На правах рукописи



Кузнецов Дмитрий Дмитриевич

СТРУКТУРА, ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ, МАГНИТНЫЕ И ТЕРМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НЕСТЕХИОМЕТРИЧЕСКИХ СПЛАВОВ ГЕЙСЛЕРА СИСТЕМЫ Ni-Mn-In(V)

Специальность: 1.3.8. Физика конденсированного состояния

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Москва – 2026

Диссертационная работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте радиотехники и электроники им. В.А.Котельникова
Российской академии наук (ИРЭ им. В.А.Котельникова РАН).

Научный руководитель:	**Коледов Виктор Викторович**, доктор физико-математических наук, ведущий научный сотрудник лаборатории магнитных явлений в микроэлектронике ИРЭ им. В.А.Котельникова РАН, Москва.
Официальные оппоненты:	**Пушин Владимир Григорьевич**, доктор физико-математических наук, профессор, главный научный сотрудник, руководитель отдела электронной микроскопии, ЦКП «Испытательный центр нанотехнологий и перспективных материалов» ИФМ УрО РАН, Екатеринбург **Сундеев Роман Вячеславович**, доктор физико-математических наук, профессор кафедры Наноэлектроники Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «МИРЭА - Российский технологический университет»
Ведущая организация:	Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Москва

Защита состоится «25» декабря 2026 г. в 11:00 на заседании диссертационного совета 24.1.111.01 на базе Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института радиотехники и электроники имени В.А. Котельникова Российской академии наук (ИРЭ им. В.А.Котельникова РАН) по адресу: 125009, Москва, ул. Моховая, д.11, стр.7.
С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ИРЭ им. В.А.Котельникова РАН и на сайте www.cplire.ru
Автореферат разослан _____ 2026 г.

Ученый секретарь диссертационного совета, доктор физико-математических наук, профессор РАН Кузнецова Ирен Евгеньевна

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность и степень разработанности темы исследования. Современные темпы развития экономики, науки, технологий и техники выдвигают всё более жесткие требования к конструкционным и особенно функциональным материалам различного назначения. Привлекательные калорические эффекты – изменение температуры материала под воздействием внешних полей (магнитное, электрическое, поля механических напряжений), эффект памяти формы и магнитная память формы – изменение и восстановление формы под воздействием внешних полей (магнитное, электрическое, поля механических напряжений, температурное поле) привлекают всё большее внимание исследователей и инженеров. Такого рода эффекты находят применение в самых различных сферах от энергетики до нанотехнологии. Многие из таких материалов, в том числе сплавы на основе системы Ni-Mn-In, совмещают в себе несколько различных уникальных эффектов, что делает их еще боле перспективными и интересными, как с практической точки зрения, так и с точки зрения фундаментальных исследований. Для сплавов на основе Ni-Mn-In наблюдается изменение магнитного порядка во время мартенситного превращения (по мимо изменения кристаллической решетки), поэтому этот переход также называют метамагнитоструктурным переходом.

В отличие от стехиометрического сплава Ni_2MnGa, который претерпевает структурный переход сдвигового типа примерно при 210К [1,2], стехиометрический Ni_2MnIn термодинамически стабилен даже при падении температуры до 0 К [3,4]. Таким образом, исследования сплавов на основе Ni-Mn-In сосредоточены преимущественно на нестехиометрических составах, особенно на обогащенных Mn системах $Ni_2Mn(In, Mn)$. Рентгеноструктурные исследования показали, что для тройных обогащенных Mn сплавов $Ni_{50}Mn_{50-x}In_x$ ($0 \leq x \leq 25$) структура НМ мартенсита существует в сплавах с относительно низким содержанием In ($x \leq 10$) [5]. При $10 < x \leq 16$ мартенсит имеет модулированную структуру. Когда содержание In продолжает увеличиваться, мартенситное превращение останавливается [6]. При содержании In $10 < x \leq 16$ в сплавах $Ni_{50}Mn_{50-x}In_x$ кристаллическая структура мартенсита перестает соответствовать структуре NiMn (немодулированная двойная тетрагональная структура $L1_0$) и демонстрирует длиннопериодическую слоистую модулированную структуру [5]. Методами просвечивающей электронной микроскопии в сплавах на основе Ni-Mn-In наблюдались модулированные структуры 3M (6M), 5M (10M), 7M (14M) и 8M (16M). Отличные магниточувствительные характеристики сплавов на основе Ni-Mn-In часто наблюдаются только в сплавах с модулированной мартенситной структурой. Однако количественная связь между модулированной структурой и свойствами еще не установлена. Таким образом, точное определение кристаллической

структуры модулированного мартенсита имеет большое значение для понимания и оптимизации магнитозависимого поведения.

Технологии производства и использования этих материалов не лишены ряда проблем. Многочисленные недостатки, такие как плохая термическая стабильность, которая также практически не исследована в сплавах системы Ni-Mn-In, большой гистерезис, хрупкость и пониженная технологичность серьезно ограничивают потенциал и препятствуют коммерческому использованию. Старение аустенита, особенно длительное старение, может привести к выделению метастабильных или стабильных фаз, не участвующих в превращении, но меняющих условия его реализации, что изменит состав матрицы, прочность и, следовательно, функциональные свойства материалов. Если во время эксплуатации в диапазоне температур фазового превращения происходит постоянное старение аустенита, процессы выделения могут изменить микроструктуру материала и обратимость превращения. Это несомненно интересно, поскольку означает, что появляется возможность правильно настроить магнитокалорический эффект и эффект памяти формы, который можно регулировать непрерывно, выбирая подходящую температуру старения. Образование неравновесных и переходных фаз в метастабильных сплавах при низкотемпературной термической обработке в настоящее время представляет большой интерес, поскольку они обеспечивают потенциальный метод управления размером и распределением фаз и, следовательно, результирующими механическими свойствами. Таким образом, изучение термической и фазовой стабильности является ключевым моментом для оценки пригодности материалов к использованию. Поэтому детальное изучение этих сплавов и их структуры крайне важно для технологичного практического применения и создания устройств на основе этих материалов.

В рамках данной диссертации для изучения подходов к разработке и созданию новых наноструктурных магнитных материалов особое внимание уделено использованию просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ), поскольку интересующие объекты имеют размер в нанометровом диапазоне и только на этом уровне можно исследовать особенности необходимые для дальнейшей модификации материалов. По сравнению с другими методами *in-situ* ПЭМ представляет собой метод, который может фиксировать наноразмерную морфологию эволюции, границу между аустенитом и мартенситом, позволяет идентифицировать начальные стадии распада, которые обычно сложно или невозможно наблюдать с помощью других методов. Понимание природы, механизмов формирования структуры, её взаимосвязи между свойствами является важным в разработке как наноразмерных, так и макроразмерных структур.

Цель работы — изучить фазовые диффузионно-контролируемые и бездиффузионные структурные превращения, магнитные превращения сплавов Гейслера системы Ni-Mn-In (и легированных V) по температуре и во внешнем магнитном поле.

Для достижения поставленной цели решались следующие **задачи**:

1. Подготовить и исследовать серии образцов сплавов, $Ni_{46}Mn_{41}In_{13}$, $Ni_{51,0-x}Mn_{33,4}In_{15,6}V_x$ (x = 0; 0,1; 0,3; 0,5; 1). Изучить методами термического анализа, методами рентгеновской дифракции и электронной микроскопии процессы протекания диффузионных и бездиффузионных фазовых переходов в температурном интервале от криогенных до температур плавления.
2. Изучить особенности протекания фазовых переходов в зависимости от геометрических размеров образцов в наномасштабе.
3. Изучить особенности термоупругого мартенситного метамагнитоструктурного переход в зависимости от степени легирования V и внешнего магнитного поля.
4. Предложить термодинамическую модель для качественного описания фазового мартенситного превращения в зависимости от степени легирования V и внешнего магнитного поля.

Методологические основы исследования. Исследованные в работе сплавы, а также их режимы отжигов были разработаны и выполнены в ИПСМ РАН и ИРЭ им. В.А.Котельников РАН. Основными методами для проведения структурных исследований выбраны просвечивающая электронная микроскопия, в том числе высокого разрешения, сканирующая электронная микроскопия и рентгеноструктурный фазовый анализ. Магнитные и термодинамические свойства изучены при использовании современных традиционных методик: исследования магнитных свойств (вибрационный магнитометр, СКВИД), дифференциальная сканирующая калориметрия, термомеханический анализ, термогравиметрический анализ.

Основные положения, выносимые на защиту:

1. Сплавы Гейслера $Ni_{46}Mn_{41}In_{13}$, $Ni_{50,7}Mn_{33,4}In_{15,6}V_{0,3}$, после гомогенизационного отжига, в процессе охлаждения претерпевают диффузионно-контролируемые превращения, а именно концентрационный псевдоспинодальный распад и атомное упорядочение. В результате образуется метастабильный твёрдый раствор аустенита, состоящий из когерентных областей: полностью упорядоченных ($L2_1$, обогащённых индием), частично упорядоченных (B2, обедненных индием). Аустенит полученный таким образом способен к термоупругому мартенситному превращению.
2. Температура конца термоупругого мартенситного превращения (M_f) сплавов Гейслера, закалённых в холодной воде, $Ni_{46}Mn_{41}In_{13}$ и $Ni_{50,7}Mn_{33,4}In_{15,6}V_{0,3}$ снижается при уменьшении толщины образца. M_f в объёмном сплаве $Ni_{46}Mn_{41}In_{13}$ и в фольге из него, толщиной 50 нм составляет 234 К и 160 К, соответственно, с одновременным образованием 10M и 14M модулированных мартенситов. В сплаве, охлаждённом естественным образом в печи, термоупругое мартенситное превращение при понижении температуры происходит двухстадийно – сначала образуется 10M при 160 К, а затем 14M при 150 К мартенсит.

