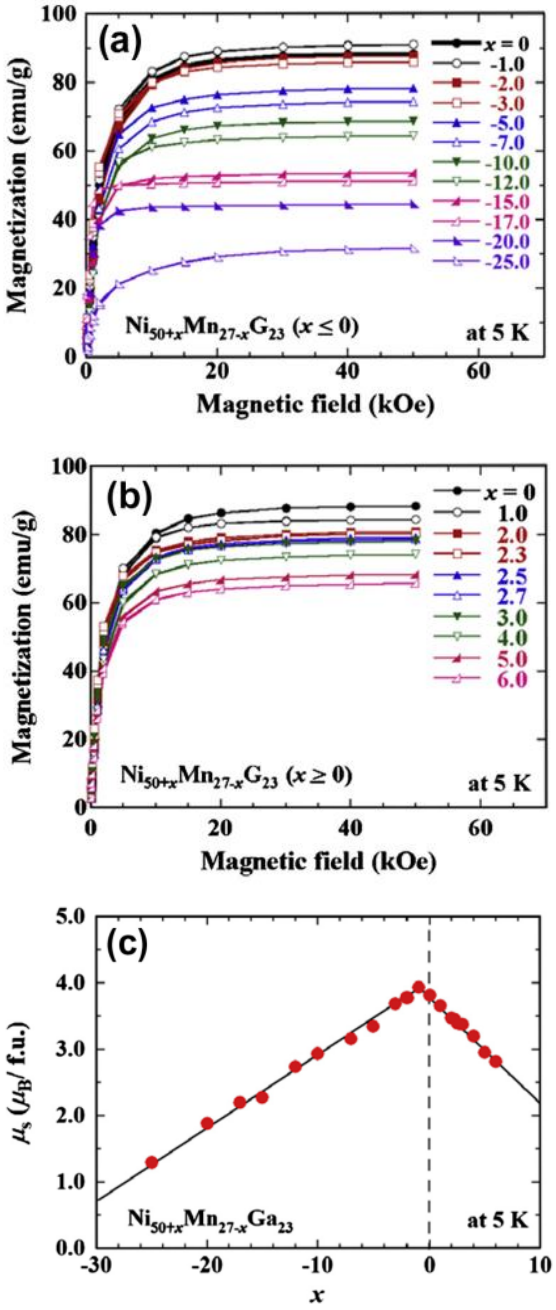
Sơ đồ về mối quan hệ giữa các cấu trúc này được thể hiện trong hình 1.19.



Hình 1.19. Sơ đồ về mối quan hệ cấu trúc giữa $L2_1$ và $D0_{22}$, giữa cấu trúc $L2_1$ và 4O hoặc 6M [13], (Martensitic transformation: Chuyển pha mactenxit).

Trong cấu trúc kiểu tứ giác $D0_{22}$, trục a được chọn để quay trong mặt phẳng c một góc 45° so với trục a trong kiểu cấu trúc $L2_1$, tạo ra kiểu cấu trúc $L1_0$ xếp chồng đôi. Trong trường hợp kiểu cấu trúc 4O và cấu trúc xếp chồng đơn tà, chẳng hạn như 6M, 10M hoặc 14M, mặt phẳng cơ bản tương ứng với {101}. Trong trường hợp hiện tại, a_{L21} co lại và c_{L21} mở rộng. Trình tự xếp chồng cho các cấu trúc 6M, 10M hoặc 14M, có thể được phân biệt bằng cách sử dụng chiều rộng của hai đỉnh chính, ví dụ, các phản xạ [123] và [123] trong kiểu cấu trúc 6M được thể hiện trong hình 1.18c. Để nhận dạng cấu trúc xếp chồng dài, các thông số mạng của đơn vị cơ bản, chẳng hạn như cấu trúc 2M (cấu trúc đơn tà 2M tương đương với cấu trúc $L1_o$). Trong hợp kim $Ni_{50+x}Mn_{27-x}Ga_{23}$ hiện tại, trạng thái pha hỗn hợp bao gồm cấu trúc kiểu $D0_{22}$ và kiểu 6M được quan sát trong mẫu với dải nồng độ $2 \leq x \leq 3$. Một pha duy nhất có cấu trúc kiểu $D0_{22}$ được quan sát trong các thông số kỹ thuật với $4 \leq x \leq 6$ như trong hình 1.18d cho x = 5. Các thông số mạng tinh thể của hợp kim với x = 5 được xác định là a_{D022} = 0,3841 nm và c_{D022} = 0,6595 nm. Các thông số mạng tinh thể và thể tích trong khoảng nồng độ $2 \leq x \leq 3$ đề cập đến cấu trúc kiểu $D0_{22}$. Ở nhiệt độ phòng, các mẫu có $-25 \leq x \leq -17$ có pha hỗn hợp bao gồm các pha autenit

và mactenxit, trong khi chỉ các thông số mạng và thể tích của pha $L2_1$ được vẽ. Trong phép thử, các thông số mạng tinh thể và thể tích V, của kiểu cấu trúc $D0_{22}$ được chuyển đổi thành cấu trúc fct (hình 1.19).



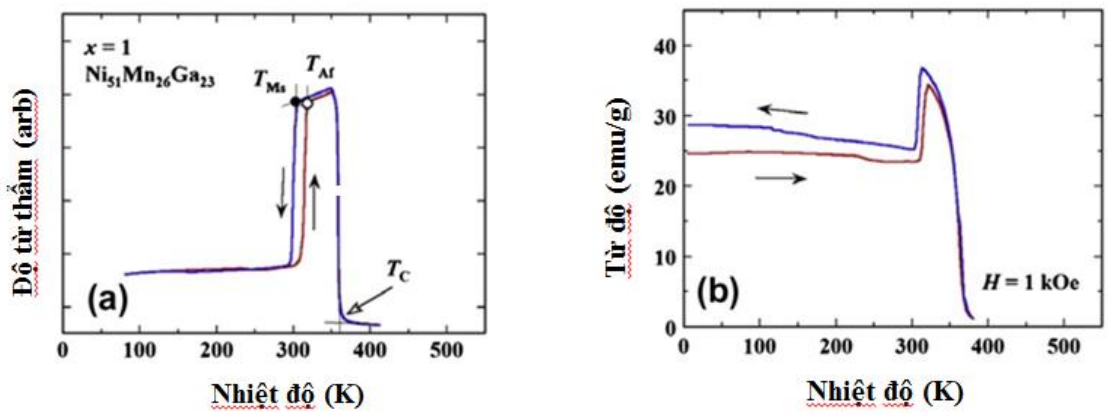
Hình 1.20. Các đường cong M(H) của hợp kim $Ni_{50+x}Mn_{27-x}Ga_{23}$ với $x \leq 0$ (a) và $x \geq 0$ (b) được đo ở 5 K trong các trường lên đến 50 kOe, và mômen từ tự phát ở5 K (c) [13]. (Magnetic field: từ trường H; Magnetization: từ độ M).

Hình 1.20a và b cho thấy các đường cong từ hóa đo được ở 5 K từ $-25 \leq x \leq 0$ và $0 \leq x \leq 6$ trong các hợp kim $Ni_{50+x}Mn_{27-x}Ga_{23}$. Từ độ ở 5 K được bão hòa trong

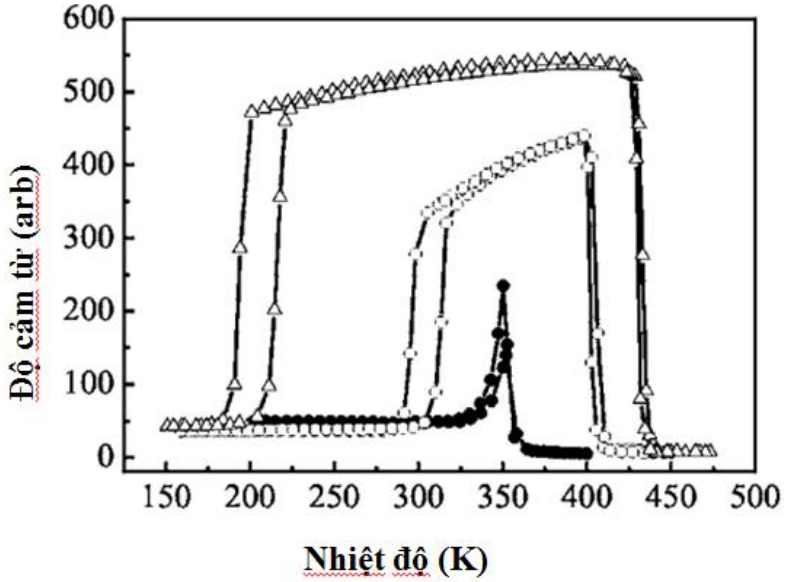
trường khoảng 20 kOe, nhưng trong pha mactenxit ở 5 K thì hơi khó bão hòa vì cấu trúc đối xứng thấp. Ở 5 K, giá trị lớn nhất của μ_s là 3,93 μ_B/f.u được quan sát thấy không phải xảy ra ở x = 0 mà ở x = 1. Mômen từ được tính toán đối với Ni_2MnGa trong pha mactenxit [48-49]. Ahuja và cộng sự đã thực hiện một nghiên cứu tán xạ từ tính Compton trên hợp kim $Ni_{2,03}Mn_{0,96}Ga$ gần như phân cực ở 110 K trong trường 20 kOe và tìm thấy giá trị cho tổng mômen từ là 4,01 μ_B/f.u, có thể so sánh với giá trị tính toán của chúng là 4,13 μ_B/f.u ở 0 K [50]. Họ cũng xác định mômen từ của Mn trong pha biến thiên ở 110 K trong trường 20 kOe là 3,58 μ_B. Theo giả thiết, với $Ni_{50+x}Mn_{27-x}Ga_{23}$ (x = 0) dư thừa Mn nằm trên các vị trí Ga trống và thể hiện phản sắt từ với Mn trên vị trí B, giá trị μ_s = 3,93 μ_B được quan sát ở 5 K trong nghiên cứu hiện tại là hợp lý. Giá trị của μ_s ở 5 K giảm dần trong cả hai phạm vi nồng độ $-25 \leq x \leq 0$ và $0 \leq x \leq 6$ như trong hình 1.20c.

Paul và Ghosh đã báo cáo từ các phép tính nguyên tắc đầu tiên của họ dựa trên lý thuyết hàm mật độ rằng mômen từ của Mn trên vị trí Ni trong pha mactenxit tứ giác là 2,31 μ_B và kết hợp phản sắt từ với các nguyên tử Mn trên vị trí Mn B [51]. Barman cùng cộng sự và Luo cùng cộng sự cũng đã báo cáo mômen từ trong pha mactenxit với sự biến dạng tứ giác [52, 53]. Tuy nhiên, tất cả các nghiên cứu lý thuyết gần đây đều dựa trên kiểu Hg_2CuTi và các cấu trúc liên quan [51-53]. Một nghiên cứu nhiễu xạ bột neutron gần đây đã được thực hiện trên Mn_2NiGa bởi Brown và các cộng sự, nhóm tác giả đã xác định thứ tự nguyên tử và sự phân bố mômen từ [54]. Shingh và cộng sự cũng đã báo cáo kết quả nhiễu xạ bột neutron của Mn_2NiGa [55]. Vị trí chiếm giữ của nguyên tử Ni trong nghiên cứu của họ giống với vị trí mà Brown và cộng sự thu được, trong đó, các nguyên tử Ni và Mn chiếm vị trí 4d một cách ngẫu nhiên trong pha mactenxit, mặc dù một lượng nhỏ trao đổi giữa các nguyên tử Mn trong vị trí 4d và các nguyên tử Ga ở vị trí 2b dường như xuất hiện.

Sự phụ thuộc vào nhiệt độ của độ thẩm từ ban đầu với x = 1 ($Ni_{48}Mn_{29}Ga_{23}$) được trình bày trong hình 1.21a. Các mũi tên dọc theo các đường cong cho biết quá trình làm nguội và đốt nóng. Sự phụ thuộc nhiệt của độ từ hóa M được đo trong từ trường 1 kOe với x = 2 có trong hình 1.21b. Các mũi tên chỉ ra các phép đo sau khi được làm lạnh khi không có từ trường (ZFC) và làm lạnh khi từ trường (FC). Hình 1.22 lần lượt cho thấy sự phụ thuộc vào nhiệt độ của μ và M trong trường 1 kOe đối với mẫu với x = 1 ($Ni_{51}Mn_{26}Ga_{23}$). Vì T_C giảm, cả M_s và A_f đều tăng, nên vùng nhiệt độ của pha autenit sắt từ trở nên hẹp hơn so với x = 1.



