

Мартенситное превращение, магнитотранспортные свойства и магнитокалорический эффект в сплаве $\text{Ni}_{47}\text{Mn}_{42}\text{In}_{11}$

© Ю.В. Калетина¹, Е.Г. Герасимов^{1,2}, П.Б. Терентьев^{1,2}, А.Ю. Калетин^{1,2}

¹ Институт физики металлов им. М.Н. Михеева УрО РАН, Екатеринбург, Россия

² Уральский федеральный университет им. первого Президента России Б.Н. Ельцина, Екатеринбург, Россия

E-mail: kaletina@imp.uran.ru

(Поступила в Редакцию 14 июня 2018 г.

В окончательной редакции 8 ноября 2018 г.

Принята к публикации 8 ноября 2018 г.)

Исследованы структура, электрические свойства и магнитокалорический эффект в ферромагнитном сплаве $\text{Ni}_{47}\text{Mn}_{42}\text{In}_{11}$, в котором температура мартенситного превращения близка к комнатной температуре и практически совпадает с температурой Кюри аустенита. Обнаружено, что спонтанное превращение из мартенсита в аустенит сопровождается уменьшением удельного сопротивления на 45%. При индуцированном магнитным полем мартенситном превращении наблюдается отрицательное магнитосопротивление, достигающее $\approx 15\%$ в магнитном поле с напряженностью 18 кОе. С использованием уравнения Клапейрона–Клаузиуса вычислена температурная зависимость максимального изменения энтропии при индуцированном магнитным полем мартенситном превращении. Показано, что максимальные значения магнитосопротивления и магнитокалорического эффекта наблюдаются вблизи температуры спонтанного мартенситного превращения.

Работа выполнена в рамках государственного задания ФАНО России (темы „Структура“, номер гос. регистрации АААА-А18-118020190116-6 и „Магнит“, номер гос. регистрации АААА-А18-118020290129-5) при частичной поддержке РФФИ (проект № 16-03-00043).

DOI: 10.21883/FTT.2019.04.47428.166

1. Введение

В отличие от традиционных парамагнитных сплавов с памятью формы (Ti-Ni и др.), в ферромагнитных сплавах с памятью формы (Ni_2MnGa , нестехиометрические сплавы на основе Ni-Mn-In, Ni-Mn-Sn, Ni-Mn-Sb) мартенситное превращение можно контролировать не только при изменении температуры, но и при изменении внешнего магнитного поля. Ферромагнитные сплавы Гейслера с мартенситным превращением представляют особый класс материалов, в которых существуют магнитоуправляемый эффект памяти формы, гигантские магнитострикция, магнитосопротивление, магнитокалорический эффект и другие свойства и эффекты [1–13]. Для ферромагнитных сплавов Гейслера важно сочетание трех основных факторов. Во-первых, должна существовать сильная зависимость температуры мартенситного превращения T_M от напряженности внешнего магнитного поля. Во-вторых, структура, электросопротивление, намагниченность и другие свойства сплавов в мартенситном и аустенитном структурных состояниях должны существенно различаться. И, в-третьих, мартенситное превращение должно происходить вблизи комнатной температуры. Сочетание первых двух факторов приводит к тому, что даже небольшое внешнее магнитное поле может сильно изменять физические свойства сплавов, вызывая в них мартенситное превращение. Третий фактор определяет степень и возможность их практического использования.

В сравнительно недавно обнаруженных новых нестехиометрических ферромагнитных сплавах Гейслера на основе Ni-Mn-In реализуются все три основных фактора [2,4,5–13]. Ранее нами были исследованы закономерности концентрационного и индуцированного внешним магнитным полем изменения температуры мартенситного перехода, влияние фазового состава на структуру сплавов $\text{Ni}_{47-x}\text{Mn}_{42+x}\text{In}_{11}$ ($x = 0, 1, 2$) [14–17]. В высокотемпературном состоянии сплавы находятся в аустенитном состоянии с упорядоченной кубической решеткой типа $L2_1$. При охлаждении наблюдается мартенситное превращение, температура которого понижается при уменьшении соотношения Ni/Mn. При комнатной температуре в зависимости от состава сплава наблюдали либо двухфазную структуру, состоящую из упорядоченной $L2_1$ фазы и мартенситных кристаллов, либо однофазную структуру $L2_1$.

