

01,11

**Электросопротивление сплавов  $Ni_{42+x}Mn_{47-x}Sn_{11}$** 

© Н.В. Волкова, В.В. Чистяков, Е.И. Патраков, П.С. Коренистов, А.Н. Перевалова, С.М. Емельянова

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

E-mail: nvolkova@imp.uran.ru

Поступила в Редакцию 18 ноября 2021 г.

В окончательной редакции 18 ноября 2021 г.

Принята к публикации 23 ноября 2021 г.

Исследованы электросопротивление и структура сплавов  $Ni_{42+x}Mn_{47-x}Sn_{11}$ , где  $x = 0, 1, 2, 3, 4$ . При комнатной температуре сплавы  $Ni_{42+x}Mn_{47-x}Sn_{11}$  упорядочены в кубическую структуру  $L2_1 Ni_2MnSn$ , характерную для сплавов Гейслера. Характерный для ферромагнитных нестехиометрических сплавов Гейслера фазовый переход между кубической аустенитной фазой и мартенситом с более низкой симметрией наблюдается при температурах ниже комнатной. Обнаружено, что частичная замена атомов Mn атомами Ni приводит к повышению температур фазового перехода и к смещению их в область комнатных температур.

**Ключевые слова:** сплавы Гейслера, электросопротивление, фазовый переход.

DOI: 10.21883/FTT.2022.03.52090.244

**1. Введение**

Исследования „интеллектуальных“ материалов приобретают актуальность в настоящее время. „Интеллектуальными“ называют многофункциональные материалы, обладающие набором управляемых физических характеристик. В таких материалах наблюдается контролируемое существенное изменение одного и более свойств в ответ на изменения внешних условий. Изменение свойств является обратимым и может неоднократно воспроизводиться при циклическом воздействии внешней среды. На сегодняшний момент, к наиболее известным многофункциональным материалам относятся сплавы Гейслера, которые могут обладать эффектом памяти формы и магнетокалорическим эффектом (МКЭ). При работе с подобными сплавами возможно путем варьирования химического состава образцов получить требуемые функциональные свойства.

Ферромагнитные (ФМ) сплавы Гейслера представляют собой интерметаллические соединения, упорядоченные в кубическую  $L2_1$ -структуру. Известно [1,2], что ФМ-сплавы Гейслера на основе Ni–Mn претерпевают фазовый переход первого рода между низкотемпературной мартенситной фазой и высокотемпературной аустенитной, который сопровождается резким изменением намагниченности и электросопротивления. В сплавах  $Ni_{47-x}Mn_{42+x}In_{11}$  ( $x = 0, 1, 2$ ) данный переход и большие значения МКЭ наблюдаются в районе комнатной температуры [3]. Это делает данные сплавы перспективными для применения в качестве хладагента. В работе [4] исследованы сплавы  $Ni_{50-x}Mn_{39+x}Sn_{11}$ , где  $x = 5, 6, 7$ . Из температурных зависимостей намагниченности в слабых полях определены характерные температуры фазовых переходов:  $M_s$  и  $M_f$  — начала и конца мартенситного превращения,  $A_s$  и  $A_f$  — начала и конца аустенитного превращения, а также температуры Кюри

мартенситной и аустенитной фазы. Обнаружено, что увеличение концентрации Mn сдвигает фазовый переход в область низких температур. В исследованном интервале концентраций фазовые переходы наблюдаются при температурах ниже комнатной.

Целью настоящей работы был поиск сплавов Гейслера на основе Ni–Mn в которых большой МКЭ наблюдается при комнатной температуре. Для этого были изготовлены пять образцов  $Ni_{42+x}Mn_{47-x}Sn_{11}$ , где  $x = 0, 1, 2, 3, 4$ . Количество олова не менялось, а атомы никеля замещали частично атомы марганца.

Статья организована следующим образом. В разделе 2 описаны экспериментальные методики, использованные в настоящей работе. В разделе 3 исследованы структура и электросопротивление сплавов  $Ni_{42+x}Mn_{47-x}Sn_{11}$ , где  $x = 0, 1, 2, 3, 4$ . Последний раздел посвящен выводам.

