

05,11

Деградация магнитокалорического эффекта в $\text{Ni}_{49.3}\text{Mn}_{40.4}\text{In}_{10.3}$ в циклических магнитных полях

© А.М. Алиев¹, А.Б. Батдалов¹, Л.Н. Ханов¹, А.В. Маширов², Э.Т. Дильмиева², В.В. Колецов², В.Г. Шавров²

¹ Институт физики им. Х.И. Амирханова ДФИЦ РАН, Махачкала, Россия

² Институт радиотехники и электроники им. В.А. Котельникова РАН, Москва, Россия

E-mail: lowtemp@mail.ru

Поступила в Редакцию 30 декабря 2019 г.

В окончательной редакции 30 декабря 2019 г.

Принята к публикации 10 января 2020 г.

В сплаве Гейслера $\text{Ni}_{49.3}\text{Mn}_{40.4}\text{In}_{10.3}$ проведены прямые измерения магнитокалорического эффекта $\Delta T_{\text{ад}}$ в циклических магнитных полях с амплитудой до 8 Т. Максимальные значения магнитокалорического эффекта составляют — 5.29 К в области перехода мартенсит–аустенит и 3.39 К в области магнитного фазового перехода в аустенитной фазе. Обнаружено, что долговременное воздействие циклического магнитного поля приводит к заметному уменьшению величины магнитокалорического эффекта в области магнито-структурного перехода мартенсит–аустенит. Восстановление исходных свойств происходит после полного перехода образца в аустенитную фазу. Обнаруженное явление ставит ограничение на использование данных материалов в технологии магнитного охлаждения.

Ключевые слова: магнитокалорический эффект, сплавы Гейслера, циклические магнитные поля, деградация, магнитное охлаждение.

DOI: 10.21883/FTT.2020.05.49238.01M

К материалам для использования в технологии магнитного охлаждения предъявляется большое количество требований, среди которых основным является то, что материал должен обладать большой величиной магнитокалорического эффекта (МКЭ) в области комнатных температур [1–3]. На самом деле это требование должно быть дополнено требованием стабильности магнитокалорических свойств в условиях долговременного воздействия циклических магнитных полей, так как именно в таких условиях будет функционировать рабочее тело твердотельного магнитного холодильника. Можно предположить, что материалы с магнитными фазовыми переходами второго рода будут обладать стабильными магнитокалорическими свойствами ввиду отсутствия сильных изменений решетки и гистерезисных явлений в области фазовых переходов. Но большая часть известных в настоящее время перспективных магнитокалорических материалов — это материалы с магнитокалорическими свойствами в таких материалах не является очевидной. Поэтому актуальной и важной задачей является поиск новых материалов с гигантским и стабильным в циклических магнитных полях магнитокалорическим эффектом, или же установление материалов со стабильными магнитокалорическими свойствами среди известных перспективных магнитокалорических материалов.

Одним из перспективных материалов для технологии магнитного охлаждения считаются сплавы Гейслера [4–9]. Во многих сплавах Гейслера наблюдаются как чисто магнитные фазовые переходы ферромагнетик–парамагнетик, так и магнитокалорические переходы аустенит–мартенсит, при которых наблюдается скачкообразное изменение намагниченности. С точки зрения использования в технологии магнитного охлаждения, именно область магнитокалорического перехода представляет основной интерес, так как величина МКЭ в этой области обычно больше, чем при магнитном фазовом переходе в аустенитной фазе за счет дополнительного вклада решетки. Кроме того, температуру перехода можно легко регулировать в широкой области температур путем изменения соотношения элементов в сплаве. В настоящей работе проведены исследования магнитокалорических свойств сплава $\text{Ni}_{49.3}\text{Mn}_{40.4}\text{In}_{10.3}$ в циклических магнитных полях амплитудой до 8 Т.

Прямые измерения МКЭ были выполнены на установке, собранной в лаборатории [10,11]. Дифференциальная хромель–константановая термопара, изготовленная из проводов толщиной 50 μm , была приклеена к образцу с размерами $3 \times 3 \times 0.5 \text{ mm}$ с помощью клея БФ-2. Для сведения к минимуму влияния переменного магнитного поля на измеряемый сигнал, провода дифференциальной термопары были скручены бифилярно. Для улучшения теплового контакта и уменьшения тепловой инерции концы проводов были сплюснены до толщины 3–5 μm . Термопарный спай был изготовлен с помощью электросварки. Измерения проводились с использованием

