

# Магнитокалорический эффект в сплаве системы $\text{Ni}_2\text{MnIn}$

Мулюков Х.Я.<sup>1</sup>, Мусабилов И.И.<sup>1,†</sup>, Маширов А.В.<sup>2</sup>

<sup>†</sup>irekmusabirov@imsp.ru

<sup>1</sup>Институт проблем сверхпластичности металлов РАН, ул. Халтурина 39, 450001 Уфа

<sup>2</sup>Институт радиотехники и электроники им. В.А.Котельникова РАН, ул. Моховая 11, корп.7, 125009 Москва

## Magnetocaloric effect in $\text{Ni}_2\text{MnIn}$ alloy

K. Ya. Mulyukov<sup>1</sup>, I. I. Musabirov<sup>1</sup>, A. V. Mashirov<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Institute for Metals Superplasticity Problems RAS, Khalturin St. 39, 450001 Ufa

<sup>2</sup>Institute of Radio Engineering and Electronics, Russian Academy of Sciences, ul. Mokhovaya 11, Build.7, 125009 Moscow

В работе представлены результаты исследования магнитокалорического эффекта поликристаллического сплава  $\text{Ni}_{50,2}\text{Mn}_{39,8}\text{In}_{10}$  изготовленного методом аргоно-дуговой плавки. По результатам записи температурной зависимости электрического сопротивления в интервале температур фазовых превращений установлено влияние магнитного поля на температуру мартенситного превращения. Показано, что в магнитном поле напряженностью 1,55 МА/м температура мартенситного превращения смещается в область низких температур на 4,8 К. При этом наблюдается прямой магнитокалорический эффект в области магнитного превращения, и обратный в области структурного фазового превращения.

**Ключевые слова:** мартенситное превращение, влияние магнитного поля, сплавы Ni-Mn-In, магнитокалорический эффект.

The results of the magnetocaloric effect investigations are presented for the polycrystalline  $\text{Ni}_{50,2}\text{Mn}_{39,8}\text{In}_{10}$  alloy. The alloy is prepared by arc melting in the argon atmosphere. The effect of magnetic field on the martensitic transformation temperature is established according to the results of electrical resistance studies in the temperature interval of the phase transition. It is shown that in the magnetic field with strength of 1.55 MA/m martensitic transformation temperature is decreased by 4.8 K. The direct magnetocaloric effect in the temperature interval of magnetic transition and the inverse one in the structural phase transition temperature range are observed.

**Keywords:** martensitic transformation, effect of magnetic field, Ni-Mn-In alloys, magnetocaloric effect.

### 1. Введение

Исследования сплавов Гейслера системы  $\text{Ni}_2\text{MnX}$  ( $X=\text{Ga}, \text{Sn}, \text{In}, \text{Co}$ ) показывают, что они обладают рядом уникальных свойств. В них наблюдаются такие эффекты как эффект магнитоуправляемой памяти формы [1 – 5], обратный магнитокалорический эффект (МКЭ) [6, 7], гигантское магнетосопротивление [8, 9]. Все эти эффекты обусловлены структурным фазовым превращением мартенситного типа, протекающим в сплавах в большинстве составов в области низких температур. Сплавы системы  $\text{Ni}_2\text{MnIn}$  привлекают внимание благодаря значительному магнитокалорическому эффекту. Структура высокотемпературной фазы имеет симметрию  $L_{21}$  (кубическая решетка). Низкотемпературная фаза является орторомбической [10-12].

В отличие от прямого магнитокалорического эффекта, который наблюдается у обычных ферромагнетиков в области точки Кюри, в сплаве данной системы в области структурного превращения он имеет обратный знак. Поэтому исследование этого эффекта предпочтительнее

проводить на сплавах, в которых температуры структурного и магнитного фазовых превращений не совпадают. То есть эффекты в области магнитного превращения и мартенситного превращения происходят при различных характерных температурах, которые отличаются на максимально возможную величину. В литературе магнитокалорический эффект связывают влиянием магнитного поля на температуру структурного фазового превращения [13]. Под действием приложенного магнитного поля происходит стабилизация аустенитной фазы, у которой намагниченность больше чем мартенситной фазы.

В данной работе представлены результаты исследования влияния магнитного поля на температуру мартенситного превращения и изучения магнитокалорического эффекта в поликристаллическом сплаве  $\text{Ni}_{50,2}\text{Mn}_{39,8}\text{In}_{10}$ .

