

05,11

## Корреляция между магнитосопротивлением и магнитной энтропией при фазовых переходах первого и второго рода в сплавах Гейслера Ni–Mn–In–Si

© И.Д. Родионов<sup>1</sup>, Д.Е. Меттус<sup>1</sup>, А.П. Казаков<sup>1</sup>, М.В. Прудникова<sup>1</sup>, В.Н. Прудников<sup>1</sup>,  
И.С. Дубенко<sup>2</sup>, А.Б. Грановский<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова,  
Москва, Россия

<sup>2</sup> Department of Physics, Southern Illinois University,  
Carbondale, USA

E-mail: granov@magn.ru

(Поступила в Редакцию 11 марта 2013 г.)

На основе измерений сопротивления, магнитосопротивления и намагниченности сплавов Гейслера  $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{35}\text{In}_{12}\text{Si}_3$  и  $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{35}\text{In}_{11}\text{Si}_4$  исследована корреляция между магнитной частью энтропии и магнитосопротивлением. Показано, что, несмотря на то что максимальные изменения энтропии и магнитосопротивления имеют место в одних и тех же температурных интервалах в окрестностях фазовых переходов первого и второго рода, отсутствует универсальная корреляция между этими эффектами.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (гранты № 12-02-00095 и 12-02-31297\_мол).

Изменение ближнего и дальнего порядка в магнитной подсистеме магнитного материала при его намагничивании приводит к изменению энтропии и рассеяния носителей тока и, как следствие, к магнитокалорическому эффекту (МКЭ) и эффекту магнитосопротивления (МС) соответственно. Оба эффекта четны по намагниченности и максимальны в области фазовых переходов, и поэтому можно ожидать корреляцию между МКЭ и МС, по крайней мере в ограниченном интервале полей и температур. С одной стороны, при наличии такой корреляции возникает возможность исследовать МКЭ в нано- и микрообъектах, в которых определение МКЭ прямым методом измерения адиабатического изменения температуры при намагничивании или косвенным методом на основе данных по намагниченности [1] достаточно трудоемко или невозможно в силу малого объема образцов. С другой стороны, как отмечалось в [2], такая корреляция позволяет исследовать и взаимосвязь МС со степенью спинового беспорядка в непосредственной окрестности фазовых переходов.

В настоящее время предложены две возможные формы корреляции между МС и МКЭ [2,3]:

$$F [\rho(T, H) - \rho(T, H = 0)] = [S_M(T, H) - S_M(T, H = 0)], \quad (1)$$

$$\Delta S_M(T, \Delta H) = -\alpha \int_0^H \left[ \frac{\partial \ln \rho(T, H)}{\partial T} \right]_H dH, \quad (2)$$

где  $\rho(T, H)$  — удельное сопротивление образца в поле  $H$ ,  $S_M(T, H)$  — магнитная часть энтропии,  $F$  и  $\alpha$  — эмпирические коэффициенты, предполагающиеся не зависящими от температуры  $T$  и поля  $H$ .

Соотношение (1) имело место для  $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{CoO}_3$ ,  $\text{SrRuO}_3$  и  $\text{CoPt}_3$  вблизи температуры Кюри  $T_C$  [2],

но нарушалось для поликристаллических манганитов  $\text{La}_{0.825}\text{Sr}_{0.175}\text{MnO}_3$ . Для сплавов  $\text{RAl}_2$  ( $R = \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}$ ) соотношение (1) достаточно хорошо выполнялось в ферромагнитной области, причем параметр  $F$  сильно зависел от типа редкоземельного иона. В парамагнитной области авторы работы [4] предлагали модифицировать соотношение (1) к следующему виду:

$$F \left( \frac{T}{T_C} \right)^m [\rho(T, H) - \rho(t, H = 0)] = [S_M(T, H) - S_M(T, H = 0)],$$