Целью настоящей работы являлось исследование электросопротивления, магнитосопротивления и магнитокалорического эффекта в тройном сплаве $\text{Ni}_{47}\text{Mn}_{42}\text{In}_{11}$, в котором температура мартенситного превращения $T_M \approx 325$ К близка к комнатной температуре и практически совпадает с температурой Кюри аустенита T_{CA} .

2. Методика эксперимента

Сплав $\text{Ni}_{47}\text{Mn}_{42}\text{In}_{11}$ был выплавлен методом электродуговой плавки в атмосфере аргона. После плавки

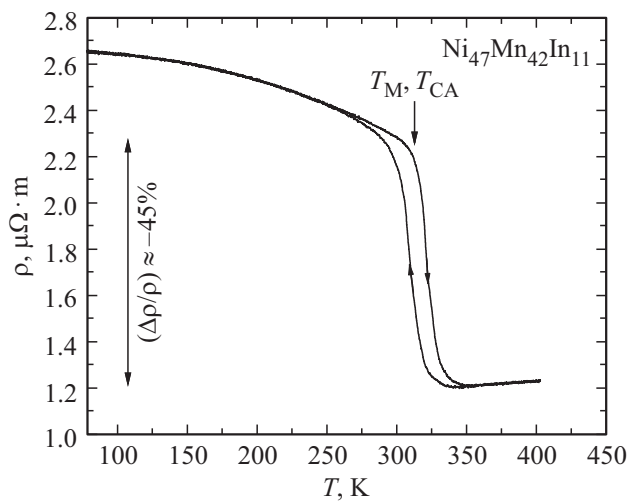


Рис. 1. Температурная зависимость удельного электросопротивления сплава $\text{Ni}_{47}\text{Mn}_{42}\text{In}_{11}$.

сплиток был подвергнут гомогенизирующему отжигу в вакууме в запаянной кварцевой ампуле при температуре 1123 К в течение 24 h с последующим охлаждением на воздухе.

Исследования структуры и магнитных свойств проводили в ЦКП Испытательный центр нанотехнологий и перспективных материалов ИФМ УрО РАН.

Структурные исследования выполнены на оптическом микроскопе „Neophot-30“ на шлифах после травления. Электронно-микроскопические исследования выполняли на просвечивающем электронном микроскопе JEM-200CX и сканирующем электронном микроскопе „Quanta-200“ с локальным микрорентгеноспектральным анализом.

Магнитные измерения выполнены с использованием импульсного вибромагнитометра в магнитных полях с напряженностью до 350 кОе, удельное электросопротивление измеряли четырехконтактным методом в магнит-

ном поле с напряженностью до 18 кОе в диапазоне температур 80–400 К.

3. Результаты исследования и обсуждение

На рис. 1 приведены температурные зависимости удельного электросопротивления $\rho(T)$ сплава $\text{Ni}_{47}\text{Mn}_{42}\text{In}_{11}$, измеренные при нагреве и охлаждении. При нагреве сплава от 80 К до температуры обратного мартенситного превращения $T_M \approx 325$ К зависимость $\rho(T)$ имеет неметаллический характер. С ростом температуры наблюдается, хоть и небольшое, но уменьшение удельного электросопротивления от 2.65 до 2.3 $\mu\text{Ohm}\cdot\text{m}$. При дальнейшем нагреве, в области температуры T_M , наблюдается резкий скачок электросопротивления с 2.4 до 1.2 $\mu\text{Ohm}\cdot\text{m}$. Он связан с изменением структуры сплава от мартенситной при $T < T_M$ к аустенитной при $T > T_M$. Далее, при нагреве выше T_M , электросопротивление увеличивается с ростом температуры, то есть зависимость $\rho(T)$ имеет нормальный металлический характер. Как и мартенситное превращение, зависимость $\rho(T)$ характеризуется существованием температурного гистерезиса. Максимальное относительное изменение удельного электросопротивления $\Delta\rho/\rho$ при спонтанном мартенситном превращении составляет 45%. Таким образом, изменение типа кристаллической решетки в ходе мартенситного превращения сопровождается существенным изменением сопротивления. Неметаллический характер зависимости $\rho(T)$ при $T < T_M$ может быть обусловлен тем, что небольшое количество областей с аустенитной структурой, имеющей более низкие значения удельного электросопротивления, начинает образовываться в сплаве уже при температурах значительно более низких, чем T_M .

