

Семянникова А.А., Емельянова С.М., Марченков В.В.

ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ И МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА СПЛАВОВ ГЕЙСЛЕРА $\text{Ni}_{47-x}\text{Mn}_{42+x}\text{In}_{11}$ ($x = 0, 1, 2$)

Аннотация. Исследованы электрические, магнитные и магнитокалорические свойства сплавов Гейслера $\text{Ni}_{47-x}\text{Mn}_{42+x}\text{In}_{11}$ ($x = 0, 1, 2$). Обнаружены относительно большие значения магнитокалорического эффекта при температурах вблизи и ниже комнатных, что делает данные сплавы пригодными для практического применения. Изменение элементного состава сплавов приводит к значительным изменениям величины и температурных зависимостей электросопротивления и намагниченности, кроме того, оказывает влияние на величину магнитокалорического эффекта и приводит к сдвигу максимума изменения магнитной энтропии по температурной шкале.

Ключевые слова: магнитокалорический эффект, изменение энтропии, сплавы Гейслера, электросопротивление, намагниченность.

Abstract. Electric, magnetic and magnetocaloric properties of Heusler alloys $\text{Ni}_{47-x}\text{Mn}_{42+x}\text{In}_{11}$ ($x = 0, 1, 2$) have been investigated. Relatively large values of the magnetocaloric effect have been observed at temperatures near and below room temperature, making it a potential material system for various applications. The elemental composition change of alloys leads to significant changes in the magnitude and temperature dependences of the electrical resistivity and magnetization. It affects the value of the magnetocaloric effect and leads to a shift in the maximum of the change in the magnetic entropy over the temperature scale.

Keywords: magnetocaloric effect, entropy change, Heusler alloys, electrical resistivity, magnetization.

Введение

Одной из основных причин повышенного интереса к материалам, обладающим магнитокалорическим эффектом (МКЭ) заключается в возможности их практического применения в технологии магнитного охлаждения [1]. Так называемые магнитные рефрижераторы имеют целый ряд преимуществ: низкое энергопотребление (на 20-30 % меньше по сравнению с традиционными), отсутствие вредных для окружающей среды материалов, бесшумность. С момента открытия в интерметаллиде $\text{Gd}_5(\text{Si}_2\text{Ge}_2)$ гигантского магнитокалорического эффекта [2], не прекращается поиск новых магнитных материалов, обладающих большим МКЭ в области комнатных температур. Такие материалы, во-первых, должны быть более дешевыми, чем соединения с гадолинием, а во-вторых, обладать сопоставимой величиной МКЭ.

В настоящее время такими перспективными материалами считаются сплавы Гейслера на основе Ni-Mn-X ($X = \text{Ga, In, Sn, Sb}$) [3-4]. В работе [5] продемонстрировано, что данные сплавы могут превосходить соединения с гадолинием по величине МКЭ при приложении магнитного поля одинаковой величины. Причина гигантских значений МКЭ в вышеуказанных сплавах заключается в том, что в них, помимо изменения магнитного упорядочения, происходит также и мартенситное превращение, однако в сплавах стехиометрического состава с общей формулой Ni_2MnZ ($Z = \text{In, Sn, Sb}$) мартенситное превращение не наблюдается. Обнаружено, что в нестехиометрических соединениях $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{50-x}\text{In}_x$ с концентрацией индия в окрестности $x = 15$ реализуется мартенситное превращение (переход из высокосимметричной аустенитной фазы в низкосимметричную мартенситную) [6]. Поэтому наиболее хорошо изученным сплавом данной системы является сплав $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{35}\text{In}_{15}$, а также сплавы с незначительными отклонениями от данного состава. В частности, в работе [7] для сплава $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{35}\text{In}_{15}$ было обнаружено гигантское значение изотермического изменения энтропии $\Delta S = 35 \text{ J}/(\text{kg K})$ в поле 50 кЭ.

С учетом всего вышесказанного была сформулирована цель настоящей работы: исследовать влияние изменения химического состава на электрические и магнитные свойства, а также на величину магнитокалорического эффекта и положение его максимума на шкале температуры в сплавах на основе $\text{Ni}_{47-x}\text{Mn}_{42+x}\text{In}_{11}$ ($x = 0, 1, 2$). Изменение химического состава в данном случае достигалось за счет изменения соотношения относительных концентраций никеля и марганца, при неизменном содержании индия.