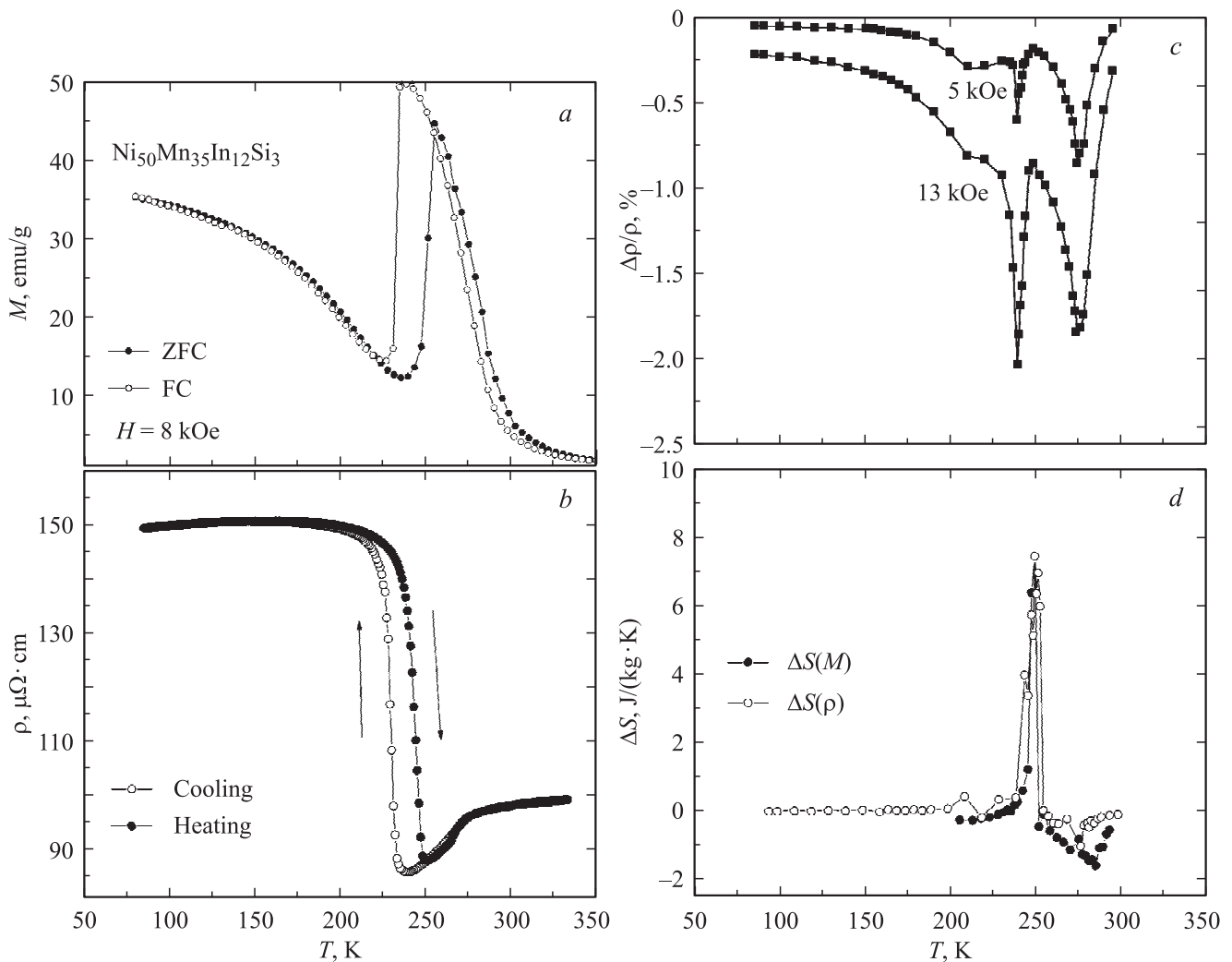
$$m = 0, \quad T < T_C; \quad m = 1, \quad T > T_C. \quad (3)$$

В работе [5] считалось, что не все механизмы МС связаны с изменением магнитной энтропии и из полного МС в (1) следует исключить МС для манганитов, связанное с туннелированием, что приводит к выполнению для манганитов  $\text{La}_{0.85}\text{Ag}_{0.15}\text{MnO}_3$  соотношения

$$A \left[ \frac{\Delta \rho(T, H)}{\rho} - \left( \frac{\Delta \rho(t, H)}{\rho} \right)_{\text{ad}} \right] = S_M(T, H) - S_M(T, H = 0), \quad (4)$$

где  $\frac{\Delta \rho(T, H)}{\rho}$  — МС,  $\left( \frac{\Delta \rho(t, H)}{\rho} \right)$  — вклад в МС, связанный со спин-зависимым туннелированием,  $A$  — эмпирический коэффициент. Следует отметить, что спин-зависимое туннелирование связано с изменением ориентации магнитных моментов гранул, и поэтому трудно обосновать такую модификацию соотношения (1).

