

05,11

Влияние долговременного воздействия циклических полей на магнитокалорические свойства сплава Гейслера $\text{Ni}_{43.18}\text{Mn}_{45.15}\text{In}_{11.67}$

© Л.Н. Ханов¹, А.М. Алиев¹, А.В. Маширов²

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: hanov82@mail.ru

Поступила в Редакцию 21 июля 2023 г.

В окончательной редакции 21 июля 2023 г.

Принята к публикации 26 июля 2023 г.

Проведены исследования теплового расширения ($\Delta l/l_0$), магнитокалорического эффекта (ΔT_{ad}) и магнитострикции (λ) поликристаллического образца сплава Гейслера $\text{Ni}_{43.18}\text{Mn}_{45.15}\text{In}_{11.67}$. Установлена корреляция между магнитокалорическим эффектом и магнитострикцией. Меньшую величину МКЭ в режиме охлаждения можно объяснить меньшим вкладом решеточной подсистемы в общий измеряемый МКЭ. Обнаружено, что долговременное циклическое воздействие магнитного поля приводит к уменьшению величины ΔT_{ad} в области магнитоструктурного фазового перехода первого рода. Исходные свойства образца восстанавливаются после перехода в аустенитную фазу. Сплав Гейслера $\text{Ni}_{43.18}\text{Mn}_{45.15}\text{In}_{11.67}$ можно использовать в качестве рабочего тела в технологии магнитного охлаждения при условии периодического перехода сплава в аустенитную фазу.

Ключевые слова: сплавы Гейслера, тепловое расширение, магнитокалорический эффект, магнитострикция, термоциклирование, циклические магнитные поля.

DOI: 10.21883/FTT.2023.09.56253.161

1. Введение

Технология магнитного охлаждения, основанное на магнитокалорическом эффекте (МКЭ), была предложена как альтернатива обычным газомоторным холодильным машинам. Предполагается, что такие машины будут более экологичными и экономичными (с более высоким классом энергопотребления), чем текущие их виды, рабочим телом которого является фреон. К материалам для использования в качестве рабочего тела в технологии магнитного охлаждения предъявляется ряд требований, основным из которых является гигантское значение величины магнитокалорического эффекта в области комнатных температур [1–3]. Для практического применения необходимо добавить еще одно условие. Это — стабильность магнитокалорических свойств в условиях долговременного воздействия циклических полей. Поэтому, основное внимание в настоящей работе будет уделено исследованию частотной зависимости магнитокалорических свойств перспективного материала, для использования в качестве рабочего тела в технологии магнитного охлаждения. Исследования в циклических магнитных полях позволяют создать условия близкие к работе магнитных холодильников.

Некоторые соединения, такие как Gd-Si-Ge [4], La-Fe-Si-H [5] или Mn-Fe-P (As, Ge) [6], демонстрируют гигантский МКЭ, связанный с магнитоструктурным фазовым переходом (МСФП) первого рода, которое позволяет нагревать их при приложении внешнего магнитного поля или охлаждать при снятии поля. В качестве

многообещающих кандидатов в технологии магнитного охлаждения были предложены гейслеровские сплавы с эффектом памяти формы Ni-Mn-Z ($Z = \text{Ga}, \text{Sn}, \text{In}$), демонстрирующие МСФП мартенситного типа [7]. Сплавы Гейслера интересны тем, что они обладают большими величинами МКЭ в широкой области температур вблизи комнатных и в данных сплавах наблюдается интересное сочетание магнитных и структурных фазовых переходов.

В настоящей работе представлены результаты экспериментального исследования магнитных и тепловых свойств поликристаллического образца сплава Гейслера $\text{Ni}_{43.18}\text{Mn}_{45.15}\text{In}_{11.67}$: измерения температурной и полевой зависимостей МКЭ и магнитострикции в циклических магнитных полях до 8 Т и температурной зависимости теплового расширения в постоянном магнитном поле до 8 Т в интервале температур 77–350 К. Проведены также исследования влияния долговременного воздействия циклических полей на магнитные свойства сплава $\text{Ni}_{43.18}\text{Mn}_{45.15}\text{In}_{11.67}$ в области МСФП первого рода.