Образцы и методика эксперимента

Образцы были приготовлены в дуговой печи в инертной атмосфере, полученные слитки были подвергнуты отжигу при температуре 1100 К в течение 24 часов с последующим охлаждением в печи, аналогично описанному в работе [8]. Элементный анализ, который проводился с помощью сканирующего электронного микроскопа с автоэмиссионным катодом FEI Inspect F и приставкой GENESIS APEX 2 (Inspect F, FEI Company), оснащенного EDAX спектрометром, показал, что состав объемных образцов соответствует заданному (точность элементного анализа ± 2 отн. %). Рентгеноструктурные исследования образцов проводились на рентгеновском порошковом автодифрактометре STADI-P (STOE, Германия) в $\text{CuK}\alpha$ -излучении ($1,542 \text{ \AA}$).

Дифрактограммы были получены при комнатной температуре в диапазоне углов $5 - 120^\circ$. Измерения электросопротивления были выполнены в интервале температур от 4.2 до 300 К стандартным четырехзондовым методом на постоянном токе с коммутацией направления электрического тока через образец. Измерения намагниченности проводились на СКВИД-магнетометре (MPMS XL7, Quantum Design) при температурах от 4.2 до 330 К в магнитных полях до 70 кЭ.

Результаты и обсуждение

Для всех исследованных сплавов было рассчитано отношение числа валентных электронов к постоянной кристаллической решетки e/a согласно следующей формуле: [9]

$$e/a = \frac{10 \cdot (Ni_{at.\%}) + 7 \cdot (Mn_{at.\%}) + 3 \cdot (In_{at.\%})}{Ni_{at.\%} + Mn_{at.\%} + In_{at.\%}}, \quad (1)$$

где 10, 7 и 3 – число валентных электронов для никеля $Ni(3d^84s^2)$, марганца $Mn(3d^64s^1)$ и индия $In(5s^25p^1)$ соответственно.

Полученные значения e/a представлены в таблице 1. Видно (Табл. 1), что значения e/a равны 7,91; 7,94 и 7,97 для сплавов $Ni_{45}Mn_{44}In_{11}$, $Ni_{46}Mn_{43}In_{11}$ и $Ni_{47}Mn_{42}In_{11}$, соответственно. Сравнивая вышеуказанные значения e/a и результаты, полученные в [10], становится очевидным, что с ростом отношения e/a происходит смещение мартенситного превращения в область высоких температур. Эти выводы были сделаны авторами в работе [11], исследовавшими сплавы $Ni_{45}Mn_{44}In_{11}$, $Ni_{47}Mn_{41}In_{12}$ и $Ni_{48}Mn_{39}In_{13}$, причем эти выводы оказались справедливы как для объемных, так и для образцов в виде тонких лент [12].

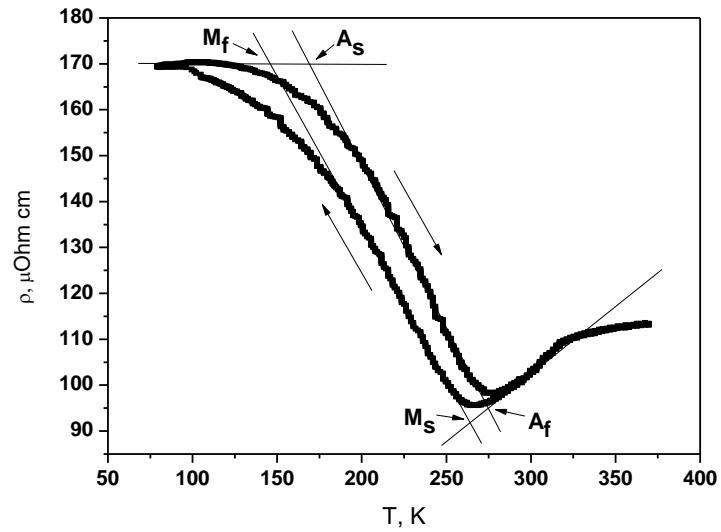
Известно [8], что электросопротивление достаточно чувствительно к структурным фазовым переходам и может служить достаточно информативным и относительно простым методом обнаружения мартенситных переходов. При этом наличие гистерезиса на температурных зависимостях электросопротивления в режиме нагрева и охлаждения может говорить о структурных и фазовых изменениях, происходящих в сплавах при нагревании и охлаждении. Мартенситные переходы в данных сплавах в свою очередь приводят к резкому изменению магнитной энтропии. Таким образом, можно сделать предположение о существовании магнитокалорического эффекта в данных сплавах в области фазовых превращений. Поэтому для всех исследуемых сплавов данной системы были измерены температурные зависимости электросопротивления (рис. 1). Видно, что для всех образцов

