

Мартенситные превращения и магнитные свойства нестехиометрических сплавов системы Ni–Mn–In

© Ю.В. Калетина, Е.Г. Герасимов

Институт физики металлов УрО РАН,
Екатеринбург, Россия

E-mail: kaletina@imp.uran.ru

(Поступила в Редакцию 5 марта 2014 г.)

Исследованы мартенситные превращения и магнитные свойства в сплавах $\text{Ni}_{89-x}\text{Mn}_x\text{In}_{11}$ ($42 \leq x \leq 44$). Определены критические температуры магнитных и структурного фазовых переходов в исследованной системе сплавов. Показано, что во всех сплавах наблюдается индуцируемое магнитным полем мартенситное превращение. Определены температурные зависимости спонтанной намагниченности аустенита и мартенсита, величины критического поля, в котором происходит мартенситное превращение.

Работа выполнена по плану РАН (тема № г.р. 01201064335), а также при частичной поддержке проекта РФФИ № 12-03-00050-а и проекта Президиума УрО РАН № 12-У-2-1022.

1. Введение

Сравнительно недавно были обнаружены новые сплавы Гейслера на основе тройных сплавов Ni–Mn–X ($X = \text{In}, \text{Sn}, \text{Sb}$), обладающие магнитной памятью формы [1]. При изменении температуры в сплавах Ni–Mn–X стехиометрического состава наблюдается только магнитный фазовый переход из ферромагнитного в парамагнитное состояние. Однако в сплавах Ni–Mn–X нестехиометрических составов с изменением температуры или концентрации наблюдается более сложная последовательность фазовых переходов, которая включает в себя не только магнитные, но и структурные (мартенситные) фазовые переходы. Интерес к нестехиометрическим сплавам на основе Ni–Mn–X связан с наличием в них управляемого магнитным полем структурного перехода, который сопровождается гигантским магнитокалорическим эффектом и магнитосопротивлением, а также комплексом других интересных и практически важных свойств [2–7]. В последнее время одной из задач является поиск таких составов сплавов, у которых температура мартенситного превращения близка к комнатной. В работах [8,9] нами было показано существенное влияние внешнего магнитного поля на смещение температуры мартенситного превращения в сплавах Ni–Mn–In при замещении атомов никеля атомами марганца.

В настоящей работе продолжены начатые ранее исследования нестехиометрических сплавов Гейслера, и ее целью является изучение мартенситных превращений, индуцированных магнитным полем, а также магнитных свойств сплавов $\text{Ni}_{89-x}\text{Mn}_x\text{In}_{11}$ ($42 \leq x \leq 44$).

2. Методика эксперимента

Сплавы $\text{Ni}_{89-x}\text{Mn}_x\text{In}_{11}$ ($42 \leq x \leq 44$) выплавлены методом электродуговой плавки в атмосфере аргона. После

выплавки их подвергали гомогенизирующему отжигу при температуре 1123 К в течение 24 h с последующим охлаждением с печью, а затем вырезали образцы для структурных исследований и магнитных измерений.

Измерения амплитудной магнитной восприимчивости χ_{ac} проводились с использованием метода скомпенсированного трансформатора в диапазоне температур 78–350 К в переменном магнитном поле, синусоидально изменяющемся с частотой 80 Hz и амплитудой 8 Ое. Измерения кривых намагничивания проведены в диапазоне температур 78–350 К в импульсных магнитных полях напряженностью до 350 kOe с длительностью импульса ~ 8 ms.

3. Результаты исследования и обсуждение

Температурные зависимости амплитудной магнитной восприимчивости $\chi_{ac}(T)$, измеренные при охлаждении и нагреве, для сплавов $\text{Ni}_{47}\text{Mn}_{42}\text{In}_{11}$, $\text{Ni}_{46}\text{Mn}_{43}\text{In}_{11}$, $\text{Ni}_{45}\text{Mn}_{44}\text{In}_{11}$ представлены на рис. 1. При охлаждении сплавов от 350 К на зависимости $\chi_{ac}(T)$ наблюдается резкое увеличение магнитной восприимчивости, соответствующее температуре Кюри аустенита $T_{CA} \approx 310$ К. При дальнейшем охлаждении происходит мартенситное превращение при температуре T_M , сопровождающееся резким уменьшением значения χ_{ac} и существованием значительного температурного гистерезиса, характерного для фазовых переходов первого рода. Затем в области более низких температур при критической температуре T_{CM} на зависимости $\chi_{ac}(T)$ наблюдается аномалия, связанная с изменением магнитного состояния мартенсита (вставки на рис. 1). Из рис. 1 видно, что температуры магнитных превращений в аустените (T_{CA}) и мартенсите (T_{CM}) практически не зависят от соотношения никеля и марганца, в то время как температура мартенситного превращения T_M повышается с ростом