**2. Экспериментальная часть**

Сплавы  $Ni_{42+x}Mn_{47-x}Sn_{11}$ , где  $x = 0, 1, 2, 3, 4$  были выплавлены в дуговой печи в атмосфере аргона. Полученные слитки отжигали в кварцевой колбе в атмосфере гелия при температуре 1100 К в течение 96 h. Отжиг проводился не непрерывно, с охлаждениями до комнатной температуры на время порядка 11 часов и последующим нагревом до 1100 К на время порядка 13 h. По окончании отжига проведена закалка в воду. Слитки были разрезаны электроискровым методом. Затем были изготовлены порошки для проведения рентгеноструктурных исследований. Измерения электросопротивления проводились стандартным четырехконтактным методом при постоянном коммутируемом токе 25 mA в режиме нагрева и последующего охлаждения в диапазонах температур ниже комнатной от 77 до 340 К и выше комнатной от 290 до 1100 К.

Анализ химического состава сплава проводился с помощью электронного сканирующего микроскопа с автоэмиссионным катодом FEI Inspect F и приставкой GENESIS Spectrum (Inspect F, FEI Company) с EDAX спектрометром.

Структура сплава исследована отделом рентгеноструктурного анализа ЦКП ИФМ УрО РАН с помощью рентгеновского дифрактометра высокого разрешения „Empyrean“ (производство PANalytical) в медном фильтрованном излучении методом сканирования шагом  $0.02^\circ$  при комнатной температуре в диапазоне углов от 20 до 100 deg. Первичная обработка и расчет параметров проведены с помощью программного комплекса HighScore Plus 4.1.

### 3. Результаты и обсуждение

Анализ химического состава слитков, проведенный с помощью электронного сканирующего микроскопа до упорядочивающего отжига, показал, что химический состав соответствует номинальному. Поверхность слитков достаточно однородная. Упорядочивающий отжиг при 1100 К в течение суток привел к появлению небольших участков с содержанием Mn свыше 90%, затем упорядочивающий отжиг при температуре 1100 К в течение 96 h привел к уменьшению этих участков или исчезновению.

На рис. 1 приведены дифрактограммы образцов сплавов  $Ni_{42+x}Mn_{47-x}Sn_{11}$ , где  $x = 0, 1, 2, 3, 4$ . Наблюдаемые дифракционные пики относятся к ГЦК-фазам  $Ni_2MnSn$  (порядка 50%) и  $MnNi$ . Частичная замена атомов Ni атомами Mn приводит к уменьшению доли фазы  $Ni_2MnSn$  в объеме образца и, соответственно, увеличению доли  $MnNi$ .

Температурные зависимости удельного электросопротивления при температурах от 77 до 1100 К образцов сплавов  $Ni_{42+x}Mn_{47-x}Sn_{11}$ , приведены на рис. 2. Для всех образцов при температурах ниже комнатной наблюдаются особенности, вероятно указывающие на структурный фазовый переход первого рода сопровождающийся гистерезисом, свойственным подобным сплавам нестехиометрического состава Ni-Mn-X (X = Ga, In, Sn, Sb) [3,4,5].

Во всей области температур выше обнаруженных особенностей наблюдается положительный ТКС (температурный коэффициент сопротивления). Однако, рост удельного сопротивления с увеличением температуры отличается от линейного, характерного для металлов. Как видно на рис. 2 и 3, наблюдается так называемый эффект насыщения. Последний состоит в том, что наблюдается отрицательная кривизна температурной зависимости электросопротивления, т.е. ТКС уменьшается с возрастанием температуры. Данное явление наблюдалось в различных сплавах, в частности  $Ni_3Mn$ , и может быть связано с приближением длины свободного пробега к величине межатомного расстояния [6].