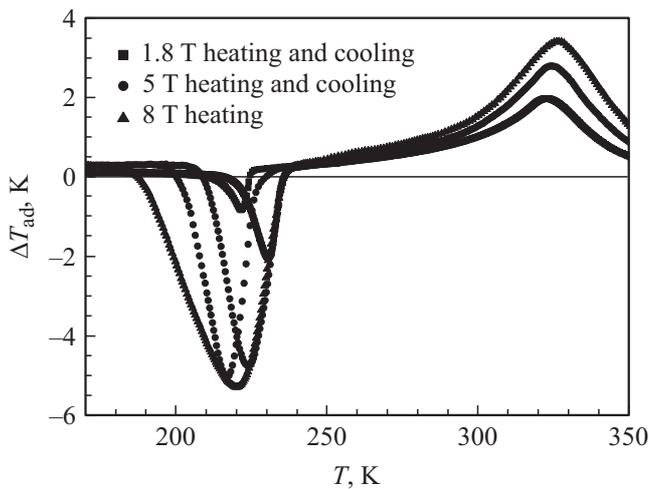


Рис. 1. Температурные зависимости адиабатического изменения температуры в сплаве $\text{Ni}_{49.3}\text{Mn}_{40.4}\text{In}_{10.3}$ в циклических магнитных полях.

двух источников циклических магнитных полей. Первый источник — это регулируемая магнитная система с магнитным полем 1.8 Т, при этом во время всех экспериментов частота изменения магнитного поля составляла 0.2 Нз. Для исследования МКЭ в сильных магнитных полях использовалась сверхпроводящая криомагнитная система замкнутого цикла, с максимальным полем 8 Т. Для получения циклических полей использовался линейный актуатор, который с заданной частотой вводил в поле и выводил из поля температурную вставку с образцом.

На рис. 1 приведены температурные зависимости адиабатического изменения температуры образца в циклических магнитных полях различной амплитуды. На рисунке видны две области, в которых наблюдаются значительные величины адиабатического изменения температуры. В области фазового перехода ферромагнетик–парамагнетик наблюдается прямой магнитокалорический эффект с максимумом эффекта около 320 К. Величина эффекта достигает значений 1.96, 2.77 и 3.39 К при изменении магнитного поля соответственно на 1.8, 5 и 8 Т. Кривые температурных зависимостей МКЭ имеют вид, характерный для МКЭ в области фазовых переходов второго рода.

Совершенно иное поведение наблюдается в области магнитоструктурного фазового перехода. В этой области наблюдается обратный магнитокалорический эффект. В магнитном поле 1.8 Т величина эффекта достигает -2.03 К в режиме нагрева, в то время как в режиме охлаждения величина эффекта существенно меньше и равна -0.83 К. Ширина температурного гистерезиса в поле 1.8 Т составляет 9 К. В магнитном поле 5 Т величина эффекта составляет -4.76 К в режиме нагрева и -5.03 в режиме охлаждения. Ширина температурного гистерезиса немного уменьшается по сравнению с полем 1.8 Т и составляет 7 К. Из рисунка видно, что увеличение поля до 8 Т не приводит к существенному увеличению

МКЭ ($\Delta T_{\text{ad}} = -5.29$ К), из чего вытекает, что эффект начинает выходить на насыщение. Кроме того, видно, что изменение магнитного поля не приводит к изменению верхней температурной границы обратного эффекта (237 К). Расширение температурной области эффекта с ростом магнитного поля происходит только в сторону низких температур. Такое несимметричное по отношению к температуре изменение области эффекта является характерным для фазовых переходов первого рода.

Ранее нами было обнаружено явление деградации магнитокалорического эффекта в сплаве $\text{Fe}_{48}\text{Rh}_{52}$ в области магнитоструктурного перехода антиферромагнетик–ферромагнетик под действием циклического магнитного поля, причем этот эффект в обычных условиях носит необратимый характер [11]. Исходные магнитокалорические свойства данного сплава восстанавливались только после перегрева образца выше температуры Кюри. Поэтому температурные зависимости МКЭ в сплаве NiMnIn также были измерены несколько раз в режимах нагрева для проверки возможной деградации магнитокалорических свойств. В отличие от FeRh , какого либо изменения эффекта в данном режиме измерения обнаружено не было. Но очевидно, что в таких условиях рабочее тело холодильника не будет эксплуатироваться, а будет подвергаться циклическому воздействию магнитного поля величиной 1–2 Т в небольшой области температур вблизи максимума МКЭ.