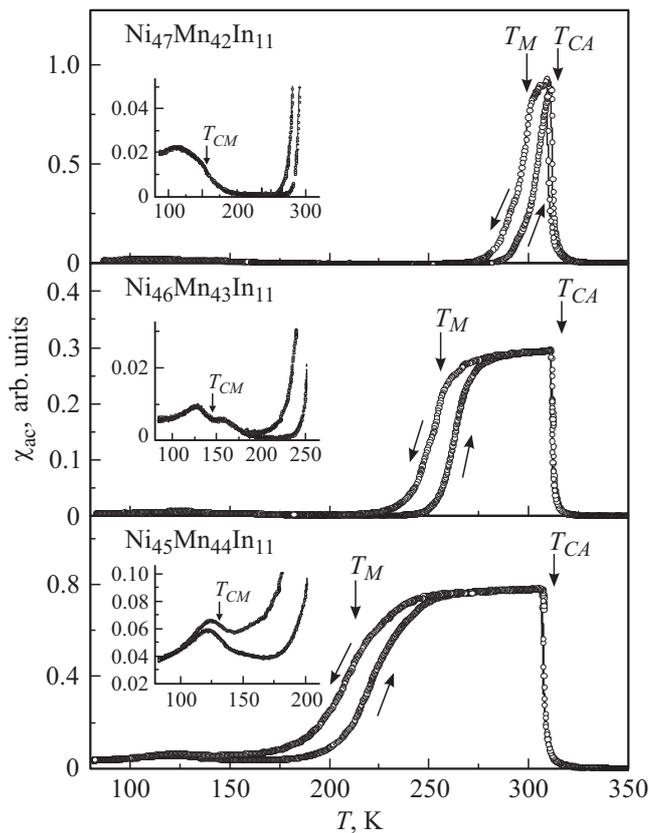


Рис. 1. Температурные зависимости амплитудной магнитной восприимчивости χ_{ac} для сплавов $\text{Ni}_{47}\text{Mn}_{42}\text{In}_{11}$, $\text{Ni}_{46}\text{Mn}_{43}\text{In}_{11}$, $\text{Ni}_{45}\text{Mn}_{44}\text{In}_{11}$, измеренные при нагреве и охлаждении. На вставках в увеличенном виде показано изменение магнитной восприимчивости сплавов в области низких температур.

концентрации никеля в сплавах. Следует отметить, что в сплаве $\text{Ni}_{47}\text{Mn}_{42}\text{In}_{11}$ температура Кюри аустенита близка к температуре мартенситной точки: $T_{CA} \approx T_M$. Поэтому можно полагать, что в нем наблюдается магнитоструктурный переход, при котором температуры магнитного T_{CA} и мартенситного T_M превращений совпадают. В двух других сплавах при замещении атомов никеля атомами марганца температуры магнитного и мартенситного превращений не совпадают. Заметим, что если температура мартенситного превращения близка к комнатной, то это существенно упрощает проведение экспериментальных исследований и предполагает возможность практического применения исследуемых сплавов.

Таким образом, на температурных зависимостях амплитудной магнитной восприимчивости исследованных сплавов Гейслера условно можно выделить четыре области: 1) область температур с $T > T_{CA}$, соответствующую парамагнитной аустенитной фазе; 2) область с $T_M < T \leq T_{CA}$, отвечающую ферромагнитному состоянию аустенитной фазы; 3) область температур с $T_{CM} < T < T_M$, в которой сплавы находятся в мартенситном состоянии с нулевой спонтанной намагниченно-

стью; 4) область температур с $T < T_{CM}$, где существует ферромагнитная мартенситная фаза. В каждой из этих температурных областей для трех сплавов были измерены петли гистерезиса в импульсных магнитных полях напряженностью до 350 кОе.