2. Методика эксперимента

Образец для исследований был получен методом дуговой плавки в атмосфере аргона. Затем проводился гомогенизирующий отжиг при $T = 900^\circ\text{C}$ в течение 48 h в вакууме. Исходный номинальный состав по навескам соответствует химической формуле $\text{Ni}_{43}\text{Mn}_{46}\text{In}_{11}$, а фактический состав, определенный методом дисперсионной

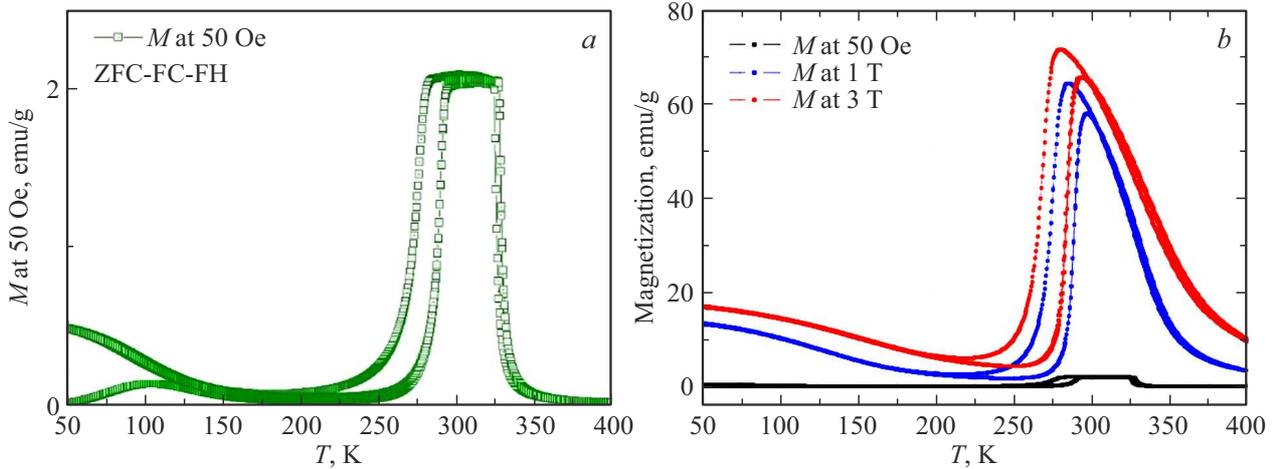


Рис. 1. Намагниченность сплава $\text{Ni}_{43.18}\text{Mn}_{45.15}\text{In}_{11.67}$ в магнитных полях до 3 Т.

рентгеновской спектроскопии по длине волны, соответствует формуле $\text{Ni}_{43.18}\text{Mn}_{45.15}\text{In}_{11.67}$. Необходимость точного указания элементного состава образца связана с тем, что физические свойства сплавов Гейслера чрезвычайно чувствительны к изменению элементного состава [8,9]. Например, в том же Ni_2MnGa увеличение концентрации никеля на 10 атомных процентов за счет марганца при неизменной атомной концентрации галлия приводит к увеличению температуры мартенситного перехода с 200 до 650 К [10].

Намагниченность измерялась на установке Quantum Design, PPMS-9Т. Прямые измерения МКЭ в циклических магнитных полях проводилось модуляционным методом [11]. Суть метода заключалась в следующем: на исследуемый материал воздействуют циклическим магнитным полем низкой частоты, которое индуцирует в образце осцилляции температуры. Переменный сигнал с термопары, приклеенной к образцу, с большой точностью регистрируется фазочувствительным нановольтметром. Данная методика позволяет регистрировать изменение температуры с точностью не хуже 10^{-3} К [12].