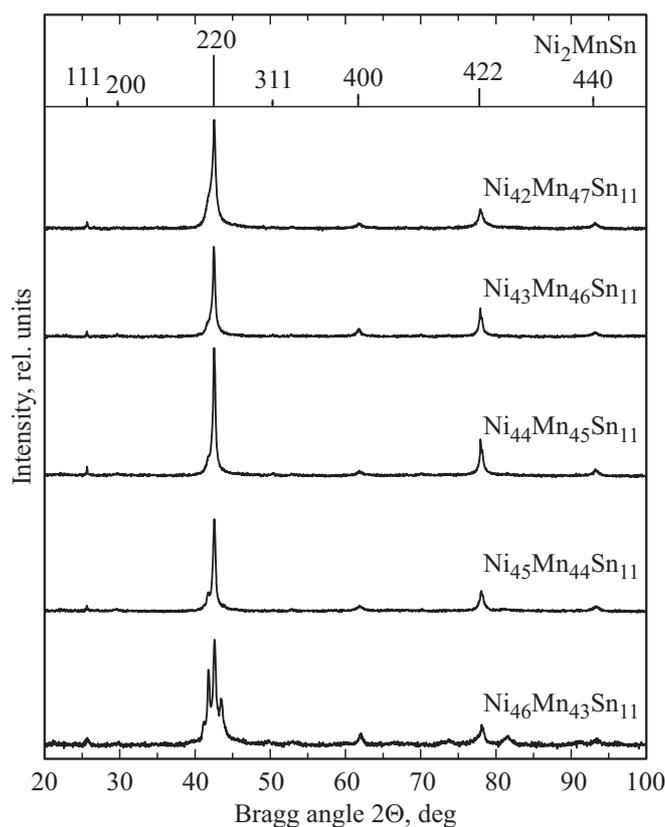


Рис. 1. Дифрактограммы образцов сплавов  $Ni_{42+x}Mn_{47-x}Sn_{11}$ , где  $x = 0, 1, 2, 3, 4$ .

Для образца  $Ni_{43}Mn_{46}Sn_{11}$  в процессе охлаждения при температуре около 460 К наблюдается особенность в виде перегиба на температурной зависимости электросопротивления. При нагревании данная особенность не наблюдается. Скорость нагревания и охлаждения не влияет на наблюдение этого явления. Температурная зависимость электросопротивления и ТКС сплава  $Ni_{43}Mn_{46}Sn_{11}$  при высоких температурах приведены на рис. 3. Как правило, подобные особенности (обозначена вертикальной линией) на температурных зависимостях электросопротивления, связанные со структурными и магнитными превращениями, наблюдаются как при нагревании, так и при охлаждении. Величина удельного электросопротивления совпадает при повторных нагревах до 1100 К и последующих охлаждениях. Это свидетельствует о том, что упорядочивающий отжиг в течение 4 суток привел к достижению равновесного структурного состояния.

На рис. 4 приведена температурная зависимость электросопротивления образца сплава  $Ni_{43}Mn_{46}Sn_{11}$  при низких температурах от 77 до 300 К. В работе [7] приведены результаты измерений температурной зависимости намагниченности и теплоёмкости сплава  $Ni_{43}Mn_{46}Sn_{11}$  в различных магнитных полях. Образец был отожжен при 1073 К в течение 24 h с последующей закалкой в воду. Фазовый переход аустенит-мартенсит, сопровождающий

ся скачком теплоёмкости, наблюдался при температурах 200 К и ниже, причем температура перехода понижалась с увеличением магнитного поля.

Как видно на рис. 2 для образца  $Ni_{46}Mn_{43}Sn_{11}$  при охлаждении от высоких температур кривая температурной зависимости электросопротивления пересекает кривую при нагревании примерно при 350 К. Наклон кривой