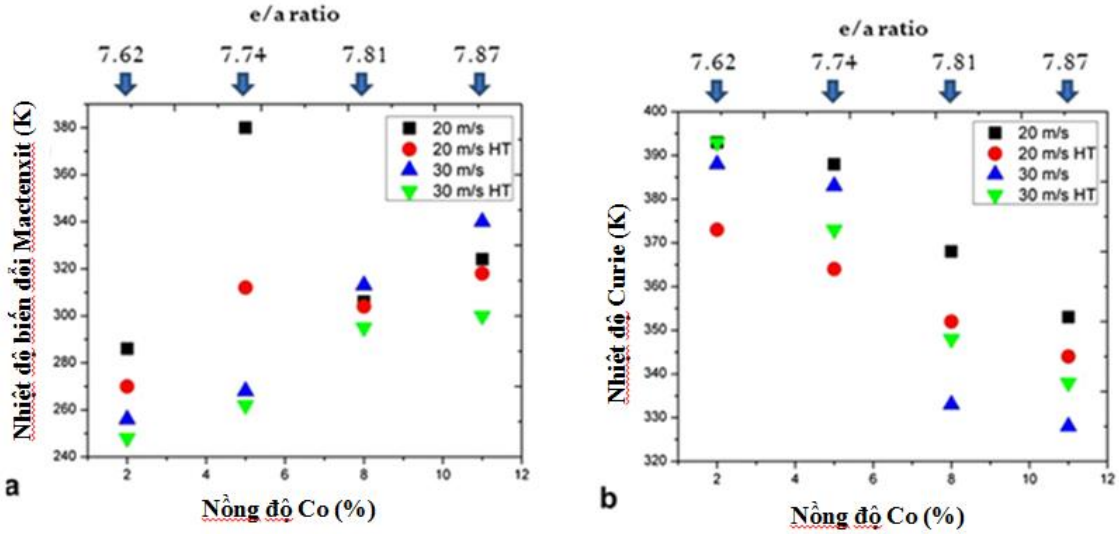
Hình 1.21. Sự phụ thuộc vào nhiệt độ của độ từ thẩm μ (a) và từ độ M (b) được đo trong từ trường 1 kOe với x = 1, x = 2 ($Ni_{51}Mn_{26}Ga_{23}$) [13].



Hình 1.22. Sự phụ thuộc vào nhiệt độ của độ cảm từ với hợp kim $Ni_{50}Mn_{30}Ga_{20}$ (●), hợp kim $Ni_{45}Co_5Mn_{30}Ga_{20}$ (○) và $Ni_{43}Co_7Mn_{30}Ga_{20}$ (Δ) [56].

Việc thêm Co vào hợp kim Ni-Mn-Ga đã tạo ra những thay đổi quan trọng trong cấu trúc và tính chất từ của hợp kim [14-15, 56-57]. Co tăng cường tương tác sắt từ trong pha autenit trong khi làm suy yếu tính sắt từ trong pha mactenxit dẫn đến tăng chuyển đổi M-A trong hợp kim. Kết quả là, nhiệt độ Curie của pha mactenxit (T_C^M) giảm xuống và nhiệt độ Curie của pha autenit (T_C^A) được tăng lên khi nồng độ Co trong hợp kim Ni-Mn-Co-Ga tăng lên (hình 1.23a và b). Vì vậy, việc thêm vào Co với nồng độ hợp lý trong hợp kim Heusler Ni-Mn-Ga đã góp

phần điều chỉnh dải nhiệt độ làm việc của hợp kim đến nhiệt độ thích hợp nhất cho các ứng dụng biến đổi M-A do từ trường gây ra.



Hình 1.23. Ảnh hưởng của nồng độ Co và tỷ lệ e/a lên (a) Từ hóa bão hòa (b) Nhiệt độ chuyển pha M-A. Các giá trị e/a cho các thành phần trung bình tương ứng được đưa ra trong trục x ở trên cùng [58].

Chương 2. KỸ THUẬT THỰC NGHIỆM

2.1. Chế tạo mẫu

2.1.1. Tạo hợp kim ban đầu

Các hệ hợp kim Heusler $Ni_{50}Mn_{50-x}Ga_x$ (x = 17, 18, 19, 20 và 21) và $Ni_{50-x}Co_xMn_{29}Ga_{21}$ (x = 0, 2, 4, 6 và 8) được chế tạo từ các nguyên tố Ni, Co, Mn, Ga với độ sạch trên 99,9%. Các nguyên tố này sau khi được cân đúng hợp phần theo nồng độ phần trăm nguyên tử sẽ được nấu bằng lò hồ quang trong môi trường khí Ar. Trong quá trình nấu các nguyên tố nóng chảy hoàn toàn và hòa trộn với nhau tạo thành hợp kim đồng nhất. Vì nguyên tố Mn bị bay hơi trong quá trình nấu. Theo các nghiên cứu trước, Mn đã được bù thêm 5% khối lượng cho mỗi mẫu. Sơ đồ khối của lò hồ quang được minh họa trên hình 2.1.

Toàn bộ quá trình nấu hồ quang được thực hiện trong khí trơ Ar cân bằng áp suất không khí để tránh sự oxy hóa. Các bước chế tạo mẫu khối thông qua phương pháp nấu chảy hồ quang được thực hiện như sau:

- *Bước 1: Làm sạch lò*

Trước khi nấu, lò hồ quang được làm sạch để đảm bảo những yêu cầu sau: trong lò không còn bụi, muội than hay các mảnh vật liệu từ lần nấu trước, viên Titan trong lò được đánh bóng và đầu điện cực được làm sạch.

- *Bước 2: Tạo môi trường khí Ar trong lò*

Kiểm tra các van của hệ thống.

Bật bơm hút chân không cho buồng nấu mẫu. Khi áp suất trong lò cỡ 10^{-2} Torr thì dừng lại. Sau đó, đóng van hút, mở van xả khí Ar đến khi áp suất đạt 0,7 – 0,8 at thì đóng van và lặp lại quá trình hút như trên. Quá trình hút và xả khí cần thực hiện vài lần để tạo môi trường khí trơ tốt.

Xả khí Ar tới áp suất lớn hơn 1 at để tránh sự thẩm thấu không khí từ bên ngoài vào buồng nấu. Quá trình tạo khí trơ trong lò hoàn tất.

- *Bước 3: Nấu hợp kim*

Bật nguồn và hệ thống nước làm mát cho lò hồ quang.

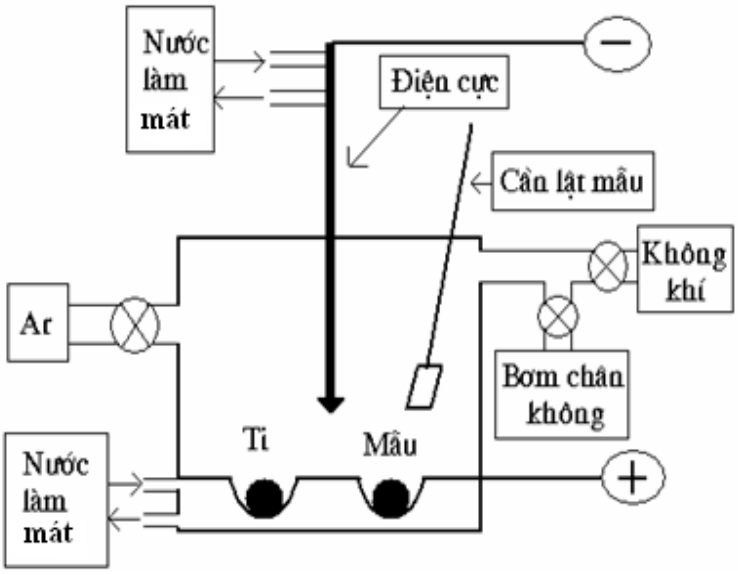
Nấu chảy viên Titan, việc nấu viên Titan sẽ khử những chất khí gây ra ôxy hóa còn xót lại. Khi nấu xong mà viên Titan vẫn sáng màu thì chứng tỏ môi trường khí trơ tốt, nếu viên Titan chuyển sang màu xám thì môi trường khí trơ trong lò không đảm bảo. Lúc đó ta cần lặp lại quá trình hút và xả khí Ar đến khi đạt yêu cầu.

Khi môi trường khí trơ đã đảm bảo ta tiến hành nấu mẫu 5 lần, mỗi lần khoảng 1 phút. Sau mỗi lần nấu cần lật mẫu và có thời gian nghỉ để không quá nóng. Lưu ý, thời gian nấu mẫu không kéo dài liên tục để tránh nhiệt độ lò quá cao.

- *Bước 4: Lấy hợp kim và bảo quản*

Sau khi nấu xong hợp kim, để cho mẫu và lò nguội, hút khí trong lò để mở chốt nắp lò, sau đó xả khí để mở lò và lấy mẫu. Mẫu lấy ra được cân lại để kiểm tra độ hao hụt (nếu có) và được bảo quản trong môi trường chân không.

Các mẫu khối sau đó được sử dụng trong chế tạo các mẫu hợp kim bằng phương pháp phun băng nguội nhanh.

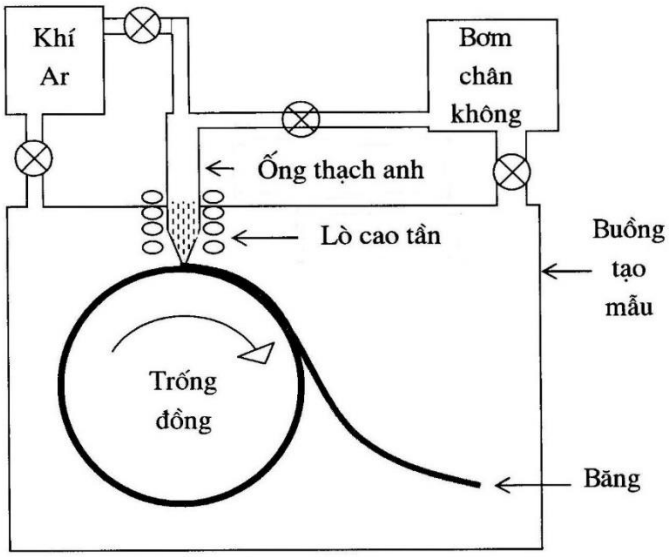


Hình 2.1. Sơ đồ khối của hệ nấu hồ quang.

2.1.2. Phun băng nguội nhanh

Nguyên lý chung của phương pháp phun băng nguội nhanh là sử dụng một môi trường có nhiệt độ rất thấp làm giảm nhiệt độ hợp kim nóng chảy với tốc độ cực lớn khiến cho hợp kim vẫn giữ trạng thái cấu trúc như ở pha lỏng. Hợp kim nóng chảy được phun lên mặt của một con lăn quay nhanh như được mô tả ở

hình 2.2. Dòng điện cao tần được sử dụng để nấu chảy hợp kim ban đầu lúc này được đựng trong một ống thạch anh có đầu phun.



Hình 2.2. Sơ đồ mô tả hệ phun băng nguội nhanh.

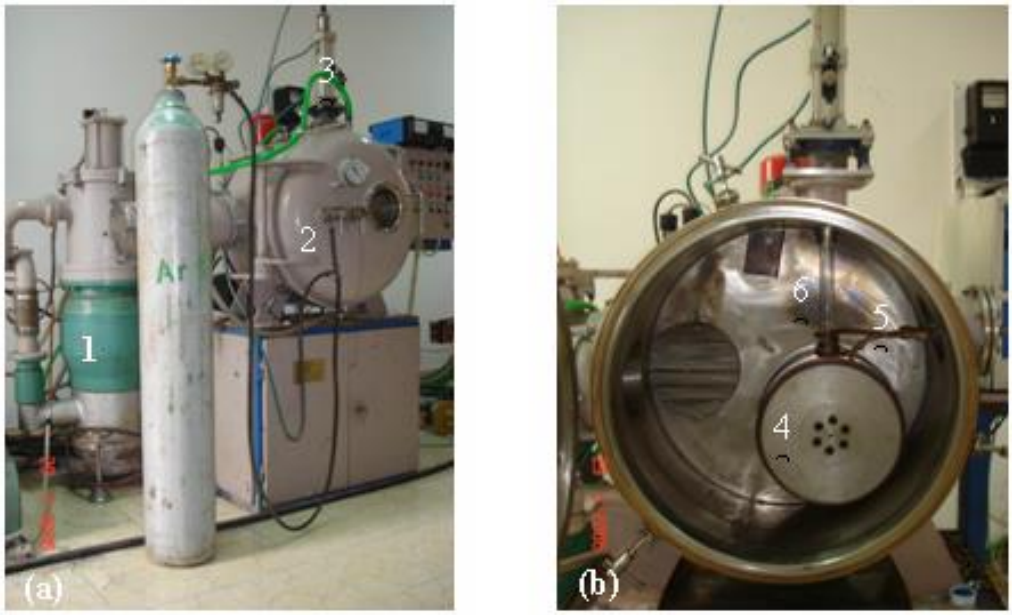
Hợp kim dạng nấu chảy được nén vào đầu phun trên ống thạch anh và phóng lên bề mặt của con lăn đang quay. Giọt hợp kim được làm nguội cực nhanh và dát mỏng trên mặt con lăn trong khoảng thời gian Δt. Trong khoảng thời gian này, nhiệt độ hợp kim giảm với tốc độ $R = \Delta T/\Delta t$ từ nhiệt độ nóng chảy (~1500 K) đến nhiệt độ phòng (ΔT trong khoảng 10^3 K). Do đó, tốc độ làm nguội hợp kim có thể thay đổi khi thay đổi tốc độ quay của con lăn. Hợp kim sau khi tiếp xúc với con lăn và đóng rắn sẽ văng ra khỏi bề mặt con lăn. Đối với các vật liệu dễ bị oxy hóa hoặc vật liệu chế tạo từ nguyên tố đất hiếm, quá trình phun băng phải được thực hiện trong môi trường chân không cao hoặc môi trường khí trơ như Ar, He,... để bảo vệ. Hợp kim sau khi văng ra khỏi bề mặt con lăn vẫn sẽ được làm nguội bởi môi trường khí trong buồng phun và thành buồng. Tốc độ làm nguội trong quá trình phun băng có thể lên đến 10^5 đến 10^6 K/s. Tốc độ làm nguội nhanh chứng tỏ tốc độ quay của con lăn nhanh giúp cho các mẫu băng có cấu trúc vô định hình hoàn toàn. Nếu tốc độ quay của con lăn không đủ lớn sẽ khiến mẫu bị kết tinh một phần hoặc hoàn toàn.

