

# Магнитокалорический эффект в сплаве Гейслера $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{35}\text{In}_{15}$ в слабых и сильных полях

И. Д. Родионов<sup>a1)</sup>, Ю. С. Кошкидько<sup>b,c2)</sup>, Я. Цвик<sup>c2)</sup>, А. Кюитц<sup>d2)</sup>, С. Пандей<sup>d2)</sup>, А. Арьял<sup>d2)</sup>,  
И. С. Дубенко<sup>d2)</sup>, Ш. Стадлер<sup>e2)</sup>, Н. Али<sup>d2)</sup>, И. С. Титов<sup>a</sup>, М. Блинов<sup>a</sup>, М. В. Прудникова<sup>a</sup>, В. Н. Прудников<sup>a</sup>,  
Э. Ладеранта<sup>f2)</sup>, А. Б. Грановский<sup>a1)</sup>

<sup>a</sup>Физический факультет МГУ им. Ломоносова, 119991 Москва, Россия

<sup>b</sup>VSB-Technical University of Ostrava, 708 33 Ostrava-Poruba, Czech Republic

<sup>c</sup>International Laboratory of High Magnetic Fields and Low Temperatures, 53-421 Wroclaw, Poland

<sup>d</sup>Department of Physics, Southern Illinois University, IL 62901 Carbondale, USA

<sup>e</sup>Department of Physics and Astronomy, Louisiana State University, LA 70803 Baton Rouge, USA

<sup>f</sup>Lappeenranta University of Technology, 53851 Lappeenranta, Finland

Поступила в редакцию 14 января 2015 г.

Исследованы магнитные и магнитокалорические свойства сплавов  $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{35}\text{In}_{15}$  в слабых и сильных магнитных полях. В поле 14 Т измеренное методом экстракции образца адиабатическое изменение температуры  $\Delta T_{ad}$  в окрестности мартенситного перехода ( $\approx 315$  К) достигает  $-11$  К, что более чем на порядок превышает соответствующее значение в поле 1.6 Т. Обнаруженные гигантские значения магнитокалорического эффекта связываются с подавлением антиферромагнитных корреляций в окрестности мартенситного перехода.

DOI: 10.7868/S0370274X15060053

Сплавы Гейслера Ni–Mn–In вблизи стехиометрического состава  $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{35}\text{In}_{15}$ , а также допированные четвертым элементом характеризуются сочетанием необычных свойств, связанных в первую очередь с магнитоструктурным мартенситным переходом (МП) [1, 2]. Для данного семейства сплавов при МП одновременно с изменением кристаллической структуры практически скачкообразно изменяются и магнитные свойства, а характеристические температуры и гистерезис МП могут управляться достаточно сильным магнитным полем. Одним из наиболее ярких и перспективных для практических приложений эффектов вблизи МП является гигантский магнитокалорический эффект (МКЭ) [2, 3]. Типичные значения  $\Delta T_{ad}$  изменения температуры в адиабатических условиях для этой системы сплавов сильно зависят от состава сплава и характерной температуры МП, а при приложении поля до 2 Т, как правило, не превышают  $-(1-2)$  К [3]. Для сплава на основе Ni–Mn–In с пятипроцентным содержанием кобальта при первом включении поля 1.9 Т изменение температуры в окрестности МП достигает рекорд-

ных значений,  $\Delta T_{ad} = -6.2$  К. Вместе с тем в силу необратимых изменений в микроструктуре при повторных включениях поля  $\Delta T_{ad}$  не превышает  $-2$  К [2]. В окрестности МП, когда сплав представляет собой метастабильную систему сосуществующих мартенситной и аустенитной фаз, соотношения Максвелла для  $\Delta T_{ad}$  или для изменения энтропии [4], строго говоря справедливы при термодинамическом равновесии, могут не выполняться. Например, значения  $\Delta T_{ad}$  при нагреве и охлаждении образца в поле до 2 Т могут отличаться даже по знаку [5], что противоречит соотношению Максвелла для  $\Delta T_{ad}$ . Это обуславливает необходимость применения прямых методов измерения параметров МКЭ. Другой важной особенностью данных сплавов вблизи МП является метамагнитное поведение, при котором не удается достичь насыщения намагниченности в аустенитной фазе даже в сильных полях. В силу этого все свойства таких сплавов, включая МКЭ, сильно зависят от магнитного поля.

