07,13

Низкотемпературная теплоемкость семейства сплава Гейслера Ni−Mn−In

© Л.Н. Ханов[1], А.Т. Кадырбардеев[1], А.В. Маширов[2], А.М. Алиев[1]

[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 17 июля 2025 г.
В окончательной редакции 17 июля 2025 г.
Принята к публикации 19 июля 2025 г.

В данной работе приводятся результаты экспериментального исследования намагниченности (M) и теплоемкости (C_P) поликристаллических образцов сплава Гейслера $Ni_{49.3}Mn_{40.4}In_{10.3}$, $Ni_{45.48}Mn_{40.52}In_{14}$, $Ni_{46.78}Mn_{38.42}In_{14.8}$, $Ni_{41}Mn_{40.5}In_{18.5}$ в интервале температур 4−350 K. На полученных кривых наблюдаются аномалии, соответствующие магнитоструктурным (при наличии) и магнитным фазовым переходам. Из анализа низкотемпературной зависимости теплоемкости были поучены электронные вклады в теплоемкость, температуры Дебая (θ_D) и плотности электронных состояний на уровне Ферми исследованных образцов. Обнаружено, что температура Дебая (301−384 K) является возрастающей функцией e/a.

Ключевые слова: сплавы Гейслера, гелиевые температуры, температура Дебая, фазовые переходы, намагниченность.

DOI: 10.61011/FTT.2025.08.61325.201-25

1. Введение

В последние годы в связи с глобальными проблемами энергопотребления и снижения выбросов вредных веществ при работе газовых холодильных машин, интенсивно изучаются магнитные соединения, в которых наблюдается гигантская величина магнитокалорического эффекта (МКЭ) вблизи комнатных температур [1]. Одним из таких соединений являются сплавы Гейслера семейств Ni−Mn−X (X = Ga, Sn, Sb, In). Сплавы на основе Ni-Mn демонстрируют гигантский МКЭ [2–5], эластокалорический эффект [6], эффект памяти формы[7], сверхэластичность [3,8] и гигантское магнитосопротивление [9,10]. Исследование сплавов на основе Ni-Mn имеет важное значение из-за наличия аномальных магнитных и структурных свойств, поскольку магнитоструктурный фазовый переход почти всегда сопровождается ярко выраженными изменениями физических свойств сплавов [11]. В области фазового перехода парамагнетик−ферромагнетик, вблизи T_C, наблюдается прямой МКЭ. При фазовом переходе ферромагнетик−антиферромагнетик наблюдается обратный МКЭ. Обратный МКЭ в объемных образцах сплавов Гейслера исследован в работах [4,5,12,13]. Вблизи магнитоструктурного фазового перехода (МСФП) наблюдается ряд интересных физических эффектов.

Для практического применения магнитокалорических материалов в технологии магнитного охлаждения необходимо учитывать не только магнитокалорисские свойства, но и другие физические параметры. Теплоемкость, например, играет ключевую роль, так как она определяет количество поглощаемой или выделяемой теплоты материалом при изменении температуры. Исследование теплоемкости может дать информацию о природе и особенностях фазовых переходов, электронном и магнонном вкладах в общую теплоемкость. По данным измерений теплоемкости косвенным методом вычисляется МКЭ. Для оценки вкладов различных подсистем в общую теплоемкость, определения температуры Дебая и т.д. необходимы измерения теплоемкости в широкой области температур, включая область гелиевых температур. Низкотемпературная теплоемкость сплавов Гейслера может быть изучена для понимания их термодинамических свойств и поведения при различных температурных режимах.

В данной работе приводятся результаты экспериментального исследования намагниченности (M) и теплоемкости (C_P) поликристаллических образцов сплава Гейслера $Ni_{49.3}Mn_{40.4}In_{10.3}$, $Ni_{45.4}Mn_{40.52}In_{14}$, $Ni_{46.78}Mn_{38.42}In_{14.8}$, $Ni_{41}Mn_{40.5}In_{18.5}$ в широкой области температур, включая гелиевые (4.2 K).