### 2. Материал и методы исследования

Поликристаллический образец состава  $\text{Ni}_{50,2}\text{Mn}_{39,8}\text{In}_{10}$  был изготовлен дуговой плавкой в атмосфере аргона с несколькими переплавками из навесок металлических

порошков компонентов сплава в номинальном составе  $\text{Ni}_{46}\text{Mn}_{41}\text{In}_{13}$ . Полученный слиток имел форму «таблетки» диаметром 20 мм и высотой 10 мм и с целью гомогенизации подвергался отжигу в вакуумной печи при температуре 900 °C в течение 48 часов с последующим естественным остыванием в вакууме. Из данного слитка методом электроэрозионной резки вырезались образцы для изучения. Элементный химический состав образца определялся методом энергетической дисперсионной рентгеновской спектроскопии (EDX) и составил  $\text{Ni}_{50,2}\text{Mn}_{39,8}\text{In}_{10}$ .

Определение характерных температур структурного и магнитного фазовых переходов производилось на универсальном дифференциальном сканирующем калориметре DSC 204F1 Netzsch. Скорость изменения температуры исследуемого образца составляла около 5 K/мин.

Исследование температурной зависимости электрического сопротивления было проведено с помощью четырехконтактного метода. На концы образца в форме параллелепипеда размерами 7 мм × 1 мм × 1 мм пайкой фиксируются контактные провода.

Для установления величины магнетокалорического эффекта использовался метод прямого измерения адиабатического изменения температуры образца сплава при включении или выключении магнитного поля. Из слитка сплава были вырезаны две пластинки размером 6 мм × 6 мм × 1 мм. Между пластинками помещалась одна из медь-константановых термопар. Через небольшой теплоизолятор прикреплялся конец второй термопары. Затем все это изолировалось и помещалось в резервуар, внутри которого с помощью печи электросопротивления и паров азота устанавливалась заданная температура измерения МКЭ. На X-вход самописца подавалось значение второй термопары, которая регистрирует реальную температуру образца. На Y-вход подавалась разность потенциалов с первой и второй термопар, которая показывает, насколько отличается температура самого образца от адиабатически изолированной системы, в которой он размещается.

### 3. Результаты и обсуждение

На рис. 1 представлены результаты исследования фазовых превращений методом дифференциально-сканирующей калориметрии (ДСК). Как видно из рисунка на кривых нагрева и охлаждения наблюдаются большие экзотермический и эндотермический пики. Эти пики соответствуют прямому и обратному мартенситному превращению.

Согласно полученным данным при охлаждении образца мартенситное превращение начинается при температуре 23 °C (296 K) и заканчивается при температуре 14 °C (287 K). При этом происходит выделение энергии 10,5 Дж/г. Обратное мартенситное превращение начинается при 24 °C (297 K) и заканчивается при 35 °C (308 K). В этом случае происходит поглощение энергии 10,3 Дж/г.

Небольшие пики на кривой ДСК в области высоких температур показывают происходящее магнитное фазовое превращение, т.е. точку Кюри. При нагреве образца  $T_c = 52$  °C (325 K), а при охлаждении ферромагнитное

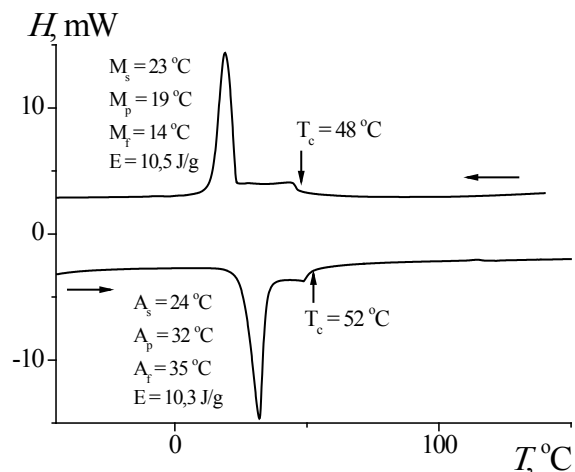


Рис. 1. ДСК кривые, записанные при нагреве и охлаждении образца сплава  $\text{Ni}_{50,2}\text{Mn}_{39,8}\text{In}_{10}$  в интервале температур -50 °C до 150 °C.