Временные зависимости МКЭ в $\text{Ni}_{49.3}\text{Mn}_{40.4}\text{In}_{10.3}$ в циклическом магнитном поле амплитудой 1.8 Т были исследованы при температуре максимума эффекта 228.5 К, а также при температурах ниже и выше максимума эффекта (при температурах 225.5 и 232.5 К). Образец предварительно охлаждался в нулевом магнитном поле, потом нагревался до требуемых температур, и только после установления температуры включали циклическое магнитное поле. Температура образца поддерживалась с точностью ± 0.05 К.

Как видно из рис. 2, приложение циклического магнитного поля приводит к постепенному уменьшению начальной величины МКЭ. На кривых зависимости МКЭ от количества циклов приложения магнитного поля можно отметить два участка. На начальном участке наблюдается очень резкое уменьшение эффекта, несколько десятков циклов приводят к скачкообразному уменьшению эффекта. В дальнейшем уменьшение эффекта продолжается, но с меньшей скоростью. Резкое уменьшение эффекта на начальном участке приложения циклического магнитного поля имеет простое объяснение. Ранее была обнаружена зависимость величины МКЭ от скорости изменения температуры образца в области магнитоструктурного перехода в сплаве Гейслера $\text{Ni}_{47}\text{Mn}_{40}\text{Sn}_{12.5}\text{Cu}_{0.5}$ [12]. Внутри области температурного гистерезиса каждое приложение магнитного поля приводит к частичному переходу образца в аустенитное состояние, а обратный переход, из-за температурного гистерезиса, происходит не во всем объеме аустенитной фазы. Это приводит к тому, что десятки циклов приложения магнитного поля приводят к полному переводу

образца в аустенитное состояние. Данное объяснение можно использовать и для объяснения начального участка зависимости МКЭ от количества циклов: каждое включение приводит к переходу части образца в аустенитное состояние, а обратный переход происходит не во всем объеме аустенитной фазы. И с каждым циклом все большая часть образца остается в аустенитном состоянии, что приводит к тому, что обратный МКЭ, обусловленный переходом мартенсит–аустенит, уменьшается по величине. Фактически, это так называемый эффект первого включения поля, но растянутый на десятки циклов приложения поля. И такой эффект зависит как от поля, так и от температуры, и наблюдается только внутри области гистерезиса. Выключение магнитного поля на 10 min (показано как разрыв на кривых зависимости МКЭ от времени) при температуре 228.5 K приводит к малозаметному восстановлению свойств, в то время как при более высокой температуре 232.5 K восстановление более заметно. При температуре 225.5 K восстановление не происходит вовсе.

Если эффект деградации обусловлен только необратимыми переходами внутри области гистерезиса, перегрев или охлаждение образца за пределы гистерезиса должен привести к восстановлению исходных свойств. Для проверки этого были измерены температурные зависимости МКЭ сразу после измерений МКЭ при фиксированных температурах. Перегрев выше температуры магнитоструктурного перехода приводит к полному восстановлению МКЭ, в то время как охлаждение ниже температуры перехода показывает несколько другое поведение. На рис. 3 показаны температурные зависимости МКЭ, измеренные после охлаждения образца от температур, при которых измерялись временные зависимости МКЭ. Видно, что с ростом температуры происходит постепенное восстановление исходных свойств. После охлаждения от температуры 225.5 K эффект растет медленно, и только после достижения температуры аустенитной фазы эффект полностью восстанавливается. После охлаждения от более высокой температуры 228.5 K эффект восстанавливается значительно быстрее.

Таким образом, плавное уменьшение МКЭ в течение сотен циклов приложения магнитного поля трудно объяснить только необратимым переходом образца в аустенитную фазу внутри области температурного гистерезиса, иначе восстановление свойств происходило бы при любом выводе образца за пределы области температурного гистерезиса. Фактически восстановление исходных свойств происходит только при переходе образца в аустенитную фазу. Это указывает на существование дополнительного механизма деградации свойств, кроме необратимости магнитоструктурных фазовых переходов внутри области гистерезиса. Это подтверждается также исследованиями на стабильность свойств в циклических магнитных полях амплитудой 5 и 8 T. Как видно из рис. 4, в данных полях также наблюдается деградация МКЭ, но без начального участка с быстрым уменьшением величины МКЭ. Так как температуры, при которых производились исследования на стабильность