Температура M_f в объёмном сплаве $Ni_{50,7}Mn_{33,4}In_{15,6}V_{0,3}$ и в фольге из него толщиной 50 нм составляет 268 К и 233 К, соответственно, с одновременным образованием 6М, 10М и 14 М модулированных мартенситов. При дальнейшем уменьшении толщины соответствующей фольги термоупругое мартенситное превращение блокируется для обоих рассмотренных материалов.

3. Увеличение концентрации ванадия в сплавах $Ni_{51,0-x}Mn_{33,4}In_{15,6}V_x$ (x = 0; 0,1; 0,3; 0,5; 1) приводит к уменьшению температуры начала термоупругого мартенситного превращения (M_s) на 5,7 К/(0,1 ат.%). Увеличение магнитного поля от 0 до 3 Тл расширяет область существования ферромагнитного аустенита, сдвигая температуру M_s в область более низких значений. Чувствительность температуры M_s к магнитному полю в зависимости от концентрации ванадия повышается от 0,65 К/Тл при x = 0 до 5,25 К/Тл при x = 1. Характер зависимостей температур термоупругого мартенситного превращения от концентрации ванадия и напряженности внешнего магнитного поля качественно описывается феноменологической моделью, разработанной на основе теории фазовых превращений Ландау.

Научную новизну определяют следующие научные результаты, полученные лично соискателем:

1. Проведены аналитические исследования с помощью *in-situ* ПЭМ и впервые в сплавах на основе Ni-Mn-In получено детальное представление о процессе разделения фаз при термической обработке, структура исследована в диапазоне температур от криогенных до температуры плавления.
2. На основе результатов экспериментальных исследований зависимостей намагниченности от температуры сплавов Гейслера $Ni_{51-x}Mn_{33,4}In_{15,6}V_x$ (x = 0; 0,1; 0,3; 0,5; 1 ат. %) и $Ni_{46}Mn_{41}In_{13}$ в слабых и сильных магнитных полях, предложена феноменологическая модель, объясняющая особенности фазовых переходов, а именно: снижение под влиянием магнитного поля и степени легирования сплава температуры метамагнитоструктурного мартенситного фазового перехода 1-го рода.

Научная и практическая значимость. Можно выделить следующие аспекты научной и практической значимости работы:

1. Установленные в работе температурно-концентрационные и структурно-морфологические особенности фазовых превращений существенно дополняют представления о физике процессов, протекающих при термической обработке сплавов системы Ni-Mn-In. Полученные данные по модификации их микроструктуры и свойств дают возможность использовать сплавы на основе системы Ni-Mn-In для разработки и изготовления различных функциональных элементов с эффектами памяти формы и калорическими эффектами в разных индустриальных областях.
2. Показано, что изменением микроструктуры аустенита, размерами образца и легированием можно адаптировать температуры перехода (магнитные,

структурные), чувствительность температуры мартенситного перехода к магнитному полю и степень гистерезиса, связанного со структурным мартенситным переходом.

3. Наблюдаемый процесс разделения фаз при термической обработке сплавов дает возможность оптимизировать функциональные свойства, в частности, магнитокалорический эффект (МКЭ) и эффект памяти формы (ЭПФ), на которые можно влиять, выбирая подходящие параметры старения и распада. Таким образом, контролируя процессы выделения и управляя микроструктурой, можно оптимизировать функциональные свойства.
4. Наблюдаемые размерные эффекты и особенности мартенситного превращения в тонкой клиновидной фольге имеют важное значение для потенциального применения исследуемых материалов для создания механических микро- и наноустройств.

Достоверность полученных результатов, представленных в диссертационной работе, обеспечивается использованием высокочистых исходных металлов, аттестацией полученных образцов и подтверждается воспроизводимостью результатов, которые не противоречат данным, известным из научной литературы. В расчетах использованы корректные физические модели и математические методы, которые соответствуют полученным экспериментальным результатам. Полученные результаты были признаны научной общественностью при обсуждениях на специализированных конференциях и опубликованы в рецензируемых научных журналах.

Соответствие паспорту специальности. Изложенные в диссертации результаты соответствуют пункту 1 «Теоретическое и экспериментальное изучение физической природы и свойств неорганических и органических соединений как в кристаллическом (моно- и поликристаллы), так и в аморфном состоянии, в том числе композитов и гетероструктур, в зависимости от их химического, изотопного состава, температуры и давления», пункту 2 «Изучение экстремального состояния конденсированных веществ (сильное сжатие, ударные воздействия, изменение гравитационных полей, низкие и высокие температуры)» и пункту 6 «Установление закономерностей влияния технологии получения и обработки материалов на их структуру, механические, химические и физические свойства, а также технологические свойства изделий, предназначенных для использования в различных областях промышленности и медицины» паспорта специальности 1.3.8. Физика конденсированного состояния.

Апробация результатов. Результаты исследований, вошедших в диссертацию, докладывались и обсуждались на следующих российских и международных конференциях, научных семинарах: Международном научном семинаре «Дни калорики в Челябинске: функциональные материалы и их приложения» (Челябинская обл., 6-й семинар – 2025); Международном научном семинаре «Дни калорики в Дагестане: функциональные материалы и их приложения» (г. Дербент, 4-й семинар – 2023); Международном научном

семинаре «Дни калорики в Башкортостане: функциональные материалы и их приложения» (с. Новоабзаково, 5-й семинар – 2024); XXIV Всероссийской школе-семинаре по проблемам физики конденсированного состояния вещества «СПФКС–22» (г. Екатеринбург, 2022); Международной научной конференции «Физика конденсированного состояния» ФКС-25 (г. Донецк, 2025); XXIII Всероссийской школе-семинаре по проблемам физики конденсированного состояния вещества «СПФКС–21» (г. Екатеринбург, 2021); Всероссийской ИНТЕРНЕТ-СЕССИИ секции «Магнетизм» Научного совета РАН по физике конденсированных сред (г. Москва, 2021); Всероссийской Секции «Магнетизм» Научного совета РАН по физике конденсированных сред (г. Москва, 2026).

Личный вклад автора. Все практические и теоретические результаты получены автором самостоятельно либо совместно с сотрудниками ИРЭ им. В.А.Котельникова РАН. Постановка четвертой задачи сформулирована при консультации с научным руководителем. Все остальные работы, связанные с постановкой задач, разработкой методик, проведением экспериментов, обработкой и анализом данных, написанием научных публикаций выполнены автором самостоятельно или при его основном участии. Электронномикроскопические исследования проведены вместе с Даниловым Денисом Васильевичем в Междисциплинарный ресурсный центр по направлению «Нанотехнологии», СПбГУ, г. Санкт-Петербург, Россия. Рентгеноструктурные исследования проведены вместе с Щетининым Игорем Викторовичем в НИТУ МИСИС, г. Москва, Россия. Термический анализ (ДСК, ТМА, ТГА) выполнен Георгием Александровичем Шандрюком в Институте нефтехимического синтеза имени А.В. Топчиева РАН, г. Москва, Россия. Магнитные исследования выполнены в ЧелГУ, г. Челябинск, Россия и в Государственном научно-производственном объединении «Научно-практический центр Национальной академии наук Беларуси по материаловедению», г. Минск, Беларусь. Исследованные в работе сплавы, а также их режимы термообработки, были разработаны и выполнены в ИПСМ РАН и ИРЭ им. В.А. Котельникова РАН.

Публикации по результатам работы. По материалам диссертации опубликовано 8 научных работ, в том числе: 4 – в журналах, индексируемых в наукометрических базах данных Web of Science и Scopus [А1–А4], 4 – в журналах, входящих в Перечень рецензируемых научных изданий, рекомендованных ВАК Минобрнауки РФ [А5–А8]. Кроме того, выпущено 6 [А9–А14] публикаций в сборниках трудов конференций. Список публикаций [А1–А14] приведен в конце автореферата.

Структура и объём работы. Диссертация состоит из введения, пяти глав, заключения и списка используемой литературы. Работа изложена на 138 страницах и включает 3 таблицы, 56 рисунков и список используемой литературы из 125 наименований.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность темы диссертационной работы, сформулированы цель и задачи исследования, приведены выносимые на защиту положения, показана научная новизна и практическая значимость результатов исследования, их апробация и степень достоверности, а также указан личный вклад автора.

В первой главе приведен обзор современной научной литературы, посвященной исследованиям кристаллической структуры, магнитных свойств, метамагнитоструктурного термоупругого мартенситного превращения в сплавах на основе системы Ni-Mn-In (и легированных ванадием), ответственными за такие эффекты как магнитокалорический эффект (МКЭ), эластокалорический эффект (ЭКЭ), ферромагнитная память формы (ФПМ), эффект памяти формы (ЭПФ). Особое внимание уделено анализу современных работ по изучению микроструктуры сплавов Гейслера.

Вторая глава посвящена исследуемым образцам, их синтезу и описанию методов экспериментальных исследований. В главе содержится описание технологии изготовления, термической обработки сплавов Гейслера системы Ni-Mn-In(V), результаты определения элементного состава, химической однородности образцов изготовленных сплавов. Приведены и описаны экспериментальные методы, используемые для изучения кристаллической структуры, магнитных, термических свойств материалов.

В третьей главе приведены результаты экспериментального исследования диффузионно-контролируемых фазовых превращений в сплавах системы Ni-Mn-In(V). Рассмотрено влияние скорости охлаждения твёрдых растворов на атомное упорядочение аустенита и, как следствие, на мартенситное превращение. Поликристаллические образцы сплава Ni-Mn-In отжигали в вакууме при температуре 1173 К в течение 48 часов и охлаждали двумя различными способами – естественное охлаждение в печи до комнатной температуры (медленное охлаждение – МО); МО в печи с последующим вылеживанием при комнатной температуре; и быстрым охлаждением в воду, температурой 288 К (закалка – З).