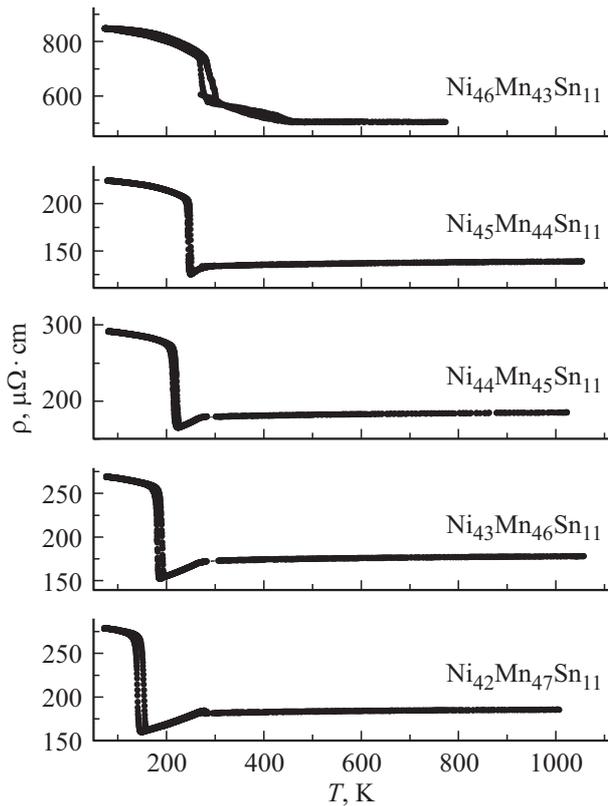


Рис. 2. Температурные зависимости электросопротивления образцов сплавов  $Ni_{42+x}Mn_{47-x}Sn_{11}$ , где  $x = 0, 1, 2, 3, 4$  от 77 до 1100 К.

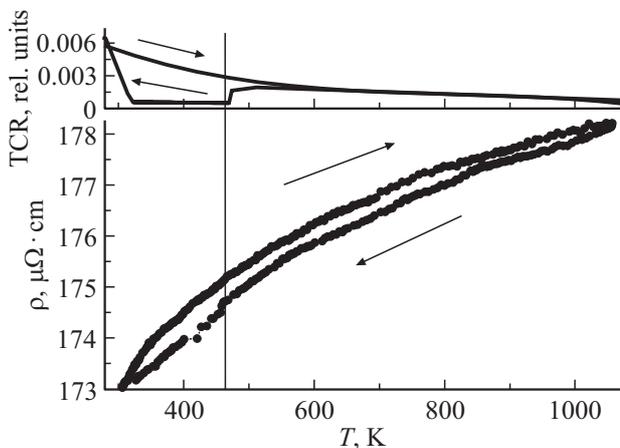


Рис. 3. Температурная зависимость электросопротивления и ТКС образца сплава  $Ni_{43}Mn_{46}Sn_{11}$  при высоких температурах от 300 до 1100 К.

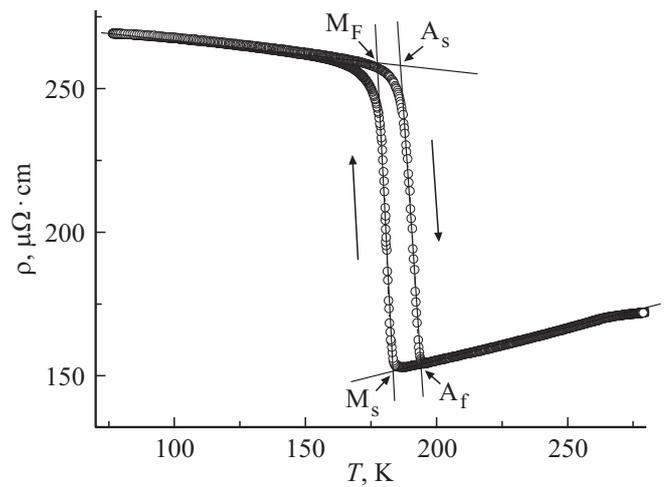


Рис. 4. Температурная зависимость электросопротивления образца сплава  $Ni_{43}Mn_{46}Sn_{11}$  при низких температурах от 77 до 300 К.

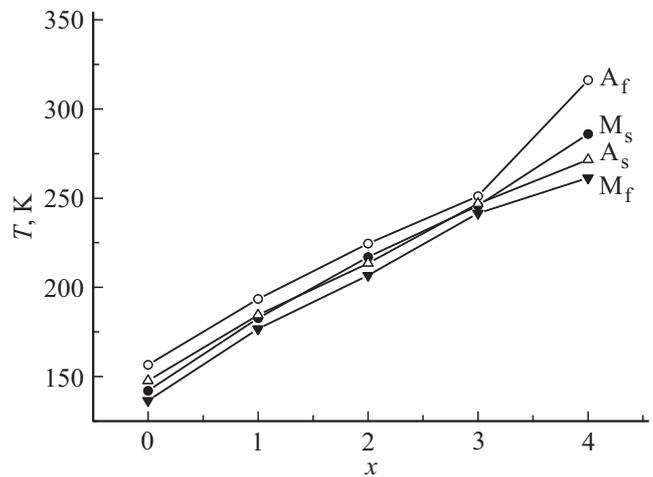


Рис. 5. Концентрационная зависимость характерных температур фазовых превращений образцов сплавов  $Ni_{42+x}Mn_{47-x}Sn_{11}$ , где  $x = 0, 1, 2, 3, 4$ .  $M_s$  и  $M_f$  — температуры начала и конца мартенситного превращения,  $A_s$  и  $A_f$  — температуры начала и конца аустенитного превращения.