упорядочение начинает устанавливаться с температуры 48 °C (321 K). Таким образом, в сплаве  $\text{Ni}_{50,2}\text{Mn}_{39,8}\text{In}_{10}$  в области низких температур наблюдается два фазовых превращения не совпадающих по температуре. Одно из них структурное фазовое превращение мартенситного типа. Другое – фазовое превращение типа ферромагнетик-парамагнетик. При этом мартенситное превращение полностью протекает в ферромагнитном состоянии.

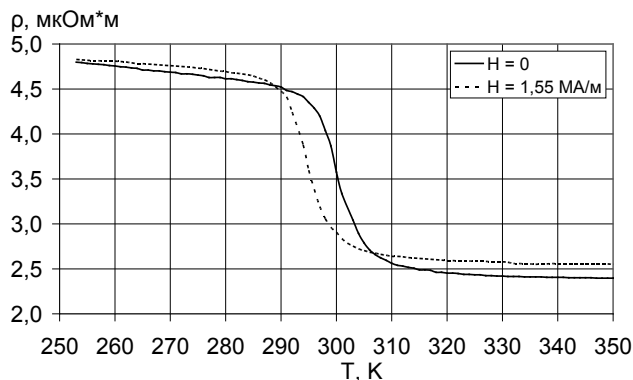
Для исследования влияния магнитного поля на температуру мартенситного превращения была выбрана методика измерения температурной зависимости электрического сопротивления. Данная методика наглядно отражает происходящие в материале фазовые превращения. Кроме того эта методика позволяет накладывать при измерениях магнитное поле различной напряженности. На рис. 2 представлен график кривой температурной зависимости удельного электрического сопротивления при наложении магнитного поля, записанный при нагреве образца в интервале температур фазовых превращений.

Сплошная кривая соответствует нагреву образца в отсутствии магнитного поля. Как видно из рисунка, при повышении температуры образца от 250 K до 294 K происходит монотонное снижение удельного электро-сопротивления образца от 4,6 мкОм\*м до 4,4 мкОм\*м. В процессе дальнейшего охлаждения в интервале температур обратного мартенситного превращения происходит скачкообразное снижение электрического сопротивления образца на 41%. При последующем охлаждении до температуры 350 K электросопротивление снова монотонно снижается до 2,4 мкОм\*м. Такое резкое отличие удельного электрического сопротивления высокотемпературной и низкотемпературной фаз свойственно данным сплавам [14, 15]. Это обусловлено тем, что аустенитная фаза является кристаллографически более высокосимметричной по сравнению с мартенситной и поэтому должна обладать меньшим удельным сопротивлением. Обычно в металлах с повышением температуры образца в отсутствии фазовых превращений происходит увеличение его удельного электрического сопротив-

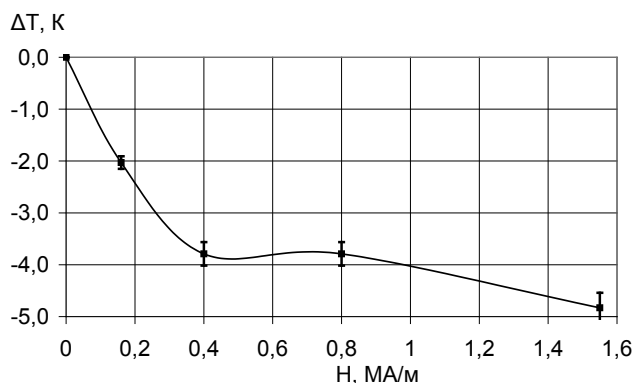
ления. В случае исследуемого сплава мартенситная фаза ведет себя как полуметалл.

Кривая температурной зависимости электрического сопротивления, записанная в магнитном поле показана на рис. 2 штриховой линией. Как видно из рисунка ее характер идентичен кривой, записанной в отсутствии магнитного поля. Отличие заключается только в том, что происходит ее смещение в область низких температур. В магнитном поле такой напряженности это смещение достигает значения 4,8 К. Из рисунка видно, что удельное электрическое сопротивление образца в магнитном поле несколько выше его значения в отсутствии поля. Известно, что с ростом числа циклов нагрева и охлаждения образца в интервале температур фазовых превращений в поликристаллических сплавах данной системы происходит увеличение удельного электросопротивления образца. Это обусловлено накоплением дефектов в образце при циклировании через температуру мартенситного превращения, что, в конечном счете, приводит к его разрушению.