В настоящей работе исследуются особенности МКЭ в сплаве  $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{35}\text{In}_{15}$  в области относительно слабых полей (до 2 Т) и в сильном поле (14 Т). В поле 14 Т достигнуто максимальное для этого семейства сплавов значение  $\Delta T_{ad} = -11$  К, которое почти на

<sup>1)</sup>e-mail: rodionovID@yandex.ru, granov@magn.ru

<sup>2)</sup>Yu.S. Koshkid'ko, J. Cwik, A. Quetz, S. Pandey, A. Aryal, I.S. Dubenko, S. Stadler N. Ali, E. Lähderanta

порядок превышает соответствующее значение при 1.6 Т.

Поликристаллические образцы состава  $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{35}\text{In}_{15}$  были изготовлены методом дуговой плавки в атмосфере аргона из высокочистых материалов (Ni, Mn 99.9%; In 99.9995%). Полученные образцы помещались в титановую фольгу и отжигались 24 ч в вакууме ( $\approx 10^{-4}$  мм.рт.ст.) при 850 °С. После отжига они медленно охлаждались (режим быстрого охлаждения закалкой в лед или воду не применялся). Структура образцов определялась методом порошковой рентгеновской дифракции. Соответствующие данные указывают на наличие при комнатной температуре как аустенитной, так и мартенситной фаз. Состав определялся методом энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (EDX). В разных точках он отличался от номинального состава заготовки не более чем на 0.2%. Измерения намагниченности были проведены с помощью вибрационного магнитометра (Lake Shore) в полях от 5 мТ до 1.8 Т с чувствительностью  $10^{-6}$  эму и с помощью СКВИД-магнитометра (Quantum Design) в полях до 5.0 Т (рис. 1 и 2). Измерения

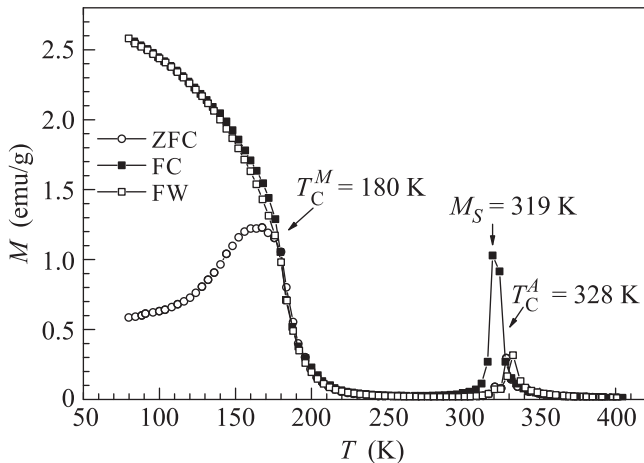


Рис. 1. Температурная зависимость намагниченности сплавов  $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{35}\text{In}_{15}$  в поле 5 Т

проводились в следующих режимах: ZFC-измерения при нагреве образца после предварительного охлаждения с 400 К без поля, FC- и FW-измерения при охлаждении и нагреве в поле (см., например, [3, 6]). Измерения намагниченности в слабых полях проводились на разных образцах, вырезанных из одного и того же поликристалла, на трех разных установках. Совпадение полученных результатов подтверждает однородность образцов. Изменение  $\Delta T_{ad}$  в полях до 1.8 Т измерялось с помощью установки MagEq MMS 801 (рис. 2б). В использованной установке