Trong luận văn này, các mẫu được chế tạo bằng thiết bị ZGK-1 (hình 2.3) đặt tại Phòng thí nghiệm trọng điểm thuộc Viện Khoa học Vật liệu, Viện Khoa học và Công nghệ Việt Nam, thiết bị này bao gồm máy hút chân không (1), chuông làm việc (2) và

nguồn phát cao tần (3). Hình 2.3b là ảnh các bộ phận trong chuông, bao gồm con lăn (4), vòng cao tần (5) và ống thạch anh có đầu vòi để phun hợp kim nóng chảy (6).

Các thông số chính của thiết bị [86]:

- Công suất: 25 kW.
- Chân không trong buồng làm việc: $6{,}6.10^{-2}$ Pa.
- Vận tốc dài của con lăn: 5-48 m/s.
- Khối lượng hợp kim nóng chảy tối đa mỗi lần phun: 100 gr.
- Con lăn được làm bằng hợp kim Cu/Cr, đường kính 300 mm.



Hình 2.3. (a) Thiết bị phun băng nguội nhanh: (1) hệ hút chân không, (2) buồng tạo băng, (3) hộp điều khiển, (b) ảnh bên trong buồng phun băng: (4) con lăn, (5) cuộn cao tần, (6) ống thạch anh.

Hợp kim dạng khối sau nấu hồ quang được làm sạch bề mặt và đưa vào ống thạch anh có đầu phun đường kính 0,7 mm được làm sạch bằng cồn hoặc aceton. Khoảng cách giữa vòi phun và bề mặt con lăn là một trong những yếu tố ảnh hưởng lớn đến độ dày và độ rộng của băng từ đó ảnh hưởng đến tính chất của băng nguội nhanh. Khoảng cách giữa đầu phun và bề mặt con lăn thường trong khoảng 1 đến 10 mm. Trong một số trường hợp, khí trơ là cần thiết để nén đẩy hợp kim nóng chảy ra khỏi đầu phun. Do đó, việc đóng mở van xả khí trong quá trình hút chân không cũng như quá trình bơm khí trơ vào buồng để loại bỏ không khí còn trong ống dẫn

là vô cùng quan trọng. Tùy vào tốc độ quay của con lăn và vật liệu chế tạo mà mẫu phun băng nguội nhanh cho độ dày từ 20 μm đến 60 μm và rộng từ một vài đến vài chục mm. Hợp kim Nd-Fe-B có tính giòn cao nên khi tốc độ quay lớn có thể khiến mẫu chế tạo không có dạng băng (ribbon) mà là dạng mảnh (flack).

Trong luận văn này, các mẫu băng được chế tạo với cùng một vận tốc con lăn là v = 40 m/s. Các kết quả chế tạo mẫu phun băng nguội nhanh được trình bày trong Bảng 2.1.

Bảng 2.1. Các mẫu đã được chế tạo bằng phương pháp phun băng nguội nhanh.

Kí hiệu	Hợp phần	Mục đích
Hệ A	$Ni_{50}Mn_{33}Ga_{17}$ $Ni_{50}Mn_{32}Ga_{18}$ $Ni_{50}Mn_{31}Ga_{19}$ $Ni_{50}Mn_{30}Ga_{20}$ $Ni_{50}Mn_{29}Ga_{21}$	Nghiên cứu ảnh hưởng của Ga lên cấu trúc và tính chất từ của hệ hợp kim
Hệ B	$Ni_{50}Co_{0}Mn_{29}Ga_{21}$ $Ni_{48}Co_{2}Mn_{29}Ga_{21}$ $Ni_{46}Co_{4}Mn_{29}Ga_{21}$ $Ni_{44}Co_{6}Mn_{29}Ga_{21}$ $Ni_{42}Co_{8}Mn_{29}Ga_{21}$	Nghiên cứu ảnh hưởng của Co lên cấu trúc và tính chất từ của hệ hợp kim

2.2. Các phép đo khảo sát mẫu

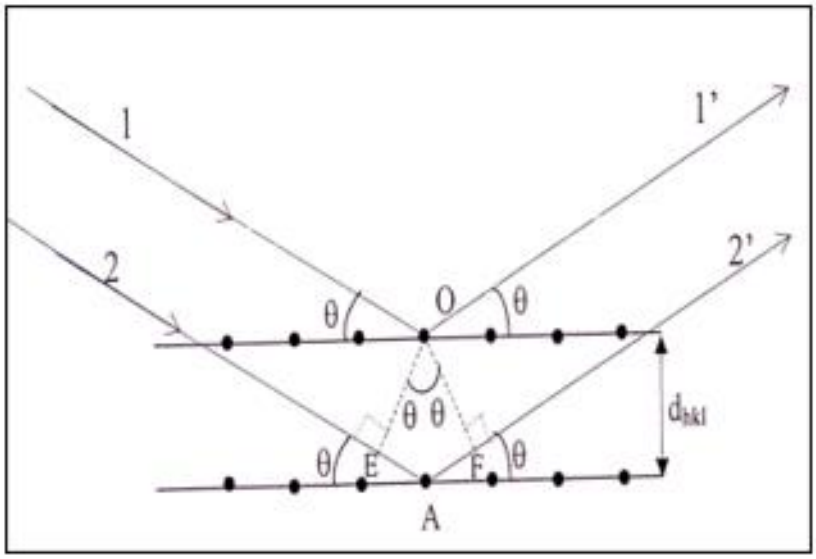
2.2.1. Phép đo khảo sát cấu trúc bằng nhiễu xạ tia X

Nhiễu xạ tia X (XRD – X-ray Diffraction) là một trong những phương pháp hiệu quả và được sử dụng rộng rãi nhất trong nghiên cứu cấu trúc tinh thể của vật liệu. Nguyên lý của phương pháp dựa trên việc phân tích các ảnh nhiễu xạ thu được của tia X sau khi tương tác với mẫu.

Xét sự phản xạ của một chùm tia X trên hai mặt phẳng mạng song song và gần nhau nhất với khoảng cách d. Tia X có năng lượng cao nên có khả năng xuyên sâu vào vật liệu và gây ra phản xạ trên nhiều mặt phẳng mạng tinh thể (hkl) ở sâu

phía dưới. Từ hình vẽ 2.4 ta thấy hiệu quang trình giữa hai phản xạ 1' và 2' từ hai mặt phẳng liên tiếp bằng 2dsinθ. Điều kiện để có hiện tượng nhiễu xạ được đưa ra bởi phương trình Bragg:

$$2d \sin\theta = n\lambda \qquad (2.1)$$



Hình 2.4. Mô hình hình học của hiện tượng nhiễu xạ tia X.

Từ phương trình 2.1 ta thấy nhiễu xạ của mỗi mẫu sẽ thể hiện các đặc trưng cơ bản của tinh thể mẫu đó. Qua giản đồ nhiễu xạ tia X ta có thể xác định được các đặc tính cấu trúc của mạng tinh thể như kiểu mạng, thành phần pha tinh thể, độ kết tinh, các hằng số cấu trúc. Mặt khác, tờ độ bán rộng của các đỉnh nhiễu xạ ta có thể tính được gần đúng kích thước hạt tinh thể trong mạng bằng công thức Scherrer:

$$d = \frac{k\lambda}{\beta cos\theta} \qquad (2.2)$$

Trong đó: λ là bước sóng kích thích của tia X (λ = 0,5406 A^0).

θ là góc nhiễu xạ Bragg.

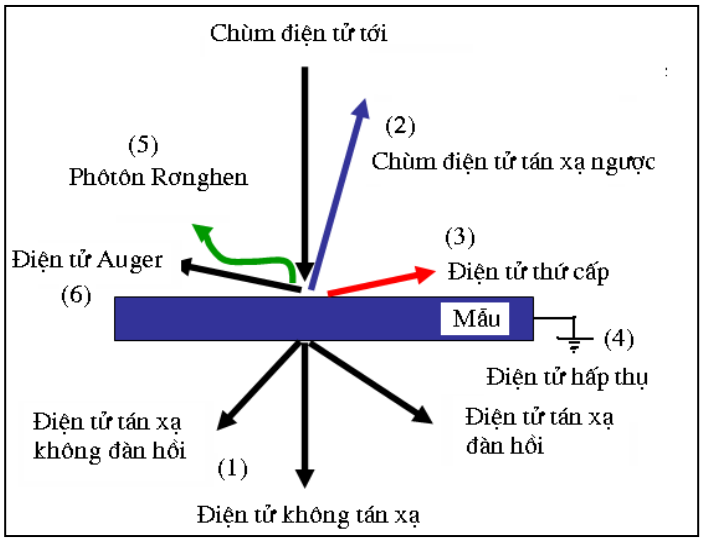
β (rad) là độ bán rộng của đỉnh nhiễu xạ.

Các phép đo và phân tích nhiễu xạ tia X được thực hiện trên thiết bị Siemens D-5000 với bức xạ Cu-K_α đặt tại phòng phân tích cấu trúc tia X thuộc Viện Khoa học Vật liệu, Viện Khoa học và Công nghệ Việt Nam (hình 2.5).

Hình 2.5. Thiết bị nhiễu xạ tia X Equinox 5000.

2.2.2. Phép đo khảo sát cấu trúc bằng kính hiển vi điện tử quét

Kính hiển vi điện tử quét SEM (Scanning Electron Microscope) là thiết bị dùng để chụp ảnh vi cấu trúc bề mặt với độ phóng đại gấp nhiều lần so với kính hiển vi quang học, vì bước sóng của chùm tia điện tử rất nhỏ so với bước sóng ánh sáng của vùng khả kiến.



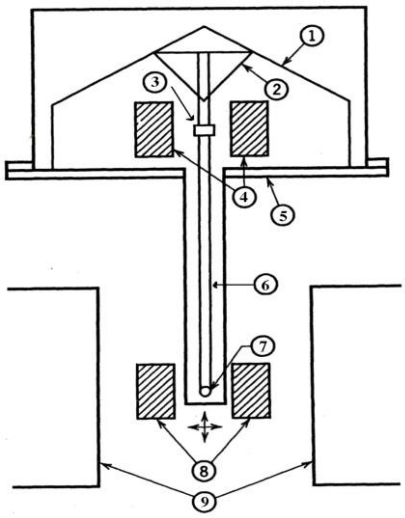
Hình 2.6. Các tín hiệu thứ cấp nhận được từ mẫu dưới tác dụng của chùm điện tử sơ cấp năng lượng cao (chùm điện tử tới).

Hình 2.7. Kính hiển vi điện tử quét HITACHI S-4800.

Khi chiếu lên mẫu một chùm điện tử năng lượng cao (điện tử sơ cấp), các điện tử tới sẽ tương tác với các nguyên tử trong nó. Tương tác này bao gồm tương tác giữa điện tử và điện tử (tán xạ không đàn hồi) và giữa điện tử với hạt nhân (tán xạ đàn hồi). Các quá trình tương tác này sẽ phát ra các tín hiệu thứ cấp được minh hoạ trên hình vẽ 2.6. Kính hiển vi điện tử quét là loại kính sử dụng các tín hiệu 2, 3, 4, 5, 6. Các tín hiệu này chỉ cho thông tin về bề mặt mẫu (dạng, kích thước, và sự sắp xếp của các hạt).

2.2.3. Phép đo khảo sát tính chất từ

Các phép đo từ độ phụ thuộc nhiệt độ được thực hiện trên hệ đo từ kế mẫu rung (VSM) của Phòng Vật lý Vật liệu Từ và Siêu dẫn thuộc Viện Khoa học Vật liệu - Viện Khoa học và Công nghệ Việt Nam. Thiết bị này có độ nhạy cỡ 10^{-4} emu và có thể hoạt động trong khoảng từ trường từ -13 đến 13 kOe và trong khoảng nhiệt độ từ 77 đến 1000 K. Độ nhậy và các sai số về từ trường và nhiệt của hệ đo này đảm bảo được yêu cầu cho các nghiên cứu của chúng tôi. Các mẫu đo được gắn chắc với bình đựng mẫu để tránh sự dao động của mẫu trong quá trình đo. Quá trình đo từ độ ở nhiệt độ cao được thực hiện trong môi trường khí trơ. Sơ đồ nguyên lý



Hình 2.8. Sơ đồ nguyên lý của hệ từ kế mẫu rung (VSM).

của từ kế mẫu rung được biểu diễn trên hình 2.8 với các bộ phận chính sau: (1) màng rung điện động; (2) giá đỡ hình nón; (3) mẫu so sánh; (4) cuộn dây thu tín hiệu so sánh, (7) mẫu đo, (8) cuộn dây thu tín hiệu đo, (9) các cực nam châm.

