



IKER
GAZTE
NAZIOARTEKO
IKERKETA EUSKARAZ

III. IKERGAZTE NAZIOARTEKO IKERKETA EUSKARAZ

2019ko maiatzaren 27, 28 eta 29
Baiona, Euskal Herria

ANTOLATZAILEA:
Udako Euskal Unibertsitatea (UEU)

ZIENTZIAK ETA NATURA ZIENTZIAK

Hutsune erako Akatsen Azterketa
Ni-Mn-Z (Z=Ga,Sn,In) Aleazioetan,

*Iraultza Unzueta Solozabal,
Nerea Zabala Unzalu,
Vicente Sanchez Alarcos Gomez,
Vicente Recarte Callado,
Iñaki Pérez de Landazabal,
Jose Angel Garcia Martinez eta
Fernando Plazaola Muguruza*

102-109 or.
<https://dx.doi.org/10.26876/ikergazte.iii.05.14>



Hutsune erako Akatsen Azterketa Ni-Mn-Z (Z = Ga, Sn, In) Aleazioetan

Unzueta Solozabal, Iraultza¹; Zabala Unzalu, Nerea²; Sanchez Alarcos Gomez, Vicente^{3,4};
Recarte Callado, Vicente^{3,4}; Perez de Landazabal, Inaki^{3,4}; Garcia Martinez, Jose Angel¹;
Plazaola Muguruza, Fernando²

¹ Fisika Aplikatua II, Zientzia eta Teknologia Fakultatea, Euskal Herriko Unibertsitatea (UPV/EHU)

² Elektrizitate eta Elektronika, Zientzia eta Teknologia Fakultatea, Euskal Herriko Unibertsitatea (UPV/EHU)

³ Zientzia Departamentua, Nafarroako Unibertsitate Publikoa (UPNA)

⁴ INAMAT Institutua, Nafarroako Unibertsitate Publikoa (UPNA)

iraultza.unzueta@ehu.eus

Laburpena

Positroi-deuseztapen bizidenboren espektroskopiaren bidez eta positroi-bizidenboren kalkulu teorikoen bitartez, $Ni_{50}Mn_{50-x}Sn_x$ ($x = 25, 20, 15, 13, 10$) eta $Ni_{50}Mn_{50-x}In_x$ ($x = 25, 20, 16, 13$) aleazioen hutsune erako akatsak aztertu dira. Ni_2MnGa aleazioan aurretiaz burutu diren ikerketez baliatuz, akats-motaren zehaztapena Ni_2MnGa laginera hedatu da ere. Elektroi-positroi kalkuluen emaitzak eta esperimentalki neurtutako emaitzak alderatuz, aztertutako aleazioetan agertzen den hutsune erako akatsa V_{Ni} dela frogatzen da. Bestalde, elektroi-positroi kalkulu zehatzak burutzeko erabili behar den hobekuntza-faktorearen bost parametrizazio ezberdin aztertu dira lan honetan. Guzti horien artean emaitza esperimentalak hobekin auresaten duena zehaztu da.

Hitz gakoak: Hutsuneak, PALS, forma-oroimendun aleazioak, elektroi-positroi korrelazioa

Abstract

Vacancy-type defects in $Ni_{50}Mn_{50-x}Sn_x$ ($x = 25, 20, 15, 13, 10$) and $Ni_{50}Mn_{50-x}In_x$ ($x = 25, 20, 16, 13$) alloys are studied by theoretical PALS calculations and experimental measurements. Taking advantage of the existing PALS results for Ni-Mn-Ga systems, the study is extended also to this alloy. By combining the experimental results and electron-positron density functional calculations, V_{Ni} is identified as the most probable vacancy present in all the studied systems. Moreover, the so-called enhancement factor, which acquires a key relevance for a proper lifetime calculations, has been modeled by five different parametrizations, by which the parametrization that best predicts the experimental results is determined.

Keywords: Vacancy, PALS, shape-memory alloys, electron-positron correlation

1. Sarrera eta Motibazioa

Ni_2Mn-Z ($Z = Ga, Sn, In$) Heusler aleazioen propietate multifuntzional anitzak direla eta, konposatu hauek geroz eta arreta handiagoa pizten ari dira materialen zientziaren komunitatean. Aipatzekoak dira forma-oroimendun efektua (Sutou *et al.*, 2004) eta efektu magnetokalorikoa (Krenke *et al.*, 2005). Guzti honen ondorioz, material hauen erabilera geroz eta gehiago ari da hedatzen espintronika, eguzki-zelula eta energia-biltze zein hozte-magnetikoen teknologia-eremuetan (Liu *et al.*, 2012).

Ni-oinarridun Heusler aleazio hauen propietate multifuntzional anitzak transformazio martensitikoarekin (TM) daude zuzenean lotuta. Horrela, aleazioen egitura-oreka zein TM-a baldintzatzen duten parametroen gaineko kontrola ezinbestekoa da material hauen propietate multifuntzionalak doitzeko. Testuinguru honetan TM-aren tenperaturaren (T_{TM}) eta TM-aren propietateen gaineko kontrolak garrantzi berezia hartzen du, T_{TM} -ak finkatzen baitu propietate multifuntzionaletaz baliatzeko edukiko den tenperatura-tartea. Era honetan, T_{TM} -a eta honekin lotutako ezaugarriak dira aplikazioen ikuspuntutik garrantzi handiena hartzen duten parametroak.

2. Arloko Egoera, eta Helburuak

Hala ere, aleazio hauek erakusten dituzten propietate mekaniko eskasen ondorioz, ezaugarri multifuntzionalen eraginkortasuna asko gutxitzen da. Izatez, aleazio hauen hauskortasuna da aplikazio zein gailu praktikoen garapena oztopotzen duen faktorerik erabakigarriena. Horrela, Ni-oinarridun Heusler aleazioetan oinarritutako elementu aktiboaren garapenerako bidean, azken hamarkadan, material hauen propietate mekanikoak hobetzea izan da helburu nagusia (Llamazares *et al.*, 2013). Izatez, mikropartikulak eta nanopartikulak elementu aktibo gisa erabiltzearen planteamendua konponbide eraginkor bezala finkatzen ari da azken urteotan (Kumar *et al.*, 2016). Hala ere, nahiz eta Ni-oinarridun Heusler aleazioetan oinarritutako hauts-lagineen jokoerak abantaila aipagarriak erakusten dituzten, eskala hauetan, akatsen, dislokazioen, hutsuneen, tokiko esfortzuen eta tentsioen kontrola ezinbestekoa bilakatzen da, hauek TM-an zuzenean eragiten bait dute (Peruman *et al.*, 2011). Horrela, mikroegituraren gainerako kontrolak oraindik eta garrantzi handiagoa hartzen du hauts-laginekin lotutako propietate multifuntzionalak doitzera orduan.