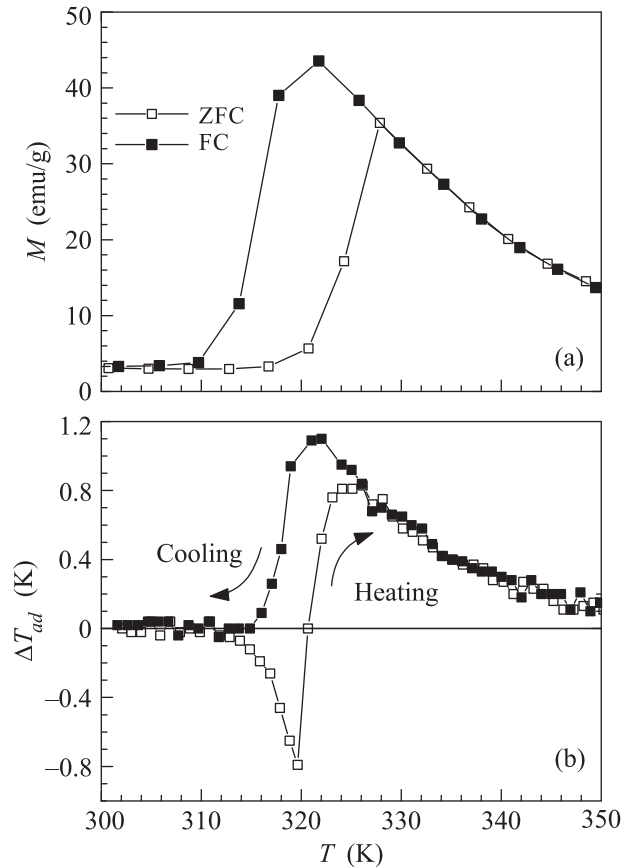


Рис. 2. Температурные зависимости намагниченности (а) и адиабатического изменения температуры  $\Delta T_{ad}$  (б) сплавов  $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{35}\text{In}_{15}$  в поле 1.6 Т

адиабатическое изменение поля достигалось с помощью вращающихся постоянных магнитов. Скорость изменения поля составляла 2 Т/с. Для исследования МКЭ в поле 14 Т использовались метод экстракции и разработанная Ю. Кошкидько и Я. Цвик установка Международной лаборатории сильных магнитных полей и низких температур (Вроцлав, Польша). Образец перемещался из области нулевого в область максимального магнитного поля биттеровского соленоида за 2.5 с. Расстояние между областями нулевого и максимального магнитного полей составляло 35 см. Таким образом, скорость ввода образца равнялась 14 см/с. При вводе в магнитное поле образец намагничивался, а при выводе из него размагничивался. Скорости ввода и вывода были одинаковыми. Область однородного магнитного поля в биттеровском соленоиде около 4–5 см. Движение образца осуществлялось при помощи линейного двигателя. Температура образца измерялась с использованием дифференциальной термопары медь–константан. Временные зависимости адиа-

батического изменения температуры, абсолютной температуры и магнитного поля фиксировались при помощи компьютерной программы. В результате проведенного эксперимента были получены температурные зависимости МКЭ при нагревании и охлаждении образца в магнитном поле 14 Т (рис. 3).

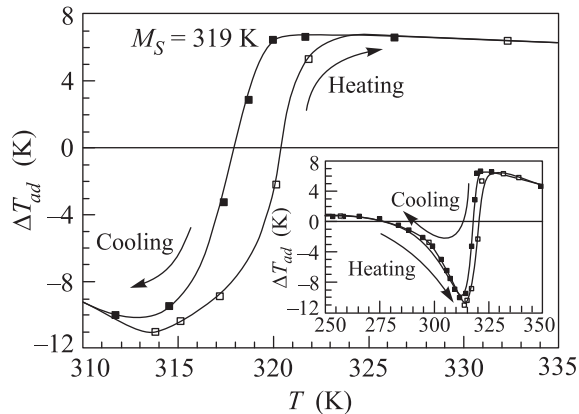


Рис. 3. Температурные зависимости адиабатического изменения температуры  $\Delta T_{ad}$  сплавов  $Ni_{50}Mn_{35}In_{15}$  в поле 14 Т в окрестности мартенситного перехода и (на вставке) в более широкой области температур