Количественные данные смещения температуры фазового превращения под действием внешнего магнитного поля напряженностей 0,16 МА/м, 0,40 МА/м, 0,8 МА/м и 1,55 МА/м представлены в виде диаграммы на рис. 3. Как видно из рисунка с увеличением напряженности приложенного магнитного поля до 0,4 МА/м температура фазового превращения снижается со скоростью приблизительно 9 К/(МА/м). С дальнейшим увеличением



**Рис. 2.** Кривые температурной зависимости электрического сопротивления, записанные при нагреве образца в отсутствии магнитного поля и в магнитном поле 1,55 МА/м.



**Рис. 3.** Смещение температуры обратного мартенситного превращения под действием магнитного поля различной напряженности.

ем напряженности внешнего магнитного поля снижение температуры уже не столь значительно. Снижение происходит со скоростью 0,8 К/(МА/м).

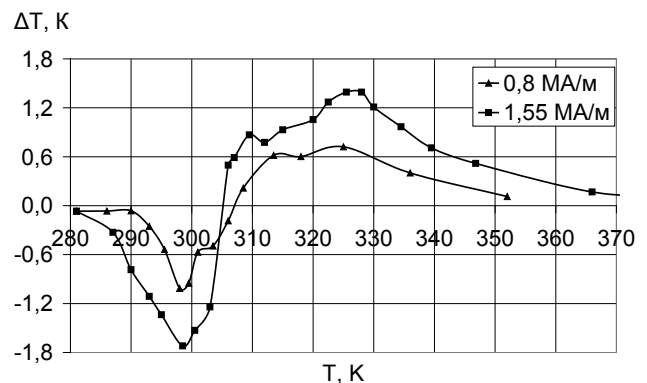
Смещение температуры мартенситного превращения под действием внешнего магнитного поля приложенного к образцу сплава в области мартенситного превращения обусловлено стабилизацией высокотемпературной фазы. Как известно, аустенитная фаза в сплавах системы  $Ni_2MnIn$  обладает большей величиной намагниченности по сравнению с низкотемпературной мартенситной фазой [13, 16].

В результате влияния магнитного поля на температуру мартенситного превращения в сплаве наблюдается магнитокалорический эффект. На рис. 4 представлены соответствующие результаты исследований. Измерение адиабатического изменения температуры образца сплава при включении магнитного поля напряженностью 0,80 МА/м и 1,55 МА/м проводилось в интервале температур от 280 К до 370 К. В этом интервале температур в сплаве происходит два фазовых превращения, разделенных по температуре: мартенситное и магнитное. Протокол измерений был следующим. Сначала образец нагревался до температуры выше точки Кюри. Затем при охлаждении образца происходило включение магнитного поля. Как видно из рисунка в области точки Кюри наблюдается прямой магнитокалорический эффект, свойственный обычным ферромагнетикам при этих температурах. С понижением температуры образца от 370 К до 325 К наблюдается увеличение скачка температуры ( $\Delta T$ ) образца при включении магнитного поля. В точке Кюри эта величина достигает значений 0,72 К и 1,40 К в магнитном поле 0,8 МА/м и 1,55 МА/м соответственно.

Таким образом, зависимость величины адиабатического изменения температуры образца при включении магнитного поля от его напряженности определяется коэффициентом:

$$k_{\Delta T} \approx \frac{\Delta T}{\Delta H} \approx \frac{1,40 \text{ К}}{1,55 \text{ МА/м}} \approx 0,90 \frac{\text{К}}{\text{МА/м}} \quad (1).$$

При дальнейшем понижении температуры образца происходит снижение величины МКЭ. При приближении к температуре мартенситного превращения скачкообразное увеличение температуры образца при включении магнитного поля сменяется на скачкообразное



**Рис. 4.** Величина магнитокалорического эффекта в области магнитного и структурного фазовых превращений, измеренная в магнитном поле 0,8 МА/м и 1,55 МА/м.

снижение температуры образца. То есть наблюдается обратный магнитокалорический эффект. При температуре около 300 К величина магнитокалорического эффекта достигает -1,00 К и -1,72 К в магнитном поле 0,8 МА/м и 1,55 МА/м соответственно. В этом случае зависимость величины адиабатического изменения температуры образца при включении магнитного поля от его напряженности определяется коэффициентом:

$$k_{\Delta T} \approx \frac{\Delta T}{\Delta H} \approx \frac{-1,72 \text{ К}}{1,55 \text{ МА/м}} \approx -1,11 \frac{\text{К}}{\text{МА/м}} \quad (2).$$

Знак минус указывает на то, что в отличие от предыдущего случая при включении магнитного поля происходит понижение температуры образца. Таким образом, в области мартенситного превращения скорость изменения величины МКЭ с увеличением напряженности магнитного поля больше, чем в области магнитного превращения. Из рисунка также видно, что интервал температур, в котором величина МКЭ изменяется от нуля до максимального значения в области магнитного превращения больше чем в области мартенситного превращения.