Микроструктура аустенита сплавов $Ni_{46}Mn_{41}In_{13}$ и $Ni_{50,7}Mn_{33,4}In_{15,6}V_{0,3}$. Рентгеноструктурный анализ показал наличие пространственной группы кристаллических решёток сплавов Fm−3m. При комнатной температуре сплавы находятся в аустенитном состоянии в смеси B2 + $L2_1$.упорядоченных когерентных областей. Хорошо выраженный пик (111) на рентгенограмме медленно охлаждённого образца свидетельствует о более высокой доле $L2_1$, чем у закаленного сплава. На рисунке 1 представлена (ПЭМ) микроструктура аустенита закаленного и медленно охлажденного сплавов $Ni_{46}Mn_{41}In_{13}$. При 300 К на изображениях аустенита сплавов наблюдается твидовый контраст, сопровождающийся диффузным рассеянием на дифракционных картинах. Все дифракционные картины сплавов $Ni_{46}Mn_{41}In_{13}$ (проиндексированы в соответствии с упорядочением по типу $L2_1$) принадлежат кубической ячейке с параметром решетки a = 5,99 – 6,08Å, что подтверждается данными рентгеноструктурного анализа. На темнопольных изображениях закаленного

сплава наблюдается контраст от антифазных границ (АФГ) – плоских дефектов, присущих только упорядоченным сплавам, то есть закалка не в полной мере подавила процесс упорядочения B2→$L2_1$. При медленных скоростях охлаждения происходит распад нестехиометрического Ni-Mn-In сплава на области, отличающиеся как химическим составом, так и разным уровнем упорядочения. Размер плотных скоплений $L2_1$, наблюдаемых на светло- и темнопольных изображениях ~150 нм, в отличие от закаленного сплава, где наблюдается равномерное распределение B2 и $L2_1$ областей размера примерно 1 нм. Наряду с увеличением размера доменов, объемная доля АФГ становится меньше, что предполагает, что кинетика мартенситного превращения этих сплавов будет различаться.

Результаты, полученные методом ПЭМ, позволяют рассматривать процессы, формирующие структуру аустенита медленно охлажденного сплава с последующим вылеживанием при комнатной температуре, как единое явление, в котором одновременно происходят два процесса, а именно упорядочение атомов и распад твердого раствора. В результате образуется структура, состоящая из упорядоченных когерентных доменов (рисунок 1, в красной рамке). Такой процесс представляет собой сложную непрерывную реакцию «упорядочение-распад». Оба процесса сосуществуют и происходят под влиянием друг друга. Это позволяет рассматривать сосуществование порядка–беспорядка в этих сплавах в единстве со структурной неустойчивостью и мартенситными преобразованиями. Результаты исследования свидетельствуют о том, что концентрационное расслоение происходит по механизму спинодального распада (псевдоспинодального распада) на наноразмерные области. При этом структура мартенсита имеет модулированную решетку с периодичностью пять и семь плоскостей вдоль направления $[\bar{1}\bar{1}0]_{L21}$, соответствующую 10M и14M и морфологию в виде пластин с внутренней полосчатой структурой.

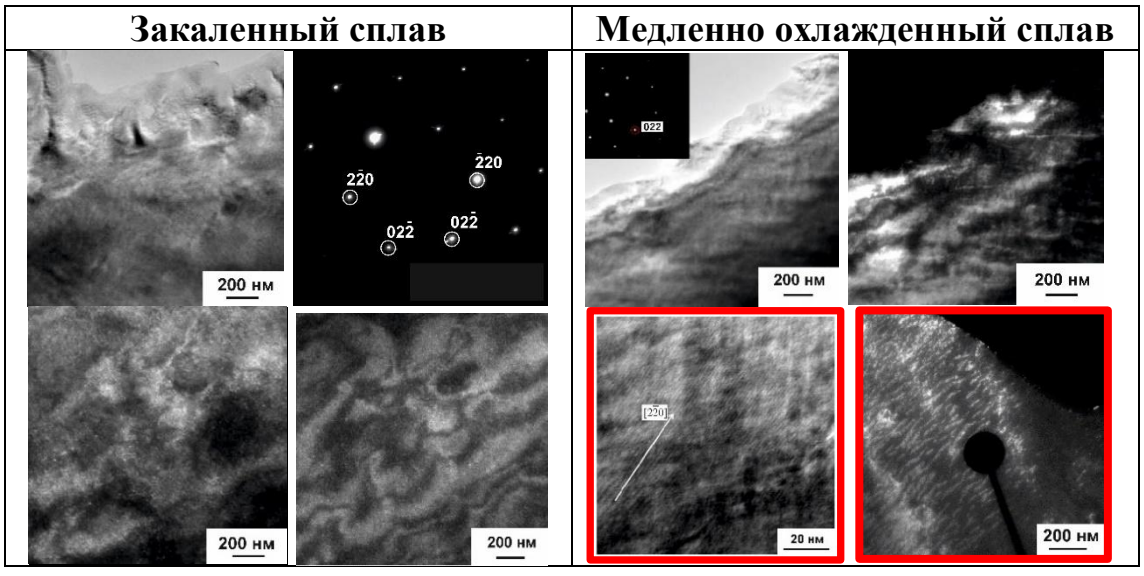
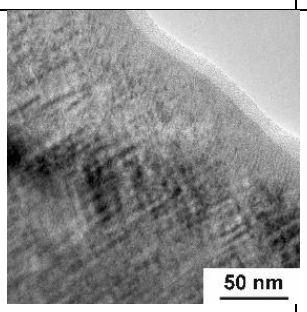
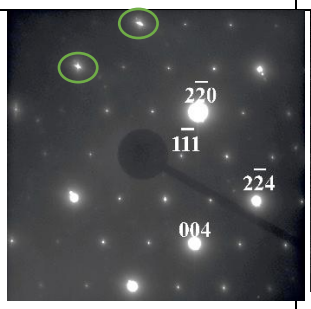
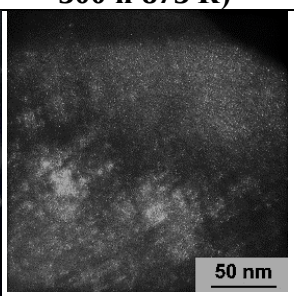
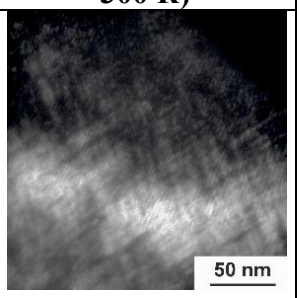
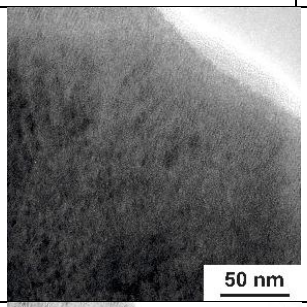
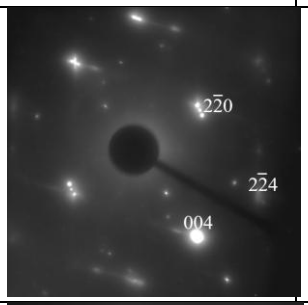
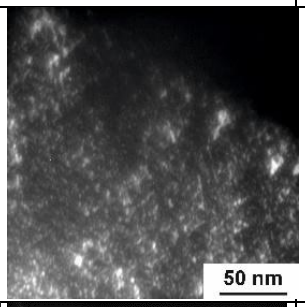
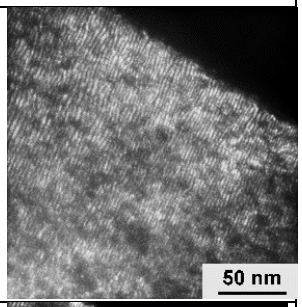
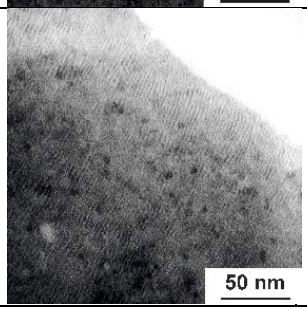
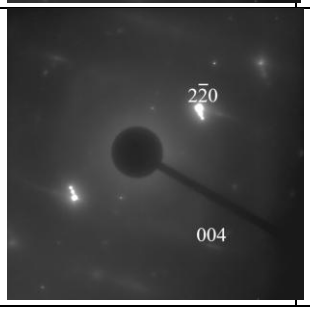
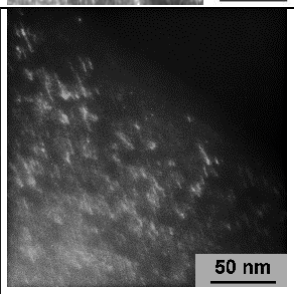
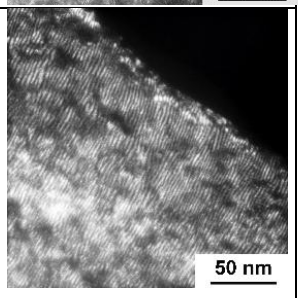


Рисунок 1 — Микроструктура закаленного и медленно охлажденного сплавов $Ni_{46}Mn_{41}In_{13}$. В красных рамках – структура медленно охлажденного сплава с последующим вылеживанием при комнатной температуре.