наблюдается гистерезис в электросопротивлении при нагреве и охлаждении, что может свидетельствовать о реализации в них фазового перехода (стрелками обозначены нагрев или охлаждение при измерении). Форма гистерезиса свидетельствует о том, что фазовый переход является размытым по температурной шкале. По-видимому, подобные особенности должны наблюдаться и в температурных зависимостях намагниченности при охлаждении и нагреве. Поэтому были измерены температурные зависимости намагниченности $M(T)$ при охлаждении и нагреве в магнитном поле $H = 70$ кЭ. В качестве примера на рисунке 2а представлена температурная зависимость $M(T)$ для сплава $Ni_{47}Mn_{42}In_{11}$, из которого видно, что, действительно, намагниченность изменяется с температурой немонокотонным образом – на кривых имеются максимумы и минимумы, связанные с фазовыми переходами.

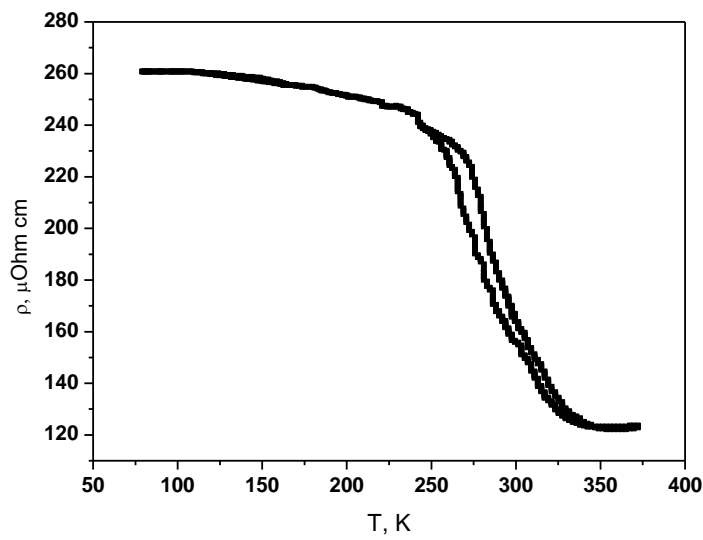
Характерные температуры фазовых превращений (M_s , M_f – температуры начала и конца мартенситного превращения; A_s , A_f – температуры начала и конца аустенитного превращения) были определены методом касательных [9] по температурным зависимостям электросопротивления $\rho(T)$ и намагниченности $M(T)$ (рисунки 1а и 2а, таблица 1).

Характерные температуры фазовых превращений (M_s , M_f – температуры начала и конца мартенситного превращения; A_s , A_f – температуры начала и конца аустенитного превращения) были определены методом касательных [9] по температурным зависимостям электросопротивления $\rho(T)$ и намагниченности $M(T)$ (рисунки 1а и 2а, таблица 1). С целью определения температуры Кюри для всех исследованных сплавов были измерены температурные зависимости намагниченности $M(H)$ в слабом магнитном поле $H = 50$ Э; T_C определялась как температура, при которой производная $\frac{dM}{dT}$ принимает максимальное значение.