Hệ VSM hoạt động dựa vào sự thay đổi từ thông trong các cuộn dây thu đặt gần mẫu khi mẫu dao động với tần số xác định theo một phương cố định nhờ một màng rung điện động. Suất điện động cảm ứng xuất hiện trong các cuộn dây thu là do sự thay đổi khoảng cách tương đối giữa mẫu đo và cuộn dây do mẫu dao động. Biểu thức của suất điện động cảm ứng:

$$e = MAG(r)\cos(\omega t) \qquad (2.3)$$

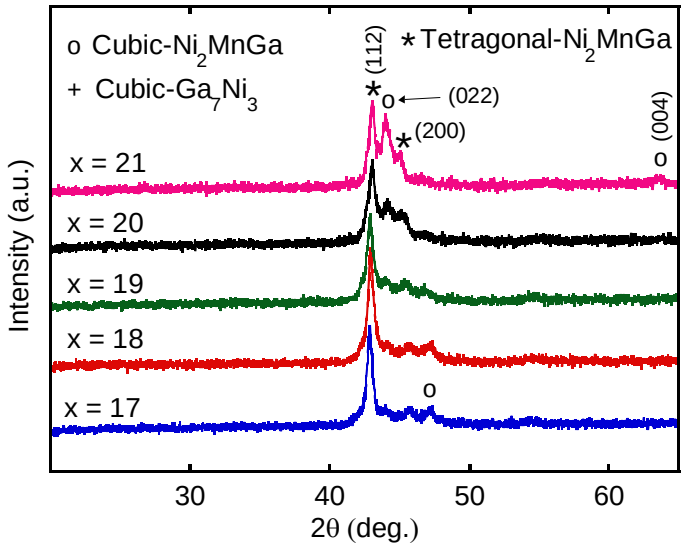
Trong đó M, ω và A lần lượt là mômen từ, tần số và biên độ dao động của mẫu; G(r) là hàm độ nhạy phụ thuộc vào vị trí đặt mẫu so với cuộn dây thu và cấu hình các cuộn thu. Tín hiệu thu được từ các cuộn dây được khuếch đại bằng bộ khuếch đại lọc lựa tần số nhạy pha trước khi đi đến bộ xử lý để hiển thị kết quả. Từ phép đo này, ta xác định được nhiệt độ Curie của vật liệu.

Chương 3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

3.1. Cấu trúc và tính chất từ của hợp kim nhớ hình Heusler $Ni_{50}Mn_{50-x}Ga_x$

3.1.1. Cấu trúc của hợp kim nhớ hình Heusler $Ni_{50}Mn_{50-x}Ga_x$

Các hợp kim khối với thành phần danh định là $Ni_{50}Mn_{50-x}Ga_x$ (x = 17, 18, 19, 20 và 21) được chế tạo bằng phương pháp nóng chảy hồ quang từ các nguyên tố có độ tinh khiết cao (> 99,9%). Để thu được các mẫu đồng nhất, các mẫu được nấu chảy lại nhiều lần trong môi trường khí argon. Vì Mn bị bay hơi, nên chúng đã được thêm 5% trọng lượng vào mỗi vật mẫu. Sau đó, phương pháp phun băng nguội nhanh đã được dùng để chế tạo các mẫu băng hợp kim. Tốc độ làm nguội được chọn thông qua vận tốc của trống đồng. Các băng hợp kim được chế tạo với vận tốc trống là 40 m/s. Để tránh oxy hóa mẫu, các quá trình nấu mẫu đều được thực hiện trong môi trường khí Ar.



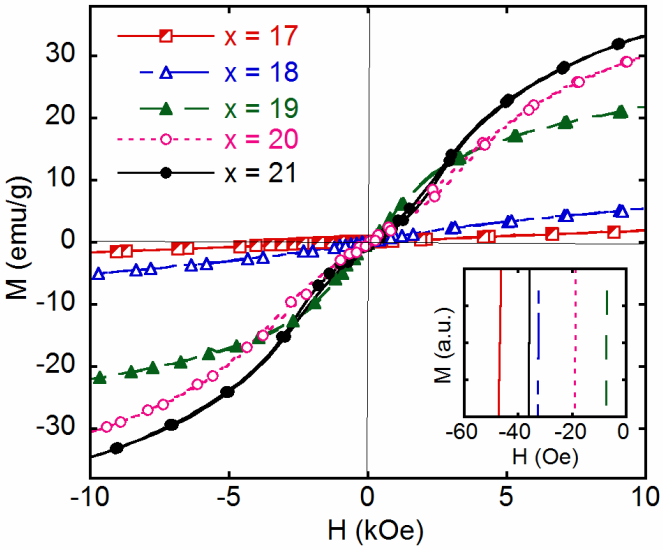
Hình 3.1. Giản đồ XRD của các băng hợp kim $Ni_{50}Mn_{50-x}Ga_x$ (x = 17, 18, 19, 20 và 21). (Cubic: lập phương; Tetragonal: tứ giác; Intensity: cường độ).

Các cấu trúc của các băng hợp kim đã được khảo sát bằng phương pháp nhiễu xạ tia X. Hình 3.1 hiển thị các giản đồ XRD của các băng hợp kim $Ni_{50}Mn_{50-x}Ga_x$ (x = 17, 18, 19, 20 và 21) được đo ở nhiệt độ phòng. Các đỉnh nhiễu xạ được xác định tương ứng thuộc cấu trúc lập phương Ni_2MnGa (nhóm không gian $Pm\bar{3}m$) [JCPDS số 00-050-1518], cấu trúc tứ giác Ni_2MnGa (nhóm không gian I4/mmm) [JCPDS số 01-074-8832]. Cấu trúc lập phương Ni_2MnGa tương ứng với pha autenit, cấu trúc tứ giác Ni_2MnGa là tương ứng với pha mactenxit. Khi nồng độ Ga

tăng, pha autenit giảm dần, trong khi pha mactenxit tăng. Điều này chứng tỏ rằng sự hình thành pha mactenxit trong các hợp kim được tăng cường khi tăng nồng độ Ga. Dựa trên (112) đỉnh nhiễu xạ, các kích thước trung bình (d) của các tinh thể được xác định qua công thức của Sherrer-Debye:

$$d = \frac{k\lambda}{\beta cos\theta} \tag{3.1}$$

Trong đó d là kích thước của tinh thể, k = 0,9, λ là bước sóng của bức xạ Cu-K_α (λ = 1,54056 Å) , θ là góc Bragg, β là độ bán rộng của đỉnh nhiễu xạ. Các kết quả thu được cho thấy kích thước trung bình của các tinh thể giảm từ 130 nm đến 70 nm với nồng độ Ga tăng từ 17% đến 21%. Giá trị d của các mẫu có *x* = 17, 18, 19, 20 và 21 lần lượt là 130, 125, 93, 81 và 70 nm. Sự thay đổi kích thước trung bình của tinh thể có thể ảnh hưởng tới tính chất từ của các hợp kim như được chỉ ra dưới đây. Một kết quả tương tự đã được quan sát thấy trong nhiều hợp kim nền Ni-Mn khác như Ni-Mn-Ga [1], Ni-Mn-Ga-Cu [8], Ni-Mn-Fe-Ga [9].

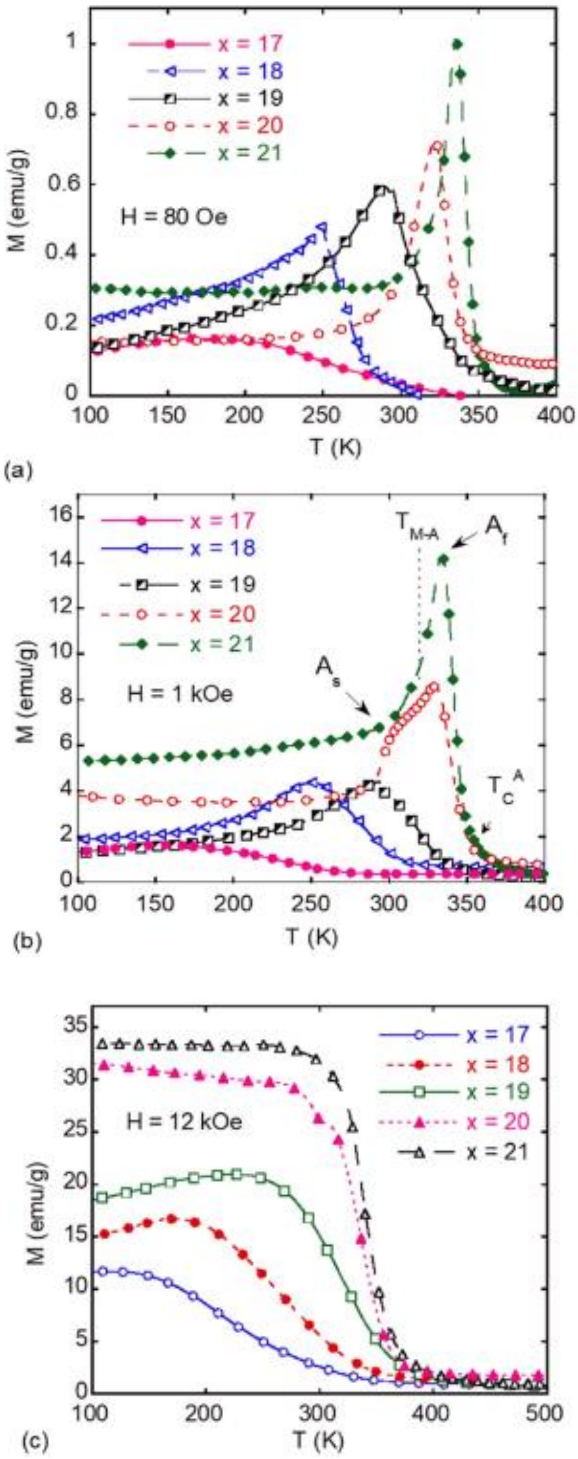


Hình 3.2. Các đường cong từ trễ ở nhiệt độ phòng của hợp kim $Ni_{50}Mn_{50-x}Ga_x$ (x = 17, 18, 19, 20 và 21).

Hình 3.2 là các đường cong từ trễ, M(H), của hợp kim $Ni_{50}Mn_{50-x}Ga_x$ (*x* = 17, 18, 19, 20 và 21) được đo ở nhiệt độ phòng. Các đường cong là không bão hòa khi từ trường tăng đến giá trị cực đại. Đây là đặc trưng của vật liệu sắt từ khi các đường cong từ trễ được đo gần nhiệt độ chuyển pha của chúng. Ngoài ra, độ trễ từ nhỏ (~50 Oe) cũng được quan sát thấy (hình lồng trong hình 3.2). Đây là minh chứng

rằng các mẫu là vật liệu từ mềm. Tại từ trường 10 kOe, từ độ cực đại ($M_{10\ kOe}$) của các mẫu x = 17, 18, 19, 20 và 21 lần lượt là 2,5; 5,5; 20,7; 30,2 và 33,3 emu/g.

3.1.2. Tính chất từ của hợp kim nhớ hình $Ni_{50}Mn_{50-x}Ga_x$



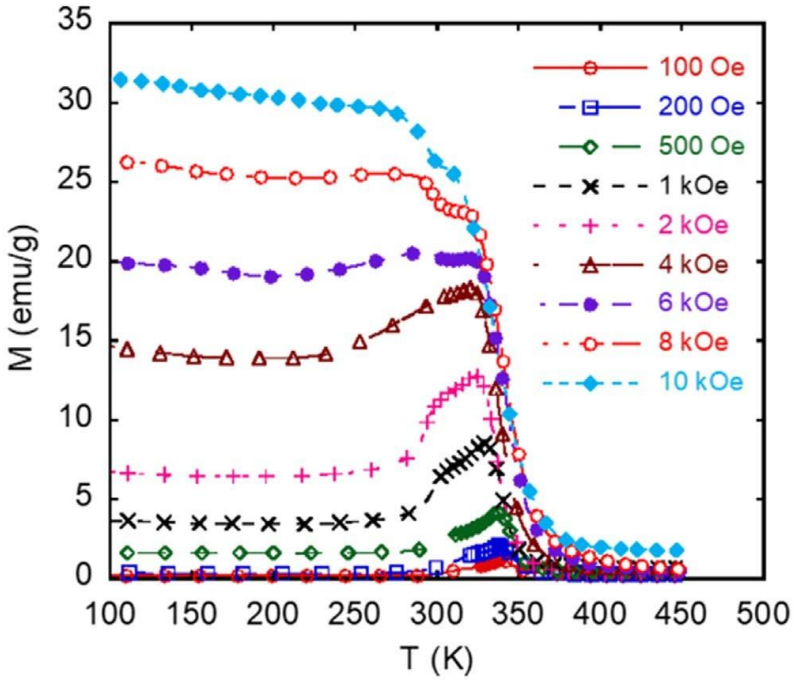
Hình 3.3. Đường cong từ nhiệt của các hợp kim $Ni_{50}Mn_{50-x}Ga_x$ (x = 17, 18, 19, 20 và 21) các băng hợp kim trong từ trường 80 Oe (a), 1 kOe (b) và 10 kOe (c).

Hầu hết các hợp kim Heusler Ni-Mn-Ga tồn tại cả hai pha mactenxit và autenit. Các pha mactenxit liên quan đến phản sắt từ hoặc trật tự sắt từ yếu xảy ra ở nhiệt độ thấp hơn [1-20]. Pha autenit thường tồn tại ở nhiệt độ cao hơn và là một chất sắt từ mạnh. Vì vậy, các hợp kim Heusler Ni-Mn-Ga thường có hai chuyển pha từ, FOPT tại T_{M-A} (nhiệt độ chuyển pha mactenxit-autenit), SOPT tại T_C^M (nhiệt độ chuyển pha Curie của pha mactenxit) và T_C^A (nhiệt độ chuyển pha Curie của pha autenit). Sở dĩ có FOPT là do sự chuyển đổi cấu trúc từ pha mactenxit sang pha autenit hoặc ngược lại. Nhìn chung, bằng cách đốt nóng các băng hợp kim từ nhiệt độ thấp, từ độ bắt đầu tăng nhanh ở nhiệt độ bắt đầu của pha autenit (A_S). Sự gia tăng của từ độ dừng lại ở nhiệt độ kết thúc của pha autenit (A_f). Chuyển pha cuối cùng FM-PM xảy ra tại nhiệt độ Curie của pha autenit (T_C^A).