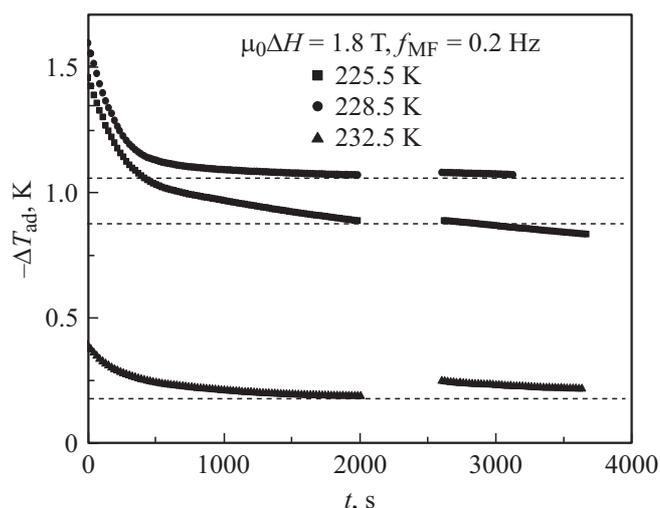


Рис. 2. Временные зависимости адиабатического изменения температуры в сплаве $\text{Ni}_{49.3}\text{Mn}_{40.4}\text{In}_{10.3}$ в циклическом магнитном поле 1.8 T в области магнитоструктурного фазового перехода.

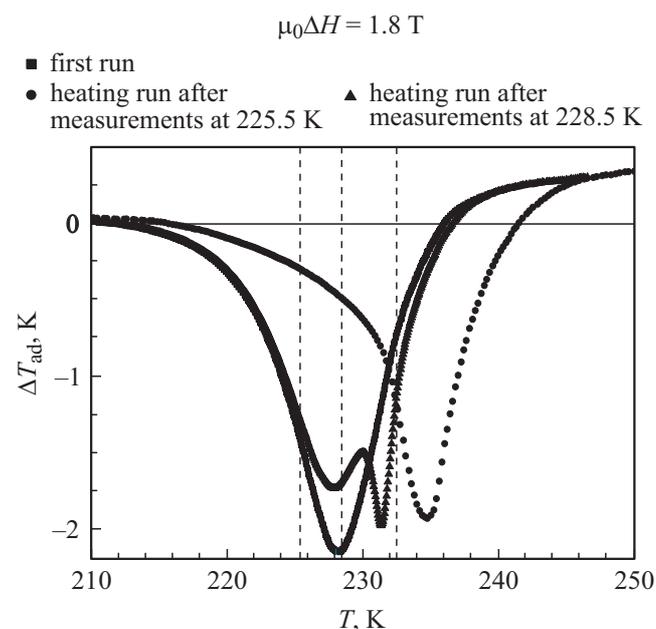


Рис. 3. Температурные зависимости адиабатического изменения температуры в сплаве $\text{Ni}_{49.3}\text{Mn}_{40.4}\text{In}_{10.3}$ в поле 1.8 T после измерений при фиксированных температурах и исходная кривая МКЭ.

свойств в полях 5 и 8 T, лежат существенно ниже области гистерезиса, уменьшение эффекта не может быть вызвано необратимым переходом в аустенитную фазу. Даже выдерживание образца в течение нескольких часов при температурах значительно ниже области фазового перехода не приводит к восстановлению исходных свойств.

К сожалению, сделать однозначные выводы о механизмах деградации магнитокалорических свойств сплава

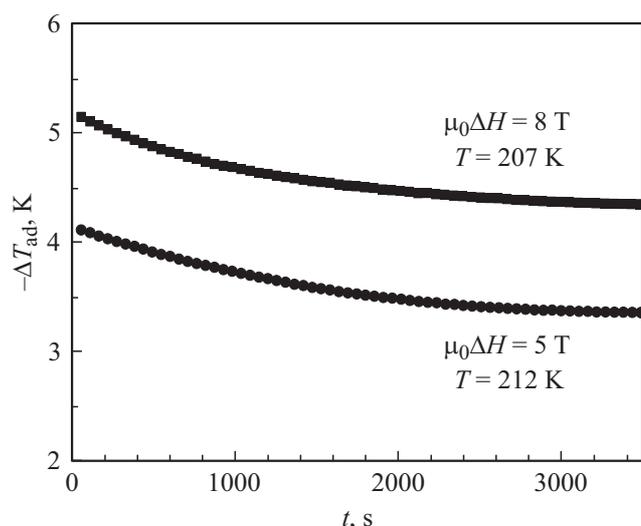


Рис. 4. Временные зависимости адиабатического изменения температуры в сплаве $\text{Ni}_{49.3}\text{Mn}_{40.4}\text{In}_{10.3}$ в циклических магнитных полях амплитудой 5 и 8 Т.