#### 4. Выводы

1. По результатам исследований фазовых превращений методом дифференциальной сканирующей калориметрии установлены следующие температуры фазовых превращений:  $M_S = 296 \text{ К}$ ;  $M_F = 287 \text{ К}$ ;  $A_S = 297 \text{ К}$ ;  $A_F = 308 \text{ К}$ ;  $T_C = 325 \text{ К}$ .

2. Установлено, что под действием приложенного магнитного поля происходит смещение температуры структурного превращения в область низких температур. В магнитном поле напряженностью до 1,55 МА/м температура превращения уменьшается на 4,8 К.

3. В области магнитного превращения наблюдается прямой магнитокалорический эффект. Его величина в магнитном поле 1,55 МА/м составляет  $\Delta T = 1,4 \text{ К}$ . В области мартенситного превращения наблюдается обратный

магнитокалорический эффект. В магнитном поле напряженностью 1,55 МА/м он равен  $\Delta T = 1,75 \text{ К}$ .

#### Литература

1. Murray S.J., Marioni M., Allen S.M., O. Handley R.C., Lograsso T.A. Appl. Phys. Lett. **77**, 886 (2000).
2. Sozinov A., Likhachev A.A., Lanska N., Ullakko K. Appl. Phys. Lett. **80**, 1746 (2002).
3. Y. Sutou, Y. Imano, N. Koeda, T. Omori, R. Kainuma, K. Ishida, K. Oikawa, Appl. Phys. Lett. **85**, 4358 (2004).
4. K. Oikawa, W. Ito, Y. Imano, Y. Sutou, R. Kainuma, K. Ishida, S. Okamoto, O. Kitakami, T. Kanomata. Appl. Phys. Lett. **88**, 122507 (2006).
5. Musabirov I.I., Mulyukov Kh.Ya., Safarov I.M. Letters on Materials. **2**(3), 157 (2012).
6. T. Krenke, E. Duman, M. Acet, E.F. Wassermann, X. Moya, L. Manosa, A. Planes. Nat. Mater. **4**, 450 (2005).
7. Z.D. Han, D.H. Wang, C.L. Zhang, S.L. Tang, B.X. Gu, Y.W. Du. Appl. Phys. Lett. **89**, 182507 (2006).
8. K. Koyama, H. Okada, K. Watanabe, T. Kanomata, R. Kainuma, W. Ito, K. Oikawa, K. Ishida. Appl. Phys. Lett. **89**, 182510 (2006).
9. S.Y. Yu, Z.H. Liu, G.D. Liu, J.L. Chen, Z.X. Cao, G.H. Wu, B. Zhang, X.X. Zhang. Appl. Phys. Lett. **89**, 162503 (2006).
10. Sutou Y., Y. Imano, N. Koeda, T. Omori, R. Kainuma, K. Ishida, K. Oikawa. Appl. Phys. Lett. **85**, 4358 (2004).
11. T. Krenke, E. Duman, M. Acet, E.F. Wassermann, X. Moya, L. Manosa, A. Planes, E. Suard, B. Ouladdiaf. Phys. Rev. B. **75**, 104414 (2007);
12. A.K. Pathak, M. Khan, I. Dubenko, S. Stadler, N. Ali. Appl. Phys. Lett. **90**, 262504 (2007)
13. R.Y. Umetsu, W. Ito, K. Ito, K. Koyama, A. Fujita, K. Oikawa, T. Kanomata, R. Kainuma, K. Ishida. Scripta Materialia. **60**(1), 25 (2009).
14. Yu S.Y., Z.H. Liu, G.D. Liu, J.L. Chen, Z.X. Cao, G.H. Wu, B. Zhang, X.X. Zhang. Appl. Phys. Lett. **89**, 162503 (2006).
15. Sharma V.K., M. K. Chattopadhyay, K.H.B. Shaeb, A. Chouhan, S.B. Roy. Appl. Phys. Lett. **89**, 222509 (2006).
16. S.Y. Yu, S.S. Yan, L. Zhao, L. Feng, J.L. Chen, G.H. Wu. Journal of Magnetism and Magnetic Materials. **322**(17), 2541 (2010).