Testuinguru honetan, ikerketa askok, hutsuneek, Ni-oinarridun Heusler aleazioen propietate magnetiko zein TM-an duten berebiziko garrantzia azpimarratzen dute. Izan ere, Zhang *et al.*-ek 2015 lanean, zinta-formako Ni-Mn-Sn aleazioetan behatutako entropia-aldaketa magnetikoa hutsuneen deuseztapenek eragindako ordena atomikoaren berreskurapenarekin erlazionatzen dute. Bestalde, Kustov *et al.*-ek 2004 lanean, hutsuneek TM-aren finkapenean duten garrantzia azpimarratzen dute. Bestalde, S´anchez-Alarcos *et al.*-ek 2007 lanean eta Santamarta *et al.*-ek 2006 lanean, Ni-Mn-Ga eta Ni-Fe-Ga aleazioetan behatutako Curie-ren temperaturaren eta T_{TM} -ren aldaketak hutsuneen kontzentrazio-aldaketekin erlazionatzen dituzte, hurrenez hurren. Hala ere, aurreko lan guzti hauetan ez da hutsuneen froga esperimenterik aurkeztu eta hutsuneek Ni-oinarridun aleazioen TM-an eta propietate magnetikoetan izan dezaketen eraginaren azterketa, ikuspuntu teorikotik soilik aztertu izan da orain arte (Bai *et al.*, 2010; Kulkova *et al.*, 2008).

Lan honetan, Ni-Mn-In, Ni-Mn-Sn eta Ni-Mn-Ga sistemen hutsune-erako akatsak aztertzen dira Positroi-deuseztapen bizidenean espektroskopiarren (PALS) teknikaren bidez. Neurketa esperimenterik guztiak Dentsitate-Funtzionalaren Teorian (DFT) oinarritutako kalkulu teorikoekin alderatzen dira. Gainera, positroiaren presentziak eragiten duen dentsitate elektronikoaren hazkundera modelizatzen duen hobekuntza-faktorearen bost parametrizazio ezberdin aztertu dira. Azkenik, balio teoriko eta esperimenterik konbinatuz, lagan hauetako hutsuneak Ni atomoenak direla zehaztu da.

3. Ikerketaren Muina

3.1. Prozedura Esperimentala

$Ni_{50}Mn_{50-x}Sn_x$ ($x = 25, 20, 15, 13, 10$) eta $Ni_{50}Mn_{50-x}In_x$ ($x = 25, 20, 16, 13$) (Sn_x eta In_x eran izendatutakoak, hurrenez hurren) lingote polikristalinoak purutasun handiko elementuekin sintetizatu dira arkuurtze teknikaren bidez argon atmosfera babeslearekin. Sn_x eta In_x laganak, 1173 K-tara 24 orduz homogeneizatu ondoren, hauen konposizioa EDX-en (Energia-Dispersiozko X-izpien espektroskopia) analisiaren bidez egiaztatu da. Ondoren, Sn_x eta In_x laganak 1173 K-eko tenperaturatik tenplatu dira. Oreka-termikoa ziurtatzeko, laganak 30 minutuz eduki dira tenperatura horretan, eta ondoren 0°C-tara dagoen uretara tenplatu dira (AQ egoera). Hutsuneen eboluzioa, tenplaketaren osteko suberaketa-prozesuekin aztertu da. Tenplaturako laginei, suberaketa-isokronoa deritzon prozesua aplikatzen zaie; lagineen tenplaketaren ostean, hauen tenperatura 10 K/min berotze-abiadurarekin igotzen da T_i tenperatura maximo baterarte. Ziklo bakoitzetik bestera, tenperatura maximoaren balioa 50 K-etan igo da, 473 K-tik hasita 873 K-etaraino. Behin tenperatura maximora iritsita, lagina hasierako tenperaturara hozten da berriro 10 K/min-ko hozte-abiadurarekin.

Suberaketa-isokrono ziklo bakoitzaren ostean, PALS neurketak giro-tenperaturaren burutu dira. Horretarako, 250 ps-ko bereizmena duen PALS espektrometro bat erabili da. Espektrometroa, bi H1949-50 Hamamatsu hodi fotobiderkatzailez osatuta dago, eta hodi hauen hasieran Saint Gobain-eko BC-442 plastiko izarnitzaileak jartzen dira. Positroi iturri bezala, $^{22}NaCl$ iturri bat erabili da. Iturria 7.5 μm lodi den Kapton xafla mehe batez ingurututa dago, eta hau, laginearen bi zati berdinen artean jartzen da (Sandwich erako konfigurazioa). Neuritutako espektruen estatistika 3×10^6 kontu baino handiagokoa izan da eta espektruak POSITRONFIT kodearekin doitu dira.