Измерения теплового расширения и магнитоstriction проводились тензометрическим методом [13]. При измерении деформации использовались тензорезисторы типа KFL-05-120-C1-11. Размеры образца составляли $3 \times 3.5 \times 1.8$ mm. При измерениях один тензорезистор наклеивался на грань исследуемого образца, а другой, компенсационный, наклеивался на кварцевую пластинку. Оба тензорезистора включались в плечи моста Уитсона. Сопротивление рабочего и компенсационного тензорезисторов отличались не более чем на 0.1 Ω . Изменение длины образца за счет теплового расширения приводит к изменению сопротивления рабочего тензорезистора и к нарушению равновесия моста. Возникающая в диагонали моста разность потенциалов регистрировалась мультиметром. Скорость изменения температуры на протяжении всего эксперимента составляла 1.5 К/мин. В качестве источника циклических магнитных полей ис-

пользовалась регулируемая магнитная система с магнитным полем 1.8 Т с частотой изменения магнитного поля 0.2 Hz. Перед каждым измерением образец нагревался до температуры выше T_C .

3. Результаты и обсуждение

На рис. 1 приведена температурная зависимость намагниченности сплава Гейслера $\text{Ni}_{43.18}\text{Mn}_{45.15}\text{In}_{11.67}$, измеренная в магнитных полях до 3 Т в режиме нагрева и охлаждения. Как видно из рисунка, проявляются две аномалии, связанные с фазовыми переходами ферромагнетик-парамагнетик в аустенитной фазе, с $T_C = 333$ К, и с магнитоструктурным фазовым переходом аустенит-мартенсит, с температурами $A_S = 285$ К, $A_f = 292$ К, $M_S = 280$ К, $M_f = 267$ К (A_S и A_f — начало и конец аустенитных превращений, M_S и M_f — начало и конец мартенситных превращений). В области температур 200–290 К наблюдается, характерный для таких материалов, хорошо выраженный температурный гистерезис, который может указывать на структурные изменения, сопровождающие данный переход [14–16].

Для исследования роли структурной подсистемы в МКЭ, были проведены измерения линейного теплового расширения в сплаве $\text{Ni}_{43.18}\text{Mn}_{45.15}\text{In}_{11.67}$ (рис. 2). Из кривых видно, что в области МСФП наблюдается скачкообразное изменение линейных размеров образца. Приложение магнитного поля приводит к смещению аномалий в сторону низких температур и уширению температурного гистерезиса ($\Delta T_{hys} = 8.5$ К; 8.7 К; 9.8 К; 10.2 К; 13.2 К; в магнитных полях 0, 2, 4, 6, 8 Т соответственно).

В циклических магнитных полях частотой 0.2 Hz и амплитудой 1.8 Т были проведены измерения температурных зависимостей МКЭ (рис. 3). В исследуемом материале наблюдаются обратный (МСФП) и прямой (магнитный фазовый переход) магнитокалорические эф-

факты. Величина МКЭ в области МСФП в режиме нагрева ($\Delta T_{\max} = -1.1 \text{ K}$) в три раза больше, чем в режиме охлаждения ($\Delta T_{\max} = -0.3 \text{ K}$). Нами ранее в работе [17] было дано одно из возможных объяснений в расхождении величин МКЭ в режиме нагрева и охлаждения. Однако, общепринятого объяснения данного эффекта не существует на данный момент.

Для установления природы такого поведения были проведены измерения магнотрикции в аналогичных внешних условиях (циклические магнитные поля, режимы нагрева и охлаждения) (рис. 4). Как видно из рисунка, наблюдается аналогичная картина, как и в случае МКЭ. Величины магнотрикции также существенно различаются в режимах нагрева и охлаждения ($\lambda_{\max} = 1.87 \cdot 10^{-4}$ в режиме нагрева и $\lambda_{\max} = 0.86 \cdot 10^{-4}$ в режиме охлаждения), т.е. $\lambda_{\max}(\text{нагр.}) \approx 2\lambda_{\max}(\text{охл.})$.