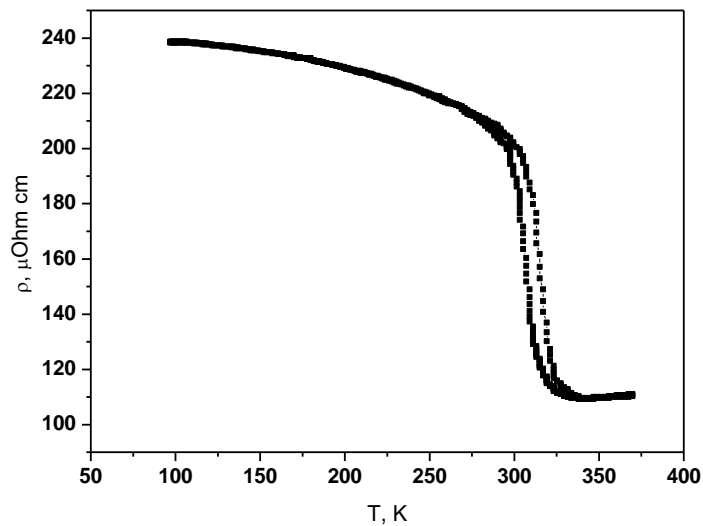
В работах [9, 13], посвященных исследованию влияния отклонения от стехиометрии на магнитные свойства сплавов семейства $Ni_{2+x}Mn_{1-x}Ga$, было установлено, что замена части атомов марганца (основных носителей магнитного момента) атомами никеля приводит к увеличению температур мартенситного превращения, данный вывод оказался справедливым и для сплавов, исследованных в настоящей работе.



а



б



в

Рисунок 1 – Температурные зависимости электропроводности:
 а – для сплава $\text{Ni}_{45}\text{Mn}_{44}\text{In}_{11}$ (стрелками обозначены процессы нагрева и охлаждения, в качестве примера на данном сплаве показаны характерные температуры, определенные методом касательных);
 б – для сплава $\text{Ni}_{46}\text{Mn}_{43}\text{In}_{11}$; в – для сплава $\text{Ni}_{47}\text{Mn}_{42}\text{In}_{11}$

Таблица 1 – Характерные температуры фазовых переходов M_s , M_f , A_s и A_f для исследованных сплавов, указаны в К

Сплав	Соотношение e/a	A_s	A_f	M_s	M_f	T_c
		По температурным зависимостям электросопротивления $\rho(T)$				
$Ni_{47}Mn_{42}In_{11}$	7,97	310	325	312	295	-
$Ni_{46}Mn_{43}In_{11}$	7,94	260	315	300	252	-
$Ni_{45}Mn_{44}In_{11}$	7,91	175	275	265	148	-
		По температурным зависимостям намагниченности $M(T)$				
$Ni_{47}Mn_{42}In_{11}$	7,97	300	320	312	288	338
$Ni_{46}Mn_{43}In_{11}$	7,94	245	295	285	235	328
$Ni_{45}Mn_{44}In_{11}$	7,91	175	275	248	125	330

Оценка величины МКЭ проводилась косвенным путем: проводились изотермические измерения намагниченности образца (рис. 3), при которых полевая зависимость намагниченности $M(H)$ измеряется при постоянной температуре, а затем на основе этих данных вычисляется изменение магнитной части энтропии ΔS в соответствии с формулой Максвелла [2]:

$$\Delta S(T, H) = \int_{H_2}^{H_1} \left(\frac{\partial M(T, H)}{\partial T} \right)_H dH, \quad (2)$$

где M – намагниченность, H – магнитное поле, T – температура.

Существуют прямые методы измерения МКЭ, при котором непосредственно измеряется изменение температуры образца при изменении приложенного магнитного поля. Прямые методы достаточно сложны, трудоемки; необходимо создавать экраны для теплоизоляции и использование импульсных магнитных полей для создания квазиadiaбатических условий. Поэтому МКЭ можно определять косвенными методами, рассчитывая изменение магнитной энтропии на основе данных намагниченности.