3.2. Positroi-Bizidengoren Kalkulu Teorikoak

Positroi-deuseztapen bizidengoren kalkuluei dagokionez, λ deuseztapen-ratioa (τ bizidengoren alderantzizko dena) $n_+(\mathbf{r})$ positroi dentsitatearen eta $n_-(\mathbf{r})$ dentsitate elektronikoaren gainazarmenaren bidez kalkulatzen da

$$\lambda = \tau^{-1} = \pi c r_0^2 \int n_+(\mathbf{r})n_-(\mathbf{r})\gamma(\mathbf{r})d\mathbf{r} \quad (1)$$

non c argiak hutsean duen abiadura den, r_0 elektroiaren erradio klasikoa den eta $\gamma(\mathbf{r})$, e^+ -aren presentziak eragiten duen dentsitate elektronikoaren hazkundera modelizatzen duen hobekuntza-faktorea den. Solido perfektu zein akatsdunetan kalkulaturiko positroi-bizidengorak Gainazarmen Atomikoaren Metodoaren bidez kalkulatu dira (AT-SUP). Metodo honek, metal eta erdieroaleetan neurtutako datu esperimentalak ondo aurratsen ditu (Robles *et al.*, 2007). Simulatutako kristalaren $n_-(\mathbf{r})$ dentsitate elektronikoak eta kristalaren $V_c(\mathbf{r})$ potentzialak, \mathbf{R}_i po-sizioetan kokatutako atomo bakoitzaren banakako $n_{-}^{at}(|\mathbf{r} - \mathbf{R}_i|)$ kargak eta $V^{at}(|\mathbf{r} - \mathbf{R}_i|)$ potentzialak gehitzen eraikitzen dira. Positroiak somatzen duen $V_+(\mathbf{r})$ potentziala, $V_{korrr}[n_-(\mathbf{r})]$ positroi-elektroi korrelazio-potentziala eta potentzial Coulombiarra gehitzen eraikitzen da.

1 Ekuazioko hobekuntza-faktorea eta $V_{korrr}[n_-(\mathbf{r})]$ korrelazio-potentziala bi hurbilketen baitan modelizatu dira; (i) Tokiko Dentsitatearen Hurbilkearen baitan (LDA), eta (ii) Gradiente Orokortuaren Hurbilketaren baitan (GGA). LDA hurbilketan, $V_{korrr}[n_-(\mathbf{r})]$ potentziala Boronki eta Nieminen-ek proposatutako interpolazio formulatan modelizatu da (Boroński eta Nieminen, 1986). $\gamma(\mathbf{r})$ hobekuntza-faktoreari dagokionez, hiru parametrizazio ezberdin erabili dira. Alde batetik, Boronki eta Nieminenek (Boroński eta Nieminen, 1986) proposatutakoa (LDA-BN izenez deitua)

$$\gamma(\mathbf{r})_{LDA}^{BN} = 1 + 1.23r_s + 0.8295r_s^{3/2} - 1.26r_s^2 + 0.3286r_s^{5/2} + \frac{1}{6}r_s^3 \quad (2)$$

non $r_s = (3/4\pi n_-)^{1/3}$ den. $\gamma(\mathbf{r})$ -ren gainontzeko bi adierazpenak, Barbiellini *et al.*-ek (Barbiellini *et al.*, 1995) proposatutakoak dira; LDA-API eta LDA-AP2 deituriko parametrizazioak ondorengoak dira,

$$\gamma(\mathbf{r})_{LDA}^{API} = 1 + 1.23r_s - 0.0742r_s^2 + \frac{1}{6}r_s^3 \quad (3)$$

$$\gamma(\mathbf{r})_{LDA}^{AP2} = 1 + 1.23r_s - 0.91657r_s^{3/2} + 1.0564r_s^2 - 0.3455r_s^{5/2} + \frac{1}{6}r_s^3. \quad (4)$$

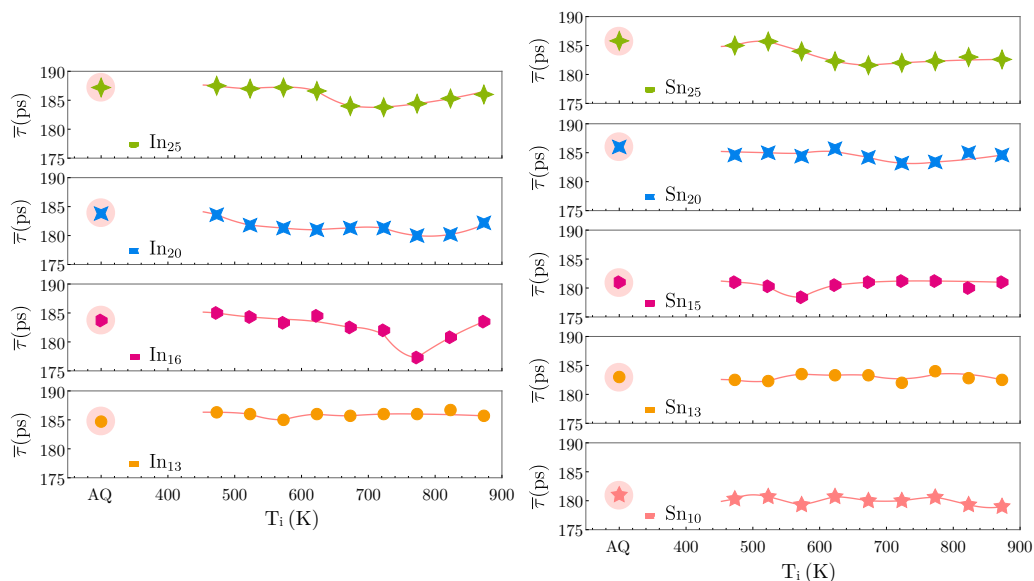
GGA hurbilketaren baitan, bai korrelazio-funtzioa baita hobekuntza-faktorea ere, Arponen eta Pajanne-en lanetan (Arponen eta Pajanne, 1979) oinarritutako adierazpenekin modelizatu dira. Garrantzitsua da aipatzea GGA-ren baitan kalkulaturiko parametrizazioak LDA-ren baitan kalkulaturakoetatik eratorriak direla. Horrela, GGA hurbilketaren baitan, hobekuntza-faktorearen adierazpena ondokoa da

$$\gamma(\mathbf{r})_{GGA} = 1 + (\gamma(\mathbf{r})_{LDA} - 1)e^{-\alpha\epsilon}, \quad (5)$$

non ϵ dentsitate elektroniko ez-uniformearen eraginak kontutan hartzen dituen parametroa delarik. Erdieroale zein metaletan neurtutako datu esperimentalak hobekien aurratsen dituen α -ren balioa 0.22 dela frogatu da (Barbiellini *et al.*, 1995). Horrela, 5 Ekuazioko $\gamma(\mathbf{r})_{GGA}$ -parametroa modelizatzeko bi parametrizazio ezberdin erabili dira: (i) 3 Ekuazioko adierazpena ($\gamma(\mathbf{r})_{GGA}^{API}$) eta (ii), 4 Ekuazioko adierazpena ($\gamma(\mathbf{r})_{GGA}^{AP2}$)