Из рис. 1 следует, что в сплаве данного состава при понижении температуры наблюдается хорошо известная для указанного семейства сплавов последовательность фазовых переходов [3]: высокотемпературная парамагнитная аустенитная фаза ( $T > T_C^M$ ), ферромагнитная аустенитная фаза ( $T_C^A < T < M_S$ ), мартенситная слабомагнитная фаза (парамагнитная или парамагнитная с сильными антиферромагнитными корреляциями), ферромагнитная мартенситная фаза ( $T < T_C^M$ ). Отличие кривых ZFC и FC при низких температурах указывает на наличие антиферромагнитных корреляций и антиферромагнитного обмена в мартенситной фазе, что также проявляется в обменном смещении для этих сплавов [3].

Отметим две особенности для данного состава: близость температуры Кюри аустенитной фазы  $T_C^A \approx 328$  К (определенной в режиме ZFC в слабом поле) к температуре начала образования аустенитной фазы  $M_S \approx 319$  К при прямом МП (рис. 1); слабая зависимость  $M_S$  от магнитного поля (рис. 1–3).

Полученные нами значения  $T_C^A$ ,  $M_S$ , характерной температуры обратного МП (из мартенсита в аустенит при нагревании) отличаются от приведенных в литературе [7] и не соответствуют магнитной фазовой диаграмме, построенной для модели жесткой зоны как функции числа валентных электронов на атом ( $e/a$ ) [7]. Это может быть связано либо с несколько

различной технологией изготовления образцов (мы не использовали закалку), либо с неоднократно отмечавшейся сильной зависимостью магнитных свойств от состава. Однако следует подчеркнуть, что часто используемая модельная фазовая диаграмма сплавов на основе Ni–Mn–In, базирующаяся на значении параметра  $e/a$ , не имеет надежного обоснования. Так при изовалентном замещении свойства сплавов кардинально различаются [3], что противоречит этой модели. Близость  $T_C^A$  и МП приводит к тому, что намагниченность аустенитной фазы в слабом поле мала (рис. 1). При увеличении поля до 1.6 Т намагниченность аустенитной фазы возрастает более чем в 30 раз (рис. 2а) по сравнению со случаем слабых полей (рис. 1). При этом несколько возрастает и намагниченность слабо магнитной мартенситной фазы вблизи МП. Последнее подтверждает, что она не является обычной парамагнитной фазой. В этом же поле при нагревании, т.е. при обратном мартенситном переходе, максимальное значение  $\Delta T_{ad} = -1.1$  К, а при охлаждении  $\Delta T_{ad} = +0.9$  К (рис. 2b). Согласно соотношению Максвелла:

$$\Delta T_{ad} = - \int_0^H \frac{T}{C_{p,H}} \left( \frac{\delta M}{\delta T} \right)_{H,p} dH \quad (1)$$

(где  $C_{p,H}$  – теплоемкость при постоянном давлении), знаки  $\Delta T$  при нагреве и охлаждении должны быть одинаковы и отрицательны, что находится в явном противоречии с экспериментом. Это означает, что в непосредственной окрестности МП в области температурного гистерезиса, когда сплав находится в метастабильном состоянии, соотношения Максвелла неприменимы и разница в энергиях мартенситной и аустенитной фаз при различных режимах значительно отличается.