2. Образцы и методика эксперимента

Образцы для исследований были получены методом дуговой плавки в атмосфере аргона с тремя переворотами и четырьмя переплавками. Затем проводился гомогенизирующий отжиг при $T = 900\,^\circ$C в течение 48 h в вакууме. Элементный химический состав отожженных образцов проводился при помощи энергодиспер-

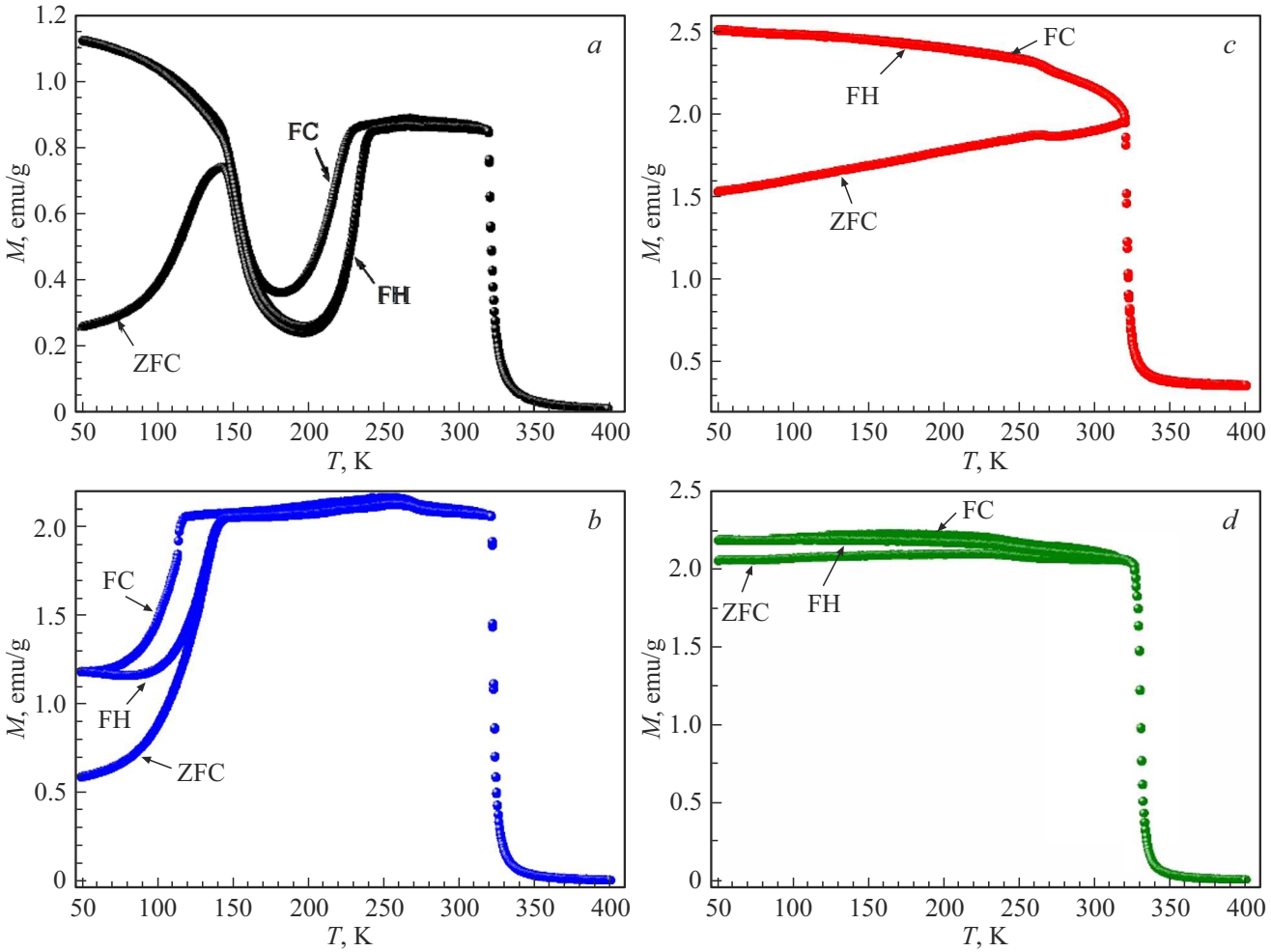

Рис. 1. Температурная зависимость намагниченности семейства сплава Ni–Mn–In в магнитном поле 50 Oe. *a*) $Ni_{49.3}Mn_{40.4}In_{10.3}$; *b*) $Ni_{45.4}8Mn_{40.52}In_{14}$; *c*) $Ni_{46.78}Mn_{38.42}In_{14.8}$; *d*) $Ni_{41}Mn_{40.5}In_{18.5}$.

сионной рентгеновской спектроскопии (energy-dispersive X-ray spectroscopy — EDX).

Измерения намагниченности проводились в автоматическом режиме в температурном диапазоне 50–400 K в магнитных полях 50 Oe на установке Quantum Design PPMS-9T. Размеры исследуемых образцов составляли $2 \times 2 \times 1$ mm, вес каждого около 50 mg. Измерения проводились в трех режимах: охлаждение в нулевом поле с последующими измерениями в определенном магнитном поле в режиме нагрева (ZFC), охлаждение в магнитном поле (FC) и нагрев в магнитном поле (FH). Скорость нагрева и охлаждения составляла 2 K/min. Теплоемкость (C_P) измерялись методом модуляционной калориметрии (AC-калориметрии). Исследования проводились в области температур 4.2–350 K. Гелиевые температуры (4.2 K) достигались с помощью криостата замкнутого цикла с образцом в обменном газе CFSG-310. Скорость изменения температуры составляла 0.3 K/min в области фазовых переходов и в области гелиевых температур, и 1 K/min в остальной области температур.