Hình 3.3 biểu diễn các đường cong từ nhiệt, M(T), của các băng hợp kim $Ni_{50}Mn_{50-x}Ga_x$ (x = 17, 18, 19, 20 và 21) được đo tại từ trường 80 Oe (hình 3.3a), 1 kOe (hình 3.3b) và 12 kOe (hình 3.3c). Chúng ta có thể nhận thấy rằng ngoại trừ mẫu có *x* = 17, các mẫu đều có hai chuyển pha, FOPT tại T_{M-A} và SOPT tại T_C^A. Chuyển pha T_C^M không được quan sát thấy trong khoảng nhiệt độ 100-400 K. Cả T_{M-A} và T_C^A của hợp kim tăng khi tăng nồng độ Ga. Điều này có thể do sự thêm vào của Ga đã làm tăng nồng độ điện tử hóa trị trên mỗi nguyên tử (e/a). Do đó, sự hình thành pha mactenxit trong hợp kim được cải thiện đáng kể [58-59]. Đồng thời, sự thay thế của Ga cho Mn cũng ảnh hưởng đến tương tác trao đổi giữa Ni và Mn. Bởi vậy, T_C^A của hợp kim được tăng lên khi tăng nồng độ Ga. Giá trị T_{M-A} của các mẫu có x = 18, 19, 20 và 21 tương ứng là 219, 253, 298 và 322 K. Bên cạnh đó, người ta nhận thấy rằng nhiệt độ chuyển pha và độ lớn của FOPT phụ thuộc rất nhiều vào nồng độ Ga. Mẫu có x = 17 không xuất hiện trong FOPT. Biên độ của FOPT tăng mạnh theo nồng độ Ga. Do đó, khi nồng độ Ga thấp, pha mactenxit sẽ khó hình thành trong hợp kim. Điều này cũng có nghĩa là SME không xảy ra trong các mẫu có nồng độ Ga thấp. Tuy nhiên, nồng độ Ga cao cũng làm cho nhiệt độ chuyển pha cách xa nhiệt độ phòng, không thích hợp cho các ứng dụng thực tế. Mặt khác, chuyển pha M-A của các băng hợp kim phụ thuộc mạnh vào từ trường. Khi từ trường đạt tới 12 kOe, chuyển pha M-A gần như không được quan sát thấy trong các mẫu (hình 3.3c).

Để thấy rõ hơn sự phụ thuộc từ trường vào chuyển pha M-A, một loạt các đường cong từ nhiệt của mẫu có nồng độ Ga 20% đã được đo trong các từ trường khác nhau trong khoảng 0,1 - 10 kOe (hình 3.4). Các kết quả đã thu được cho

thấy chuyển pha M-A xuất hiện rõ ràng trong dải từ trường từ 0,1 đến 6 kOe. Ngoài ra, chúng ta cũng thấy rằng biên độ của chuyển pha M-A giảm khi từ trường tăng. Nhiệt độ T_{M-A}, A_s và A_f dịch chuyển về nhiệt độ thấp hơn. Như vậy, sự hình thành pha tinh thể autenit tăng khi từ trường tăng. Đây là một tính chất khá thú vị của hợp kim này. Cấu trúc, chuyển pha cấu trúc, và chuyển pha từ của các băng hợp kim $NiMn_{50-x}Ga_x$ (x = 17, 18, 19, 20 và 21) đã được nghiên cứu. Các băng hợp kim thể hiện pha đa tinh thể với các cấu trúc đặc trưng cho pha tinh thể autenit và mactenxit. Cả T_{M-A} và T_C^A của hợp kim tăng khi nồng độ Ga tăng. Chuyển pha M-A của các băng hợp kim phụ thuộc nhiều vào từ trường.



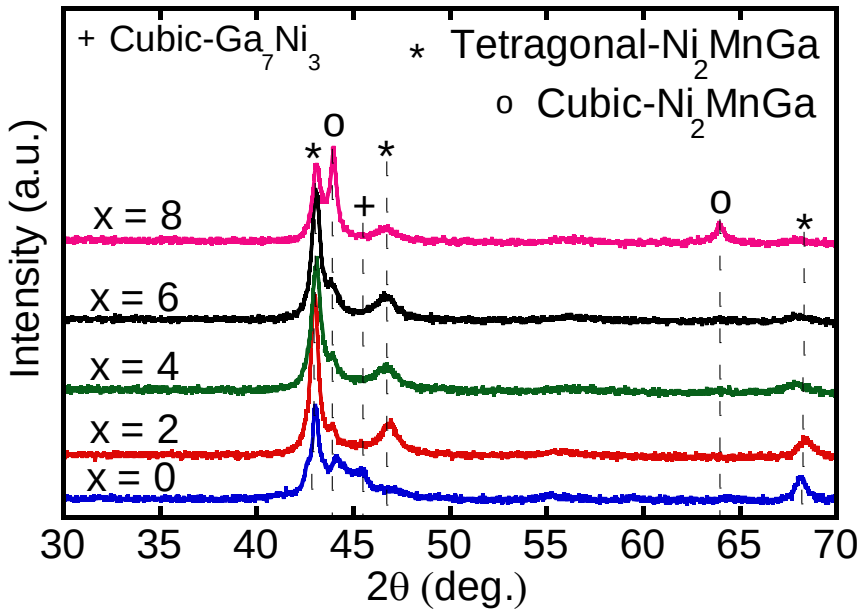
Hình 3.4. Đường cong từ nhiệt của các băng hợp kim $Ni_{50}Mn_{30}Ga_{20}$ trong các trường từ khác nhau trong khoảng 0,1-10 kOe.

3.2. Ảnh hưởng của Co lên cấu trúc và tính chất từ của hợp kim nhớ hình Heusler $Ni_{50-x}Co_xMn_{29}Ga_{21}$

3.2.1. Ảnh hưởng của Co lên cấu trúc của hợp kim nhớ hình Heusler

Giản đồ XRD của các băng hợp kim $Ni_{50-x}Co_xMn_{29}Ga_{21}$ (x = 0, 2, 4, 6, và 8) đo ở nhiệt độ phòng biểu diễn trong hình 3.5. Theo các thẻ dữ liệu chuẩn, các đỉnh nhiễu xạ được xác định là thuộc cấu trúc lập phương Ni_2MnGa (nhóm không gianPm$\bar{3}$m) [JCPDS số 00-050-1518], cấu trúc tứ giác-Ni_2MnGa (nhóm không gian I4/mmm) [JCPDS số 01-074-8832], và cấu trúc lập phương Ga_7Ni_3. Cấu trúc

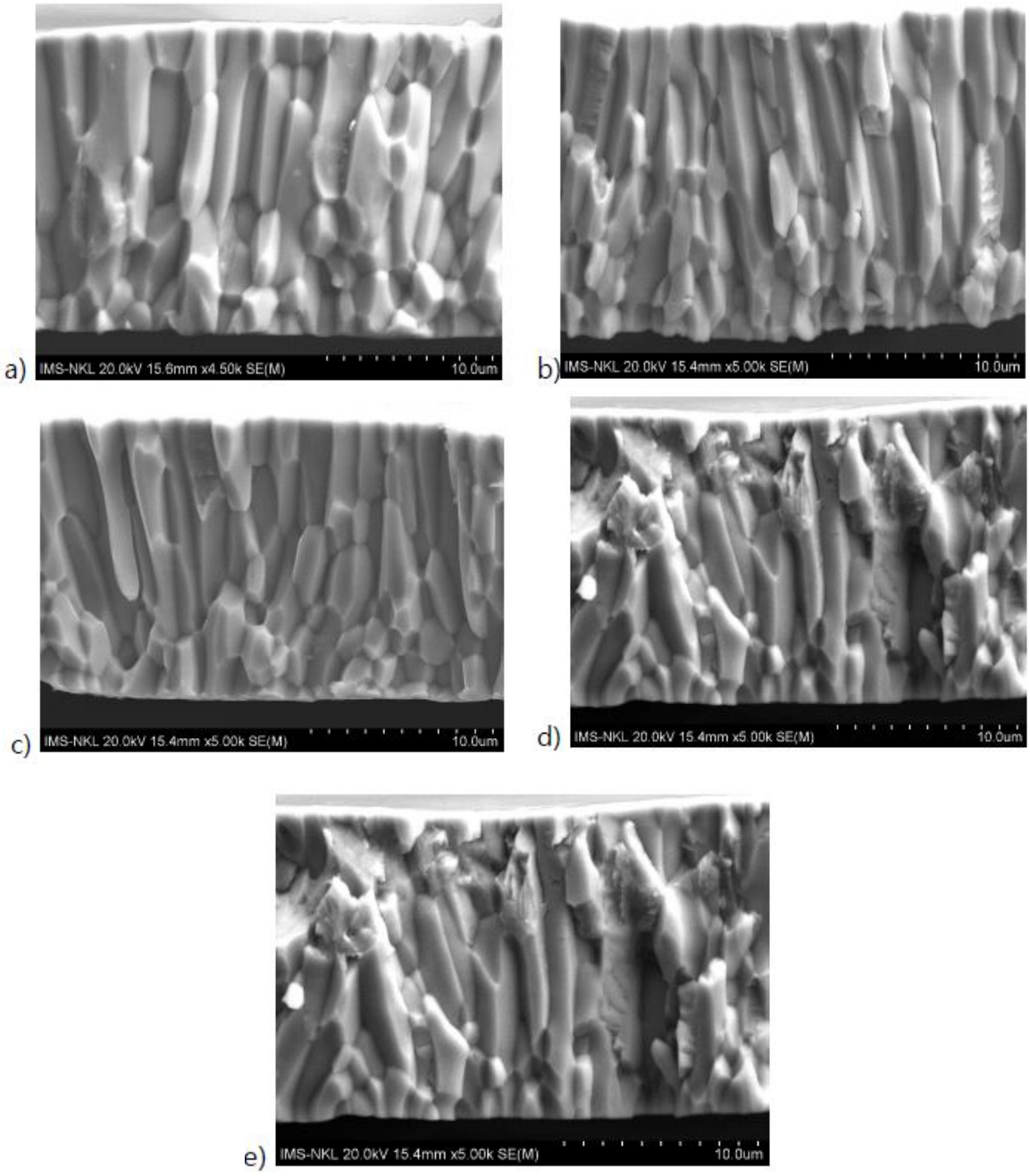
lập phương Ni_2MnGa tương ứng với pha autenit, trong khí đó cấu trúc tứ giác Ni_2MnGa tương ứng với pha mactenxit. Do đó, chúng ta có thể thấy rằng sự hình thành của pha tinh thể trong các hợp kim phụ thuộc các nồng độ của Co. Ở các mẫu không có Co các cấu trúc tứ giác Ni_2MnGa, lập phương Ni_2MnGa, và lập phương Ga_7Ni_3 cùng tồn tại trong hợp kim. Pha tinh thể Ga_7Ni_3 không được phát hiện trong các hợp kim khi có sự pha thêm của Co. Bên cạnh đó, khi nồng độ Co tăng lên, cường độ các đỉnh nhiễu xạ của pha autenit có cấu trúc lập phương Ni_2MnGa tăng lên, trong khi pha mactenxit với tứ giác Ni_2MnGa giảm dần. Điều đó có nghĩa là sự thêm vào của Co làm tăng sự hình thành của pha autenit trong hợp kim. Các kết quả này tương tự với kết quả được báo cáo đối với một số hợp kim khác của Ni-Mn-Ga-Co, $Ni_{56-x}Co_xMn_{25}Ga_{19}$, $Ni_{56-x/2}Mn_{25-x/2}Co_zGa_{19}$ [60], $Ni_{53-x}Mn_{25}Ga_{22}Co_x$ [61].



Hình 3.5. Giản đồ XRD của các hợp kim $Ni_{50-x}Co_xMn_{29}Ga_{21}$ (x = 0, 2, 4, 6 và 8), (Cubic: lập phương; Tetragonal: tứ giác; Intensity: cường độ).