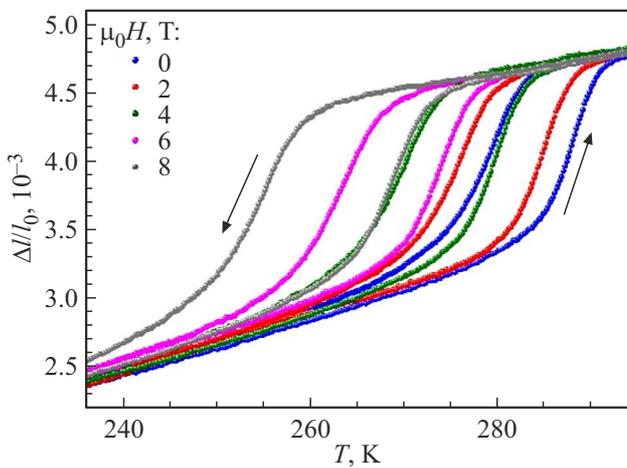


Рис. 2. Температурные зависимости линейного теплового расширения сплава $\text{Ni}_{43.18}\text{Mn}_{45.15}\text{In}_{11.67}$ в различных магнитных полях в режимах нагрева и охлаждения.

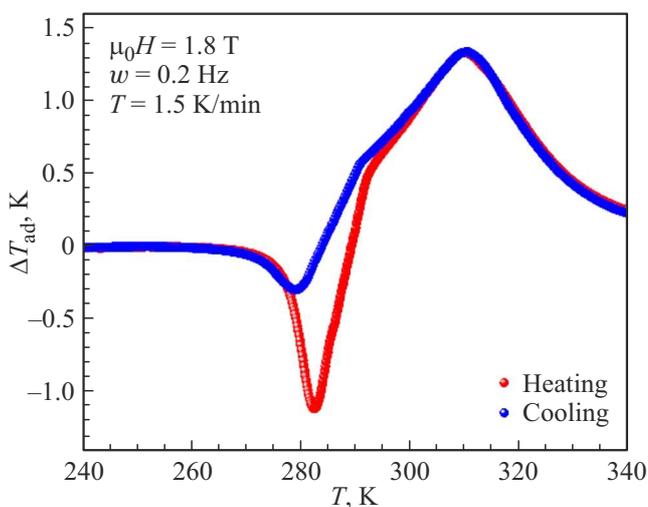


Рис. 3. Температурная зависимость МКЭ в сплаве $\text{Ni}_{43.18}\text{Mn}_{45.15}\text{In}_{11.67}$ в циклических магнитных полях амплитудой 1.8 Т в режимах нагрева и охлаждения.

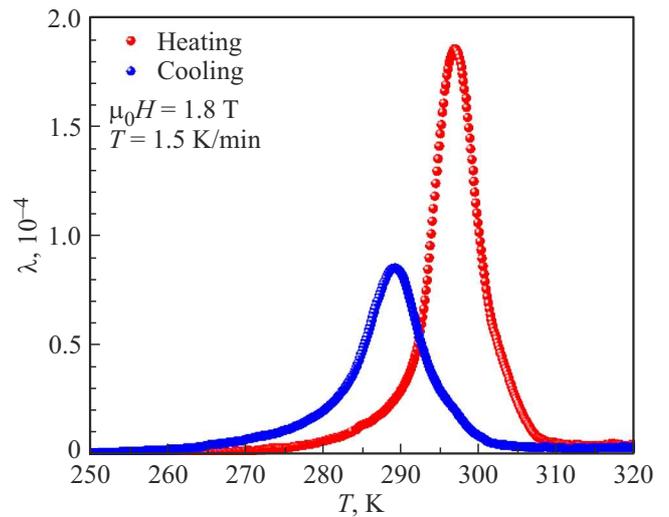


Рис. 4. Температурная зависимость магнотрикции в сплаве $\text{Ni}_{43.18}\text{Mn}_{45.15}\text{In}_{11.67}$ в циклических магнитных полях амплитудой 1.8 Т в режимах нагрева и охлаждения.