Авторы работы [3] выполнили тщательный анализ полевых и температурных зависимостей МКЭ и МС



**Рис. 1.** Температурные зависимости намагниченности (FC — охлаждение в магнитном поле, ZFC — охлаждение в отсутствие магнитного поля) (a), сопротивления (b), магнитосопротивления (c) и изменения энтропии  $\Delta S(M)$  согласно соотношению (5) и  $\Delta S(\rho)$  согласно соотношению (2) в поле 8 kOe (d) для сплава Гейслера  $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{35}\text{In}_{12}\text{Si}_3$ .

для манганитов  $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_3$  и предложили соотношение (2), которое хорошо выполняется в узкой температурной области вблизи  $T_C$  при значении параметра  $\alpha = 21.7 \text{ emu/g}$ . Соотношение (2) на качественном уровне справедливо и для манганитов  $\text{La}_{0.85}\text{Ag}_{0.15}\text{MnO}_3$  [5] и  $\text{LaMnO}_3$  [6], хотя для последней системы параметр  $\alpha$  оказался на порядок больше, и зависимость (2) имела место только в интервале температур в несколько градусов.

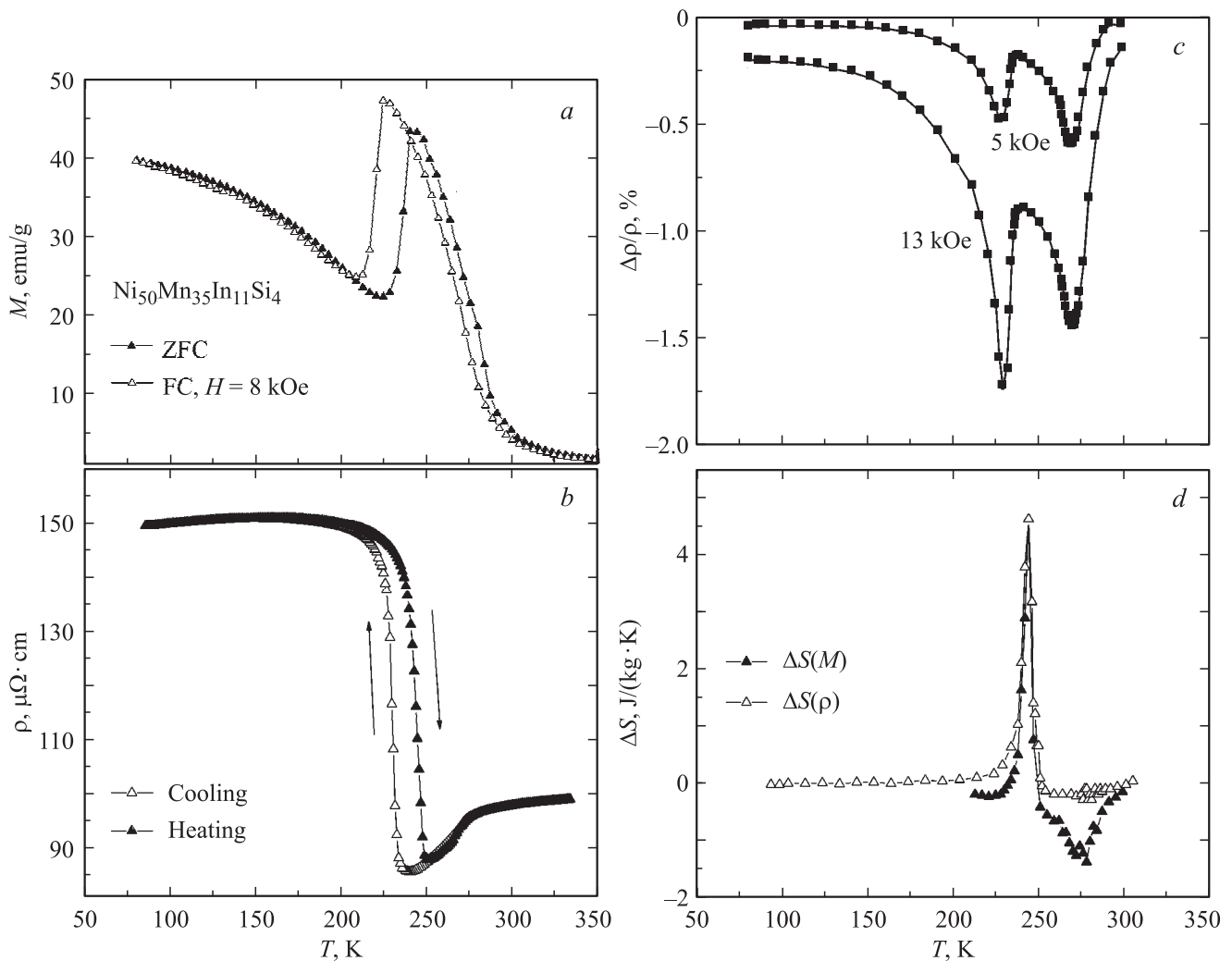
В настоящей работе предпринята попытка проверки соотношений (1) и (2) для испытывающих мартенситное превращение сплавов Гейслера, являющихся одними из перспективных материалов для магнитного охлаждения [1,7]. В качестве объекта исследований выбраны сплавы  $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{35}\text{In}_{12}\text{Si}_3$  и  $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{35}\text{In}_{11}\text{Si}_4$ , для которых хорошо известны как магнитные, так и структурные свойства [8] и в которых имеют место как магнитоструктурный переход первого рода, так магнитный фазовый