3.3. PALS Emaizak Ni-Mn-Z Aleazioetan

1 Irudian, Sn_x eta In_x laginetan neurtutako PALS neurketak erakusten dira, non batazbesteko positroi-bizidengora ($\bar{\tau}$), T_1 -ren funtzio irudikatzen den. PALS emaitzen lehen puntuak, tenplaketaren ostean neurtutako τ balioak dira

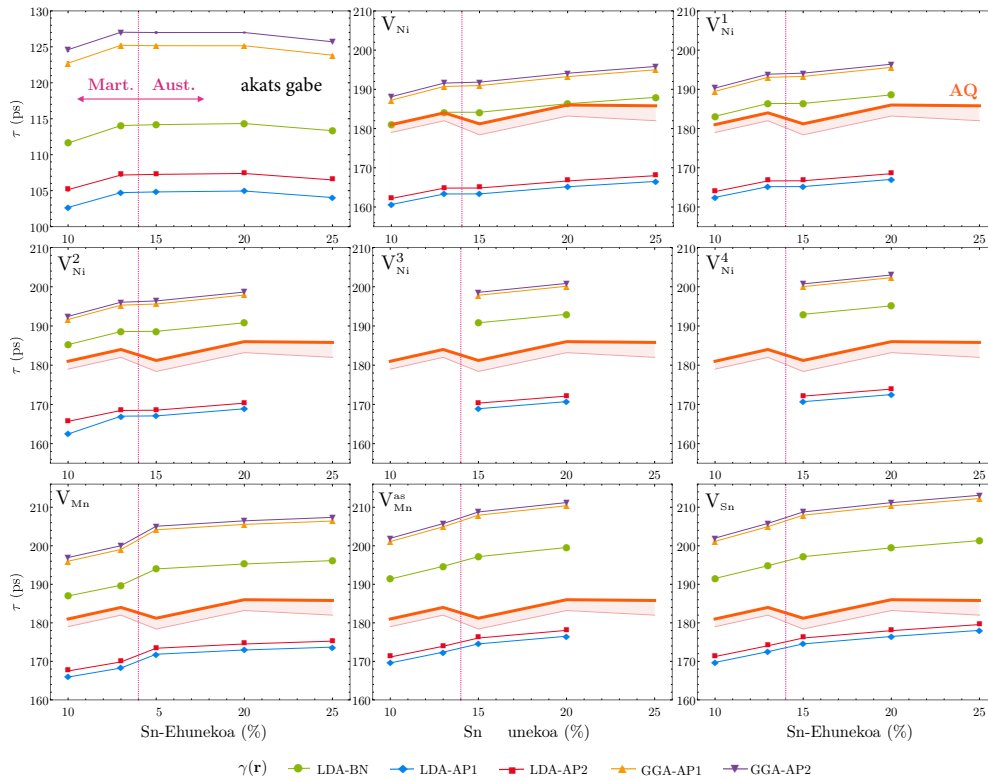


1. irudia. In_x eta Sn_x laginetan neurtutako positroi-bizidengoren batzbesteko $\bar{\tau}$ balioak. Gorriz inguraturako puntuak AQ egoeran neurtutako $\bar{\tau}$ balioak dira. Gainontzeko puntuak T_i -ren funtzioan lortutako $\bar{\tau}$ ren balioak dira. Puntuak lotzen dituzten lerroak gida-lerroak dira eta erroreak marken tamainaren ordenakoak.

(AQ egoera). Bi sistemen kasuan, AQ egoerako $\bar{\tau}$ balioak 181 - 187 ps artean kokatzen dira. Tenplaketa esperimentuak behin eta berriro egin arren, lortutako balioak berdinak izan dira kasu guztietan. Tenplaketa zehar eragindako hutsuneen dinamika aztertu asmoz, suberaketa-isokronoko ziklo ezberdinak egin dira AQ laginetan. Sn_x zein In_x sistemetan, 2 - 3 ps-ko aldaketa txikietatik aparte, $\bar{\tau}$ magnitudeak ez du T_i -rekiko aldaketa nabaririk erakusten. Izatez, In_{16} eta Sn_{15} laginetan soilik ikusi daiteke aldaketa nabaria, non 773 K eta 573 K etara suberaturako laginen $\bar{\tau}$ balioa 178 ps-ko baliora jaisten den. Hala ere, aldaketa hori azkar berreskuratzen da hurrengo suberaketa-isokronoko zikloetan eta $\bar{\tau}$ hasierako AQ-ko balioetara hurbiltzen da. Aurrerago ikusiko den bezala, espektruak ezin izan dira deskonposatu asetason-harrapaketa eskualdean kokatzen direlako, $|\bar{\tau} - \tau_v| < 10$ ps.

1 Ekuazioan ikus daitezkeen bezala, dentsitate elektronikoko txikiago batez inguratutako positroien kasuan λ txikitu egiten da. Horrela, egoera lokalizatu batetik (positroia akats batean harrapatuta dago) deuseztatzen den positroien λ_v deuseztapen-ratioa, egoera deslokalizatutik (positroia ez dago akats batean harrapatuta) deuseztatzen den positroien λ_b deuseztapen-ratioa baino txikiagoa da. Ondorioz, hutsune erako akatsetan lokalizatutako positroi-bizidengoren balioa, egoera deslokalizatutik deuseztatzen denarena baino handiagoa da, eta $\tau_v > \tau_b$ betetzen da. Horrela, 1 Irudian ikus daitezkeen $\bar{\tau}$ -aren balio ia konstanteak azaltzeko, bi agertoki ezberdinekin planteatu daitezke. Alde batetik, demagun laginean bolumen irekiko akatsik ez dagoela (hutsunerik ez). Egoera horretan positroi guztiak egoera deslokalizatu batetik deuseztatuko lirake, eta esperimentalki neurtutako balioa τ_b -ren oso hurbilekoa izango litzateke. Bestalde, hutsuneen kontzentrazio oso handi baten ondorioz posible da neurtutako $\bar{\tau}$ magnitudearen ekarpenik nagusia hutsuneetan deuseztatzen diren positroien izatea. Hutsune-kontzentrazio handi baten ondorioz, positroi denak hutsuneetan harrapatuta gera litzateke, eta egoera deslokalizatutik deuseztatzen diren positroien ekarpena nulua izango litzateke. Azken egoera honetan, neurtutako $\bar{\tau}$ balioa, hutsuneekin erlazionaturako τ_v balioaren oso berdintsua izango litzateke. Horrela, neurtutako $\bar{\tau}$ balioak hutsuneetan deuseztatutako positroiekin erlazionatuta dauden ala ez ikusteko, elektro-positroi kalkulu teorikoak burutu dira.