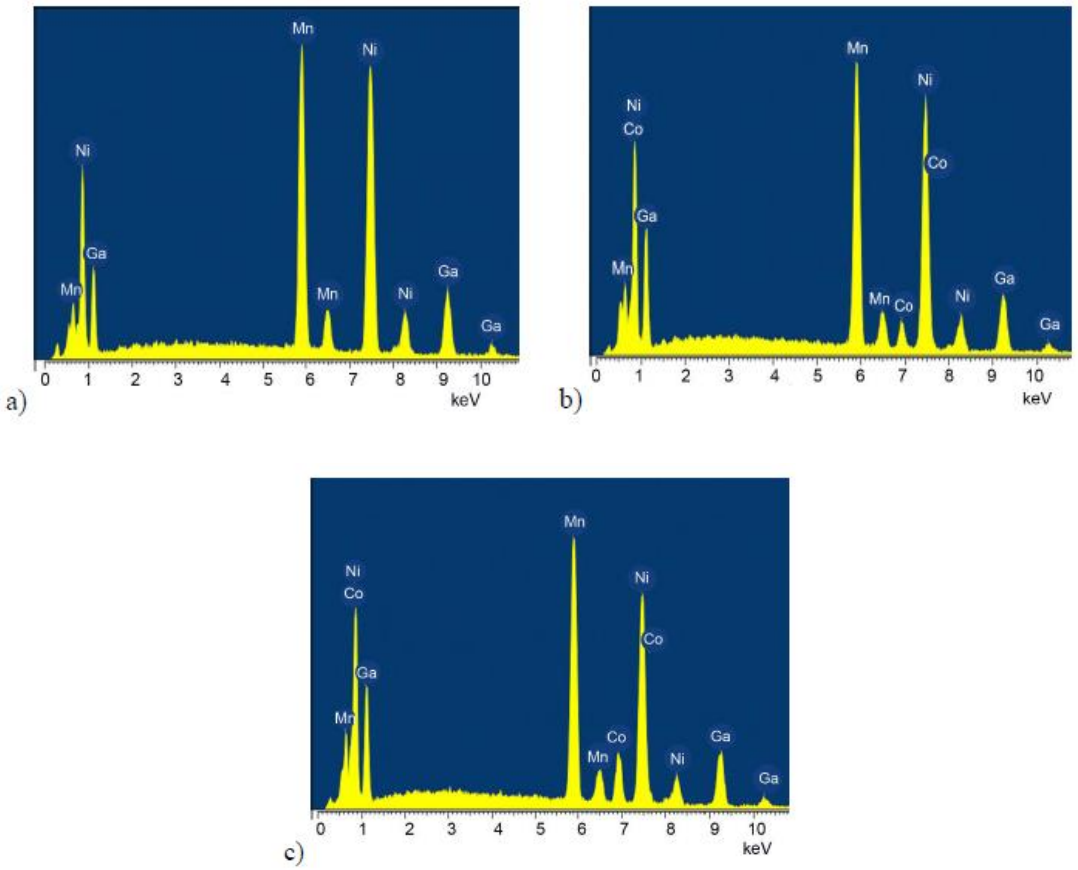
Để tìm hiểu cấu trúc vi mô của các băng hợp kim, mặt cắt của chúng được quan sát bằng cách quét điện tử kính hiển vi (SEM). Hình 3.6 biểu diễn hình ảnh SEM của các mặt cắt ngang của các băng hợp kim $Ni_{50-x}Co_xMn_{29}Ga_{21}$ với các nồng độ khác nhau của Co. Mặt băng tiếp xúc với trống đồng là ở dưới. Kết quả thu được thể hiện các mẫu băng có độ dày khoảng 15 µm. Các hạt tinh thể có một đường kính trung bình 1-2 µm . Các mẫu kết tinh định hướng tốt. Các hạt tinh thể có dạng hình que song song với nhau và vuông góc với bề mặt của băng. Sự kết tinh định

hướng tốt của các hạt trong SMA có thể có lợi cho một số ứng dụng thực tế của chúng. Bên cạnh đó, có thể lưu ý rằng sự kết tinh theo hướng của hạt giảm khi tăng nồng độ Co. Hợp phần thực của các băng hợp kim $Ni_{50-x}Co_xMn_{29}Ga_{21}$ được kiểm tra bằng phổ tán sắc năng lượng tia X (EDX).



Hình 3.6. Ảnh SEM các mặt cắt ngang của băng hợp kim $Ni_{50-x}Co_xMn_{29}Ga_{21}$ với x = 0 (một), x = 2 (b), x = 4 (c), x = 6 (d) và x = 8 (e).

Hình 3.7 là phổ EDX của ba mẫu đại diện với x = 0 (a), x = 4 (b) và x = 8 (c). Kết quả thu được cho thấy phần trăm nguyên tử của các nguyên tố thu được từ EDX gần như phù hợp với thành danh định ban đầu. Các đỉnh trong phổ EDX tương ứng với các nguyên tố Ni, Co, Mn và Ga, không xuất hiện nguyên tố lạ nào khác. Từ các dữ liệu EDX, các tỉ lệ nồng độ điện tử trên nguyên tử (e/a) đã được tính toán (Bảng 3.1). Các cấu hình điện tử hóa trị được sử dụng cho Ni, Mn, Ga và Co lần lượt là $3d^8 4s^2$, $3d^5 4s^2$, $3d^2 4s^1$ và $3d^7 4s^2$. Kết quả thu được cho thấy tỷ lệ e/a giảm khi nồng độ Co tăng. Theo các nghiên cứu trước đây, nhiệt độ chuyển đổi từ và chuyển đổi cấu trúc phụ thuộc mạnh vào nồng độ điện tử hóa trị trên mỗi nguyên tử (e/a) và khoảng cách giữa các nguyên tử Mn-Mn [18, 62]. Sự thay thế của Co cho Ni làm giảm tỉ số e/a của các băng hợp kim. Kết quả là, sự hình thành pha autenit trong các băng hợp kim được cải thiện đáng kể khi nồng độ Co tăng lên. Đây là phù hợp với phân tích cấu trúc trên.



Hình 3.7. Quang phổ EDX của các $Ni_{50-x}Co_xMn_{29}Ga_{21}$ ruy băng với x = 0 (một), x = 4 (b), và x = 8 (c).

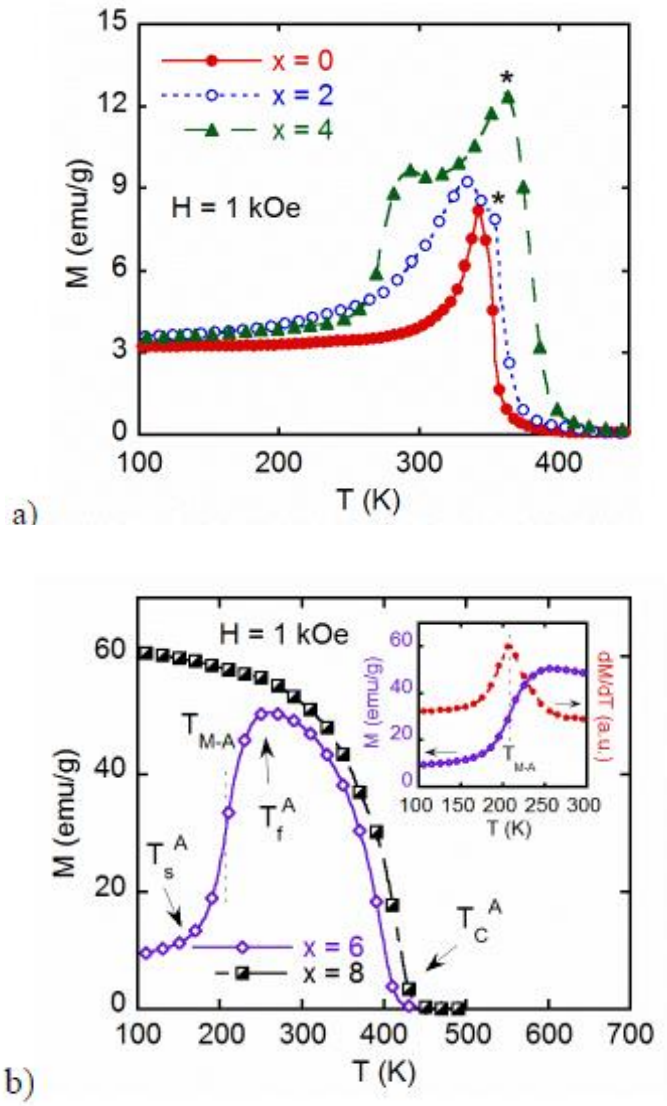
Bảng 3.1. Thành phần hóa học được xác định qua phép phân tích EDX của các hợp kim $Ni_{50-x}Co_xMn_{29}Ga_{21}$ tỷ lệ số và điện tử hóa trị trên mỗi nguyên tử (e/a).

x (%)	Ni (%)	Co (%)	Mn (%)	Ga (%)	e/a
0	49,57	0	29,17	21,26	7,64
2	47,62	2,03	29,26	21,09	7,62
4	45,72	4,08	29,08	21,12	7,61
6	43,56	6,05	29,21	21,18	7,58
8	41,24	8,08	29,44	21,24	7,53

3.2.2. Ảnh hưởng của Co lên tính chất từ của hợp kim nhớ hình Heusler $Ni_{50-x}Co_xMn_{29}Ga_{21}$

Các nghiên cứu trước đây cho thấy rằng cả hai pha autenit và mactenxit có thể cùng tồn tại trong hợp kim Heusler [41]. Pha autenit có tính sắt từ mạnh, trong khi pha mactenxit có tính sắt từ hoặc phản sắt từ yếu [41]. Pha autenit tồn tại ở nhiệt độ cao hơn so với pha mactenxit [41]. Hầu hết các hợp kim Heusler trải qua quá trình chuyển đổi mactenxit-autenit bậc một (M-A) tại nhiệt độ T_{M-A} và bậc hai sắt từ-thuận từ (FM-PM) giai đoạn chuyển tiếp tại nhiệt độ T_C^A. Trong khi đốt nóng nóng, giai đoạn autenit bắt đầu hình thành ở nhiệt độ bắt đầu autenit (A_s) và kết thúc ở nhiệt độ kết thúc autenit (A_f). Do đó, bằng cách khảo sát sự phụ thuộc của từ độ vào nhiệt độ, M(T), chúng ta có thể quan sát được cả sự chuyển pha từ tính và cấu trúc trong hợp kim. Hình 3.8 cho thấy các đường cong M(T) của các dải băng hợp kim $Ni_{50-x}Co_xMn_{29}Ga_{21}$ (x = 0, 2, 4, 6 và 8) trong từ trường tác dụng 1 kOe. Với sự gia tăng nhiệt độ, có một sự thay đổi giống như bước nhảy trong độ từ hóa từ T_s^A đến T_f^A. Đây là một đặc điểm của sự biến đổi cấu trúc M-A, thường được quan sát thấy các hợp kim Heusler vì sự biến đổi thường diễn ra giữa pha mactenxit FM yếu và pha autenit FM mạnh[41]. Sau đó, từ độ trên các đường cong M(T) giảm xuống gần bằng không tại nhiệt độ chuyển pha T_C^A do bản chất PM của vật liệu. Đáng chú ý, có hai bướu được đánh dấu * trong hình 3.8a. Điều này có thể liên quan đến sự hiện diện của các cụm FM hoặc tính không đồng nhất trong cấu trúc tinh thể. Đặc

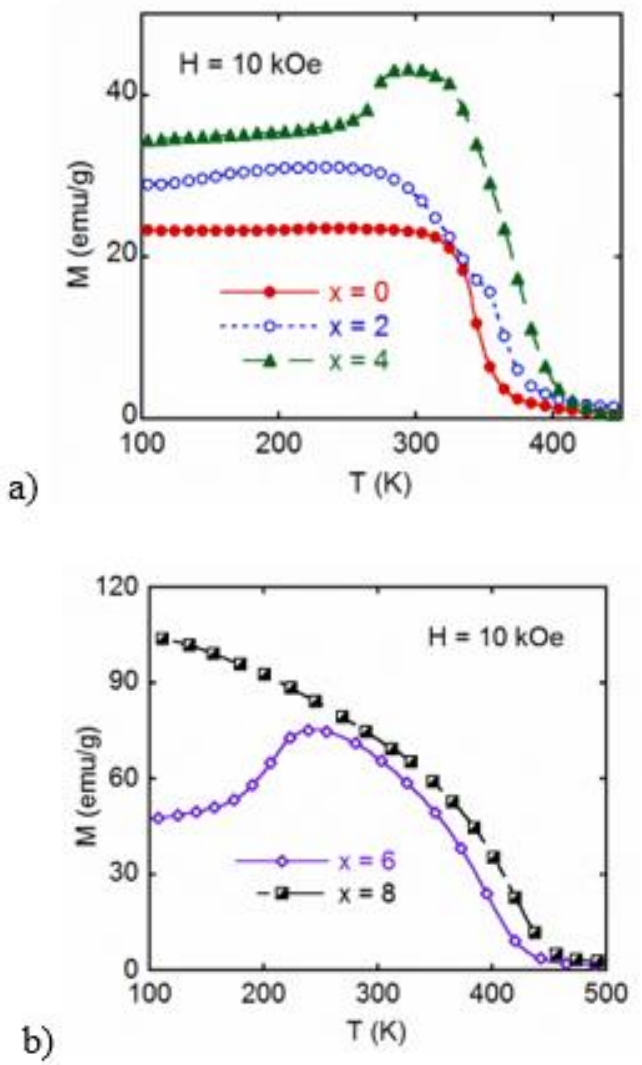
điểm này chỉ được quan sát trong từ trường thấp và biến mất khi từ trường đủ cao. Bên cạnh đó, chúng ta có thể thấy rằng chuyển đổi pha M-A xuất hiện trong tất cả các mẫu, ngoại trừ mẫu có x = 8. T_{M-A}, được xác định từ điểm cực đại của đường cong dM/dT(T) (hình 3.8b), giảm từ 330 K xuống 205 K khi nồng độ Co tăng từ 2 đến 6%. Tại T_{M-A} của các băng hợp kim đã được điều chỉnh về nhiệt độ phòng với sự thêm vào của Co.



Hình 3.8. Đường cong từ nhiệt của các hợp kim $Ni_{50-x}Co_xMn_{29}Ga_{21}$ với x = 0, 2, 4 (a) và x = 6, 8 (b) trong từ trường 1 kOe.