3. Результаты и обсуждение

На рис. 1 представлены кривые температурной зависимости намагниченности поликристаллических сплавов Гейслера $Ni_{49.3}Mn_{40.4}In_{10.3}$, $Ni_{45.48}Mn_{40.52}In_{14}$, $Ni_{46.78}Mn_{38.42}In_{14.8}$, $Ni_{41}Mn_{40.5}In_{18.5}$, полученных в магнитном поле 50 Oe. Термомагнитные измерения $M(T)$ проводились по протоколу: нагрев после охлаждения без поля (ZFC), охлаждения в поле (FC) и нагрев в поле (FH). У всех четырех сплавов в области $T = 310-330$ K в режиме охлаждения, присутствуют магнитные аномалии в виде резкого роста намагниченности, что связано с переходом аустенита из парамагнитного состояния в ферромагнитное.

Для сплавов $Ni_{49.3}Mn_{40.4}In_{10.3}$, $Ni_{45.48}Mn_{40.52}In_{14}$ в области $T = 100-250$ K наблюдается магнитоструктурный фазовый переход (мартенсит–аустенит) с температурным гистерезисом, характерный для фазового перехода I-го рода (рис.1, *a, b*). Хорошо выраженный гистерезис может указывать на структурные изменения, сопровождающие данный переход [14–16]. Для спла-

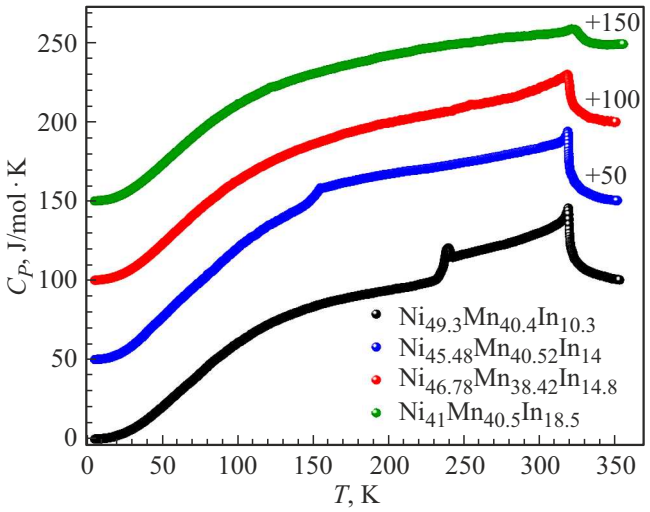

Рис. 2. Температурная зависимости теплоемкости семейства сплавов Гейслера в нулевом магнитном поле в режиме нагрева. Для наглядности кривые смещены на 50 J/mol · K, 100 J/mol · K и 150 J/mol · K относительно самой низкой (черные круги).