переход второго рода. Детали приготовления образцов, методик измерений их магнитных и магнитотранспортных свойств приведены в [8], изменение магнитной энтропии рассчитывалось по данным измерений намагниченности  $M(T, H)$  на основе соотношения Максвелла

$$\Delta S_M^{\text{MW}}(T, \Delta H) = \int_0^H \left[ \frac{\partial M(T, H)}{\partial T} \right]_H dH. \quad (5)$$

На рис. 1 и рис. 2 для  $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{35}\text{In}_{12}\text{Si}_3$  и  $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{35}\text{In}_{11}\text{Si}_4$  приводятся результаты измерений намагниченности  $M(T, H)$ , сопротивления, МС и результаты сопоставления рассчитанных по формуле (5) значений магнитной энтропии  $\Delta S(M)$  со значениями  $\Delta S(\rho)$ , вычисленными на основе данных по МС (соотношение (2)).

При понижении температуры из области высоких температур сначала происходит магнитный фазовый переход второго рода из парамагнитной аустенитной фазы



**Рис. 2.** Температурные зависимости намагниченности (a), сопротивления (b), магнитосопротивления (c) и изменения энтропии  $\Delta S(M)$  согласно соотношению (5) и  $\Delta S(\rho)$  согласно соотношению (2) в поле 8 kOe (d) для сплава Гейслера  $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{35}\text{In}_{11}\text{Si}_4$ .

в ферромагнитную аустенитную фазу при температуре Кюри  $T_C^a \approx 280$  K, затем в окрестности  $T_M \approx 240\text{--}250$  K (зависящей от величины приложенного поля и содержания Si) происходит фазовый переход первого рода в мартенситную фазу с существенно меньшей намагниченностью (рис. 1, a и 2, a). Эти два перехода сопровождаются значительным MC (рис. 1, c и 2, c) и изменением энтропии (рис. 1, d и 2, d). Как видно из рис. 1, d и 2, d, при одном и том же значении параметра  $\alpha$  ни для  $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{35}\text{In}_{12}\text{Si}_3$ , ни для  $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{35}\text{In}_{11}\text{Si}_4$  не удастся описать корреляцию между MC и  $\Delta S_M^{\text{MW}}(T, \Delta H)$  одновременно для фазовых переходов первого и второго рода, что, очевидно, связано с различной природой этих переходов. Однако в окрестности  $T_M$  соотношение (2) удовлетворительно описывает эксперимент при значениях  $\alpha = 12.26$  emu/g для  $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{35}\text{In}_{12}\text{Si}_3$  и  $\alpha = 9.3$  emu/g для  $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{35}\text{In}_{11}\text{Si}_4$ .