Ранее нами была установлена строгая корреляция между величиной магнитокалорического эффекта и магнотриксией в области магнитоструктурных фазовых переходов [18,19]. Соответственно, меньшую величину МКЭ в режиме охлаждения можно объяснить меньшим вкладом решеточной подсистемы в общий измеряемый МКЭ. Разница в величинах ΔT_{ad} и λ_{\max} в режимах нагрева и охлаждения различаются (ΔT_{ad} в режимах нагрева и охлаждения различаются примерно в 3 раза, а λ_{\max} — примерно в 2 раза). Это указывает на то, что не только структурные вклады различаются в режимах нагрева и охлаждения, но и магнитные вклады. Для полного объяснения различий МКЭ в режимах нагрева и охлаждения, требуются дальнейшие исследования, в том числе кинетики МСФП.

Важный вопрос, связанный с изучением МКЭ в сплавах Гейслера — это поведение МКЭ под действием постоянно приложенных циклических магнитных полей. Были проведены измерения на стабильность величины МКЭ в двух различных условиях: серия измерений температурных зависимостей МКЭ в циклических магнитных полях, и временные зависимости МКЭ под действием циклических полей при фиксированных температурах.

На рис. 5. показаны несколько последовательно полученных температурных зависимостей МКЭ в циклических полях в области МСФП (термоциклирование). Процесс измерений был следующим: проводили измерения температурной зависимости МКЭ в циклическом магнитном поле амплитудой 1.8 Т в режиме нагрева. После перехода в аустенитную фазу образец охлаждали в нулевом магнитном поле. Таким образом было снято 4 кривые температурных зависимостей. Видно, что величина эффекта от цикла к циклу существенно не меняется. При тех же условиях были проведены измерения

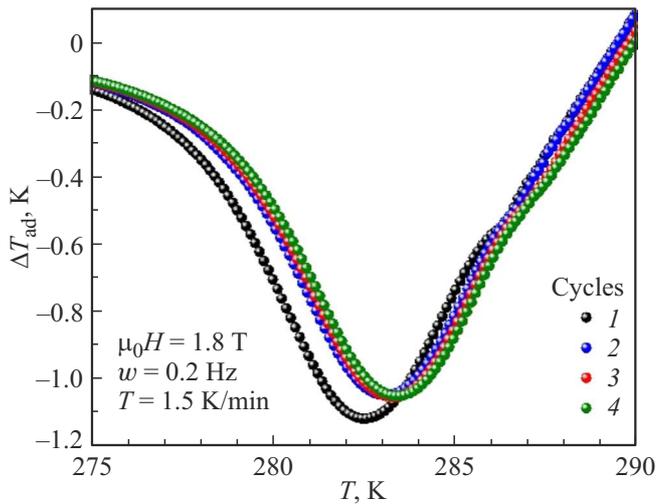


Рис. 5. Температурная зависимость МКЭ в сплаве $\text{Ni}_{43.18}\text{Mn}_{45.15}\text{In}_{11.6}$ в магнитном поле 1.8 Т.

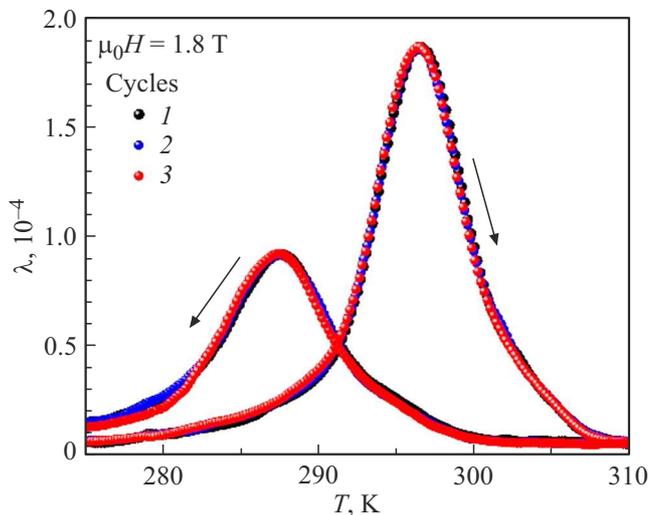


Рис. 6. Температурная зависимость магнитострикции в сплаве $\text{Ni}_{43.18}\text{Mn}_{45.15}\text{In}_{11.6}$ в магнитном поле 1.8 Т.