вов $Ni_{46.78}Mn_{38.42}In_{14.8}$, $Ni_{41}Mn_{40.5}In_{18.5}$ данный переход не наблюдается. То есть, вплоть до низких температур (50 K) основным состоянием является ферромагнитный аустенит. Аналогичная картина наблюдается в сплавах $Ni_{50}Mn_{50-x}In_x$ ($x < 10$) [17] и $Ni_{50}Mn_{50-x}Sb_x$ ($x \geq 17$)[18].

На рис. 2 представлены экспериментальные кривые температурной зависимости теплоемкости поликристаллических сплавов Гейслера $Ni_{49.3}Mn_{40.4}In_{10.3}$, $Ni_{45.48}Mn_{40.52}In_{14}$, $Ni_{46.78}Mn_{38.42}In_{14.8}$, $Ni_{41}Mn_{40.5}In_{18.5}$ в нулевом магнитном поле в режиме нагрева. Для наглядности кривые $C_P(T)$ смещены на 50 J/mol · K, 100 J/mol · K и 150 J/mol · K относительно самой низкой (черные круги).

На полученных кривых, в высокотемпературной области ($T = 310-330$ K) наблюдаются характерные для данных сплавов четко выраженные аномалии в виде λ-пика, соответствующие фазовому переходу ферромагнетик–парамагнетик (магнитный переход), который происходит в аустенитной фазе. Наличие пика теплоемкости обусловлено затратами энергии во время фазового перехода, которое тратится на ориентационное разупорядочение магнитных моментов в окрестности T_C. Более подробно, природа магнитного перехода в сплавах Гейслера описана нами ранее в работах[16,19]. Для сплавов $Ni_{49.3}Mn_{40.4}In_{10.3}$, $Ni_{45.48}Mn_{40.52}In_{14}$ при температурах 239 K и 155 K наблюдается вторая аномалия, соответствующая МСФП (антиферромагнетик-ферромагнетик). Как видно из рис. 2 кривые теплоемкости коррелируют с поведением намагниченности (рис. 1).

Особый интерес на кривой теплоемкости вызывает низкотемпературная область (4–20 K). Измерение низкотемпературной теплоемкости является важным инструментом, который обычно используется для эмпирической оценки электронного коэффициента теплоемкости γ и температуры Дебая θ_D.

Удельная теплоемкость магнитного твердого тела формируется электронами, колебаниями решетки (фононами) и спиновыми возбуждениями (магнонами). В области низких температур вклад фононов в молярную удельную теплоемкость приблизительно равен дебаевскому члену

$$C_D(T) \approx \beta T^3, \tag{1}$$

который связан с температурой Дебая (θ_D) выражением

$$\theta_D = \left(\frac{12\pi^4 R}{5\beta}\right)^{1/3}, \tag{2}$$

где R — универсальная газовая постоянная, β — коэффициент фононной составляющей теплоемкости.

Вклад магнонов (магнитный) в теплоемкость твердого тела равен

$$C_M(T) = \alpha T^{3/2}. \tag{3}$$

Температурно-независимый коэффициент α обратно пропорционален третьей степени температуры Кюри и не связан с температурой Дебая [20,21].