Структурные исследования согласуются с температурной зависимостью удельного электросопротивления. В сплаве $\text{Ni}_{47}\text{Mn}_{42}\text{In}_{11}$ температура Кюри аустенита

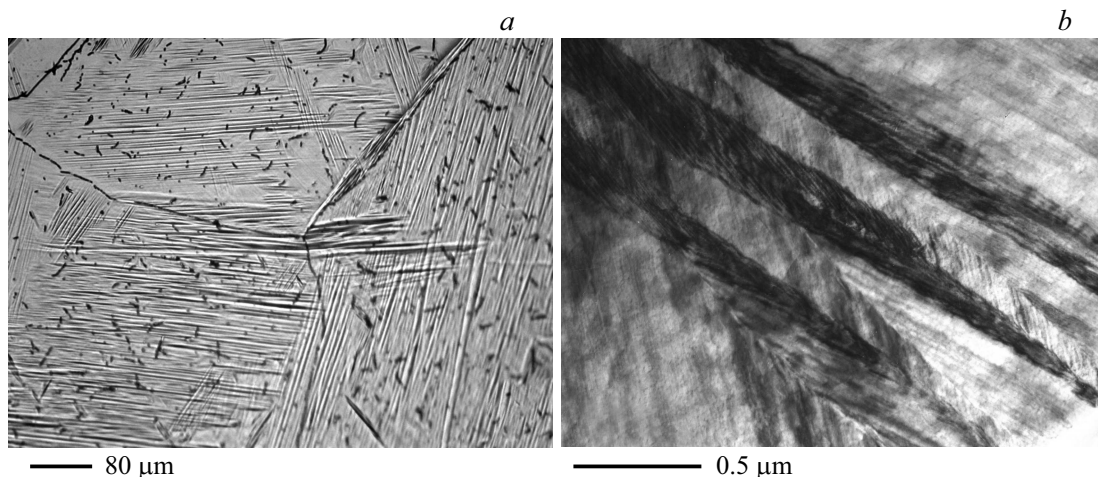


Рис. 2. Микроструктура сплава $\text{Ni}_{47}\text{Mn}_{42}\text{In}_{11}$ после отжига.

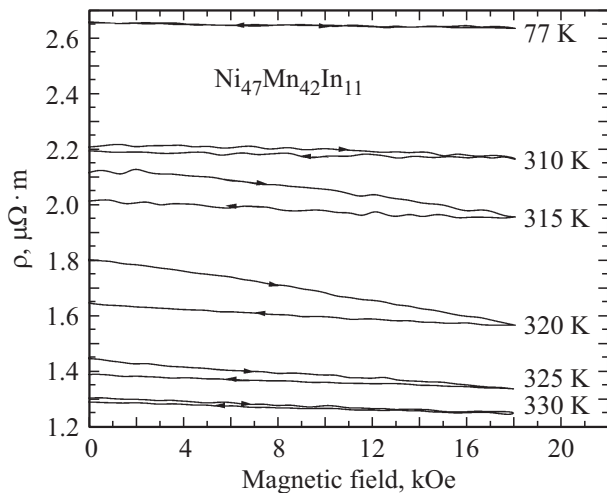


Рис. 3. Зависимости удельного электросопротивления исследованного сплава $\text{Ni}_{47}\text{Mn}_{42}\text{In}_{11}$ от напряженности магнитного поля при различных температурах.