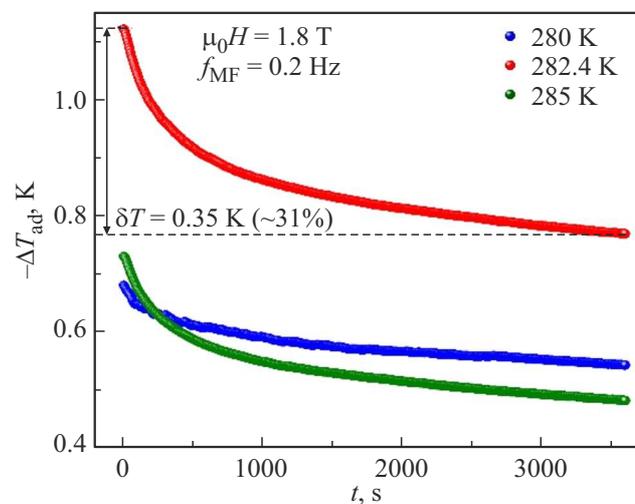


Рис. 7. Временные зависимости МКЭ в сплаве $\text{Ni}_{43.18}\text{Mn}_{45.15}\text{In}_{11.67}$ в циклическом магнитном поле 1.8 Т в области магнитоструктурного фазового перехода.

температурной зависимости магнитострикции (рис. 6), где также не наблюдается изменений по величине.

Совершенно другое поведение наблюдается при измерениях при фиксированной температуре в области фазового перехода. МКЭ в таких условиях сильно уменьшается (рис. 7), величина магнитострикции также уменьшается, но в меньшем масштабе (рис. 8). Каждая кривая измерялась в течение 3600 s, количество циклов приложения магнитного поля — 720. Температура образца поддерживалась с точностью ± 0.05 К. В области максимума эффекта ($T = 282.4$ К) уменьшение величины МКЭ составляет около 31%, а величина магнитострикции ($T = 296.8$ К) уменьшается примерно на 9%. Разница степени деградации МКЭ и магнитострикции связана с тем, что величины максимумов ΔT_{ad} и λ наблюдаются при разных температурах. После каждого такого циклирования, образец охлаждался до температуры 77 К в нулевом магнитном поле, и измеряли температурные зависимости МКЭ и магнитострикции. На температурных зависимостях МКЭ, измеренных в режиме нагрева после циклирования в магнитных полях при фиксированной температуре (рис. 9) в области фазового перехода, возникают дополнительные аномалии, которые исчезают с приближением к области аустенитной фазы. Полученные в аналогичных условиях (после измерения временных зависимостей) температурные зависимости магнитострикции (рис. 10) не показывают каких-либо аномалий. Такое поведение указывает на то, что в образце возникают области магнитных неоднородностей, но без ярко выраженных неоднородностей по структуре. Исчезновение дополнительных аномалий на температурных зависимостях МКЭ при переходе в аустенитную фазу также объясняет, почему при измерении температурных зависимостей МКЭ (рис. 5) не наблюдается изменения величины МКЭ под действием циклического