Вклад электронной составляющей в общую теплоемкость имеет линейный характер и может быть описан формулой:

$$C_{El}(T) = \gamma T. \tag{4}$$

Следовательно, общая теплоемкость твердого тела удовлетворяет уравнению

$$C = \gamma T + \alpha T^{3/2} + \beta T^3. \tag{5}$$

На рис. 3, *a* представлены экспериментально полученные кривые теплоемкости для четырех сплавов семейства Ni–Mn–In в области низких температур (4–20 K) в нулевом магнитном поле в режиме нагрева. Авторы работы [22] проводили исследования по определению магнитной части теплоемкости нестехиометрического сплава $Ni_{50}Mn_{50-x}In_x$ ($x = 13, 16.2$) и показали, что если начальный фрагмент кривой теплоемкости в низкотемпературной области линеен, то магнитный вклад пренебрежимо мал и его можно не учитывать в формуле (5). В противном случае магнитная часть теплоемкости может быть сопоставима по величине с немагнитной частью. Так как для наших исследуемых сплавов низкотемпературная часть теплоемкости носит линейный характер (рис. 3, *b*) то магнитный вклад не учитывается и выражение (5) приобретает следующий вид

$$C = \gamma T + \beta T^3. \tag{6}$$

Используя выражения (6) были получены низкотемпературные данные по теплоемкости (пунктирные линии на рис. 3, *b*). Коэффициенты γ, β для исследуемых материалов подбирались таким образом, чтобы кривая аппроксимации совпадала с измеренными данными

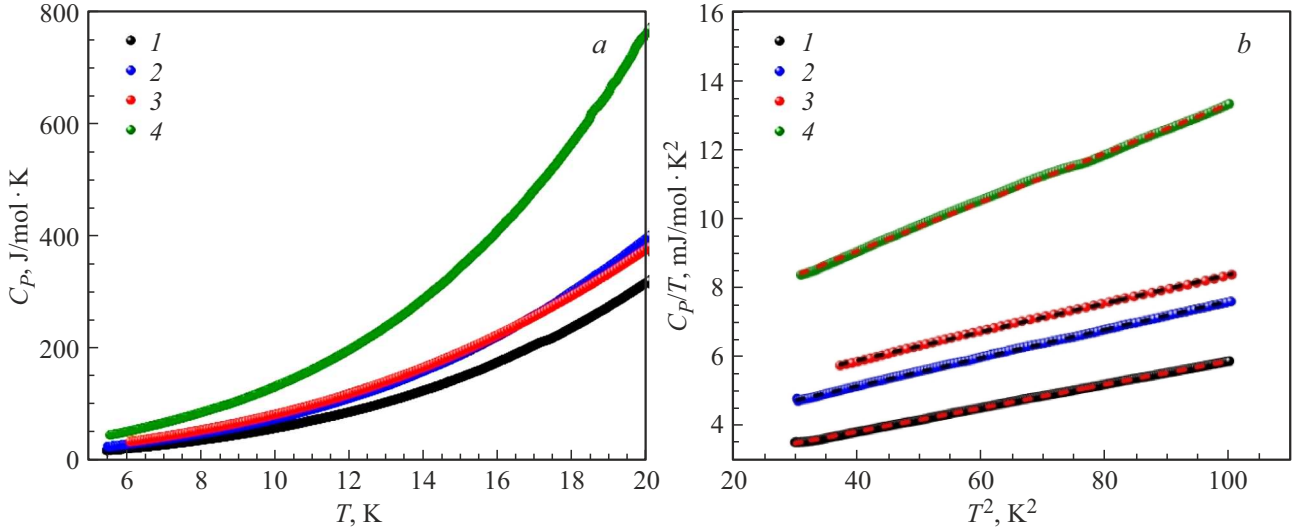

Рис. 3. *a*) Низкотемпературная теплоемкость для составов: *1* — $Ni_{49.3}Mn_{40.4}In_{10.3}$, *2* — $Ni_{45.48}Mn_{40.52}In_{14}$, *3* — $Ni_{46.78}Mn_{38.42}In_{14.8}$, *4* — $Ni_{41}Mn_{40.5}In_{18.5}$; *b*) зависимость C_p/T от T^2 для тех же образцов сплошными линиями и пунктирными — аппроксимация по формуле (6).