близка к температуре мартенситной точки $T_{\text{CA}} \approx T_{\text{M}}$. Поэтому можно говорить о так называемом магнитоструктурном фазовом переходе. При комнатной температуре в исходном состоянии структура сплава $\text{Ni}_{47}\text{Mn}_{42}\text{In}_{11}$ двухфазная, состоящая из $L2_1$ фазы и мартенсита (рис. 2). При металлографическом исследовании при комнатной температуре на поверхности шлифов отчетливо виден мартенситный рельеф. В структуре наряду с высокотемпературной фазой $L2_1$ хорошо выявляются кристаллы мартенсита. Они располагаются определенным образом, образуя сочленения подобные пакетам (см. рис. 2, *a*). Как правило, внутри пакетов тонкие мартенситные пластины с плоскими границами разделов располагаются параллельно друг другу. Внутри одного зерна в соседних пакетах кристаллы часто располагаются под углом ~ 60 deg. Проведенные нами ранее [15,16] кристаллографический и рентгеноструктурный анализы показали, что при охлаждении в сплаве $\text{Ni}_{47}\text{Mn}_{42}\text{In}_{11}$ мартенситное превращение идет по типу $L2_1 \rightarrow 14M$ с образованием модулированной структуры мартенсита (см. рис. 2, *b*). Мартенсит в сплаве $\text{Ni}_{47}\text{Mn}_{42}\text{In}_{11}$ имеет моноклинную решетку. Внутри мартенситных кристаллов наблюдаются дефекты упаковки.

На рис. 3 показаны зависимости удельного электросопротивления сплава $\text{Ni}_{47}\text{Mn}_{42}\text{In}_{11}$ от напряженности внешнего магнитного поля $\rho(H)$ при разных температурах. Измерения $\rho(H)$ при каждой температуре проводились после предварительного охлаждения образца до 78 K, чтобы начальное структурное состояние образца было всегда одинаковым. При всех температурах наблюдается отрицательное магнитосопротивление. Вблизи температуры $T_{\text{M}} \approx 325$ K изменение электросопротивления с ростом магнитного поля значительно увеличивается и зависимости $\rho(H)$ характеризуются наличием гистерезиса. Наличие гистерезиса на зависимостях $\rho(H)$ указывает на то, что вблизи T_{M} происходит необра-

тимое индуцированное магнитным полем мартенситное превращение.

На рис. 4 представлена температурная зависимость магнитосопротивления исследуемого сплава в магнитном поле 18 kOe ($\rho(H = 18 \text{ kOe}) - \rho(H = 0)$)/ $\rho(H = 0)$. Резкий рост магнитосопротивления наблюдается в узкой области температур вблизи температуры T_{M} , где происходит индуцируемое магнитным полем мартенситное превращение. Максимальная абсолютная величина магнитосопротивления достигает $\approx 15\%$ и оказывается значительно ниже, чем изменение сопротивления при спонтанном мартенситном превращении, которое составляет $\approx 45\%$ (см. рис. 1). Низкие значения магни-

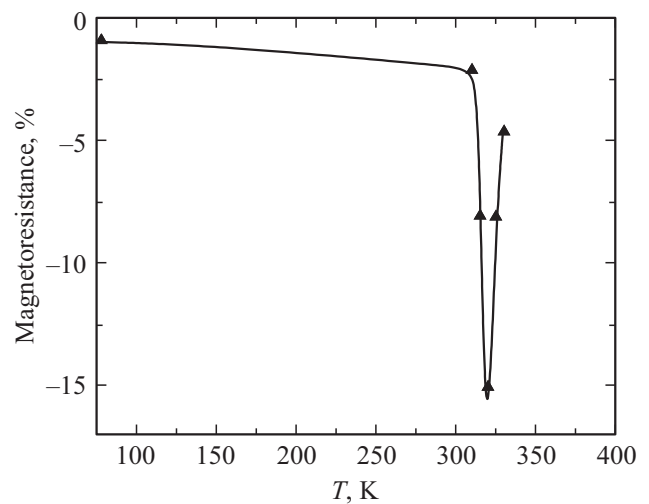


Рис. 4. Температурная зависимость магнитосопротивления сплава $\text{Ni}_{47}\text{Mn}_{42}\text{In}_{11}$ в магнитном поле 18 kOe.