Доказательством того, что распад происходит по спинодальному (псевдоспинодальному) механизму, являются наблюдаемые микроструктуры, полученные методом *in-situ* ПЭМ при нагреве аустенита. Эволюция структуры аустенита закаленного сплава $Ni_{46}Mn_{41}In_{13}$ при нагреве *in-situ* от комнатной температуры до 873 К представлена на рисунке 2. На начальном этапе распада из сплава выделяются области богатые Ni и In с незначительными колебаниями состава, при этом матрица обогащается Mn. Имея тенденцию к восходящей диффузии, атомы мигрируют в фазу с высоким содержанием Ni и In, что приводит к образованию дискретной фазы богатой Ni и In. По мере развития процесса, отдельные частицы фазы богатой Ni и In сливаются, формируя лабиринтообразную структуру. Фаза, обогащенная Mn, постепенно отделяется от сплошной фазы, обогащенной Ni и In. В конце концов формируется дискретная фаза, обогащенная Mn и происходит инверсия фаз.

	Светлое поле	**Электронограмма о/з $[110]_{L21}$**	**Темное поле в рефлексе 004 (кроме 1 и 3 линий 300 и 873 К)**	**Темное поле в рефлексе 220 (кроме 1 линии 300 К)**
300 К			 1-11	 2-20
573 К				
673 К				

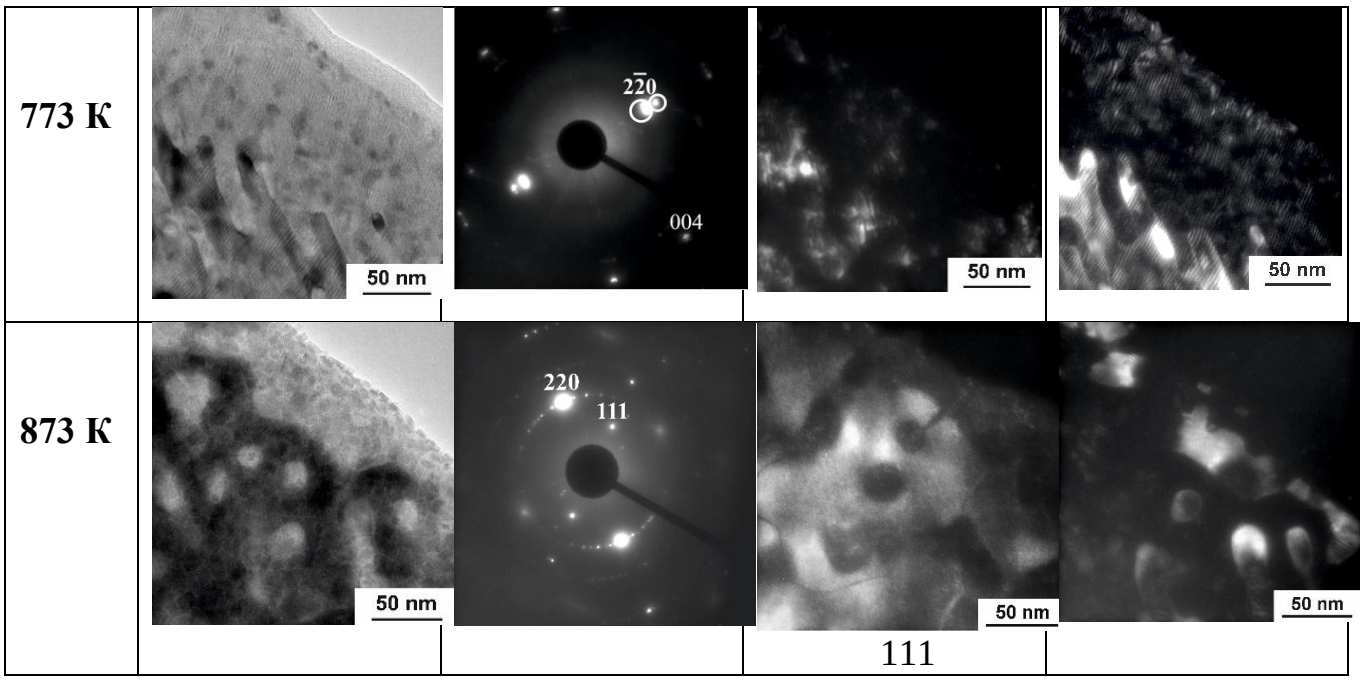


Рисунок 2 – Эволюция микроструктуры аустенита сплава $Ni_{46}Mn_{41}In_{13}$ при нагреве *in-situ* в колонне просвечивающего электронного микроскопа.

Были получены карты распределений элементов (EDX) состаренного при 873 К сплава $Ni_{46}Mn_{41}In_{13}$ (рисунок 3). Темные кластеры (бывшая матрица) обеднены Ni и In и обогащены Mn, по сравнению со светлыми кластерами (бывшие выделения). Можно заметить, что соотношение Mn/Ni (2/1) в темных кластерах (бывшей матрице) почти вдвое превышает соотношение, измеренное в светлых кластерах (бывших выделениях). Темные кластеры (бывшая матрица) имеют состав $Mn_{58}Ni_{30}In_{12}$ и их можно рассматривать как предшественников фазы Mn_2NiIn (обратного сплава Гейслера). Обогащенные Ni светлые кластеры (бывшие выделения) имеют состав $Ni_{43}Mn_{37}In_{20}$, и прототип Ni_2MnIn. Эти две фазы имеют практически одинаковые параметры решетки: a = 0.600 нм для фазы Ni_2MnIn и a = 0.614 нм для фазы Mn_2NiIn, что обеспечивает когерентность и межфазную корреляцию между обоими подсистемами.

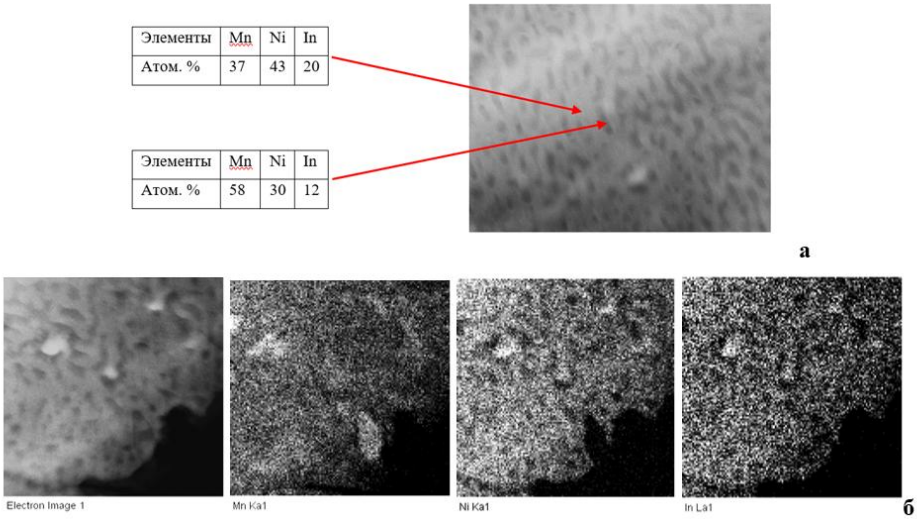


Рисунок 3 – HAADF-изображение и EDX-результаты для сплава $Ni_{46}Mn_{41}In_{13}$, нагретого *in-situ* до 873 К.

Вся экспериментально наблюдаемая совокупность дифракционных картин сплава $Ni_{50.7}Mn_{33.4}In_{15.6}V_{0.3}$ связана с высокотемпературной упорядоченной фазой типа $L2_1$, которая выделяется при закалке от высоких температур. Наблюдается еще один масштабный уровень структурной организации – нанодисперсная доменная структура (рисунок 4а) и определяется кристаллическая фаза с межплоскостным расстоянием 0.216 нм, эквивалентным d_{220} упорядоченной $L2_1$-фазы. Полосчатый контраст, наблюдаемых на рисунке 4б, образован проекциями плоскостей {220}, d_{220} = 0.216 нм. Ключевым фактором является масштаб и периодический характер распределения тонкой доменной структуры. Потенциально, эта микрофотография может отвечать и доменной структуре, возникающей при упорядочении, и ранней стадии распада. Характерный масштаб доменной структуры ~ 1 нм.

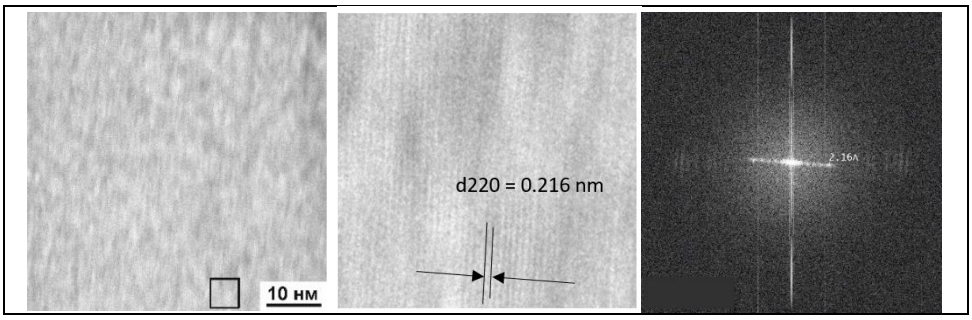


Рисунок 4 – Структура сплава $Ni_{50.7}Mn_{33.4}In_{15.6}V_{0.3}$ при комнатной температуре.

Физические свойства сплавов $Ni_{46}Mn_{41}In_{13}$ и $Ni_{50,7}Mn_{33,4}In_{15,6}V_{0,3}$. Термическим анализом определены температуры мартенситного превращения, данные дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) представлены на рисунке 5а. Закалка привела к повышению температуры прямого и обратного мартенситного превращений и уменьшила ширину гистерезиса. На термограмме (рисунок 5б) видно, что закалка приводит к понижению температуры Кюри и «сближает» фазовые превращения первого и второго родов, то есть мартенситное превращение и точку Кюри, по сравнению с медленно охлаждённым. Более того, скрытая теплота мартенситного фазового превращения у медленно охлажденного сплава примерно равна таковой для точки Кюри и значительно меньше, чем таковая для мартенситного превращения закалённого сплава. Из этого следует ожидать, что магнитокалорический эффект у закалённого сплава в результате мартенситного превращения будет ниже.
У обоих сплавов пики на термограмме не острые и мартенситное превращение протекает в широком температурном диапазоне (порядка 20–25 К), плавно подходя к точке Кюри.