более пологий, чем для других образцов. Для данного образца пики, относящиеся к фазе  $MnNi$ , становятся на рентгенограмме более выраженными, и, соответственно, количество этой фазы максимально. Вероятные температуры начала и конца аустенитного и мартенситного превращения, определенные методом пересечения касательных, показаны на рис. 5. Видно, что увеличение концентрации  $Ni$  приводит к повышению температур фазового перехода. Для сплава с  $x = 4$  фазовый переход наблюдается при комнатной температуре.

Если исследование магнитных свойств обнаружит в данных сплавах большие значения МКЭ, как это было обнаружено в [3–5,8], данный сплав может оказаться перспективным для использования в качестве хладагента.

## 4. Заключение

Проведенные исследования показали, что сплавы  $Ni_{42+x}Mn_{47-x}Sn_{11}$ , где  $x = 0, 1, 2, 3, 4$  упорядочены в кубическую  $L2_1$  структуру, состоят из смеси двух фаз:  $Ni_2MnSn$  (около 50%) и  $MnNi$ . Увеличение  $x$  приводит к уменьшению количества фазы  $Ni_2MnSn$  и увеличению количества фазы  $MnNi$ . Это сопровождается повышением вероятных температур фазового перехода первого рода аустенит–мартенсит и их сдвигу в область комнатных температур. Подбор такого состава и был целью данной работы. Дальнейшие исследования магнитных свойств данных сплавов целесообразны с точки зрения поиска материалов с большим значением МКЭ в области комнатных температур.

## Благодарности

Авторы выражают благодарность В.В. Марченкову за идею и предоставленные образцы, В.С. Гавико за проведенные рентгеноструктурные исследования, А.Ф. Прекулу за помощь с отжигом образцов и полезное обсуждение.

## Финансирование работы

Работа выполнена в рамках государственного задания Министерства науки и высшего образования России (тема „Спин“ № АААА-А18-118020290104-2).

## Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

## Список литературы

- [1] Y. Sutou, Y. Imano, N. Koeda, T. Omori, R. Kainuma, K. Ishida, K. Oikawa. *Appl. Phys. Lett.* **85**, 4358 (2004).
- [2] N.H. Dan, N.H. Duc, N.H. Yen, P.T. Thanh, L.V. Bau, N.M. An, D.T.K. Anh, N.A. Bang, N.T. Mai, P.K. Anh, T.D. Thanh, T.L. Phan, S.C. Yu. *J. Magn. Magn. Mater.* **374**, 372 (2015).
- [3] S.M. Emelyanova, V.V. Marchenkov, K.A. Belozeroва, E.I. Patrakov, R.L. Wang, H.B. Xiao, C.P. Yang, H.W. Weber, F. Sauerzopf, Yu.V. Kaletina. *Solid State Phenomena* **233–234**, 233 (2015).
- [4] Z.D. Han, D.H. Wang, C.L. Zhang, H.C. Xuan, B.X. Gu, Y.W. Du. *Appl. Phys. Lett.* **90**, 042507 (2007).
- [5] С.М. Емельянова, Н.Г. Бебенин, В.П. Дякина, В.В. Чистяков, Т.В. Дьячкова, А.П. Тютюнник, R.L. Wang, C.P. Yang, F. Sauerzopf, В.В. Марченков. *ФММ* **119**, 2, 130 (2018).
- [6] А.С. Щербаков, Н.И. Коуров, Ю.Н. Циовкин. *ФТТ* **27**, 6, 1685 (1985).
- [7] В.В. Соколовский, Д.В. Начинова, В.Д. Бучельников, З.Т. Дильмиева, Ю.С. Кошкидько, С.М. Емельянова, Е.Б. Марченкова, В.В. Марченков. *Челябинский физ.-мат. журн.* **5**, 493 (2020).
- [8] Коуров Н.И., Марченков В.В., Королев А.В., Сташкова Л.А., С.М. Емельянова, H.W. Weber. *ФТТ* **57**, 4, 684 (2015).

Редактор К.В. Емцев