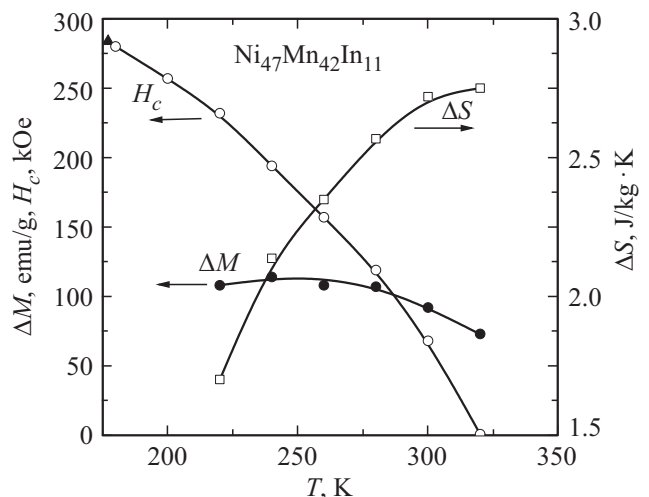


Рис. 5. Температурные зависимости критического поля H_c , в котором начинается мартенситное превращение, изменения намагниченности сплава ΔM при индуцированном магнитным полем мартенситном превращении и вычисленного с использованием уравнения Клапейрона–Клаузиуса изменения энтропии ΔS при мартенситном превращении для сплава $\text{Ni}_{47}\text{Mn}_{42}\text{In}_{11}$.

тосопротивления в магнитном поле 18 кОе обусловлены тем, что напряженности магнитного поля 18 кОе недостаточно, чтобы весь образец переходил в аустенитное состояние, поскольку индуцируемое магнитным полем мартенситное превращение происходит в широком интервале магнитных полей, достигающем 200 кОе [14].

На рис. 5 показаны температурные зависимости критического поля мартенситного превращения $H_c(T)$ в сплаве и разности $\Delta M(T)$ между намагниченностями индуцированном магнитным полем аустенитном состоянии и исходным мартенситном состоянии, определенные нами ранее в работе [17]. Характерной особенностью зависимости $H_c(T)$ является резкий рост значений критического поля по мере удаления от температуры мартенситного превращения, при этом намагниченность в индуцированном магнитным полем аустените слабо изменяется с изменением температуры. Индуцированное магнитным полем мартенситное превращение является фазовым переходом первого рода, поэтому можно вычислить максимальное изменение магнитной части энтропии ΔS или магнитокалорический эффект, используя широко известное уравнение Клапейрона-Клаузиуса [18,19]

$$\Delta S(T) = -(dH_c(T)/dT)\Delta M(T), \quad (1)$$

где $dH_c(T)/dT$ — скорость изменения критического поля H_c с изменением температуры; $\Delta M(T) = (M_a - M_m)$ — разница в намагниченности сплава в аустенитном состоянии M_a и индуцированном магнитным полем мартенситном состоянии M_m . Вычисленная с использованием уравнения (1) зависимость $\Delta S(T)$ приведена на рис. 5. Изменение энтропии в области индуцируемого магнитным полем магнитоструктурного фазового перехода положительное, что характерно для нестехиометрических сплавов Гейслера на основе Ni-Mn-In, Ni-Mn-Sn [4,8,9,11,12]. Максимальное изменение энтропии $\Delta S \approx 2.75 \text{ J/kg} \cdot \text{K}$ достигается при температуре близкой к $T_{CA} \approx 325 \text{ K}$, поскольку вблизи этой температуры наблюдаются максимальные значения $dH_c(T)/dT$.

4. Заключение

Исследованы структура, электросопротивление, магнитосопротивление и магнитокалорический эффект в ферромагнитном сплаве $\text{Ni}_{47}\text{Mn}_{42}\text{In}_{11}$.

Измерения температурных зависимостей электросопротивления показали, что относительное изменение электросопротивления в ходе спонтанного мартенситного превращения составляет 45%.