Sn_{25} eta In_{25} lagin estekimetroetan hiru hutsune ezberdin kontsideratu dira kalkuluak egiterako orduan: V_{Ni} , V_{Mn} eta V_Z . Lagin ez estekimetroen kasuan, aurrekoetatik aparte, V_{Mn}^{as} , V_{Ni}^1 , V_{Ni}^2 , V_{Ni}^3 eta V_{Ni}^4 hutsunak ere kontsideratu dira. 4 Mn atomoz eta 4 Z atomoz inguratutako Ni atomoari dagokion hutsunea V_{Ni} bezala izendatu da. V_{Ni}^1 hutsunea aldiz, 5 Mn atomo and 3 Z atomoz inguratutako Ni atomoari dagokion hutsuneari deritzo. Ni atomoaren hutsune ezberdin posibleak, arrazoiketa berdina jarraituz adierazi dira, non V_{Ni}^4 -k, 8 Mn atomoz inguratutako Ni atomoaren hutsuneari egiten dion erreferentzia. Martensita fasearen kasurako aldiz, 3 eta 4 Mn atomoz inguratutako Ni atomoen hutsunak V_{Ni}^1 eta V_{Ni}^2 bezala izendatu dira, hurrenez hurren. Azkenik, V_{Mn}^{as} hutsunea, Z posizioetan kokatzen den Mn atomo soberakinari dagokion hutsunea da.



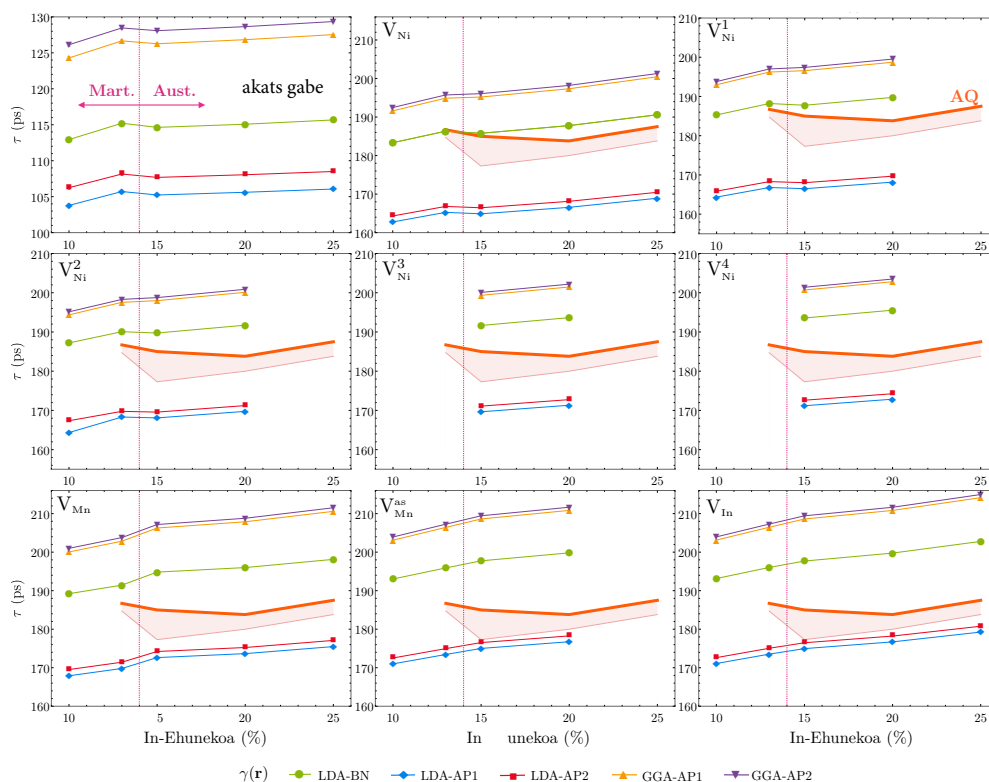
2. irudia. Positroi-bizidena teorikoen balioak $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{50-x}\text{Sn}_x$ ($x = 25, 20, 15, 13, 10$) laginetan. Kalkuluak sare perfektuan zein hutsune ezberdinak kontsideratuz egin dira. Gorriz irudikatutako eremuak, suberaketa-isokronoko ziklo bakoitzaren ostean neurturiko $\bar{\tau}$ ren balio esperimental maximo eta minimoak adierazten ditu. Eskualde honetako lerro lodiak, AQ egoeran neurtutako balioak adierazten ditu.

2 eta 3 irudietan, Sn_x eta In_x sistematan teorikoki kalkulaturako balioak azaltzen dira. Badirudi GGA bidez kalkulaturako balioak altuagoak direla esperimentalki neurtutako balioekin alderatuz. Izan ere, V_{In} eta V_{Sn} hutsuneen kasuetan, auresandako balioak 210 ps-tik gorakoak dira eta esperimentalki neurtutako $\bar{\tau}$ balioena (178 - 190 ps) baino 20 ps handiagoak. Hala ere esan beharra dago honek ez duela zuzenean frogatzen $\gamma(\mathbf{r})_{\text{GGA}}$ -ak auresandako balioak gaizki daudenik. Printzipioz, asetason-harrapaketa errealak kanpo posible da $\tau_v > \bar{\tau} > \tau_b$ izatea. Baina $\gamma(\mathbf{r})_{\text{GGA}}$ -ren bidez auresandako balioak ongi baleude, orduan $\bar{\tau}$ ez litzateke asetason-harrapaketa errealdean egongo, eta ondorioz, espektruen deskonposizioa posible izango litzateke. Deskonposizioa egitea ezinezkoa denez, $\gamma(\mathbf{r})_{\text{GGA}}$ -ren bidez kalkulaturako balioak egokiak ez direla ondoriozta daiteke.