Выражение (2) используется в большинстве работ по магнитокалорическому эффекту и является общепринятым. Обычно выражение (2) упрощают до следующего выражения (3), как показано в работе [8]:

$$\Delta S(T, H) = 1/\Delta T \left[\int_0^H M(T+\Delta T) dH - \int_0^H M(T) dH \right], \quad (3)$$

0

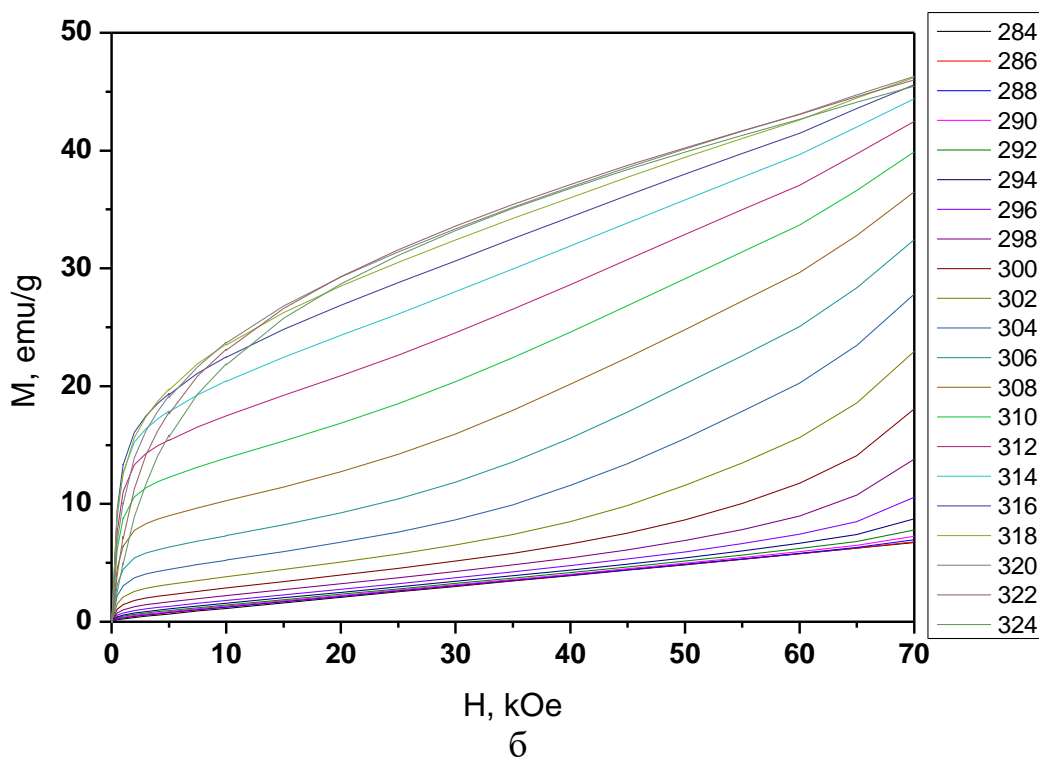
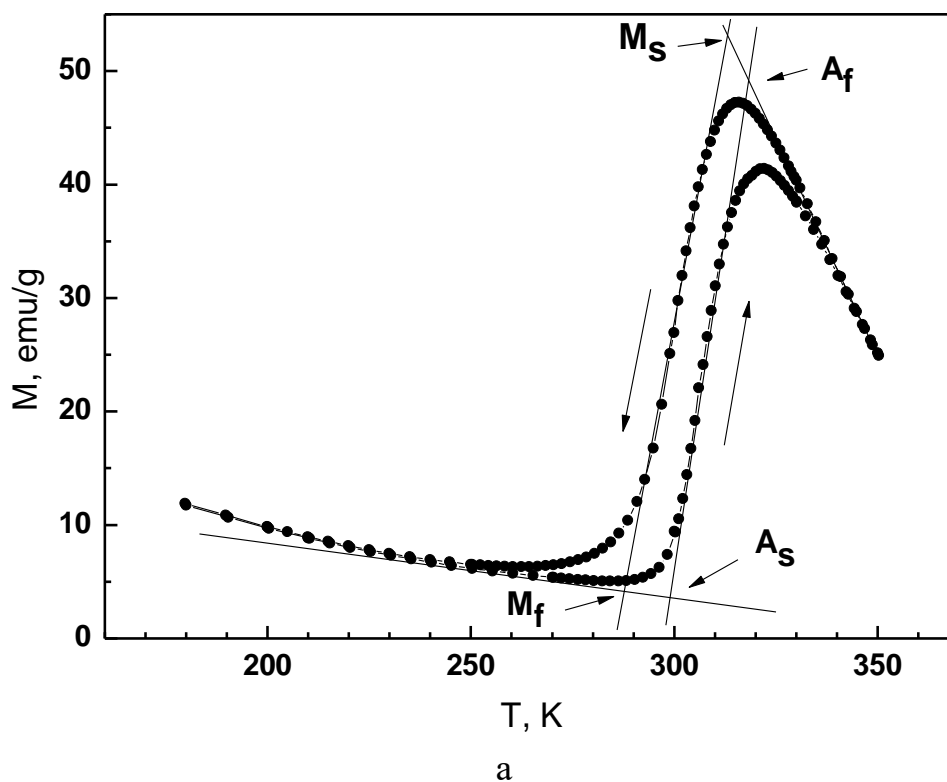