Действительно, нетрудно видеть, что соотношение (2) является эквивалентным соотношению Максвелла, если

$\rho = \rho_0 \exp(-M/\alpha)$ , что на самом деле имело место для манганитов  $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_3$  в узкой области температур [3], но отнюдь не является общим случаем. Поскольку MC является четным эффектом по намагниченности и магнитному полю, можно без ограничения общности записать

$$\frac{\rho(T, H) - \rho(T, H = 0)}{\rho(T, H = 0)} = \frac{\Delta\rho}{\rho} = \beta(T, H)[M(T, H)]^2 \quad (6)$$

или

$$\rho(T, H) = \rho(T, 0) \{1 + \beta(T, H)[M(T, H)]^2\}. \quad (7)$$

Тогда соотношение Максвелла эквивалентно корреляции (2), если

$$\begin{aligned} \alpha(T, H) &= -\frac{\partial M(T, H)/\partial T}{\partial \ln \rho(T, H)/\partial T} \\ &= -M(T, H) \frac{\partial \ln M(T, H)/\partial T}{\partial \ln \rho(T, H)/\partial T}. \end{aligned} \quad (8)$$

Согласно (7) и (8), нетрудно получить

$$\frac{\alpha(T, H)}{M(T, H)} = -\frac{\eta}{1 + \frac{2\Delta\rho_M\eta[1+\gamma]}{1+\Delta\rho_M}}, \quad (9)$$

где

$$\Delta\rho_M = \frac{\Delta\rho(T, H)}{\rho},$$

$$\eta(T, H) = \frac{\partial \ln M(T, H)/\partial T}{\partial \ln \rho(T, H=0)/\partial T}, \quad (10)$$

$$\gamma(T, H) = \frac{\partial \ln \beta(T, H)/\partial T}{\partial \ln M(T, H)/\partial T}. \quad (11)$$

Как следует из этих выражений, параметр  $\alpha$  в общем случае зависит от магнитного поля и температуры. Вдали от характерных температур фазовых переходов в ферромагнитной области ( $T \ll T_C$ ) намагниченность слабо зависит от температуры, числитель в выражении (9) мал, так как  $\frac{\partial M(T, H)}{\partial T} \rightarrow 0$  и коэффициент  $\alpha \rightarrow 0$ , т.е. при этих температурах и МС, и МКЭ малы. Вблизи магнитного фазового перехода второго рода в металлических ферромагнетиках МС мало и температурной зависимостью параметра  $\beta$  в низшем приближении можно пренебречь (см. [4]). Тогда, как следует из (9) и (10), вблизи температуры Кюри параметр

$$\alpha(T \approx T_C, H) = -\rho(T, H=0) \frac{\partial M(T, H)/\partial T}{\partial \rho(T, H=0)/\partial T}$$

сильно зависит от температуры, причем характер этой зависимости различен ниже и выше  $T_C$ , что действительно видно на рис. 1 и 2. При фазовых переходах первого рода, когда происходит резкое одновременное изменение как сопротивления, так и намагниченности, параметр  $\alpha$  существенно слабее зависит от температуры, что и позволяет использовать корреляцию типа (2). В этом случае для оценки параметра  $\alpha$  по порядку величины можно считать, что  $\eta \approx 0.5$ , а намагниченность равна среднему значению в области перехода, что дает  $\alpha \approx -M/4$ , где  $M$  — максимальная намагниченность при температуре фазового перехода. Интересно, что эта оценка позволяет получить правильные значения параметра  $\alpha$  не только для исследованных сплавов Гейслера, но и для манганитов  $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_3$ .

Нами получено, что корреляция типа (1) не выполняется в случае исследованных сплавов ни для фазовых переходов первого (рис. 3, *a*), ни для фазовых переходов второго рода (рис. 3, *b*). В обоих случаях отношение  $F = \frac{\Delta S_M^{\text{MW}}(T, \Delta H)}{\Delta \rho(T, \Delta H)}$  сильно зависит от температуры, т.е. параметр  $F$  в выражении (1) заведомо не является константой, причем в случае фазового перехода второго рода значения параметра  $F$  выше и ниже температуры Кюри различаются. Нам представляется, что такой результат не является неожиданным. Так, для фазового перехода второго рода полевая зависимость магнитной энтропии пропорциональна  $H^{2/3}$  [9], тогда