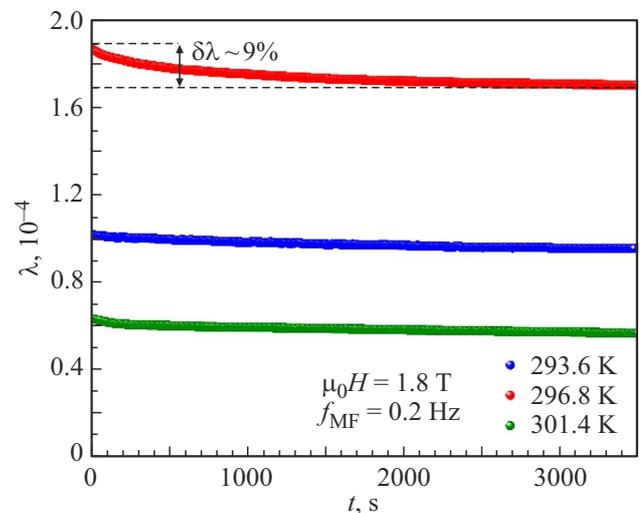


Рис. 8. Временные зависимости магнитострикции в сплаве $\text{Ni}_{43.18}\text{Mn}_{45.15}\text{In}_{11.67}$ в циклическом магнитном поле 1.8 Т в области магнитоструктурного фазового перехода.

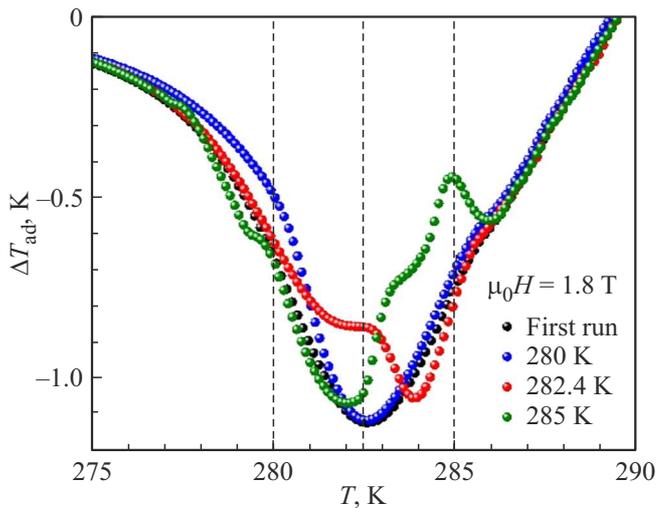


Рис. 9. Температурные зависимости МКЭ в сплаве $\text{Ni}_{43.18}\text{Mn}_{45.15}\text{In}_{11.67}$ в поле 1.8 Т после измерений при фиксированных температурах и исходная кривая.

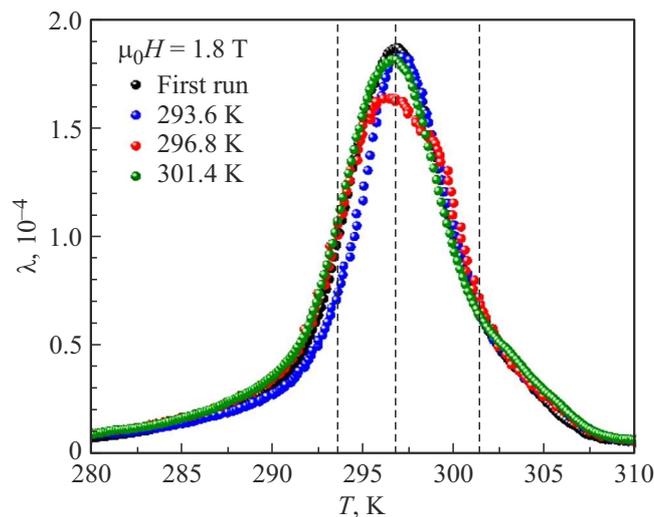


Рис. 10. Температурные зависимости магнитоэстрокиции в сплаве $\text{Ni}_{43.18}\text{Mn}_{45.15}\text{In}_{11.67}$ в поле 1.8 Т после измерений при фиксированных температурах и исходная кривая.

магнитного поля. При каждом цикле измерения температурной зависимости МКЭ, образец переходит в аустенитную фазу, где происходит восстановление исходных свойств, и при последующих циклах измерения температурной зависимости мы имеем дело с образцом с исходными свойствами. Различия степени деградации МКЭ и магнитоэстрокиции объясняется тем, что пики аномалии наблюдаются при разных температурах.