Гейслера на основе только измерений адиабатического изменения температуры в циклических магнитных полях нельзя. Более того, проведение других исследований в таких условиях является проблемой. Как только образец нагревается до комнатных температур с целью проводить другие исследования, исходные свойства образца восстанавливаются, и такие исследования не дадут нужной информации. Нужны специальные установки для исследования магнитных и структурных свойств материалов в циклических магнитных полях. Исходя из того, что деградация сохраняется в мартенситной фазе, а в аустенитной происходит полное восстановление свойств, можно только предположить, что второй механизм деградации связан с появлением мартенситов. Циклическое воздействие магнитного поля приводит к периодическому переходу образца из мартенситной фазы в аустенитную и обратно. Такое циклическое явление может постепенно ориентировать мартенситы таким образом, что с каждым разом будут требоваться все более сильные магнитные поля для перевода образца в аустенитную фазу. Это предположение требует дальнейшего исследования оптическими, магнитными и структурными методами. Необходимо также отметить, что каких либо процессов деградации магнитокалорического эффекта в области магнитного фазового перехода в аустенитной фазе не было обнаружено.

Таким образом, в сплаве $\text{Ni}_{49.3}\text{Mn}_{40.4}\text{In}_{10.3}$ обнаружено явление деградации магнитокалорических свойств в области магнитоструктурного перехода мартенсит–аустенит под действием циклического магнитного поля. Одним из механизмов деградации является необратимость магнитоструктурных фазовых переходов в области температурного гистерезиса. Явление деградации ставит существенные ограничения на возможное использование данных материалов в качестве хладагента в технологии

магнитного охлаждения. Полученные результаты указывают на необходимость исследования всех перспективных магнитокалорических материалов в циклических магнитных полях.

Финансирование работы

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант № 18-12-00415).

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] K.A. Gschneidner, Jr., V.K. Pecharsky. *Int. J. Refrigeration* **31**, 945 (2008).
- [2] M.H. Phan, S.C. Yu. *J. Magn. Magn. Mater.* **308**, 325 (2007).
- [3] B.F. Yu, Q. Gao, B. Zhang, X.Z. Meng, Z. Chen. *Int. J. Refrigeration* **26**, 622 (2003).
- [4] T. Bachaga, J. Zhang, M. Khitouni, J.J. Sunol. *Int. J. Adv. Manufact. Technology* **103**, 2761 (2019).
- [5] J. Liu, X. You, B. Huang, I. Batashev, M. Maschek, Y. Gong, X. Miao, F. Xu, N. van Dijk, E. Brück. *Phys. Rev. Materials* **3**, 084409 (2019).
- [6] T. Krenke, E. Duman, M. Acet, E.F. Wassermann, X. Moya, L. Mañosa, A. Planes. *Nature Mater.* **4**, 450 (2005).
- [7] И.Д. Родионова, Ю.С. Кошкидько, Я. Цвикс, А. Кюйтц, С. Пандей, А. Арял, И.С. Дубенко, Ш. Стадлер, Н. Али, И.С. Титов, М. Блинов, М.В. Прудникова, В.Н. Прудников, Э. Ладеранга, А.Б. Грановский. *Письма в ЖЭТФ* **101**, 419 (2015).
- [8] R. Fayzullin, V. Buchelnikov, M. Drobosyuk, A. Mashirov, A. Kamantsev, B. Hernando, M. Zhukov, V.V. Koledov, V.G. Shavrov. *Solid State Phenomena* **233**, 183 (2015).
- [9] A.P. Kamantsev, V.V. Koledov, A.V. Mashirov, E.T. Dilmieva, V.G. Shavrov, J. Cwik, A.S. Los, V.I. Nizhankovskii, K. Rogacki, I.S. Tereshina, Y.S. Koshkid'ko, M.V. Lyange, V.V. Khovaylo, P. Ari-Gur. *J. Appl. Phys.* **117**, 163903 (2015).
- [10] А.М. Алиев, А.Б. Батдалов, В.С. Калитка. *Письма в ЖЭТФ* **90**, 736 (2009).
- [11] А.М. Алиев, А.Б. Батдалов, Л.Н. Ханов, А.П. Камантсев, В.В. Коледов, А.В. Маширов, В.Г. Шавров, Р.М. Гречешкин, А.Р. Кaul, V. Sampath. *Appl. Phys. Lett.* **109**, 202407 (2016).
- [12] A.G. Gamzatov, A.M. Aliev, A. Ghotbi Varzaneh, P. Kameli, I. Abdolhosseini Sarsari, S.C. Yu. *Appl. Phys. Lett.* **113**, 172406 (2018).

Редактор Е.Ю. Флегонтова