Значения коэффициентов низкотемпературной теплоемкости и некоторые характеристики сплавов Гейслера

	$Ni_{49.3}Mn_{40.4}In_{10.3}$	$Ni_{45.48}Mn_{40.52}In_{14}$	$Ni_{46.78}Mn_{38.42}In_{14.8}$	$Ni_{41}Mn_{40.5}In_{18.5}$
γ (mJ/mol · K^2)	2.51	3.55	4.28	6.28
β (mJ/mol · K^4)	0.034	0.041	0.0414	0.071
$N(E_F)$ (1/eV · mol)	$6.43 \cdot 10^{23}$	$9.1 \cdot 10^{23}$	$1.1 \cdot 10^{24}$	$1.61 \cdot 10^{24}$
θ_D (K)	384	361	360	301
e/a	8.07	7.8	7.81	7.49

на графике C_P/T от T^2 (рис. 3, *b*). Экстраполируя к $T = 0$ прямолинейные части зависимостей C_P/T от T^2, представленного на рис. 3, *b*, были оценены значения электронной удельной теплоемкости γ для четырех исследуемых сплавов семейства Ni–Mn–In. Используя кубический член из формулы (6), который обусловлен фононными вкладами и выражение (2) можно определить температуру Дебая (θ_D) для каждого состава.

Линейный член (γ) пропорционален плотности состояний на уровне Ферми соотношением:

$$N(E_F) = \frac{3\gamma}{\pi^2 k_B^2}, \tag{7}$$

где k_B — постоянная Больцмана.

Используя данное выражение, были определены плотности состояний на уровне Ферми исследуемых материалов.

При анализе низкотемпературной области теплоемкости поликристаллических сплавов $Ni_{49.3}Mn_{40.4}In_{10.3}$, $Ni_{45.48}Mn_{40.52}In_{14}$, $Ni_{46.78}Mn_{38.42}In_{14.8}$, $Ni_{41}Mn_{40.5}In_{18.5}$ определены характеристические параметры γ, β, характерные температуры Дебая (θ_D), плотности состояний на уровне Ферми ($N(E_F)$), которые представлены в виде таблицы.

Поскольку в исследуемых сплавах одновременно изменяются концентрации трех элементов (Ni, Mn и In), для сравнения характеристических параметров и температуры Дебая были вычислены отношения электронов на атом (e/a) по формуле (8). Результаты вычислений представлены в таблице. Здесь число валентных электронов на атом для Ni, Mn и In составляет соответственно 10, 7 и 3. Доля атомного веса записывается в виде at.%.

$$e/a = \big(10 \cdot (\text{Ni at.\%}) + 7 \cdot (\text{Mn at.\%}) + 3 \cdot (\text{In at.\%})\big)/100. \tag{8}$$

На рис. 4 представлены зависимости электронного коэффициента теплоемкости и температуры Дебая от количества электронов на атом для исследуемых сплавов $Ni_{49.3}Mn_{40.4}In_{10.3}$, $Ni_{45.48}Mn_{40.52}In_{14}$, $Ni_{46.78}Mn_{38.42}In_{14.8}$, $Ni_{41}Mn_{40.5}In_{18.5}$ (заполненные синие и красные кружки), а также для $Ni_{50}Mn_{50-x}In_x$ ($x = 3$, 5, 8, 10, 13, 15) (заполненные синие и красные квадратики) и $Ni_{50}Mn_{50}$