За МКЭ ответственны два разных механизма. Их можно назвать амплитудным (связан с изменением величины намагниченности при магнитоструктурном фазовом переходе) и ориентационным (связан с изменением ориентаций магнитных моментов). Очевидно, что если в поле сильно изменяется величина намагниченности, то изменяется и магнитный вклад в энергию системы и энтропию. При адиабатических условиях в силу закона сохранения энергии это и приводит к изменению  $\Delta T_{ad}$ . При возрастании величины намагниченности при амплитудном механизме МКЭ  $\Delta T_{ad}$  отрицательно, что и имеет место при переходе от слабо магнитной мартенситной фазы к сильно магнитной аустенитной при индуцировании магнитным полем обратного МП (при уменьшении  $M_S$  с увеличением поля в случае нагревания

образца) [2, 3]. Однако приложение поля приводит и к упорядочиванию ориентаций магнитных моментов, что, наоборот, уменьшает магнитный вклад в энтропию. Следовательно, этот ориентационный вклад в МКЭ в однородных ферромагнетиках дает положительные значения  $\Delta T_{ad}$ . Указанный вклад является доминирующим при фазовых переходах второго рода и при парапроцессе. В неоднородных ферромагнетиках, когда существуют области с магнитными моментами, ориентированными против суммарной намагниченности, переориентация этих областей в достаточно сильном поле приводит не к уменьшению магнитной части энтропии, а к ее увеличению по аналогии с амплитудным вкладом в МКЭ. В частности, переход от антиферромагнитной фазы к ферромагнитной в Fe–Rh дает гигантские значения отрицательного МКЭ [4].

Для рассматриваемого состава сплава МКЭ в области МП не связан с магнитоиндуцированным фазовым переходом, так как согласно рис. 1–3 температура старта образования аустенитной фазы  $M_S$  в магнитном поле практически не изменяется. Достаточно большие отрицательные значения  $\Delta T_{ad}$  при нагреве в поле 1.6 Т наблюдаются за счет сильного изменения намагниченности неоднородной в магнитном отношении аустенитной фазы вблизи МП. Так как ее намагниченность возрастает примерно в 30 раз по сравнению со случаем слабых полей, то это имеет место из-за переориентации магнитных моментов областей, изначально ориентированных против суммарной намагниченности. Указанные области, скорее всего, образовались в силу антиферромагнитных корреляций, присущих сплавам данного семейства [3]. Таким образом в режиме нагревания доминирует ориентационный отрицательный МКЭ. В режиме охлаждения аустенитная фаза стабилизируется, в том же поле 1.6 Т намагниченность вблизи МП больше (см. рис. 2а) и поэтому в данном поле остается меньшее количество таких (пинингованных антиферромагнитными корреляциями) областей. Однако поля оказывается недостаточно для их переориентации. В результате конкуренция положительного и отрицательного ориентационного МКЭ приводит к положительным значениям  $\Delta T_{ad}$  в области МП. В поле 14 Т ситуация упрощается, так как этого поля достаточно для полной переориентации всех указанных областей как при нагреве, так и при охлаждении. В итоге в области МП значения  $\Delta T_{ad}$  отрицательны в обоих режимах, практически совпадают и достигают  $-11$  К (рис. 3). Однако очевидно, что возрастание (по модулю)  $\Delta T_{ad}$  (14 Т) на порядок по сравнению с  $\Delta T_{ad}$  (1.6 Т) не может быть связано только с измене-

нием намагниченности аустенитной фазы (см. (1)), так как уже в поле 1.6 Т намагниченность достигает высоких значений. Вторым не менее важным фактором является резкий характер МП в сильном поле. Это приводит и к сужению гистерезисной области до  $\approx 2.5$  К, и к уменьшению температурного диапазона отрицательных значений  $\Delta T_{ad}$  (ср. рис. 3 и 2). Данный фактор усиления МКЭ описывается членом  $(\frac{\delta M}{\delta T})_{H,p}$  в подинтегральном выражении в (1).