Рисунок 2 – Для сплава $\text{Ni}_{47}\text{Mn}_{42}\text{In}_{11}$: а – температурная зависимость намагниченности (стрелками обозначены процессы нагрева и охлаждения, в качестве примера на данном сплаве показаны характерные температуры, определенные методом касательных); б – изотермические кривые намагничивания в магнитных полях до 70 кЭ, полученные при разных температурах с шагом 2 К в интервале температур от 284 К до 324 К

Поскольку при расчете величины МКЭ многие используют упрощенное выражение (3), мы также использовали эту общепринятую методику.

Для проведения таких расчетов обычно измеряют полевые зависимости намагниченности при различных фиксированных температурах с определенным шагом. В качестве примера на рисунке 2б для сплава $\text{Ni}_{47}\text{Mn}_{42}\text{In}_{11}$ приведены изотермические кривые, полученные при температурах от 284 К до 324 К с шагом в 2 К, в магнитных полях до 70 кЭ.

На рисунке 3 приведены температурные зависимости изменения энтропии $\Delta S(T)$, рассчитанные с помощью формулы Максвелла (3) для всех исследованных в работе образцов. Видно (рис. 3), что знак изменения энтропии ΔS оказался положительным во всех случаях, что свидетельствует о реализации в данных сплавах обратного магнитокалорического эффекта.