В таблице 1 представлены характерные температуры прямого мартенситного (M_s и M_f) и обратного мартенситного (A_s и A_f) превращений по данным ДСК (рисунок 5а), температура Кюри, определённая термогравиметрическим анализом (ТГА) (рисунок 5б), скрытая теплота

мартенситного перехода ($\lambda_м$), коэффициент термического расширения, определён методом термомеханического анализа (ТМА) (рисунок 5в). Термомеханический анализ демонстрирует линейное изменение КТР вне области мартенситных превращений и резкий скачок в результате мартенситного превращения. При этом КТР всех образцов примерно одинаковые. Гистерезис рассчитан по формуле $\Delta T_{hys}=(A_s+A_f-M_s-M_f)/2$.

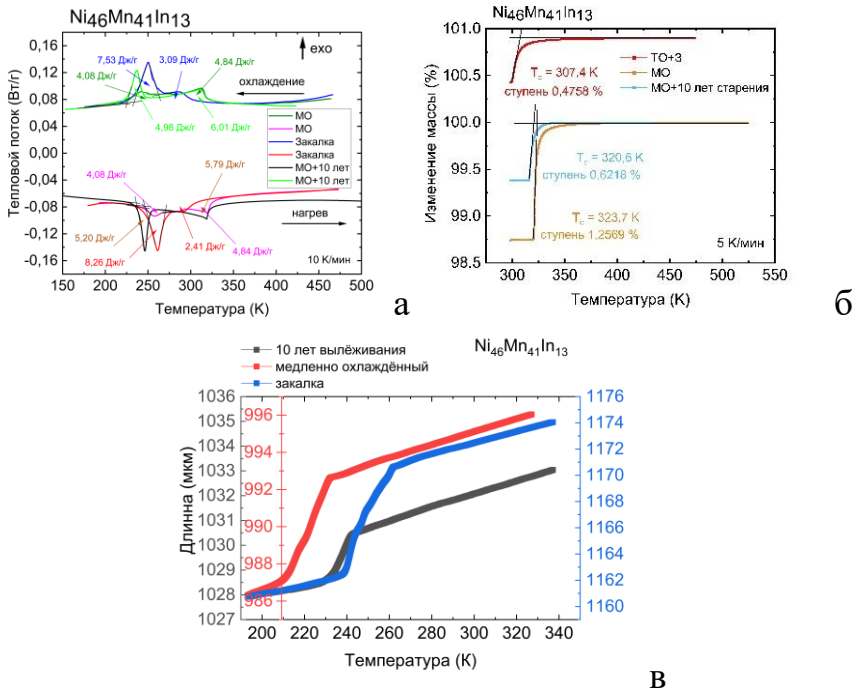


Рисунок 5 — Данные ДСК (а), ТГА (б) и ТМА (в) для сплавов $Ni_{46}Mn_{41}In_{13}$.

Таблица 1 – Характерные температуры фазовых переходов (A_s, A_f, M_s, M_f, T_c), скрытая теплота мартенситного перехода ($\lambda_м$), коэффициент термического расширения (КТР) при мартенситном превращении, ширина гистерезиса мартенситного перехода и виды модуляции мартенсита сплава $Ni_{46}Mn_{41}In_{13}$ в зависимости от термообработки.

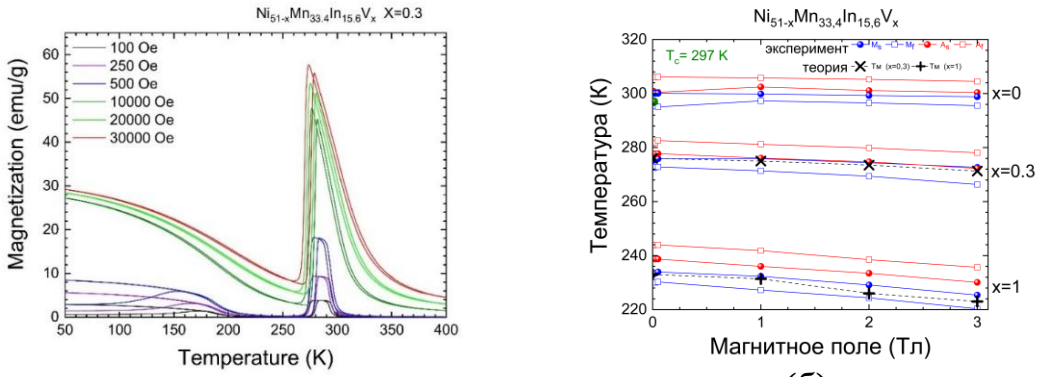
ОБРАБОТКА	**A_s, К**	**A_f, К**	**M_s, К**	**M_f, К**	**Tc, К**	**$\lambda_м$, Дж/г**	**КТР, ppm/K**	**ΔT_{hys}, К**	**Модуляция моноклинного мартенсита**
ТО+3	249	272	263	234	307,4	7,53	187,47	12	10M+14M
ТО+МО	246	266	251	228	323,7	4	172,93	16,5	10M→14M
ТО+МО+10л	261	269	263	223	320,6	4,98	190,88	22	10M→14M

Для сплавов Гейслера $Ni_{51-x}Mn_{33.4}In_{15.6}V_x$ (x=0; 0.1; 0.3; 0.5; 1) получены данные ДСК, показывающие наличие следующих фазовых переходов: низкотемпературного мартенситного перехода (гистерезис рассчитан по формуле $\Delta T_{hys}=(A_s+A_f-M_s-M_f)/2$) и температуру Кюри T_c=298 К, фазовый переход типа порядок–беспорядок ($B2–L2_1$) при температуре 1150 К и температуру плавления 1250 К. Наличие мартенситного превращения вблизи 273 К и высокая чувствительность характерных температур метамагнитоструктурного фазового перехода (он же мартенситный) к магнитному полю – смещение характерной температуры

метамагнитоструктурного фазового перехода M_s составляет k_{Ms}=+1 К/Тл от 0 до 1 Тл и k_{Ms}= −1,6 К/Тл от 1 до 3 Тл, предоставляет возможность применения данного сплава в магнито- и термоуправляемых исполнительных элементах микроэлектромеханических систем.

Формирование множественных вариантов мартенсита, несомненно, оказывает влияние на условия реализации метамагнитоструктурного фазового превращения (ММСФП) (рисунок 6). В исследованных сплавах при прикладывании магнитного поля от 0.01 Тл до 1 Тл наблюдается как повышение, так и понижение характерных температур ММСФП. Выше 1 Тл смещение температуры начала мартенситного превращения k_{Ms} равно −0,5 К/Тл, −1,6 К/Тл, −3,5 К/Тл, соответственно, а температурные гистерезисы ΔT_{hys} равны 5,6 К, 5,0 К, 9,1 К, с увеличением ширины около 0 К/Тл, 0.33 К/Тл, 0.45 К/Тл при увеличении концентрации ванадия. Таким образом, ожидается осуществление обратимого ММСФП в магнитном поле 5 Тл.

Смещение температур мартенситного превращения качественно сходится с уравнением Клапейрона-Клаузиуса: ΔT/T = HΔM / λ, где Δ T – изменение температуры фазового перехода при изменении магнитного поля на величину H; ΔM – изменение магнитного момента образца при переходе из одной фазы в другую; λ – энтальпия ФП (TΔS); T – температура ФП. Подставив в уравнение Клапейрона-Клаузиуса необходимые величины, получены качественное согласие экспериментальных данных и теоретических предсказаний, рисунок 6б чёрные пунктирные линии.



(а) (б)

Рисунок 6 – Зависимости намагниченности от температуры для разных значений величины внешнего магнитного поля для сплава $Ni_{51-x}Mn_{33,4}In_{15,}6V_x$ (x= 0,3) (а) и значения смещения характерных температур ММСФП от магнитного поля (б).

Результаты, представленные в третьей главе, опубликованы в работах [А1 – А7].

В четвертой главе представлены исследования ММСФП (оно же термоупругое мартенситное превращение – ТМП) в сплавах системы Ni-Mn-In(V) и *in-situ* исследование влияния размера образца на термически индуцированное мартенситное превращение.

Анализ дифракционных картин закаленного сплава $Ni_{46}Mn_{41}In_{13}$ при температурах 120–160 К показал, что сплав находится в двухфазном аустенит – мартенситном (10М и 14М) состоянии (рисунок 7). У медленно охлаждённого сплава выявлена более сложная последовательность образования мартенсита: при понижении температуры до 160 К мартенситное превращение идет с образованием модулированного мартенсита 10М ($L2_1$/B2 → 10М), понижение температуры до 150 К приводит к тому, что области мартенсита 10М, испытывают мартенситное превращение (МП) в мартенсит 14М. Таким образом, первоначально однофазный при комнатной температуре сплав, упорядоченный по типу $L2_1$/B2, испытывает двухступенчатое аустенит-мартенсит-мартенситное превращение $L2_1$/B2 → 10М →14М, и его микродифракционные картины содержат дополнительные экстрарефлексы типа $1/5<220>^{*}L2_1$ и $1/7<220>^{*}L2_1$. Межмартенситное превращение 10М→14М практически не приводит к изменению кристаллографической ориентации мартенситных областей, поэтому в измерениях физических свойств эти межмартенситные превращения могут не отражаться и проявляются только методом ПЭМ.