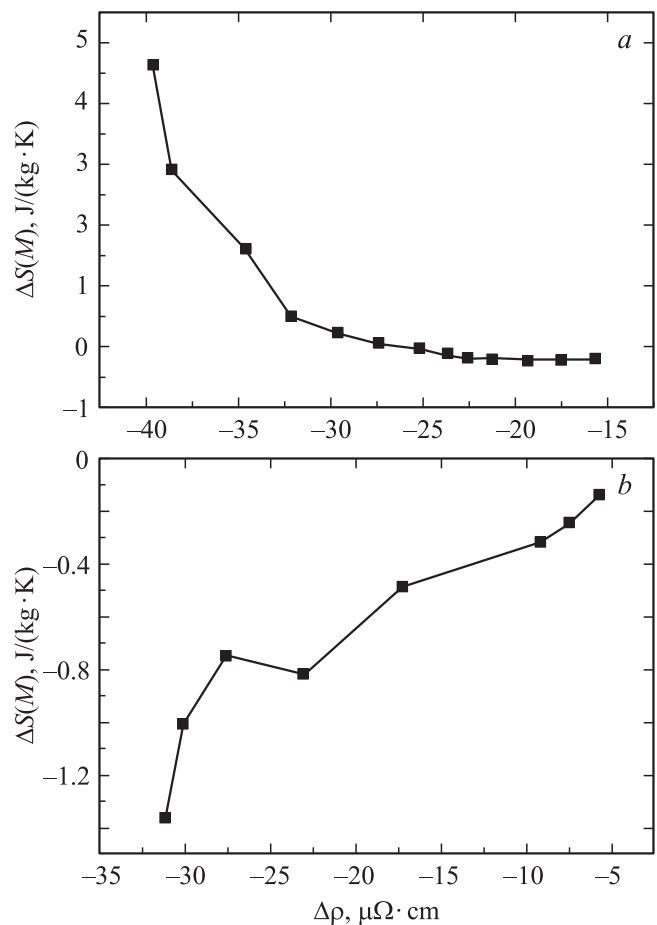


Рис. 3. Зависимость изменения энтропии  $\Delta S(M)$  при фазовом переходе первого (*a*) и второго (*b*) рода от изменения сопротивления в поле 8 kOe для сплава Гейслера  $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{35}\text{In}_{11}\text{Si}_4$ .

как МС не подчиняется этому закону ни ниже, ни выше температуры Кюри. Следовательно, и теоретически соотношение (1) не является оправданным при постоянном значении  $F$ . Еще в большей степени это относится к поведению магнитной энтропии и МС вблизи магнитоструктурного перехода. Действительно, в этом случае МС целиком связано с изменением в магнитном поле относительной доли мартенситной и аустенитной фаз, а намагниченность этих фаз не имеет значения, тогда как магнитная энтропия связана с изменением намагниченности. Поэтому соотношение (1) имеет весьма ограниченную область применения.

Таким образом, в настоящей работе показано, что, хотя большие значения МКЭ и МС наблюдаются при одних и тех же температурах и оба эффекта четны по намагниченности, корреляция типа (1) не является универсальной. Эмпирический параметр  $F$  сильно зависит от температуры в области фазовых переходов первого и второго рода. Соотношение (2) на качественном уровне выполняется как для фазового перехода первого, так и для фазового перехода второго рода, но при разных значениях параметра  $\alpha$ . Измерения МС

позволяют выявить температурный интервал и интервал полей значительного магнитокалорического эффекта без использования прямых и косвенных методов определения этого практически важного эффекта.

## Список литературы

- [1] A.M. Tishin, Y.I. Spichkin. The magnetocaloric effect and its applications. Institute of Physics Publ., Bristol, Philadelphia (2003). 475 p.
- [2] N. Sakamoto, T. Kyomen, S. Tsubouchi, M. Itoh. Phys. Rev. B **69**, 092401 (2004).
- [3] C.M. Xiong, J.R. Sun, Y.F. Chen, B.G. Shen, J. Du, Y.X. Li. IEEE Transact. Magn. **41**, 122 (2005).
- [4] J.C.P. Campoy, E.J.R. Plaza, A.A. Coelho, S. Gama. Phys. Rev. B **74**, 134410 (2006).
- [5] А.Г. Гамзатов, А.Б. Батдалов. ФТТ **54**, 1, 66 (2012).
- [6] M. Patra, K. De, S. Majumdar, S. Giri. Appl. Phys. Lett. **94**, 092506 (2009).
- [7] J. Liu, T. Gottschall, K.P. Skokov, J.D. Moore, O. Gutfleisch. Nature Mater. **11**, 620 (2012).
- [8] А.Б. Грановский, В.Н. Прудников, А.П. Казаков, А. Zhukov, I. Dubenko. ЖЭТФ **142**, 916 (2012).
- [9] A. Kazakov, V. Prudnikov, A. Granovsky, N. Perov, I. Dubenko, A.K. Pathak, N. Ali, A. Zhukov, M. Ilyin, J. Gonzalez. J. Nanosci. Nanotechnol. **12**, 7426 (2012).