Значительный положительный МКЭ, достигающий  $+6$  К в аустенитной фазе вблизи МП в поле 14 Т, очевидно, связан с близостью МП к температуре Кюри аустенитной фазы. При фазовых переходах второго рода  $\Delta T_{ad} \sim H^{2/3}$  [8]. Согласно этому соотношению увеличение поля с 1.6 до 14 Т должно приводить к увеличению  $\Delta T_{ad}$  в 4.2 раза. В эксперименте же оно достигает почти 6 раз. Это подтверждает неоднородность в магнитном отношении аустенитной фазы вблизи МП (ср. рис. 2 и 3). С другой стороны, из рис. 3 следует, что в мартенситной области в интервале от 120 до 270 К наблюдается положительный МКЭ, причем в этом интервале  $\Delta T_{ad}$  слабо зависит от температуры и составляет около 1 К. Если согласно данным рис. 1 и 2 оценивать температуру Кюри мартенситной фазы как  $T_C^M \approx 180$  К, то следовало бы ожидать увеличения  $\Delta T_{ad}$  в окрестности этой температуры, чего не происходит. По-видимому, слабая температурная зависимость положительного МКЭ в интервале от 120 до 270 К связана с совместным действием парапроцесса и “хвостом” инверсного МКЭ около МП и еще раз указывает на особенность слабо магнитной фазы мартенсита в окрестности МП.

В сильных полях также наблюдаются необратимые явления. В частности, при первом включении поля отрицательный МКЭ на 1 К (по модулю) больше, чем при втором. Однако эти необратимые явления выражены значительно слабее, чем в более слабых и умеренных [2] полях. На рис. 3 приведены данные для первого включения поля. Рассмотрению необратимых явлений при циклировании поля будет посвящена отдельная статья.

Таким образом, в сильных полях изменение температуры сплавов Гейслера Ni<sub>50</sub>Mn<sub>35</sub>In<sub>15</sub> в окрестности мартенситного перехода достигает гигантских значений ( $-11$  К). При фазовых переходах второго рода величина МКЭ определяется в основном значением магнитного момента на атом сплава. Поэтому Gd и его сплавы обладают высокими МКЭ-параметрами. Вместе с тем при мартенситном переходе существует два способа достижения высоких значений МКЭ: увеличение магнитного момента на

атом сплава допированием, как это было осуществлено в [2] допированием Co, а также подавление антиферромагнитных корреляций, когда они сильно выражены в аустенитной фазе вблизи мартенситного перехода.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (гранты # 15-02-02077), Европейского социального фонда и государственного бюджета Чехии (проекты # CZ.1.07/2.3.00/30.0016, LO1203), а также при поддержке Министерства энергетики США (гранты # DE-FG02-06ER46291 и DE-FG02-13ER46946 )

1. T. Graf, S. Parkin, and C. Felser, IEEE Trans. Magn. **47**(2), 367 (2011).
2. J. Liu, T. Gottschall, K.P. Skokov, and O. Gutfleisch, Nat. Mat. **11**, 620 (2012).
3. I. Dubenko, T. Samanta, A.K. Pathak, A. Kazakov, V. Prudnikov, Sh. Stadler, A. Granovsky, A. Zhukov, and N. Ali, J. Magn. Magn. Mater. **324**(21), 3530 (2012).
4. A.M. Tishin and Y.I. Spichkin, *The magnetocaloric effect and its applications*, Bristol, Philadelphia, Bristol (2003), p. 475.
5. V.V. Khovaylo, K.P. Skokov, O. Gutfleisch, H. Miki, T. Takagi, T. Kanomata, V.V. Koledov, V.G. Shavrov, G. Wang, E. Palacios, J. Bartolom, and R. Burriel, Phys. Rev. B **81**, 214406 (2010).
6. А.Б. Грановский, В.Н. Прудников, А.П. Казаков, А. Zhukov, and I. Dubenko, ЖЭТФ **142**(5), 916 (2012).
7. E. Stern-Taulats, P.O. Castillo-Villa, L. Manosa, C. Frontera, S. Pramanick, S. Majumdar, and A. Planes, J. Appl. Phys. **115**(17), 173907 (2014).
8. A. Kazakov, V. Prudnikov, A. Granovsky, N. Perov, I. Dubenko, A.K. Pathak, T. Samanta, Sh. Stadler, N. Ali, A. Zhukov, M. Ilyin, and J. Gonzalez, J. Nanosci. Nanotechn. **12**, 7426 (2012).