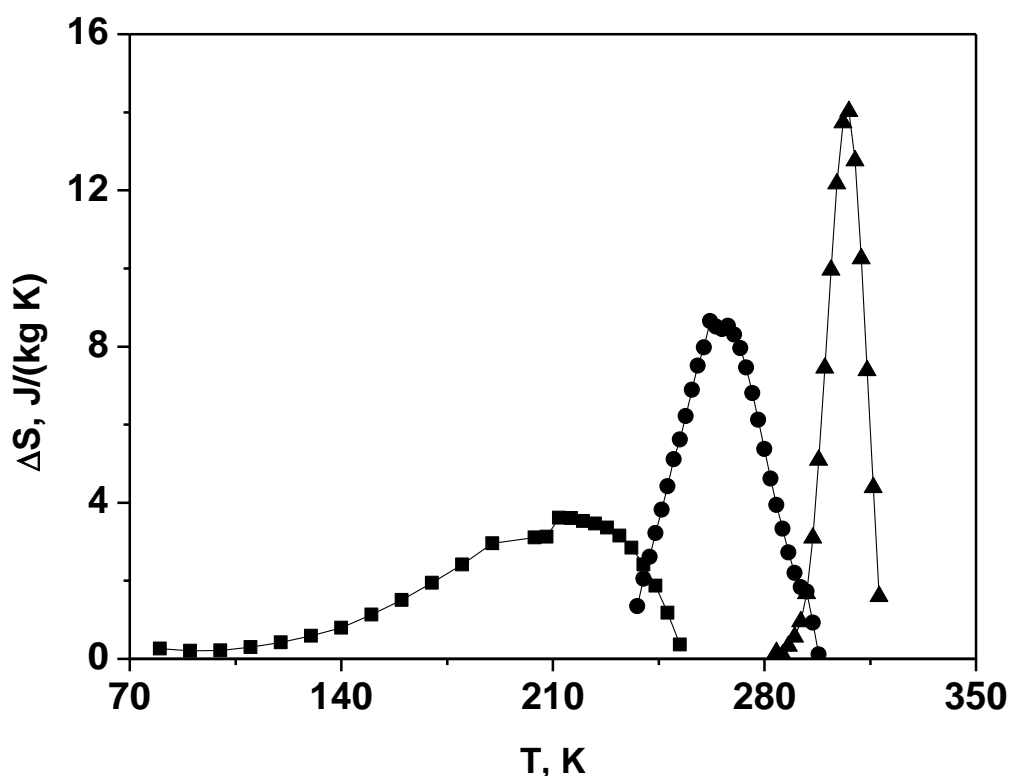


Рисунок 3 – Температурная зависимость энтропии ΔS : квадраты – сплав $\text{Ni}_{45}\text{Mn}_{44}\text{In}_{11}$, круги – сплав $\text{Ni}_{46}\text{Mn}_{43}\text{In}_{11}$, треугольники – сплав $\text{Ni}_{47}\text{Mn}_{42}\text{In}_{11}$ в поле 70 кЭ

При этом наибольшее значение ΔS (около 14,2 J/(kg K)) при температуре 310 К достигается в сплаве $\text{Ni}_{47}\text{Mn}_{42}\text{In}_{11}$, однако МКЭ наблюдается в очень узком температурном интервале. Замена атомов Ni атомами Mn приводит в сплаве $\text{Ni}_{46}\text{Mn}_{43}\text{In}_{11}$ к уменьшению величины ΔS до 8,5 J/(kg K) и сдвигу пика в область более низких температур до 270 К. Противоположная сплаву

$Ni_{47}Mn_{42}In_{11}$ ситуация наблюдается в сплаве $Ni_{45}Mn_{44}In_{11}$: наименьшее значение максимума ΔS (около 3,6 J/(kg K)) при температуре 220 К и реализация магнитокалорического эффекта в широком температурном интервале.

Были посчитаны величины хладоемкости RC как произведение величины максимума МКЭ на температурный диапазон на половине высоты пика, значения которых вместе со значениями ΔS приведены в таблице 2. Величина хладоемкости определяет количество теплоты, передаваемое горячим резервуаром холодному в магнитном холодильнике. Видно, что с увеличением соотношения Ni/Mn уменьшается хладоемкость сплавов.

Таблица 2 – МКЭ и хладоемкость для исследованных сплавов

Сплав	ΔS , J/(kg K)	RC, J/kg
$Ni_{47}Mn_{42}In_{11}$	14,2	213
$Ni_{46}Mn_{43}In_{11}$	8,5	255
$Ni_{45}Mn_{44}In_{11}$	3,6	270

Заключение

Таким образом, в работе было исследовано влияние изменения элементного состава сплавов $Ni_{47-x}Mn_{42+x}In_{11}$ ($x = 0, 1, 2$) на электрические, магнитные и магнитокалорические свойства в широком интервале температур (от 80 К до 380 К) и магнитных полей (до 70 кЭ). Были рассчитаны также соотношения e/a и хладоемкость данных сплавов. В результате проведенных исследований установлено, что при изменении соотношения относительных концентраций никеля и марганца, при неизменном содержании индия в сплавах системы $Ni_{47-x}Mn_{42+x}In_{11}$ ($x = 0, 1, 2$) происходит:

- существенное изменение величины и температурных зависимостей электросопротивления и намагниченности;
- понижение температуры мартенситного перехода при уменьшении соотношения Ni/Mn;
- смещение температуры мартенситного превращения в область высоких температур с ростом отношения e/a , следовательно, максимум МКЭ наблюдается при более высоких температурах, а его величина возрастает;
- смещение максимума изменения магнитной части энтропии ΔS в область более высоких температур по мере увеличения содержания никеля в сплаве;
- уменьшение хладоемкости данных сплавов с увеличением соотношения Ni/Mn;

- изменение величины МКЭ как в сторону повышения при увеличении содержания Ni в сплаве $\text{Ni}_{47}\text{Mn}_{42}\text{In}_{11}$ (величина $\Delta S = 14,2 \text{ J}/(\text{kg K})$), так и в сторону понижения (в сплаве $\text{Ni}_{45}\text{Mn}_{44}\text{In}_{11}$ величина $\Delta S = 3,6 \text{ J}/(\text{kg K})$).