На рис. 2 приведены полевые зависимости намагниченности $M(H)$ сплава $\text{Ni}_{47}\text{Mn}_{42}\text{In}_{11}$, измеренные при трех характерных температурах: $T = 78 \text{ K}$ ($T < T_{CM}$), $T = 200 \text{ K}$ ($T_{CM} < T < T_M$) и $T = 280 \text{ K}$ ($T \approx T_M < T_{CA}$). При $T = 78 \text{ K}$ ($T < T_{CM}$) в мартенситном состоянии на кривой намагничивания сплава $\text{Ni}_{47}\text{Mn}_{42}\text{In}_{11}$ наблюдается резкое увеличение намагниченности в слабых магнитных полях $H < 10 \text{ кОе}$, обусловленное существованием спонтанной намагниченности M_{SM} в мартенситном состоянии. При дальнейшем увеличении напряженности магнитного поля до 250–300 кОе на кривой $M(H)$ наблюдается слабое обратимое линейное увеличение намагниченности, связанное, вероятно, с существованием парапроцесса. В магнитном поле свыше 300 кОе намагниченность начинает увеличиваться более резко с ростом напряженности магнитного поля, и наблюдается магнитный гистерезис. В магнитных полях свыше 300 кОе, по-видимому, начинается индуцируемое магнитным полем превращение мартенсита в аустенит. Однако при данной температуре ($T = 78 \text{ K}$) напряженности магнитного поля недостаточно для структурного превращения. При более высоких температурах $T = 200 \text{ K}$ ($T_{CM} < T < T_M$) и $T = 280 \text{ K}$ ($T \approx T_M < T_{CA}$) на кривых намагничивания сплава $\text{Ni}_{47}\text{Mn}_{42}\text{In}_{11}$ спонтанная намагниченность в мартенситном состоянии отсутствует. В критическом поле H_{cr} наблюдается резкое возрастание намагниченности, что обусловлено индуцируемым магнитным полем структурным превращением мартенсита в аустенит. Значение критического поля H_{cr} определялось нами как магнитное поле, в котором начинается резкое возрастание намагниченности на кривых намагничивания с ростом напряженности магнитного

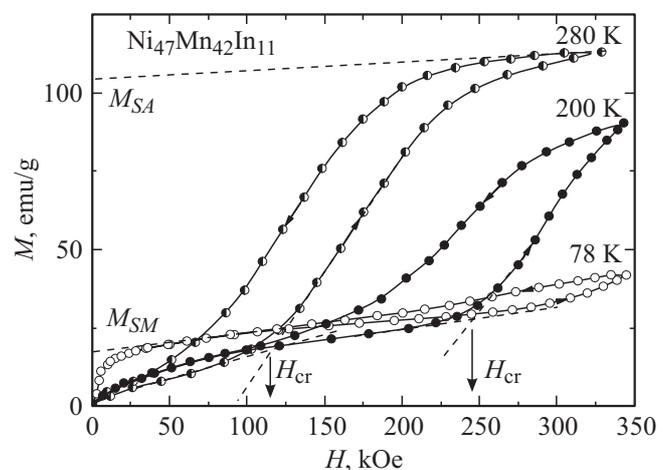


Рис. 2. Полевые зависимости намагниченности сплава $\text{Ni}_{47}\text{Mn}_{42}\text{In}_{11}$, измеренные при разных температурах 78, 200 и 280 К.

поля (рис. 2). Структурный фазовый переход сопровождается гистерезисом, что характерно для фазовых переходов первого рода. При температуре $T = 200$ К ($T_{CM} < T < T_M$) кривая намагничивания не достигает магнитного насыщения. Это свидетельствует о том, что не весь образец переходит в аустенитное состояние. При температуре $T = 280$ К ($T \approx T_M < T_{CA}$) кривая намагничивания практически достигает магнитного насыщения. При этом весь образец переходит в аустенитное состояние и можно определить спонтанную намагниченность аустенита M_{SA} в индуцированном магнитном поле аустенитном состоянии путем аппроксимации на нулевое магнитное поле, как показано на рис. 2.

Подобные полевые зависимости изменения намагниченности в импульсном магнитном поле при разных температурах были получены и для поликристаллических образцов сплавов $Ni_{46}Mn_{43}In_{11}$ и $Ni_{45}Mn_{44}In_{11}$. При температурах $T = 78$ К ($T < T_{CM}$), $T = 200$ К ($T_{CM} < T < T_M$) в сплавах $Ni_{46}Mn_{43}In_{11}$ и $Ni_{45}Mn_{44}In_{11}$ наблюдается индуцированное магнитным полем мартенситное превращение. Однако в отличие от сплава $Ni_{47}Mn_{42}In_{11}$ в этих сплавах удается достигнуть магнитного насыщения и при $T = 78$ К. При $T = 280$ К ($T_M < T < T_{CA}$) кривые намагничивания имеют вид, характерный для ферромагнетиков при температурах, близких к температуре Кюри. В сплавах $Ni_{89-x}Mn_xIn_{11}$ ($42 \leq x \leq 44$) с ростом концентрации x уменьшается интервал температур $T_{CM} < T < T_M$, в котором существует мартенситное состояние с нулевой спонтанной намагниченностью, вследствие уменьшения температуры T_M (рис. 1).