T_{M-A} phụ thuộc mạnh tỷ lệ e/a của hợp kim Heusler. Theo kết quả thu được ở trên (Bảng 3.1), sự thay thế của Co cho Ni làm giảm tỉ lệ e/a của các hợp kim. Do đó, khi nồng độ Co tăng, sự biến đổi cấu trúc M-A chuyển dịch về phía nhiệt độ

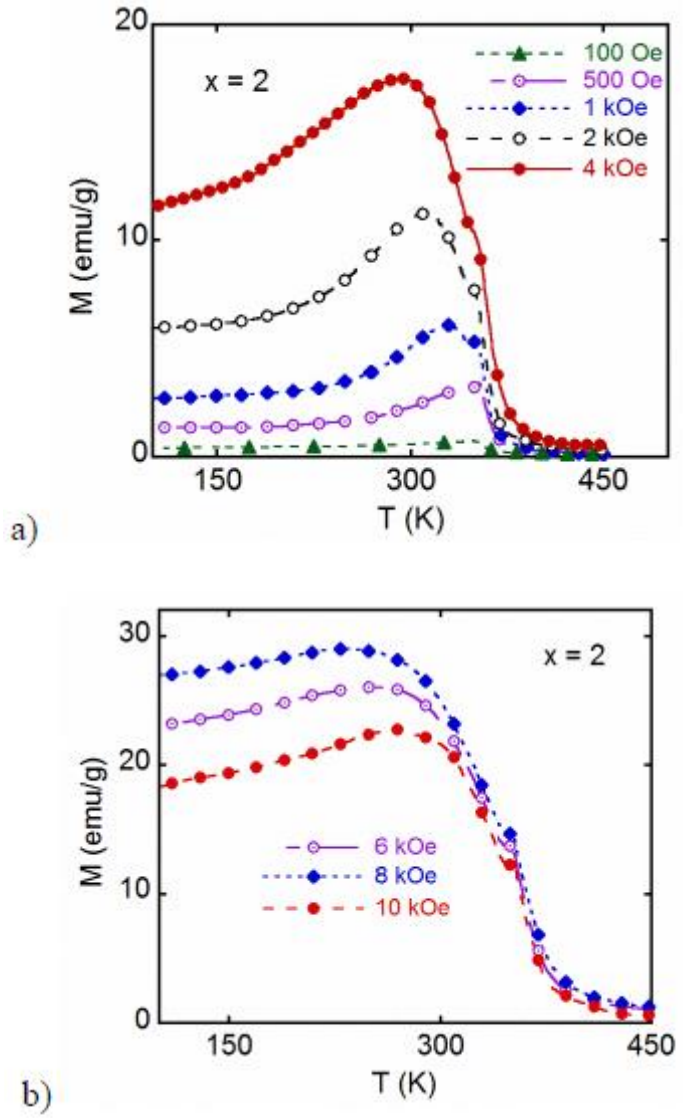
thấp hơn và không xuất hiện trong các đo nhiệt độ các mẫu x = 8. Nhiệt độ T_C^A tăng cường đáng kể khi Co được thêm vào. Giá trị T_C^A cho các mẫu có x = 0, 2, 4, 6 và 8 là 355, 365, 390, 412 và 432 K, một cách tương ứng. Sự thay thế một phần Ni bởi Co đã ảnh hưởng đến các tương tác từ của các pha autenit và mactenxit, làm suy yếu tính chất sắt từ của pha mactenxit và tăng tương tác sắt từ của pha autenit. Kết quả là nhiệt độ Curie của pha autenit của các băng hợp kim được tăng lên khi nồng độ Co tăng lên.



Hình 3.9. Đường cong từ nhiệt của các băng hợp kim $Ni_{50-x}Co_xMn_{29}Ga_{21}$ (x = 0, 2,4, 6 và số 8) trong từ trường 1 kOe (a, b) và 10 kOe (c, d).

Với sự tăng của từ trường, chuyển pha M-A trong các hợp kim là bị ảnh hưởng đáng kể, trong khi chuyển pha FM-PM của pha autenit hầu như không thay

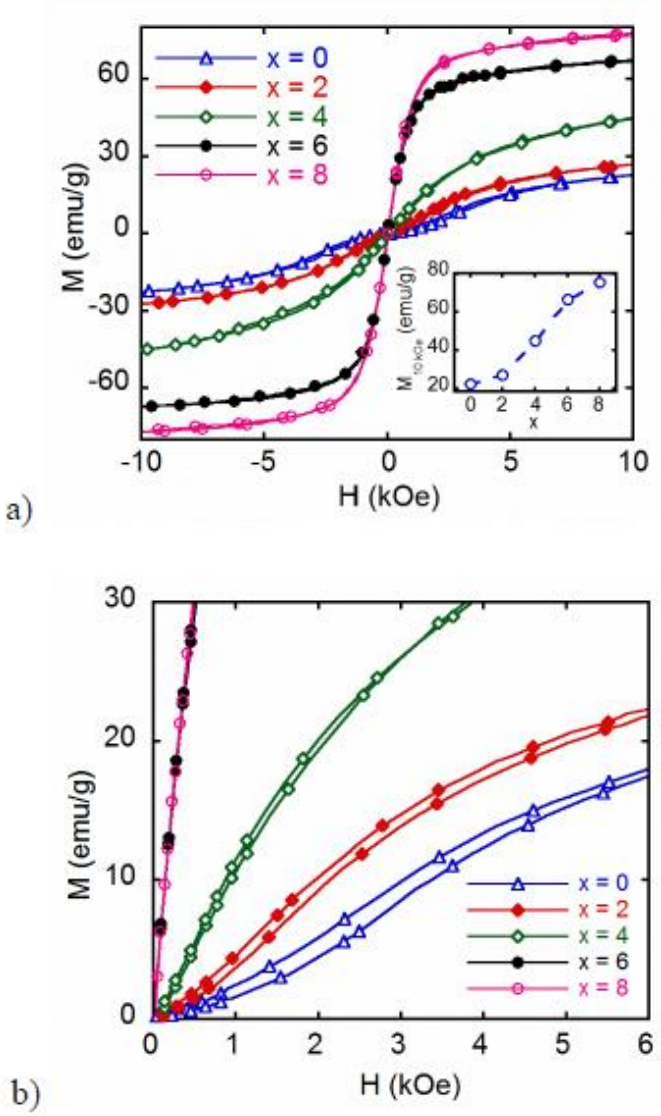
đổi (hình 3.9). Cả biên độ và độ rộng của chuyển pha M-A đều giảm ở từ trường cao 10 kOe. Chuyển pha M-A hầu như không được quan sát thấy trong các mẫu có x = 0 và 2. Kết quả này phù hợp với các kết quả đã công bố trước đây [42].



Hình 3.10. Đường cong từ nhiệt của băng hợp kim $Ni_{50-x}Co_xMn_{29}Ga_{21}$ với x = 2 trong các từ trường khác nhau trong khoảng 0,1-4 kOe (a) và 6-10 kOe (b).

Để khảo sát thêm ảnh hưởng của từ trường lên chuyển pha M-A của các băng hợp kim, chúng tôi đã đo một loạt đường cong M(T) của mẫu đại diện *x* = 2 tại các từ trường khác nhau trong khoảng 0.1 đến 10 kOe (hình 3.10). Độ rộng của chuyển pha M-A tăng khi từ trường tăng từ 0.1 đến 4 kOe (hình 3.10a) và giảm trong từ trường nằm trong khoảng từ 6-10 kOe (hình 3.10b). Điều này cho thấy rằng

chuyển pha M-A trong hợp kim được cải thiện đáng kể khi từ trường có cường độ phù hợp. Nhiệt độ T_s^A và T_f^A dịch chuyển về phía nhiệt độ thấp hơn khi từ trường tăng. Như vậy, sự biến đổi M-A bị ảnh hưởng rất nhiều bởi từ trường bên ngoài. Kết quả này tương tự với một số kết quả được báo cáo trước đó [62].



Hình 3.11. Đường cong từ trễ (a) và sự phụ thuộc của từ độ vào từ trường trong dải từ trường từ 0 đến 6 kOe (b) ở nhiệt độ phòng của hợp kim băng $Ni_{50-x}Co_xMn_{29}Ga_{21}$ (x = 0, 2, 4, 6, và 8).

Các đường cong từ trễ của hợp kim $Ni_{50-x}Co_xMn_{29}Ga_{21}$ (x = 0, 2, 4, 6, và 8) ở nhiệt độ phòng được trình bày trong hình 3.11. Kết quả cho thấy tất cả các mẫu đều thể hiện từ tính mềm với lực kháng từ nhỏ hơn 100 Oe. Từ độ của các băng hợp kim tăng khi nồng độ Co tăng. Co có thể tăng cường trao đổi tương tác trong

hầu hết các vật liệu sắt từ vì nó là một nguyên tố sắt từ mạnh. Do đó, sự thay thế Co cho Ni làm tăng tương tác sắt từ trong hợp kim. Tại từ trường đặt vào là 10 kOe, từ độ ($M_{10\ kOe}$) của các mẫu với x = 0, 2, 4, 6 và 8 lần lượt là 22, 27, 45, 67 và 76 emu/g. Sự phụ thuộc của $M_{10\ kOe}$ vào nồng độ Co có thể được quan sát trong hình 3.11a. Mặt khác, chúng ta cũng thấy rằng có một độ trễ nhỏ trên các đường cong từ trễ x = 0, 2 và 4 (hình 3.11b). Điều này có thể là do sự biến đổi của các pha siêu từ dưới tác động của từ trường bên ngoài. Độ trễ này giảm khi nồng độ Co tăng. Điều này rất tốt cho các vật liệu khi chúng được đưa vào ứng dụng thực tế.

Cấu trúc và tính chất từ của hợp kim $Ni_{50-x}Co_xMn_{29}Ga_{21}$ đã được điều tra với nồng độ của Co trong khoảng 0-8%. Pha autenit được xác định là có cấu trúc lập phương-Ni_2MnGa, trong khi pha mactenxit có cấu trúc tứ giác-Ni_2MnGa. Do sự giảm tỷ lệ điện tử hóa trị trên mỗi nguyên tử e/a khi Co thay thế Ni, nhiệt độ chuyển pha mactenxit-autenit trong các dải hợp kim giảm từ 330 K xuống 205 K khi nồng độ Co tăng từ 2 đến 6%. Co làm tăng đáng kể cả từ độ và nhiệt độ Curie của pha autenit của các băng hợp kim với giá trị cao nhất tương ứng là 102 emu/g và 432 K, đạt được trong mẫu có nồng độ Co là 8%. Chuyển pha cấu trúc trong hợp kim cũng bị ảnh hưởng đáng kể bởi từ trường bên ngoài. Nhiệt độ bắt đầu và kết thúc của pha autenit có xu hướng thay đổi về phía nhiệt độ thấp hơn khi từ trường tăng. Điều này làm cho các bang hợp kim được quan tâm như một vật liệu tiềm năng.

KẾT LUẬN

1. Đã chế tạo thành công các hệ hợp kim $Ni_{50}Mn_{50-x}Ga_x$ (x = 17, 18, 19, 20 và 21) và $Ni_{50-x}Co_xMn_{29}Ga_{21}$ (x = 0, 2, 4, 6 và 8) bằng phương pháp phun băng nguội nhanh.
2. Cấu trúc, chuyển pha cấu trúc, và chuyển pha từ của các băng hợp kim $NiMn_{50-x}Ga_x$ (x = 17, 18, 19, 20 và 21) đã được nghiên cứu. Các băng hợp kim thể hiện đa pha với các cấu trúc đặc trưng cho pha tinh thể autenit và mactenxit. Các mẫu đều thể hiện tính từ mềm với lực kháng từ nhỏ. Cả nhiệt độ chuyển pha mactenxit-autenit T_{M-A} và nhiệt độ Curie T_C^A của hợp kim đều tăng khi nồng độ Ga tăng. Nhiệt độ T_{M-A} tăng từ 219 K (với x = 17) lên 322 K (với x = 21).
3. Cấu trúc và tính chất từ của hợp kim $Ni_{50-x}Co_xMn_{29}Ga_{21}$ đã được khảo sát với nồng độ của Co trong khoảng 0 - 8%. Pha autenit được xác định là có cấu trúc lập phương Ni_2MnGa, trong khi pha mactenxit có cấu trúc tứ giác Ni_2MnGa. Nhiệt độ chuyển pha mactenxit-autenit trong các dải hợp kim giảm từ 330 K xuống 205 K khi nồng độ Co tăng từ 2 đến 6%. Co làm tăng đáng kể cả từ độ và nhiệt độ Curie của pha autenit của các băng hợp kim với giá trị cao nhất tương ứng là 102 emu/g và 432 K, đạt được trong mẫu có nồng độ Co là 8%.
4. Chuyển pha cấu trúc trong các hợp kim cũng bị ảnh hưởng đáng kể bởi từ trường bên ngoài. Nhiệt độ bắt đầu và kết thúc của pha autenit có xu hướng dịch chuyển về phía nhiệt độ thấp hơn khi từ trường tăng.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

[1] Peruman K.V. and Mahendran M., 2011, Microstructural analysis and phase transformation in Ni–Mn–Ga ferromagnetic shape memory alloys, *Pure Appl. Chem*. 83, 2071.

[2] Zhang Y.C., Franco V., Peng H.X. and Qin F.X., 2021, Structure and magnetic study of Ni-Mn-Ga/Al composite with modified magnetocaloric properties and enhanced thermal conductivity, *Scr. Mater*. 201, 113956.