Beste alde batetik, LDA hurbiltzairekin baita, bai $\gamma(\mathbf{r})_{\text{LDA}}^{\text{AP1}}$ baita $\gamma(\mathbf{r})_{\text{LDA}}^{\text{AP2}}$ parametrizazioekin eginiko kalkuluek $\bar{\tau}$ -ren balio gutxiesten dutela esan daiteke. Zentzu honetan, $\bar{\tau} \leq \tau_v$ ($\lim_{\kappa_v \rightarrow \infty} \bar{\tau} = \tau_v$) baldintza beti behar denez, $\gamma(\mathbf{r})_{\text{LDA}}^{\text{AP1}}$ eta $\gamma(\mathbf{r})_{\text{LDA}}^{\text{AP2}}$ -kin kalkulaturako balioek ezin dezakete esperimentalki neurtutako $\bar{\tau}$ balioak azaldu. 3 irudian ikusi daitekeen bezala, In_{15} laginaren kasurako bakarrik hurbiltzen dira esperimentalki neurtutako balioak, zehazki $V_{\text{Mn}}^{\text{as}}$ eta V_{In} hutsuneen kasurako auresaten diren bizidena balioetara. Baina kalkulaturako balio hauek oraindik ere AQ egoeran neurtutako balioetatik urruti daude. $\bar{\tau}$ balioen azpiko mugak ez du hutsunearekin erlaziozko balioa islatzen. Suberaketa-prozesuaren ostean posible da hutsuneen kontzentrazioa aldatzea eta $\bar{\tau}$, τ_v -ren balioetatik aldentzea. Horrela, kasu honetan ere ondoriozta daiteke $\gamma(\mathbf{r})_{\text{LDA}}^{\text{AP1}}$ eta $\gamma(\mathbf{r})_{\text{LDA}}^{\text{AP2}}$ parametrizazioekin kalkulaturako balioak ez direla egokiak.

Bukatzeko, eta $\gamma(\mathbf{r})_{\text{LDA}}^{\text{BN}}$ -en bidez kalkulaturako positroi-bizidena balioak, GGA eta $\gamma(\mathbf{r})_{\text{LDA}}^{\text{AP1}}$ eta $\gamma(\mathbf{r})_{\text{LDA}}^{\text{AP2}}$ parametrizazioek auresandako balioak tartean kokatzen dira. 2 eta 3 irudietan ikusi daitekeen bezala, badirudi parametrizazio honek auresandako balioak direla esperimentalki neurtutako $\bar{\tau}$ balioetara hobekien hurbiltzen direnak.

$\gamma(\mathbf{r})_{\text{LDA}}^{\text{BN}}$ parametrizazioaren bidez kalkulaturako positroi-bizidena balioak 1 taulan ageri dira. Alde batetik, $V_{\text{Mn}}^{\text{as}}$ eta V_{Z} hutsuneekin erlaziozko balioak berdina direla ikusi daitezke. Mn atomo soberakinak Z atomoen dagozkien posizioak betetzeko joera dute. Horrela, Z atomoen eta antikokapen erako Mn atomoen ingurune hurbila



3. irudia. Positroi-bizidena teorikoen balioak $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{50-x}\text{In}_x$ ($x = 25, 20, 16, 13, 10$) laginetan. Kalkuluak sare perfektuan zein hutsune ezberdinak kontsideratuz egin dira. Gorritz irudikatutako eremuak, suberaketa-isokronoko ziklo bakoitzaren ostean neurturiko $\bar{\tau}$ ren balio espermental maximo eta minimoak adierazten ditu. Eskualde honetako lerro lodiak, AQ egoeran neurtutako balioak adierazten ditu.

berdina da (8 Ni atomo). Horren ondorioz, bi akats hauekin erlazionatutako bizidena balioak berdinak dira. Bestalde, V_{Sn} eta V_{In} hutsuneen bizidena balio handienak erakusten dituztenak, In_x lagin batzuen kasuan 200 ps-tik gorakoak direlarik. V_{Mn} eta $V_{\text{Mn}}^{\text{as}}$ atomoen hutsuneekin erlazionatutako balioak dira jarraian handienak direnak, esperimentalki neurtutako $\bar{\tau}$ balioetatik nahiko urruti daudenak, alegia.

Sn_x eta In_x laginetako konposizio guztien kasuan, V_{Ni} da positroi-bizidena txikiena erakusten duena. Balio hau gainera, estekimetricatik haratagoko konposizioetan txikiagotu egiten da, 190 ps-tik hasi eta 181 ps-raino. Bestalde V_{Ni}^i -ekin erlazionatutako bizidena balioa handitu egiten da Mn atomek Z atomoen posizioak ordezkatu ahala. Izatez, Ni atomoaren inguruan Mn atomo bat gehiago kokatuta, positroi-bizidena balioak batzurbestean ≈ 2 ps handitzen dira, ikus 1 taula. Sn eta In atomoek elektroji gehiago dituzte Mn atomoak baino. Horrela, Mn atomoak Z atomoen posizioak betetzen dituztenean Ni atomoaren inguruko dentsitate elektronikoa txikiagotu egiten da. 1 Ekuazioaren arabera, dentsitate elektronikoa txikiago batek λ_v deuseztapen-ratioa txikiagoa suposatzen du, eta ondorioz, hutsune horrekin erlazionatutako positroi-bizidena handitu egiten da.