Температурные зависимости критического магнитного поля H_{cr} для исследованных сплавов $Ni_{89-x}Mn_xIn_{11}$ ($42 \leq x \leq 44$) представлены на рис. 3. Видно, что с ростом температуры (по мере приближения к температуре спонтанного мартенситного превращения) величина критического поля индуцируемого мартенситного превращения уменьшается.

Было исследовано влияние магнитного состояния мартенсита на критическое поле для индуцированного мартенситного превращения в синтезированных сплавах. Как видно из рис. 3, на температурных зависимостях критического магнитного поля $H_{cr}(T)$ не наблюдается аномалий, связанных с появлением спонтанной намагниченности в мартенситной фазе. Во всех случаях критическое поле монотонно возрастает по мере уменьшения температуры. Магнитное поле изменяет объемное соотношение фаз (мартенсита и аустенита), при этом изменяется разность свободных энергий между аустенитом и мартенситом [10]. Известно, что энергия фазы с максимальной намагниченностью в магнитном поле минимальна. По-видимому, возникновение спонтанной намагниченности в мартенсите не приводит к существенному изменению в разнице свободных энергий между аустенитным и мартенситным структурным состояниями.

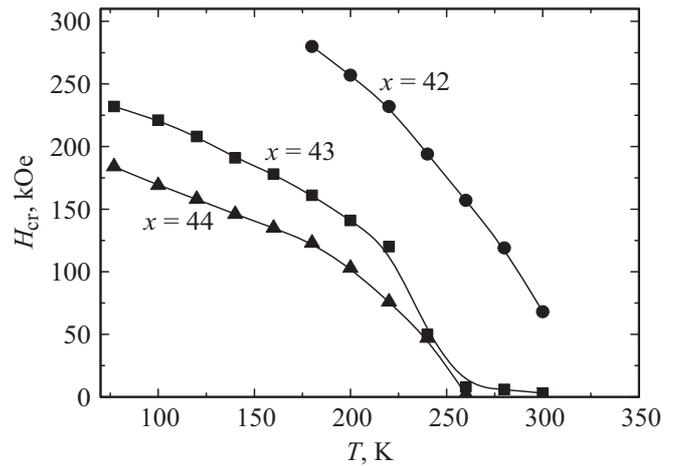


Рис. 3. Температурные зависимости критического магнитного поля H_{cr} для сплавов $Ni_{89-x}Mn_xIn_{11}$ ($42 \leq x \leq 44$).

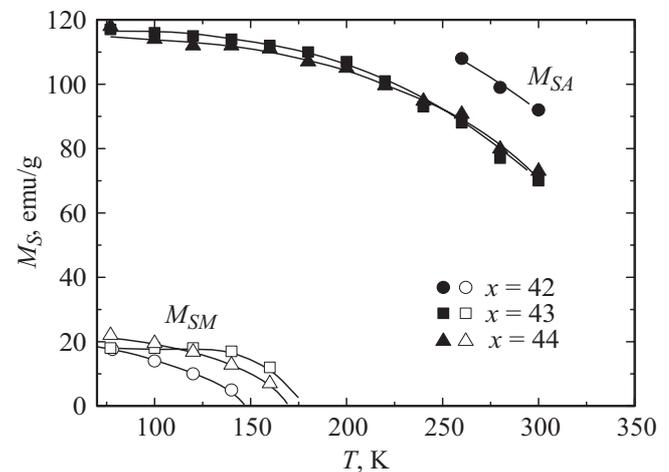


Рис. 4. Температурные зависимости спонтанной намагниченности аустенитной M_{SA} фазы (темные символы) и мартенситной M_{SM} фазы (светлые символы) сплавов $Ni_{89-x}Mn_xIn_{11}$ ($42 \leq x \leq 44$).