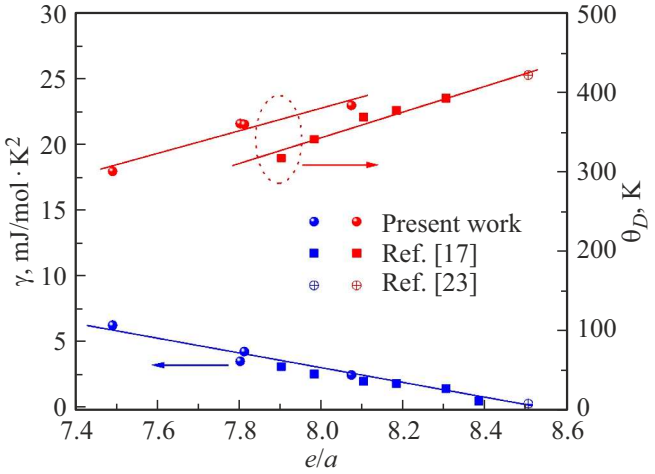

Рис. 4. Зависимости электронного коэффициента теплоемкости (γ) и температуры Дебая (θ_D) от электрона на атом (e/a). Заполненные синие и красные кружки — для исследуемых сплавов. Синие и красные, заполненные квадратики — для $Ni_{50}Mn_{50-x}In_x$ ($x = 3, 5, 8, 10, 13, 15$). Открытые кружки — для $Ni_{50}Mn_{50}$. Линии являются ориентирами для глаз.

(открытые кружки), значения которых взяты из работ [17,23].

Umetsu в своих работах [17,23] исследовал сплав Ni−Mn−In при низких температурах (2−80 K) в диапазоне концентраций валентных электронов (e/a) от 7.9 до 8.5. В нашем исследовании мы рассматривали эти сплавы в диапазоне e/a от 7.49 до 8.07. Наши исследования электронного коэффициента теплоемкости и температур Дебая являются продолжением работ Umetsu. На рис. 4 видно, что полученные нами значения γ совпадают с линейной кривой: с увеличением количества электронов на атом электронный вклад в теплоемкость уменьшается. Полученные нами значения по θ_D хорошо коррелируют с данными авторов работ [17,23]. Значения температуры Дебая линейно увеличиваются с ростом количества электронов на атом. Небольшие различия в абсолютных значениях θ_D, скорее всего, связаны с особенностями технологии получения сплавов.

В работе [24] сообщалось, что для сплава $Ni_{50}Mn_{50-x}In_x$ кристаллическая структура меняется от тетрагонального типа $L1_0$ для $x = 0$ до моноклинной многослойной структуры с увеличением содержания In. Магнитные свойства являются коллинеарным антиферромагнитным с высокой температурой Нееля для $x = 0$ [25]. Это свойство меняется на сложные магнитные свойства, в которых отсутствует дальний магнитный порядок и наблюдается блокирующее поведение [24,26]. Поскольку при изменении содержания In не наблюдается резких изменений ни кристаллической структуры, ни магнитных свойств, увеличение температуры Дебая может быть вызвано эффектом замещения тяжелого элемента индия. Уменьшение γ с увеличением количества электронов на атом может быть связано с потерей антиферромагнитной стабильности.

4. Заключение

Таким образом, исследована намагниченность и теплоемкость поликристаллических образцов сплавов Гейслера $Ni_{49.3}Mn_{40.4}In_{10.3}$, $Ni_{45.48}Mn_{40.52}In_{14}$, $Ni_{46.78}Mn_{38.42}In_{14.8}$, $Ni_{41}Mn_{40.5}In_{18.5}$ в широком диапазоне температур от 4 до 350 K. На полученных кривых наблюдаются аномалии, соответствующие магнитоструктурным (при наличии) и магнитным фазовым переходам. Кривые теплоемкости коррелируют с поведением намагниченности. Основной целью данного исследования было анализ низкотемпературной области теплоемкости семейства сплавов Гейслера Ni−Mn−In и определение по кривой C_P/T от T^2 характеристических параметров (γ, β), характерной температуры Дебая (θ_D) и плотности состояний на уровне Ферми ($N(E_F)$). Полученные значения электронного вклада и температура Дебая согласуются с литературными данными.