Akats-motaren zehaztapenarekin jarraituz, 2 eta 3 irudietan ikusi daitekeen bezala, V_{Ni} -ri dagokion bizidena da AQ laginen $\bar{\tau}$ balio espermentalak hobekien aurreratu dituenak (lerro gorria). Sn_x sisteman, Sn_{25} , Sn_{20} , Sn_{13} eta Sn_{10} laginen kasurako, $\bar{\tau}$ balioak eta V_{Ni} -ren balioak guztiz bat datoz. Sn_{15} -aren kasurako aldiz, desbiderapena 1 ps-koa da. Gainontzeko akatsekin erlazionatutako balio teorikoen eta espermentalaren arteko desadostasuna 4 ps ingurukoa da. In_x sistemari dagokionez, balio espermentalak hobeto aurreratu dituen hutsune mota V_{Ni} da berriz ere. In_{16} eta In_{13} laginen kasuetan adibidez, balio espermental eta teorikoak guztiz bat datoz, eta In_{20} eta In_{25} kasuan aldiz, desbiderapena 2 ps ingurukoa da. Horrela, datu espermental eta teorikoek babestuta, Ni-Mn-Sn eta Ni-Mn-In laginen hutsune-mota V_{Ni} dela baieztatu daiteke.

Sn_x eta In_x laginetan $\gamma(\mathbf{r})_{\text{LDA}}^{\text{BN}}$ parametrizazioarekin lortutako emaitzen zehaztasuna ziurtatze eta baieztatze aldera, eta Ni_2MnGa aleazioetan aurretiaz burutu diren neurketek baliatuz (Merida, 2016), lagin honetan kalkulu teorikoak egin dira datu espermental hauekin alderatzeko. Testuinguru honetan, Merida *et al.*-ek tenplaturako (AQ

1. taula. Sn_x eta In_x laginetan, hainbat hutsuneentzako eta sare perfekturako $\gamma(\mathbf{r})^{\text{BN}}_{\text{LDA}}$ parametrizazioaren bidez kalkulaturiko positroi-bizidiboreen balioak (ps-tan).

Z_x	τ_b	V_{Ni}					V_{Mn}		V_z
		V_{Ni}	V_{Ni}^1	V_{Ni}^2	V_{Ni}^3	V_{Ni}^4	V_{Mn}	$V_{\text{Mn}}^{\text{as}}$	
Sn ₂₅	113	187	(-)	(-)	(-)	(-)	196	(-)	201
Sn ₂₀	114	186	189	191	193	195	195	200	200
Sn ₁₅	114	184	186	189	191	193	194	197	197
Sn ₁₃	114	184	186	189	(-)	(-)	190	195	195
Sn ₁₀	111	181	183	185	(-)	(-)	187	191	191
In ₂₅	116	191	(-)	(-)	(-)	(-)	198	(-)	203
In ₂₀	115	188	190	192	194	196	196	200	200
In ₁₆	114	186	188	190	192	194	195	198	198
In ₁₃	115	186	188	190	(-)	(-)	191	196	196
In ₁₀	113	183	185	187	(-)	(-)	189	193	193
Ni ₂ MnGa	116	182	(-)	(-)	(-)	(-)	185	(-)	185

egoera) Ni₂MnGa laginetan neurtutako positroi bizidiboreen balioa 182 ps-koa da (Merida, 2016). Balio hau bat dator 1 Taulako V_{Ni} -ren balioarekin. Aipatzekoa da Merida *et al.*-ek neurtutako $\bar{\tau}$ balioa austenita fasean neurtu dela, lagin estekimetroko honen $T_{\text{TM}} \approx 200$ K delako. Tenplatutako Ni₂MnGa laginetan neurtutako $\bar{\tau}$ balioak hutsuneekin erlazionatu dira lan hauetan, eta zenbatetsitako C_v -a 1000 - 2000 ppm ingurukoa izan da. Horrela, Ni₂MnGa laginean burututako positroi-deuseztapen erdibizitza-denboreen kalkulu teorikoak bat datoz Merida *et al.*-ek lagin hauetan lortutako hutsuneekin erlazionatutako $\bar{\tau}$ balio esperimentalekin. Beraz, Ni₂MnGa sistemetan hutsune-mota probableena V_{Ni} dela esan daiteke.

Esperimentalki frogatutako ondorio hauek bat datoz aurretiaz eginiko beste ikerketa teoriko batzuen emaitzeekin. Wang *et al.*-ek 2018 eginiko ikerketa teorikoan Ni-Mn-Ga laginetako hutsune motarik probableena V_{Ni} dela frogatu dute. Ni-Mn-Sn eta Ni-Mn-In aleazioei dagokienez, zenbait ikerketa teorikok auresaten dute V_{Ni} dela hutsune motarik probableena. Kulkova *et al.*-ek frogatu bezala (Kulkova *et al.*, 2008), Ni₂MnSn eta Ni₂MnIn laginetan, V_{Ni} hutsunea da E_f hutsuneen formazio-energia baxuena duen hutsune erako akatsa ($E_f = 0.4$ eV eta $E_f = 0.7$ eV formazio-energiekin, hurrenez hurren). Bestalde, V_{Mn} eta V_z hutsune-moten formazio-energien balioak askoz ere altuagoak direla ere auresaten dute; Ni₂MnSn laginetan akats hauen formazio-energiak 1.04 eV eta 2.59 eV dira hurrenez hurren, eta Ni₂MnIn kasuan 1.58 eV eta 2.29 eV. Bai *et al.*-ek (Bai *et al.*, 2010) eginiko ikerketetan ere ondorio bera plazaratzen da, non V_{Ni} hutsuneen formazio-energiaren balioa $E_f = 0.59$ eV den Ni₂MnIn kasurako (txikiena gainontzeko hutsune-moten artean). Horrela, lan honetako emaitza teoriko eta esperimentalak eta literaturan aurki daitezkeen lanak kontutan hartuz, Ni-Mn-Ga, Ni-Mn-Sn eta Ni-Mn-In sistemetan agertzen diren hutsuneak V_{Ni} direla ondorioztatzen da.