Из анализа результатов измерений полевых зависимостей намагниченности исследуемых сплавов были получены температурные зависимости спонтанной намагниченности аустенитной фазы M_{SA} в спонтанном и индуцированном магнитном поле аустенитном состоянии (темные символы) и мартенситной фазы M_{SM} (светлые символы) сплавов $Ni_{89-x}Mn_xIn_{11}$ ($42 \leq x \leq 44$) (рис. 4). Заметим, что для всех сплавов спонтанная намагниченность мартенсита значительно меньше, чем спонтанная намагниченность аустенита. Величина спонтанной намагниченности мартенсита M_{SM} при $T = 78$ К практически не зависит от концентрации марганца в сплавах и составляет ~ 20 emu/g, что соответствует магнитному моменту $\sim 0.2 \mu_B/f.u.$ (или $\sim 0.5 \mu_B/Mn$). Спонтанная намагниченность в индуцированном магнитном поле аустенитном состоянии M_{SA} также практически не зависит от концентрации марганца в сплавах, и при $T = 78$ К

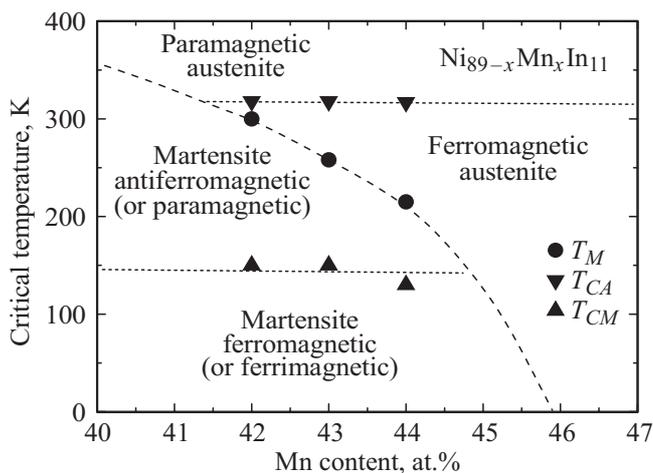


Рис. 5. Концентрационная фазовая диаграмма магнитного и структурного состояния сплавов $Ni_{89-x}Mn_xIn_{11}$ ($42 \leq x \leq 44$).

ее значение составляет ~ 120 emu/g, что соответствует магнитному моменту $\sim 1.4 \mu_B/f.u.$ (или $\sim 3 \mu_B/Mn$).

В результате проведенных нами исследований была построена диаграмма магнитного и структурного состояния сплавов $Ni_{89-x}Mn_xIn_{11}$, где $42 \leq x \leq 44$, в зависимости от содержания марганца (рис. 5). На диаграмме показаны температурные области существования аустенитной и мартенситной фаз в различном магнитном состоянии.

Влияние концентрации марганца прежде всего сказывается на температуре мартенситного превращения. При увеличении его содержания с 42 до 44% температура T_M снижается, аналогично тому как это наблюдается в сплавах на основе железа-никеля. В то же время для исследованных составов сплавов температуры Кюри аустенитной и мартенситной фаз практически не зависят от концентрации марганца. При этом температура Кюри аустенита выше температуры спонтанного и индуцируемого магнитным полем мартенситного превращения. В области концентраций марганца около 42% температуры магнитного и мартенситного превращений сближаются, и совпадение температур мартенситного и магнитного превращения аустенита в этих сплавах приводит к единому магнитоструктурному переходу. Можно предположить, что дальнейшее понижение концентрации марганца приведет к полному совпадению температур T_M и T_{CA} . Таким образом, представленная диаграмма (рис. 5) позволяет определять магнитное и структурное состояния сплавов $Ni_{89-x}Mn_xIn_{11}$ (где $42 \leq x \leq 44$), а также возможную картину фазово-магнитных превращений в сплавах, близких по составу к исследованным. Используя подобные диаграммы, можно прогнозировать и создавать сплавы определенного магнитно-структурного состояния.