Работа выполнена в рамках государственного задания ФАНО России (тема «Спин», № АААА-А18-118020290104-2) при частичной поддержке РФФИ (проект № 18-02-00739), Правительства Российской Федерации (постановление № 211, контракт № 02.А03.21.0006) и гранта № 14.Z50.31.0025 Министерства образования и науки РФ.

Библиографический список

1. Pecharsky V. K. Magnetocaloric effect and magnetic refrigeration / V. K. Pecharsky, K. A. Gschneider // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. – 1999. – № 200. – P. 44–56.
2. Pecharsky V. K. Giant magnetocaloric effect in $\text{Gd}_5(\text{Si}_2\text{Ge}_2)$ / V. K. Pecharsky, K. A. Gschneider // Physical Review Letters. – 1997. – № 78. – P. 4494–4497.
3. Effect of Al doping on the martensitic transition and magnetic entropy change in Ni-Mn-Sn alloys / Wang R. L. [et al.] // Solid State Communications, Columbia University. – 2011. – № 151, I. 17. – P. 1196–1199.
4. Structure, electrical and magnetic properties of $\text{Ni}_{47-x}\text{Mn}_{42+x}\text{In}_{11}$ ($x = 0, 1, 2$) based Heusler alloys / S. M. Emelyanova [et al.] // Solid State Phenomena. – 2015. – Vol. 233/234. – P. 233–237.
5. Giant Magnetocaloric effect driven by structural transitions / Liu Jian [et al.] // Nature Materials. – 2012. – Vol. 11, I. 7. – P. 620–626.
6. Direct measurements of field-induced adiabatic temperature changes near compound phase transitions in Ni-Mn-In based Heusler alloys / A. P. Kazakov [et al.] // Applied Physics Letters. – 2011. – Vol. 98. – P. 131911-1–131911-3.
7. Large Magnetic Entropy Change in $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{50-x}\text{In}_x$ Heusler Alloys / A. K. Pathak Kazakov [et al.] // Applied Physics Letters. – 2007. – Vol. 90, I. 26. – P. 262504.
8. Магнитокалорический эффект в сплавах Гейслера $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{36}\text{Sb}_{14-x}\text{Z}_x$ ($Z = \text{Al}, \text{Ge}; x = 0, 2$) / С. М. Емельянова [и др.] // Физика металлов и металловедение. – 2018. – Т. 119, № 2. – С. 130–136.
9. Phase transition processes and magnetocaloric effect in $\text{Ni}_{2.15}\text{Mn}_{0.85-x}\text{Co}_x\text{Ga}$ alloys / B. Bao [et al.] // Journal of Applied Physics. – 2008. – Vol. 103, I. 7. – P. 07B335.
10. Controlling the martensitic transition in Heusler shape-memory materials / A. Planes [et al.] // Journal Physics of Condensed Matter. – 2009. – Vol. 21. – P. 233201.
11. Сплавы никелида титана с памятью формы. Ч. 1. Структура, фазовые превращения и свойства : монография / под науч. ред. В. Г. Пушина. – Екатеринбург : УрО РАН, 2006 – 440 с.
12. Magnetostructural phase transition in off-stoichiometric Ni-Mn-In Heusler alloy ribbons with low In content / L. González-Legareta [et al.] // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. – 2015. – Vol. 383. – P. 190–195.

13. Magnetic properties and structural phase transformations of NiMnGa alloys / W. H. Wang [et al.] // IEEE Transactions on Magnetics. – 2001. – Vol. 37, 1. 4 : 8th Joint Magnetism and Magnetic Materials International Magnetics Conference (MMM-INTERMAG) (San Antonio, Jan 07–11, 2001). – P. 2715–2717.