Финансирование работы

Работа выполнена в рамках Госзадания № FMSW-2025-0043.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

[1] K.A. Gschneidner Jr., V.K. Pecharsky, A.O. Tsokol. Rep. Prog. Phys. **68**, 1479 (2005).
[2] R. Kainuma, Y. Imano, W. Ito, Y. Sutou, H. Morito, S. Okamoto, K. Ishida. Nature **439**, 957 (2006).
[3] T. Krenke, E. Duman, M. Acet, E.F. Wassermann, X. Moya, L. Manosa, B. Ouladdiaf. Phys. Rev. B **75**, 104414 (2007).
[4] A. Planes, L. Manosa, M. Acet, J. Phys.: Condens. Matter **21**, 233201 (2009).
[5] A.K. Pathak, I. Dubenko, J.C. Mabon, Sh. Stadler, N. Ali, J. Phys. D **42**, 045004 (2009).
[6] Y.J. Huang, Q.D. Hu, N.M. Bruno, J.H. Chen, I. Karaman, J.H. Ross Jr, J.G. Li. Scr. Mater. **105**, 42 (2015).
[7] R. Kainuma, Y. Imano, W. Ito, H. Morito, Y. Sutou, K. Oikawa, T. Kanomata. Appl. Phys. Lett. **88**, 192513 (2006).
[8] V.A. Chernenko, V. L'vov, J. Pons, E. Cesari. J. Appl. Phys. **93**, 2394 (2003).
[9] K. Koyama, H. Okada, K. Watanabe, T. Kanomata, R. Kainuma, W. Ito, K. Ishida. Appl. Phys. Lett. **89**, 182510 (2006).
[10] S.Y. Yu, L. Ma, G.D. Liu, Z.H. Liu, J.L. Chen, Z.X. Cao, X.X. Zhang. Appl. Phys. Lett. **90**, 242501 (2007).
[11] T. Graf, C. Felser, S. Parkin. Progress in solid state chemistry **39**, 1−50 (2011).

[12] T. Krenke, E. Duman, M. Acet, E.F. Wassermann, X. Moya, L. Mañosa, A. Planes. Nature Mater. **4**, 450 (2005).
[13] V.V. Khovaylo, K.P. Skokov, O. Gutfleisch, H. Miki, T. Takagi, T. Kanomata, V.V. Koledov, V.G. Shavrov, G. Wang, E. Palacios, J. Bartolomé, R. Burriel. Phys. Rev. B **81**, 214406 (2010).
[14] V. Recarte, J.I. Perez-Landazabal, V. Sanchez-Alarcos, J.A. Rodríguez-Velamazan. Acta Materialia **60**, 1937 (2012).
[15] Л.Н. Ханов, А.Б. Батдалов, А.В. Маширов, А.П. Каманцев, А.М. Алиев. Физика твердого тела **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] R.Y. Umetsu, X. Xu, W. Ito, R. Kainuma. Metals **7**, 414 (2017)
[18] A. Kosogor, R.Y. Umetsu, V. Golub, X. Xu, R. Kainuma. Journal of Alloys and Compounds **988**, 174130 (2024)
[19] A.B. Batdalov, L.N. Khanov, A.V. Mashirov, V.V. Koledov, A.M. Aliev. Journal of Applied Physics **129**, 123901 (2021).
[20] А.Б. Батдалов, Л.Н. Ханов, А.А. Мухучев, А.В. Маширов, А.М. Алиев. Физика твердого тела **66** (10), 1805 (2024).
[21] A.I. Akhiezer, V.G. Bar'yakhtar, S.V. Peletminskii. Spin waves. Translated [from the Russian] by S. Chomet. Amsterdam, North-Holland Pub. Co., 1968. North-Holland series in low temperature physics, v. 1.
[22] S.V. Vonsovskij, Magnetism (Vol. 22053) Wiley (1974).
[23] R.Y. Umetsu, A. Sakuma, K. Fukamichi. Met. Mater. Process. **15**, 67–94 (2003).
[24] T. Krenke, M. Acet, E.F. Wassermann, X. Moya, L. Mañosa, A. Planes. Phys. Rev. B **73**, 174413 (2006).
[25] L. Pal, E. Kren, G. Kadar, P. Szabo, T. Tarnoczi. J. Appl. Phys. **39**, 538–544 (1968).
[26] V.V. Khovaylo, T. Kanomata, T. Tanaka, M. Nakashima, Y. Amako, R. Kainuma, R.Y. Umetsu, H. Morito, H. Miki. Phys. Rev. B **80**, 144409 (2009).

Редактор Т.Н. Василевская