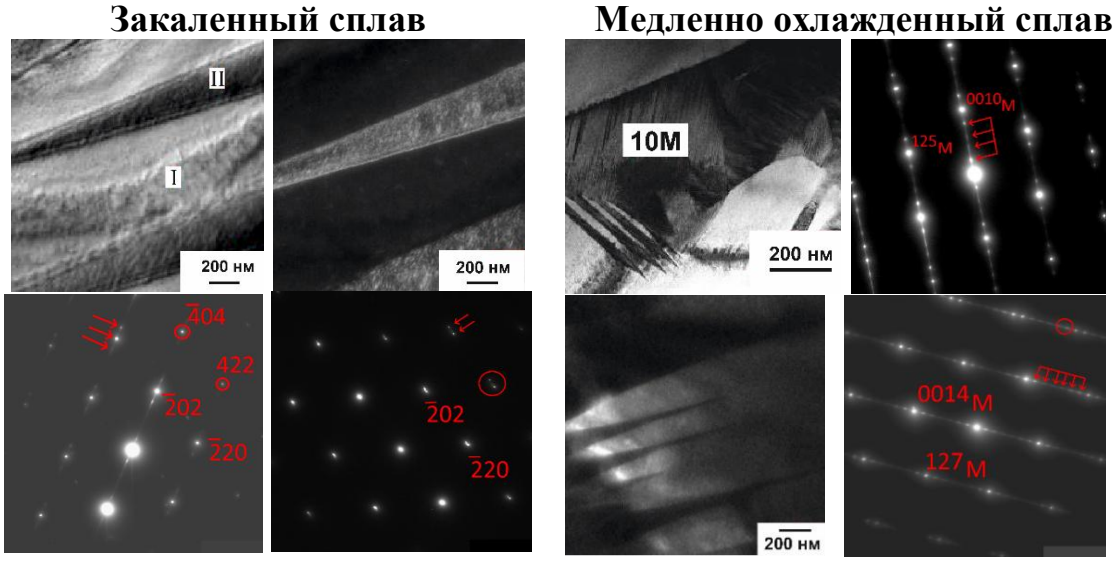


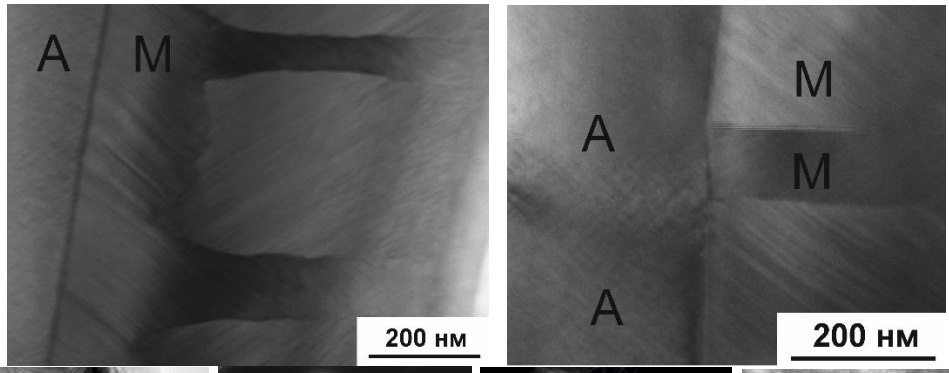
Рисунок 7 — Микроструктура закаленного и медленно охлажденного сплавов $Ni_{46}Mn_{41}In_{13}$.

До 113К микроструктура сплава $Ni_{50.7}Mn_{33.4}In_{15.6}V_{0.3}$ состоит преимущественно из шестислойного модулированного мартенсита (рисунок 8). Также наблюдаются модулированные структуры 10М и 14М мартенсита. Исследование методом ПЭМ высокого разрешения показало, что на границе мартенситных пакетов наблюдается тонкий переходный слой толщиной 4–10 нм с полосчатым контрастом от 2 до 5 атомных слоев, образующий ступеньки в локальных местах. Микродвойник одной пластины останавливаются на микродвойнике другой пластины, образуя интерфейс в форме ступеньки. Двойниковая микроструктура, формирующаяся после мартенситного превращения, такова, что размер и форма мартенсита приближаются к размеру и форме доменной структуры предшествующего аустенита и по размерам

мартенситных двойников можно судить о размерах антифазных доменов (АФД) и наоборот. Можно предполагать существование тонкого наноразмерного слоя аустенита $L2_1$ на границах мартенситных блоков, что подтверждается сохранением сверхструктурных рефлексов 111 на дифракционных картинах мартенсита. Кроме того, рефлексы $L2_1$ перекрываются рефлексами мартенсита и могут трактоваться как сателлиты, вызванные двойникованием. Тонкие слои фазы $L2_1$ между мартенситными пластинами могут быть связаны с наблюдаемой нанодоменной структурой, соответствующей ранней стадии распада. Взаимодействие локальных областей расслоения по концентрации может привести к образованию тонких слоев этой фазы вдоль границ мартенситных пластин.

Помимо комплексного микроструктурного исследования, благодаря наличию критического значения толщины образца, при котором переход полностью подавляется, стало возможным исследование межфазной границы между аустенитом и мартенситом (А–М). Изменяющаяся толщина фольги позволяет наблюдать мартенситные фазы, известные в системе Ni-Mn-In и аустенит одновременно (рисунок 8). В аустенитной фазе, расположенной вблизи межфазной границы между аустенитом и мартенситом, наблюдается предмартенситное состояние с характерной твидовой микроструктурой и полями деформации, образовавшимися в результате локальных деформаций решетки. Соответствующая твидовому контрасту интенсивность диффузных полос вдоль <112>* на дифракционных картинах аустенита постепенно возрастает при этом на дифракционных картинах мартенсита на этих полосах появляются сателлиты на расстоянии 1/6 между основными отражениями. Микродвойниковая структура мартенсита соответствует размеру доменов твидовой структуры аустенита и наблюдается хорошая когерентность через интерфейс А–М (рисунок 8, верхняя строка). На рисунке 8 (верхний правый рисунок) показано увеличенное изображение границы между мартенситными пластинами (М – М) в виде полосчатого контраста, примерно 5 атомных слоев.

Граница аустенит-мартенсит



Мартенсит

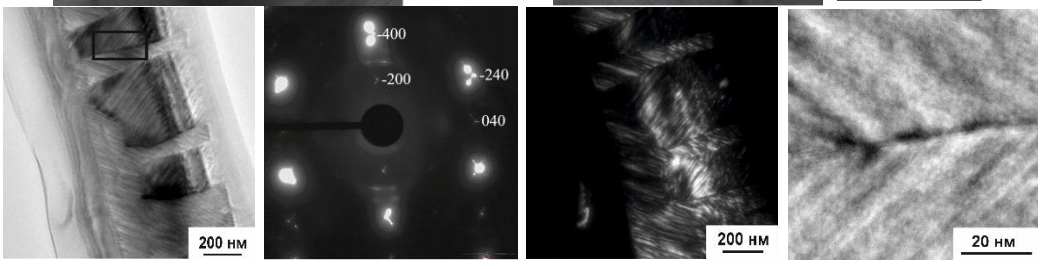


Рисунок 8 – Структура сплава $Ni_{50.7}Mn_{33.4}In_{15.6}V_{0.3}$.

Наблюдения мартенситного превращения в Ni-Mn-In(V) с помощью просвечивающей электронной микроскопии *in-situ* показали, что зарождение мартенсита всегда начинается с более толстой части образца и распространяется к более тонкой части к краю. Это значительно снижает температуру превращения по сравнению с объемным материалом. Замечено, что «легкость» индуцирования образования мартенсита уменьшается с уменьшением толщины образца.

Выявлена зависимость температуры начала ММСФП мартенситного типа от толщины образца в виде клинообразной фольги сплава $Ni_{46x}Mn_{41}In_{13}$. После первого цикла охлаждение – нагрев – охлаждение мартенситная фаза (при прямом мартенситном превращении) в тонких областях фольги с толщиной менее 150 нм начинает появляться при M_s = 215 K. Таким образом, при температурах ниже, чем в объемном материале. После второго цикла M_s = 210 K и после третьего M_s = 208 K. Дальнейшее снижение температуры для каждого из циклов приводит к увеличению доли мартенсита. Превращение блокируется на расстоянии примерно 600 нм от края образца при толщине пластины менее 50 нм. Таким образом, образование мартенситной структуры не наблюдается даже при температуре жидкого азота.

Результаты, представленные в четвертой главе, опубликованы в работах [А1 – А7].

В пятой главе на основе результатов экспериментальных исследований зависимостей намагниченности от температуры сплавов Гейслера $Ni_{51-x}Mn_{33,4}In_{15,}6V_x$ (x= 0; 0,1; 0,3; 0,5; 1 ат. %) и $Ni_{46}Mn_{41}In_{13}$ в слабых и сильных магнитных полях, предложена феноменологическая модель на основе теории Ландау, объясняющая особенности фазовых переходов, а именно: снижение под влиянием магнитного поля и степени легирования сплава температуры метамагнитоструктурного мартенситного фазового превращения 1-го рода. Приводятся и сравниваются результаты точных аналитических расчетов и численного моделирования.

Для описания ФП в зависимости от состава сплава и внешнего магнитного поля применим теорию Ландау, использующую разложение термодинамического потенциала свободной энергии F до четвертого порядка по деформации (ε) и намагниченности (M):

$$F(\varepsilon, M) = \frac{1}{2}a\varepsilon^2 + \frac{1}{3}b\varepsilon^3 + \frac{1}{4}c\varepsilon^4 + \frac{1}{2}\alpha M^2 + \frac{1}{4}\beta M^4 + \frac{1}{2}NM^2 + \frac{1}{2}B_0\varepsilon \;\; M^2 - \mu_0 MH \qquad (1)$$

$$a = a_0(T - T_S) \qquad (2)$$

$$\alpha = \alpha_0(T - T_c) \qquad (3)$$

где a_0, a, b, c – упругие модули; α_0, α, β – магнитные модули; μ_0 – магнитная постоянная ($\mu_0 = 1{,}26 \cdot 10^{-6}$ Дж/(м·А^2)); N – фактор размагничивания (формфактор); B_0 – объёмная магнитострикция; H – внешнее магнитное поле; T_S – критическая температура ММСФП; T_c – критическая температура МФП.