Как было отмечено выше, в температурном интервале $T_M < T < T_{CA}$ и в индуцированном магнитным полем

аустенитном состоянии кривые намагничивания, температурные зависимости намагниченности и магнитной восприимчивости в сплавах характерны для обычного ферромагнетика. При этом значение магнитного момента марганца близко к типичному значению магнитного момента марганца в сплавах Гейслера и составляет $\sim 3 \mu_B$. Вопрос же о типе магнитного упорядочения в мартенсите остается открытым. В мартенситном состоянии можно выделить две области температур. Область $T_{CM} < T < T_M$, где отсутствует спонтанная намагниченность, и область $T < T_{CM}$, где наблюдается спонтанная намагниченность в мартенсите, но величина магнитного момента марганца оказывается в 6 раз меньше, чем в аустенитном состоянии. Спонтанная намагниченность в индуцированном магнитным полем аустенитном состоянии, и в мартенситном состоянии при $T = 78$ К, как и критические температуры магнитных фазовых превращений, практически не изменяется с уменьшением концентрации марганца в сплавах. Низкие значения намагниченности в мартенситной фазе могут быть связаны с наличием магнитного беспорядка и антиферромагнитным взаимодействием в системе. Кроме того, часть атомов марганца может находиться в парамагнитном состоянии, а существование в мартенсите смешанных антиферро- и ферромагнитных обменных взаимодействий между магнитными моментами марганца может приводить к возникновению сложной неколлинеарной магнитной структуры в мартенситном состоянии [11,12]. Сложная кристаллическая структура мартенсита, сильно затрудняющая проведение анализа данных по магнитному рассеянию нейтронов, пока не позволяет однозначно ответить на этот вопрос.

4. Заключение

Проведенные исследования показали, что во всех сплавах $Ni_{89-x}Mn_xIn_{11}$ ($42 \leq x \leq 44$) наблюдается индуцируемое магнитным полем мартенситное превращение. Установлены температурные зависимости критического поля, при котором наблюдается мартенситное превращение в исследованных сплавах. Показано, что с повышением температуры величина напряженности критического поля понижается.

Определены магнитные свойства высокотемпературной ферромагнитной аустенитной и низкотемпературной мартенситной фаз в широком интервале температур. Показано, что спонтанная намагниченность сплавов в мартенситном состоянии в 6 раз меньше, чем спонтанная намагниченность в аустенитном состоянии, индуцированном магнитным полем.

Построена фазовая диаграмма системы синтезированных сплавов $Ni_{89-x}Mn_xIn_{11}$ (где $42 \leq x \leq 44$), на которой показаны температурные области существования высокотемпературной аустенитной и низкотемпературной мартенситной фаз в различных магнитных состояниях.

Список литературы

- [1] Y. Sutou, Y. Imano, N. Koeda, T. Omori, R. Kainuma, K. Ishida, K. Oikawa. *Appl. Phys. Lett.* **85**, 4358 (2004).
- [2] X. Moya, L. Manosa, A. Planes, S. Aksoy, M. Acet, E.F. Wassermann, T. Krenke. *Phys. Rev. B* **75**, 184412 (2007).
- [3] R. Kainuma, Y. Imano, W. Ito, Y. Sutou, H. Morito, S. Okamoto, O. Kitakami, K. Oikawa, A. Fujita, T. Kanomata, K. Ishida. *Nature* **439**, 957 (2006).
- [4] T. Krenke, M. Acet, E.F. Wassermann, X. Moya, L. Manosa, A. Planes. *Phys. Rev. B* **72**, 014412 (2005).
- [5] T. Krenke, M. Acet, E.F. Wassermann, X. Moya, L. Manosa, A. Planes. *Phys. Rev. B* **73**, 174413 (2006).
- [6] И.Д. Родионов, Д.Е. Меттус, А.П. Казаков, М.В. Прудникова, В.Н. Прудников, И.С. Дубенко, А.Б. Грановский. *ФГТ* **55**, 9, 1749 (2013).
- [7] M. Khan, N. Ali, S. Stadler. *J. Appl. Phys.* **101**, 053919 (2007).
- [8] В.М. Счастливец, Ю.В. Калетина, Е.А. Фокина, В.А. Казанцев. *ФММ* **112**, 64 (2011).
- [9] Ю.В. Калетина, В.М. Счастливец, А.В. Королев, Е.А. Фокина. *ФММ* **113**, 1086 (2012).
- [10] В.М. Счастливец, Ю.В. Калетина, Е.А. Фокина. Мартенситное превращение в магнитном поле. УрО РАН, Екатеринбург. (2007). 322 с.
- [11] V.D. Buchelnikov, V.V. Sokolovskiy. *The physics of metals and metallography* **112**, 633 (2011).
- [12] В.Д. Бучельников, М.А. Загребин, С.В. Таскаев, В.Г. Шаров, В.В. Коледов, В.В. Ховайло. *Изв. РАН. Сер. физ.* **72**, 596 (2008).