Установлено, что отрицательное магнитосопротивление и максимальный магнитокалорический эффект наблюдаются вблизи температур мартенситного превращения и магнитного перехода $T_{CM} \approx T_C \approx 325 \text{ K}$.

Исследуемый сплав $\text{Ni}_{47}\text{Mn}_{42}\text{In}_{11}$, обладая большим магнитосопротивлением, может быть использован как многофункциональный материал для практического применения.

Список литературы

- [1] А.Н. Васильев, В.Д. Бучельников, Т. Такаги, В.В. Ховайло, Э.И. Эстрин. УФН **173**, 577 (2003).
- [2] Y. Sutou, Y. Imano, N. Koeda, T. Omori, R. Kainuma, K. Ishida, K. Oikawa. Appl. Phys. Lett. **85**, 4358 (2004).
- [3] В.Д. Бучельников, А.Н. Васильев, В.В. Коледов, В.В. Ховайло, С.В. Таскаев, В.Г. Шавров. УФН **176**, 900 (2006).
- [4] V.D. Buchelnikov, V.V. Sokolovskiy. Phys. Met. Metallography **112**, 633 (2011).
- [5] K. Koyama, H. Okada, K. Watanabe, T. Kanomata, R. Kainuma, W. Ito, K. Oikawa, K. Ishida. Appl. Phys. Lett. **89**, 182510 (2006).
- [6] S.Y. Yu, Z.H. Liu, G.D. Liu, J.L. Chen, Z.X. Cao, G.H. Wu, B. Zhang, X.X. Zhang. Appl. Phys. Lett. **89**, 162503 (2006).
- [7] S. Chatterjee, S. Majumdar, V. Koledov. AIP Conf. Proc. **1447**, 1161 (2012).
- [8] V.K. Sharma, M.K. Chattopadhyay, L.S. Sharath Chandra, Ashish Khandelwal, R.K. Meena, S.B. Roy. Eur. Phys. J. Appl. Phys. **62**, 30601 (2013).
- [9] Y. Liu, C. Jing, X. He, Y. Zhang, K. Xu, Z. Li. Phys. Status Solidi A **214**, 6, 1600906 (2017).
- [10] X. Chen, V.B. Naik, R. Mahendiran, R.V. Ramanujan. J. Alloy. Compd. **618**, 187 (2016).
- [11] N.H. Dan, N.H. Duc, N.H. Yen, P.T. Thanh, L.V. Bau, N.A. Bang, N.T. Mai, P.K. Anh, T.D. Thanh, T.L. Phan. J. Magn. Magn. Mater. **374**, 372 (2015).
- [12] A. Quetz, Y. Koshkidko, I. Titov, I. Rodionov, S. Pandey, A. Aryal, P.J. Ibarra-Gaytan, V. Prudnikov, A. Granovsky, I. Dubenko. J. Alloy. Compd. **683**, 139 (2016).
- [13] S. Pandey, A. Quetz, A. Aryal, T. Samanta, I. Dubenko, S. Stadler, N. Ali. AIP Adv. **6**, 056213 (2016).
- [14] Ю.В. Калетина, Е.Г. Герасимов. ФТТ **56**, 1583 (2014).
- [15] Ю.В. Калетина, Н.Ю. Фролова, В.М. Гундырев, А.Ю. Калетин. ФТТ **58**, 1606 (2016).
- [16] Ю.В. Калетина, И.Г. Кабанова, Н.Ю. Фролова, В.М. Гундырев, А.Ю. Калетин. ФТТ **59**, 1984 (2017).
- [17] Ю.В. Калетина, Е.Г. Герасимов, В.М. Счастливец, Е.А. Фокина, П.Б. Терентьев. ФММ **114**, 911 (2013).
- [18] M. Balli, O. Sari, D. Fruchart, J. Forchelet. EPJ Web Conf. **29**, 00005 (2012).
- [19] N.V. Mushnikov, E.G. Gerasimov, P.B. Terentev, V.S. Gaviko, K.A. Yazovskikh, A.M. Aliev. J. Magn. Magn. Mater. **440**, 89 (2017).

Редактор Д.В. Жуманов