Все наблюдаемые в эксперименте фазы могут быть описаны решениями системы уравнений (4, 5):

$$\frac{dF}{d\varepsilon} = 0 \quad (4)$$

$$\frac{dF}{dM} = 0 \quad (5)$$

Примем для демонстрации возможностей модели следующий набор констант:
α_0=1,26·10^{-6} [Дж/(м·К·А^2)]; T_c =330 [К]; β=3,78·10^{-14} [(Дж·м)/А^4];
Н=0 – 10 000 000 [А/м];
a_0=1,7·10^{12} [Дж/(м^3·К)]; T_S =300 К; b=1,7·10^{15} [Дж/м^3]; c=0,8·10^{17} [Дж/м^3];
B_0 = 0 – 6,3·10^{-2} [Дж/(м·А^2)].

Система уравнений (1, 4, 5) в отсутствии магнитного поля ($H = 0$) допускает следующие решения на заданном температурном интервале термодинамического потенциала F, описывающие фазы, наблюдаемые в эксперименте: $(\varepsilon = 0, M = 0)$ – парамагнитная аустенитная фаза (ПА); $(\varepsilon = 0, M \neq 0)$ – ферромагнитная аустенитная фаза (ФА), $(\varepsilon \neq 0, M = 0)$ – парамагнитная мартенситная фаза (ПМ), $(\varepsilon \neq 0, M \neq 0)$ – слабомагнитная мартенситная фаза (СМФ). Основные результаты аналитических и численных расчётов представлены на рисунке 9.

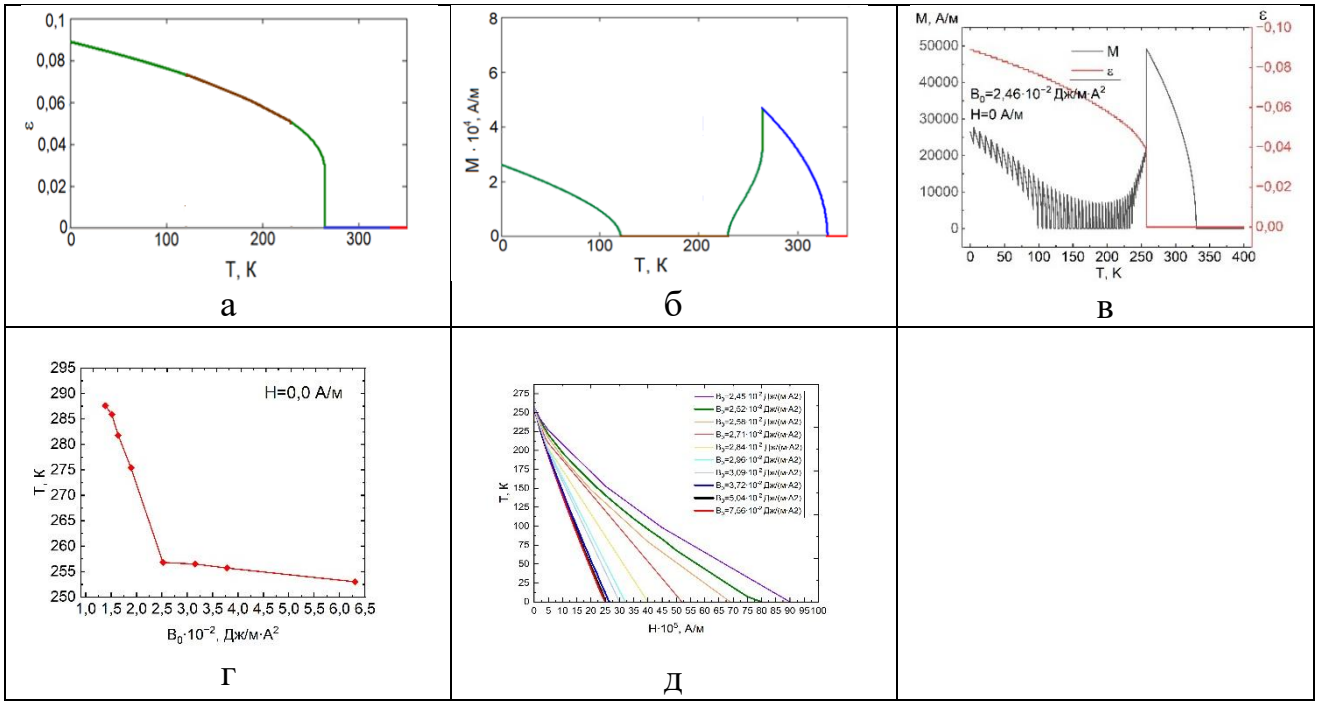


Рисунок 9 – Результаты аналитических расчетов зависимости деформации – (а) и намагниченности – (б) от температуры для B_0 = 2,46·10^{-2} Дж/(м·А^2); зеленая линия – СМФ, синяя линия – ФА фаза, красная линия – ПА фаза, коричневая линия – ПМ; результаты численных расчетов зависимости деформации (красная линия) и намагниченности (черная линия) от температуры для B_0 = 1,26·10^{-2} Дж/(м·А^2) – (в); зависимость температуры ММСФП от величины магнитострикционного коэффициента B_0 – (г); зависимость температуры ММСФП от величины внешнего магнитного поля для различных магнитострикционного коэффициента (значения указаны на вставке) B_0 – (д).

Магнитострикционный коэффициент B_0 = 1,26·10^{-2} Дж/(м·А^2) в данной модели наилучшим образом описывает реальные эксперименты (рисунок 9в).На рисунках 9а,б видно, что при понижении температуры наблюдается ПА $(\varepsilon = 0, M = 0)$, по достижении T_S образуется ФА $(\varepsilon = 0, M \neq 0)$, затем образуется МСФ $(\varepsilon \neq 0, M \neq 0)$, ПМ $(\varepsilon \neq 0, M = 0)$ и снова МСФ $(\varepsilon \neq 0, M \neq 0)$. Аналогичные зависимости получены численным методом (рисунок 9в), в используемой модели деформация задаётся одноосной, то есть сжатие или растяжение. В аналитических расчётах деформация задана растяжением, в численных – сжатием, так как механика ММСФП – сжатие по одной оси и растяжение по другой, мы получили согласие и совпадение значений, отличающихся знаком, то есть направлением деформации.

Из рисунка 9г, д видно, что зависимости температуры ММСФП от B_0 и внешнего магнитного поля монотонны, но не линейны, имеются критические значения $B_{0,}$ ниже которых зависимость сильная, выше – слабая.

Результаты, представленные в пятой главе, опубликованы в работе [А8].

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

Обобщая полученный экспериментальный материал, можно выделить следующие основные результаты:

1. Нестехиометрические сплавы Гейслера $Ni_{46}Mn_{41}In_{13}$, $Ni_{51-x}Mn_{33,4}In_{15,6}V_x$ (x = 0; 0,1; 0,3; 0,5: 1 ат. %) в результате гомогенизационного отжига с последующей закалкой в воду 288К или естественным охлаждением с печью, претерпевают следующие структурные превращения: частичное атомное упорядочение B2→$L2_1$ и концентрационный распад, которые происходят одновременно и образуют твёрдый раствор аустенита, способного к термоупругому мартенситному превращению при охлаждении и атмосферном давлении, в ферромагнитном состоянии (ниже температуры Кюри). Установлены структурные типы, морфология мартенситных фаз.
2. Показано, что при искусственном старении сплава происходит спинодальный распад. Модулированная структура с преобладающей длиной волны 2,50 нм образуется вдоль направления [001] на ранних стадиях старения. В образцах сплава, подвергнутых естественному старению, обнаружено превращение порядок-беспорядок, основанное на наблюдении антифазных границ (АФГ), которые проявляются в виде вихревых структур на изображениях, полученных с помощью ПЭМ. Показано, что твердый раствор, образующийся в результате превращения порядок–беспорядок, также содержит композиционную модуляцию вдоль направления [001]. Длина волны модуляции составляет 1,35 нм. Обнаруженная экспериментальная температурная зависимость спинодальной модуляции, т.е. уменьшение длины волны с понижением температуры, согласуется с предсказаниями феноменологической теории спинодального распада Кана-Хилладра.

3. Температура окончания термоупругого мартенситного превращения понижается от 294,5 К до 237,7 К для объёмных сплавов $Ni_{51,0-x}Mn_{33,4}In_{15,6}V_x$ (x = 0; 0,1; 0,3; 0,5; 1 ат. %) с увеличением концентрации V. Увеличение магнитного поля от 0 до 3 Тл понижает характерные температуры термоупругого мартенситного превращения, при этом чувствительность к полю повышается от 0,65 К/Тл при x = 0 ат.% до 5,25 К/Тл при x = 1 ат.%.
4. Установлен размерный эффект подавления термоупругого мартенситного превращения. В фольгах сплава $Ni_{50,7}Mn_{33,4}In_{15,6}V_{0,3}$ толщиной от 50 до 150 нм температура ТМП ($L2_1$/B2→6M) ниже примерно на 45–50 К (M_s=225–230 К), по сравнению с объёмным сплавом (M_s=276 К). В закалённом сплаве $Ni_{46}Mn_{41}In_{13}$ в фольгах толщиной от 50 до 150 нм ТМП приводит к образованию модулированного мартенсита 10M (тетрагональный) и 14M (моноклинный). В медленно охлажденном сплаве $Ni_{46}Mn_{41}In_{13}$ ТМП происходит в две ступени $L2_1$/B2→10M→14M. ТМП полностью блокируется в сплаве $Ni_{46}Mn_{41}In_{13}$ при толщине фольги менее 50 нм.
5. На основе результатов экспериментальных исследований зависимостей намагниченности от температуры сплавов Гейслера $Ni_{51-x}Mn_{33,4}In_{15,6}V_x$ (x= 0; 0,1; 0,3; 0,5; 1 ат. %) и $Ni_{46}Mn_{41}In_{13}$ в слабых и сильных магнитных полях, предложена феноменологическая модель, объясняющая особенности фазовых переходов, а именно: снижение под влиянием магнитного поля и степени легирования сплава температуры метамагнитоструктурного мартенситного фазового перехода 1-го рода.