4. Ondorioak

PALS emaitza esperimentalak elektroi-positroi kalkulu teorikoekin konbinatuz, Ni₅₀Mn_{50-x}Sn_x ($x = 25, 20, 15, 13, 10$), Ni₅₀Mn_{50-x}In_x ($x = 25, 20, 16, 13, 10$) eta Ni₂MnGa laginen hutsune erako akatsak aztertzen dira. Alde batetik, aleazio hauen hutsune mota esperimentalki V_{Ni} dela frogatzen da. Horretarako positroiaren presentziak eragiten duen dentsitate elektronikoaren hazkundera modelizatzen duen hobekuntza-faktorearen bost parametrizazio ezberdin aztertu dira: Guzti hauetatik $\gamma(\mathbf{r})^{\text{BN}}_{\text{LDA}}$ parametrizazioak auresaten ditu hobekien PALS neurketa esperimentalak. Lan honen emaitzek, hutsune mota zehaztetik haratago, alezio hauetan kalkulu teorikoak burutu ahal izateko oinarriak ezartzen dituzte.

5. Erreferentziak

Arponen, J, eta E Pajanne. 1979. Electron liquid in collective description. iii. positron annihilation. *Annals of Physics* 121.343 – 389.

- Bai, J., J. M. Raulot, Y. D. Zhang, C. Esling, X. Zhao, eta L. Zuo. 2010. Defect formation energy and magnetic structure of shape memory alloys ni-x-ga ($x = \text{mn, fe, co}$) by first principle calculation. *Journal of Applied Physics* 108.064904.
- Barbiellini, B., M. J. Puska, T. Torsti, eta R. M. Nieminen. 1995. Gradient correction for positron states in solids. *Physical Review B* 51.7341–7344.
- Boroński, E., eta R. M. Nieminen. 1986. Electron-positron density-functional theory. *Physical Review B* 34.3820–3831.
- Krenke, Thorsten, Eyup Duman, Mehmet Acet, Eberhard F. Wassermann, Xavier Moya, Lluís Manosa, eta Antoni Planes. 2005. Inverse magnetocaloric effect in ferromagnetic ni-mn-sn alloys. *Nature Materials* 4.450–454.
- Kulkova, S.E., S.V. Eremeev, S.S. Kulkov, eta V.A. Skripnyak. 2008. Ab initio investigations of magnetic properties of thin film heusler alloys. *Materials Science and Engineering: A* 481-482.209 – 213. Proceedings of the 7th European Symposium on Martensitic Transformations, ESOMAT 2006.
- Kumar, S. Vinodh, R.K. Singh, M. Manivel Raja, A. Kumar, S. Bysakh, eta M. Mahendran. 2016. Microstructure and nanomechanical properties of mn-rich ni-mn-ga thin films. *Intermetallics* 71.57 – 64.
- Kustov, S., J. Pons, E. Cesari, eta J. Van Humbeeck. 2004. Pinning-induced stabilization of martensite: Part i. stabilization due to static pinning of interfaces. *Acta Materialia* 52.3075 – 3081.
- Liu, Jian, Tino Gottschall, Konstantin P. Skokov, James D. Moore, eta Oliver Gutfleisch. 2012. Giant magnetocaloric effect driven by structural transitions. *Nature Materials* 11.620–626.
- Llamazares, J. L. Sánchez, H. Flores-Zúñiga, D. Ríos-Jara, C. F. Sánchez-Valdes, T. García-Fernández, C. A. Ross, eta C. García. 2013. Structural and magnetic characterization of the intermartensitic phase transition in ni-mn-sn heusler alloy ribbons. *Journal of Applied Physics* 113.17A948.
- Merida, D., 2016. *Caracterización de la Dinámica de Vacantes en Aleaciones Ferromagnéticas con Memoria de Forma del Sistema NiMnGa*. The address of the publisher: University of the Basque Country tesia. An optional note.
- Peruman, K. Vallal, S. Vinodh Kumar, K. Pushpanathan, eta M. Mahendran. 2011. Structural and martensitic transformation of bulk, disordered and nanocrystalline ni₂mnga alloys. *Functional Materials Letter* 04.415–418.
- Robles, J. M. Campillo, E. Ogando, eta F. Plazaola. 2007. Positron lifetime calculation for the elements of the periodic table. *Journal of Physics: Condensed Matter* 19.176222.
- Sánchez-Alarcos, V., V. Recarte, J.I. Pérez-Landazábal, eta G.J. Cuello. 2007. Correlation between atomic order and the characteristics of the structural and magnetic transformations in ni-mn-ga shape memory alloys. *Acta Materialia* 55.3883 – 3889.
- Santamarta, R., E. Cesari, J. Font, J. Muntasell, J. Pons, eta J. Dutkiewicz. 2006. Effect of atomic order on the martensitic transformation of ni-fe-ga alloys. *Scripta Materialia* 54.1985 – 1989.
- Sutou, Y., Y. Imano, N. Koeda, T. Omori, R. Kainuma, K. Ishida, eta K. Oikawa. 2004. Magnetic and martensitic transformations of ni-mn-x ($x = \text{in, sn, sb}$) ferromagnetic shape memory alloys. *Applied Physics Letters* 85.4358–4360.
- Wang, Yuhao, Daniel Salas, Bharat Medasani, Peter Entel, Ibrahim Karaman, Raymundo Arróyave, eta Thien C. Duong. 2018. First-principles characterization of equilibrium vacancy concentration in metamagnetic shape memory alloys: An example of ni₂mnga. *Physica Status Solidi (B)* 255.1700523.
- Zhang, Yu, Linlin Zhang, Qiang Zheng, Xinqi Zheng, Ming Li, Juan Du, eta Aru Yan. 2015. Enhanced magnetic refrigeration properties in mn-rich ni-mn-sn ribbons by optimal annealing. *Scientific Reports* 5.11010 EP –.

6. Eskerrak eta Oharrak

Ikerketa hau Eusko Jaurlaritzaren IT-1005-16 eta IT-756-13 proiektuekin finantzatu da, baita Eusko Jaurlaritzaren doktoratu-aurreko PRE-2014-201 bekarekin ere. Egilleek Espainako Ekonomia eta Lehiakortasun Ministerioaren (MINECO) MAT2015-65165-C2-R (MINECO/FEDER) laguntza eskertzen dute.