4. Заключение

Таким образом, в настоящей работе исследовано влияние долговременного воздействия циклических полей

на магнитокалорические свойства поликристаллического сплава Гейслера $\text{Ni}_{43.18}\text{Mn}_{45.15}\text{In}_{11.67}$. Обнаружено, что долговременное воздействие циклического магнитного поля 1.8 Т приводит к существенному уменьшению величины МКЭ в области МСФП. После перехода в аустенитную фазу исходные магнитокалорические свойства восстанавливаются. Установлена корреляция между поведением МКЭ и магнитоэстрокиции в переменных магнитных полях. На основе полученных результатов можно сделать вывод, что такие материалы можно использовать в качестве рабочего тела в технологии магнитного охлаждения при таком термодинамическом цикле, что при каждом таком цикле в материале происходит полный переход мартенсит-аустенит.

Финансирование работы

Исследование выполнено за счет средств Российского научного фонда (проект № 22-19-00610, <https://rscf.ru/en/project/22-19-00610/>).

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] K.A. Gschneidner, Jr., V.K. Pecharsky. *Int. J. Refrig.* **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. Refrig.* **26**, 622 (2003).
- [4] V.K. Pecharsky, K.A. Gschneidner Jr. *Phys. Rev. Lett.* **78**, 4494 (1997).
- [5] J. Lyubina, K. Nenkov, L. Schultz, O. Gutfleisch. *Phys. Rev. Lett.* **101**, 177203 (2008).
- [6] O. Tegus, E. Bruck, K.H.J. Buschow, F.R. de Boer. *Nature* **415**, 150 (2002).
- [7] V.A. Chernenko, V.A. L'vov, E. Cesari, J.M. Barandiaran. *Handbook of Magnetic Materials*. Delf, Elsevier (2019). V. 28. P. 1–45.
- [8] Z.D. Han, D.H. Wang, C.L. Zhang, H.C. Xuan, J.R. Zhang, B.X. Gu, Y.W. Du. *Solid State Commun.* **146**, 124 (2008).
- [9] А.Н. Васильев, В.Д. Бучельников, Т. Такаги, В.В. Ховайло, Э.И. Эстрин. *УФН* **173**, 578 (2003).
- [10] V.V. Khovaylo, V.D. Buchelnikov, R. Kainuma, V.V. Koledov, M. Ohtsuka, V.G. Shavrov, T. Takagi, S.V. Taskaev, A.N. Vasiliev. *Phys. Rev. B* **72**, 224408 (2005).
- [11] А.М. Алиев. Direct magnetocaloric effect measurement technique in alternating magnetic fields. arXiv:1409.6898 (2014).
- [12] А.М. Алиев, А.Б. Батдалов, В.С. Калитка. *Письма в ЖТФ* **90**, 736 (2009).
- [13] С.И. Новикова. *Тепловое расширение твердых тел*. Наука, М. (1974). 294 с.
- [14] V. Recarte, J.I. Perez-Landazabal, V. Sanchez-Alarcos, J.A. Rodriguez-Velamazán. *Acta Mater.* **60**, 1937 (2012).

- [15] Л.Н. Ханов, А.Б. Батдалов, А.В. Маширов, А.П. Каманцев, А.М. Алиев. ФТТ **60**, 1099 (2018).
- [16] А.Б. Батдалов, А.М. Алиев, Л.Н. Ханов, В.Д. Бучельников, В.В. Соколовский, В.В. Коледов, В.Г. Шавров, А.В. Маширов, Э.Т. Дильмиева. ЖЭТФ **149**, 1011 (2016).
- [17] A.B. Batdalov, L.N. Khanov, A.V. Mashirov, V.V. Koledov, A.M. Aliev. J. Appl. Phys. **129**, 123901 (2021).
- [18] A.M. Aliev, A.B. Batdalov, L.N. Khanov. Appl. Phys. Lett. **112**, 142407 (2018).
- [19] A.M. Aliev, L.N. Khanov, A.G. Gamzatov, A.B. Batdalov, D.R. Kurbanova, K.I. Yanushkevich, G.A. Govor. Appl. Phys. Lett. **118**, 072404 (2021).

Редактор Ю.Э. Китаев