[3] Ju J., Hu L., Bao C., Shuai L., Yan C. and Wang Z., 2021, Microstructure and magnetic field-induced strain of a Ni-Mn-Ga-Co-Gd high-entropy alloy, *Materials* 14, 2514.

[4] White B.D., Barabash R.I., Barabash O.M., Jeon I. and Maple M.B., 2019, Magnetocaloric effect near room temperature in quintenary and sextenary Heusler alloys, *Appl. Phys*. 126, 165101.

[5] Mohd Jani J., Leary M., Subic A. and Gibson MA., 2014, A review of shape memory alloy research, applications and opportunities, *Mater. Des.* (1980-2015) 56, 1078.

[6] Wei L., Zhang X., Gan W., Ding C., Liu C., Geng L. and Yan Y., 2021, Large rotating magnetocaloric effects in polycrystalline Ni-Mn-Ga alloys, *J. Alloy. Comp.* 874, 159755.

[7] Qian M.F., Zhang X.X., Li X., Zhang R.C., Martin P.G., Sun J.F, Geng L, Scot T. B and Peng H.X., 2020, Magnetocaloric effect in bamboo-grained Ni-Mn-Ga microwires over a wide working temperature interval, *Mater. Des.* 190, 108557.

[8] Brzoza A., Wierzbicka-Miernik A., Czeppe T., Cesari E. and Szczerba M. J., 2019, Magnetocaloric effect in bamboo-grained Ni-Mn-Ga microwires over a wide working temperature interval, *Intermetallics* 109, 157.

[9] Prasad R.V.S., Srinivas M., Raja M.M and Phanikumar G., 2014, Microstructure and magneticproperties of Ni_2(Mn, Fe)Ga Heusler alloys rapidly solidi fied by melt spinning., *Metall. Mater. Trans.* A 45, 2161.

[10] Lauhoff C., Reul A., Langenkämper D., Krooß P., Somsen C., Gutmann MJ., Pedersen B., Kireeva L.V et al., 2022, Effects of aging on the stress-induced martensitic transformation and cyclic superelastic properties in Co-Ni-Ga shape memory alloy single crystals under compression, *Acta Mater*. 226, 117623.

[11] Ullakko K., Huang J.K., Kantner C., O'Handley R.C and Kokorin V.V., 1996, Large magnetic-field-induced strains in Ni_2MnGa single crystals, *Appl. Phys. Lett.* 69, 1966.

[12] Xu X., Nagasako M., Ito W., Umetsu R.Y., Kanomata T. and Kainuma R., 2013,
Microstructure and magneticproperties of Ni_2(Mn, Fe)Ga Heusler alloys rapidly solidi fied by melt spinning, *Acta Mater.* 61, 6712

[13] Umetsu R.Y., Ando H., Yamashita S., Endo K., Nishihara H., Kainuma R., Kanomata T. and Ziebeck K.R.A., 2013, Realization of magnetic field-induced reversible martensitic transformation in NiCoMnGa alloys, *J. Alloy. Comp.* 579, 521-28

[14] Fabbrici S., Albertini F., Paoluzi A., Bolzoni F., Cabassi R., Solzi M et al., 2009, Reverse magnetostructural transformation in Co-doped NiMnGa multifunctional alloys, *Applied Physics Letters* 95(2), 022508.

[15] Fabbrici S., Porcari G., Cugini F., Solzi M., Kamarad J., Arnold Z., Cabassi R., Albertini F. et al, 2014, Co-Ni-Mn-Ga Magnetic shape memory alloys: A thorough structural magnetic and magnetocaloric study, *Entropy* 16(4), 2204.

[16] Çakır A., Righi L., Albertini F., Acet M., Farle M. and Aktürk S., 2013, Extended investigation of intermartensitic transitions in Ni-Mn-Ga magnetic shape memory alloys: A detailed phase diagram determination, *J. Appl. Phys.* 114, 183912.

[17] Hrusikesh Nath and Gandham Phanikumar, 2015, Martensite transformation and magnetic properties of Ni-Fe-Ga Heusler alloys, *Metallurgical and Materials Transactions* 46, 4947.

[18] Heczko O., Svec P., Janickovic D. and Ullakko K., 2002, *IEEE Trans. Magn.* 38, 2841.

[19] Buehler W.J., Gilfrich J.V., Wiley R.C., 1963, Effect of low-temperature phase changes on the mechanical properties of alloys near composition TiNi, *Appl. Phys.* 34, 1475.

[20] Lobo P.S., Almeida J., Guerreiro L., 2015, Shape memory alloys behaviour: A review, *Procedia Engineering* 114, 776.

[21] Buehler WJ., Wang FE., 1968, A summary of recent research on the nitinol alloys and their potential application in ocean engineering, *Ocean Eng.*1, 1058.

[22] Liu Y., 2010, Some factors affecting the transformation hysteresis in shape memory alloys, Nova Science Publishers, p. 361–9.

[23] Ma J., Karaman I., Noebe R.D., 2010, High temperature shape memory alloys, *Int. Mater. Rev.* 55, 257.

[24] Mihálcz I., 2001, Fundamental characteristics and design method for nickel-titanium shape memory alloy, *Periodica Polytechnica Ser. Mech. Eng.* 45, 75.

[25] Bachaga T., Zhang J., Khitouni M., 2019, NiMn-based Heusler magnetic shape memory alloys, *The International Journal of Advanced Manufacturing Technology* 103, 2761.

[26] Lobo P.S., Almeida J. and Guerreiro L., 2015, Shape memory alloys behaviour: A review, *Procedia Engineering* 114, 776.

[27] Kumar P. and Lagoudas D., 2008, Introduction to Alloy Memorial Shapes, In Alloy Shape Memory (Springer, 2008), pp. 1–51.

[28] Chang C. and Read T., 1951, Plastic deformation and non-diffusion phase change in metals -Yellow beta-cadmium phase, *JOM* 3 *(1)*, 47.

[29] Bever M. and Reynolds J., 1952, On the reversal of strain-induced martensite transformation in copper-zinc systems, *JOM* 4, 1065.

[30] Rachinger W., 1958, Super-elasti single-crystal calibration rod, *Br. J. Appl. Physical*. 9 (6), 250.

[31] Wang F.E., Buehler W.J, and Pickart S.J, 1965, TiNi's unique crystal structure and martensite transition, *J. Appl. Physical.* 36 (10), 3232.

[32] Melton K., Simpson J., and Duerig T., 1986, A New Wide Lagged Shape Memory Alloy Based on NiTi and Its Applications, in Proceedings of the International Conference on Martensitic Transforms, *ICOMAT*-86.

[33] Dotter C.T., Buschmann R.W., McKinney M.K., Rosch J., 1983, Expandable Nitinol coil stent implantation, *Preliminary report. Radiology* 147, 259.

[34] Schatz RA., Palmaz J., Tio FO., 1987, Intravascular stents are balloon dilated in adult dogs. *Circulating* 76 (2), 450.

[35] Cragg A., Dake M., 1993, Percutaneous thigh skin graft site, *Radiology* 187 (3).

[36] Song C., Campbell P., Frank T. and Cuschieri A., 2002, Thermal modeling of shape memory alloy immobilizers for medical applications, *Smart. Mater. Struct.* 11, 312.

[37] Song C., Frank T. and Cuschieri A., 2005, Shape-memory alloy forceps for compression of the colonic anastomosis, *J Biomech Eng. Trans. ASME* 127, 351.

[38] Kirschniak A., Kratt T. and Stuker D.A, 2007, New trans-scope endoscopic clip system for the treatment of GI lesions and bleeding: first clinical experience. *Gastrointest Endosc* 66 (1), 162.

[39] Ryhanen J., Kallionen M. and Tuukkanen J., 1999, Bone model responses and cell-material interfaces induced by nickel-titanium shape memory alloys after periosteal implantation, *Biomaterials* 20 (14), 1309.

[40] Chernenko V.A., Segui C., Cesari E., Pons J. and Kokorin V.V., 1998, Sequence of martensitic transformations in Ni-Mn-Ga alloys, *Physical Review B* 57, 2659.

[41] Itoh H., Nakamichi T., Yamaguchi Y. and Kazama N., 1983, Diffraction Study of Heusler Type Alloy $Mn_{0.47}V_{0.28}Al_{0.25}$, *Transactions of the Japan institute of metals* 24, 265.

[42] Weht R. and Pickett W.E., 1999, Half-metallic ferrimagnetism in Mn_2VAl, *Phys. Rev. B* 60, 13006.

[43] Galanakis I., Ležaić M., Bihlmayer G. and Blügel S., 2005, Interface properties of NiMnSb/InP and NiMnSb/GaAs contacts, *Phys. Rev. B* 71, 214431.

[44] Webster P.J. and Ziebeck K.R.A., 1988, Alloys and Compounds of d-Elements with Main Group Elements. *Part 2, Vol. 19c (H. P. J. Wijn, ed.), Springer Berlin Heidelberg*, p. 111.

[45] Ziebeck K.R.A. and Neumann K.U., 2001, Alloys and compounds of d-elements with main group elements. *Part 2, Vol. 32C (H. P. J. Wijn, ed.), Springer Berlin Heidelberg*, p. 108.

[46] Webster P.J. and Ziebeck K.R.A., 1988, Alloys and compounds of d-elements with main group elements. *Part 2, Vol. 19c (H. P. J. Wijn, ed.), Springer Berlin Heidelberg*, p. 100.

[47] Ziebeck K.R.A. and Neumann K.U., Alloys and compounds of d-elements with main group elements. *Part 2, Vol. 32C (H. P. J. Wijn, ed.), Springer Berlin Heidelberg*, p. 166.

[48] Fujii S., Ishida S. and Asano S., 1989, Electronic Structure and Lattice Transformation in Ni_2MnGa and Co_2NbSn, *J. Phys. Soc. Jpn*. 58, 3657.

[49] Tanaka Y., Ishida S. and Asano S., 2004, Deep Potential Effect on Magnetism of Binary Including Spintronic Material, *Trans. Mater. Res. Jpn*. 29, 3021.

[50] Ahuja B.L., Sharma B.K., Mathur S., Heda N.L., Itou M., Andrejczuk A., Sakurai Y., Chakrabarti A., Banik S., Awasthi A.M. and Barman S.R., 2007, Magnetic Compton scattering study of $Ni_{2+x}Mn_{1-x}Ga$ ferromagnetic shape-memory alloys, *Phys.Rev*. B 75, 134403.

[51] Paul S. and Ghosh S., 2011, First-principles investigations of the electronic structure and properties related to shape-memory behavior in Mn_2NiX (X = Al,Ga,In,Sn) alloys, *J.Appl.Phys*. 110, 063523.

[52] Barman S.R., Banik S., Shukla A.K., Kamal C. and Chakrabarti A., 2007, Martensitic transition, ferrimagnetism and Fermi surface nesting in Mn_2NiGa, *Europhys.Lett*. 80, 57002

[53] Liu G.D., Dai X.F., Yu S.Y., Zhu Z.Y. et al., 2006, Physical and electronic structure and magnetism of Mn_2NiGa: Experiment and density-functional theory calculations, *Phys. Rev. B* 74, 054435.

[54] Brown P.J., Kanomata T., Neumann K., Neumann K.U., Ouladdiaf B., Sheikh A. and Ziebeck K.R.A., 2002, Atomic and magnetic order in the shape memory alloy Mn_2NiGa, *J.Phys.: Condens.Matter* 22, 506001.

[55] Shingh S., Rawat R., Muthu S.E. et al., 2012, Spin-Valve-Like Magnetoresistance in Mn_2NiGa at Room Temperature, *Phys. Rev. Lett*. 109, 246601.

[56] Yu S.Y., Cao Z.X., Ma L., Liu G.D., Chen J.L., Wu G.H., Zhang B., Zhang X.X., 2007, Realization of magnetic field-induced reversible martensitic transformation in NiCoMnGa alloys, *Appl. Phys. Lett*., 91, 102507.

[57] Prasad R.V.S., Manivel Raja M., Phanikumar G., 2012, Structure and magnetic properties of Ni(Mn,Co)Ga Heusler alloys rapidly solidified by melt-spinning, *Intermetallics* 25, 42.

[58] Krenke T., Acet M., Wassermann E.F., Moya X., Mañosa L. and Planes A., 2005, Martensitic transitions and the nature of ferromagnetism in the austenitic and martensitic states of Ni-Mn-Sn alloys, *Phys. Rev. B* 72, 014412.

[59] Zhang P., Phan T.L., Dan N.H., Thanh T.D. and Yu S.C., 2014, Magnetocaloric and critical behavior in the austenitic phase of Gd-doped $Ni_{50}Mn_{37}Sn_{13}$ Heusler alloys, *J.Alloy.Comp*. 615, S335

[60] Ma Y., Yang S., Liu Y. and Liu X., 2009, The ductility and shape-memory properties of Ni-Mn-Co-Ga high-temperature shape-memory alloys, *Acta. Mater*. 57(11), 3232.

[61] Cong D.Y., Wang S., Wang Y.D., Ren Y., Zuo L., Esling C., 2008, Martensitic and magnetic transformation in Ni-Mn-Ga-Co ferromagnetic shape memory alloys, *Mater.Sci.Eng*. A 473(1), 213.

[62] Ma Y., Yang S., Liu Y. and Liu X., 2009, The ductility and shape-memory properties of Ni-Mn-Co-Ga high-temperature shape-memory alloys, *Acta. Mater*. 57(11), 3232.