СПИСОК ЦИТИРУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Wirth S. et al. Structural and magnetic properties of Ni_2MnGa // Journal of Magnetism and magnetic materials. – 1997. – Т. 167. – №. 1-2. – С. L7-L11.
2. Brown P. J. et al. The crystal structure and phase transitions of the magnetic shape memory compound Ni_2MnGa // Journal of Physics: Condensed Matter. – 2002. – Т. 14. – №. 43. – С. 10159-10171.
3. Kurfiß M. et al. Structural and magnetic properties of Ni_2MnIn Heusler alloy films // Journal of magnetism and magnetic materials. – 2005. – Т. 290. – С. 591-594.
4. Krenke T. et al. Ferromagnetism in the austenitic and martensitic states of Ni-Mn-In alloys // Physical Review B—Condensed Matter and Materials Physics. – 2006. – Т. 73. – №. 17. – С. 174413.
5. Yang Z. et al. Large elastocaloric effect in a Ni–Co–Mn–Sn magnetic shape memory alloy // Materials & Design. – 2016. – Т. 92. – С. 932-936.
6. Sutou Y. et al. Magnetic and martensitic transformations of NiMnX (X= In, Sn, Sb) ferromagnetic shape memory alloys // Applied Physics Letters. – 2004. – Т. 85. – №. 19. – С. 4358-4360.

7. Kaletina Y. V. et al. Phase transformations and structure of Ni–Mn–In alloys with varying ratio Ni/Mn // Physics of the Solid State. – 2016. – Т. 58. – №. 8. – С. 1663-1670.
8. Kaletina Y. V. et al. Crystallographic specific features of the martensitic structure of Ni47Mn42In11 alloy // Physics of the Solid State. – 2017. – Т. 59. – С. 2008-2015.

СПИСОК ПУБЛИКАЦИЙ АВТОРА

Публикации в зарубежных рецензируемых журналах, входящих в Международные базы данных и системы цитирования Scopus и Web of Science:

A1. D. D. Kuznetsov, E. I. Kuznetsova, A. V. Mashirov, A. S. Loshachenko, D. V. Danilov, V. I. Mitsiuk, A. S. Kuznetsov, V. G. Shavrov, V. V. Koledov and P. Ari-Gur Magnetocaloric effect, structure, spinodal decomposition and phase transformations Heusler alloy Ni-Mn-In // Nanomaterials. – 2023. – V. 13. – №. 8. – P. 1385.

A2. Dmitriy Kuznetsov, Elena Kuznetsova, Alexey Mashirov, Denis Danilov, Georgiy Shandryuk, Irek Musabirov, Igor Shchetinin, Alexey Prokunin, Svetlana von Gratowski and Vladimir Shavrov Influence of the Cooling Rate on Austenite Ordering and Martensite Transformation in a Non-Stoichiometric Alloy Based on Ni-Mn-In // Journal of Composites Science. – 2023. – V. 7. – №. 12. – P. 514.

A3. V. G. Shavrov, D. A. Karpukhin, **D. D. Kuznetsov**, E. V. Morozov, V. V. Koledov, Y. S. Koshkidko, A. V. Mashirov, I. I. Musabirov, A. M. Aliev, A. G. Gamzatov, N. Z. Abdulkadirova, S. V. Taskaev Phase Transformations and the Magnetocaloric Effect in Heusler Alloys of the Family $Ni_{51-x}Mn_{33.4}In_{15.6}V_x$ // Physics of Metals and Metallography. – 2024. – V. 125. – №. 14. – P. 1927-1934.

A4. Kuznetsov D., Kuznetsova E., Mashirov A., Kamantsev A., Danilov D., Shandryuk G., Taskaev S., Musabirov I., Gaifullin R., Kolkov M., Koledov V., Ari-Gur P. Structure and Magnetic Properties of Vanadium-Doped Heusler Ni-Mn-In Alloys // Nanomaterials. – 2025. – V. 15(19). – P. 1466.

Публикации в журналах, входящих в Перечень изданий, рекомендованных ВАК:

A5. Д. Д. Кузнецов, Е. И. Кузнецова, А. В. Маширов, А. С. Лошаченко, Д. В. Данилов, Г. А. Шандрюк, В. Г. Шавров, В. В. Коледов In situ ТЕМ-исследование фазовых превращений в нестехиометрическом сплаве Гейслера $Ni_{46}Mn_{41}In_{13}$ // Физика твердого тела. – 2021. – Т. 63. – №. 11. – С. 1725-1731. DOI: https://doi.org/10.21883/FTT.2021.11.51568.10s

A6. Д.Д. Кузнецов, А.В. Маширов, Е.И. Кузнецова, А.В. Прокунин, Д.В. Данилов, И.И. Мусабиров, В.В. Коледов, В.Г. Шавров Структурные домены аустенита нестехиометрических сплавов Гейслера на основе Ni-Mn-In //

Журнал радиоэлектроники. – 2024. – №. 5. DOI: https://doi.org/10.30898/1684-1719.2024.5.6

A7. D.D. Kuznetsov, E.I. Kuznetsova, D.V. Danilov, I.I. Musabirov, A.V. Prokunin, V.V. Koledov, V.G. Shavrov High-temperature treatment of functional Heusler alloy $Ni_{46}Mn_{41}$ In_{13} thin foils for microsystem devices and electronics // Журнал радиоэлектроники. – 2024. – №. 04. DOI: https://doi.org/10.30898/1684-1719.2024.4.9

A8. D.D. Kuznetsov, E.V. Morozov, V.V. Koledov, A.L. Koledov, S.S. Zhdanov, V.M. Povarnitsyn, A.V. Nezhentsev, E.I. Kuznetsova, D.V. Danilov, A.V. Golovchan, O.V. Kovalev, G.A. Shandriuk Thermodynamic model for describing the features of phase transitions in vanadium-doped Ni-Mn-In Heusler alloys // Журнал радиоэлектроники. – 2025. – №. 11. DOI: https://doi.org/10.30898/1684-1719.2025.11.24

Публикации в трудах конференций и тезисы докладов:

A9. Особенности тонкой структуры сплавов системы Ni-Mn-In после различных термических обработок / **Д. Д. Кузнецов**, А. В. Маширов, Е. И. Кузнецова [и др.] // Физика конденсированного состояния ФКС-2025: Сборник тезисов II Научной конференции, посвященной 60-летию Донецкого физико-технического института им. А.А. Галкина, Донецк, 08–10 апреля 2025 года. – Донецк: Донецкий физико-технический институт им. А.А. Галкина, 2025. – С. 43. – EDN QUXHUE.

A10. Микроструктура и свойства нестехиометрических сплавов Гейслера системы Ni-Mn- In(V) / **Д. Д. Кузнецов**, Е. И. Кузнецова, Д. В. Данилов [и др.] // Дни калорики в Челябинске: функциональные материалы и их приложения: Сборник тезисов Шестого международного научного семинара, Челябинск-Кыштым, 26–30 мая 2025 года. – Челябинск: Челябинский государственный университет, 2025. – С. 63-64. – EDN RHKEJW.

A11. Микроструктура и свойства нестехиометрического сплава Гейслера системы Ni-Mn-In / **Д. Д. Кузнецов**, Е. И. Кузнецова, В. В. Коледов [и др.] // Дни калорики в Башкортостане: функциональные материалы и их приложения: Сборник тезисов Пятого научного семинара, с. Новоабзаково, Башкортостан, 16–20 сентября 2024 года. – Челябинск: Челябинский государственный университет, 2024. – С. 50. – EDN HGTNPT.

A12. In-situ ПЭМ-анализ структуры и механизма фазового превращения сплава Ni-Mn-In с памятью формы / **Д. Д. Кузнецов**, Е. И. Кузнецова, А. В. Маширов [и др.] // Дни калорики в Дагестане: функциональные материалы и их приложения: сборник тезисов, Дербент, 27–31 мая 2023 года. – Челябинск: Челябинский государственный университет, 2023. – С. 63-64. – EDN VJZHBD.

A13. TEM и HRTEM исследование фазового расслоения в $Ni_{46}Mn_{41}In_{13}$ // **Д.Д. Кузнецов**, А.В. Маширов, Е.И. Кузнецова [и др.] // XXII

Всероссийская школа-семинар по проблемам физики конденсированного состояния вещества (СПФКС-22) памяти М.И. Куркина: тезисы докладов, Екатеринбург, 24 ноября – 1декабря 2022 года. – Екатеринбург: Институт физики металлов им. М.Н. Михеева УрО РАН, 2022. – С. 132. – EDN QCFUVR.

А14. Исследование фазовых превращений в нестехиометрическом сплаве NiMnIn / **Д. Д. Кузнецов**, Е. И. Кузнецова, А. В. Маширов [и др.] // Тезисы докладов XXI Всероссийской школы–семинара по проблемам физики конденсированного состояния вещества (СПФКС–21): Тезисы докладов, Екатеринбург, 18–25 марта 2021 года. – Екатеринбург: ИФМ УрО РАН, 2021. – С. 139. – EDN KOLTSB.