

Магнитокалорический эффект и магнотстрикция в сплаве Гейслера $\text{Ni}_{49.3}\text{Mn}_{40.4}\text{In}_{10.3}$ в переменных магнитных полях

© Л.Н. Ханов¹, А.Б. Батдалов¹, А.В. Маширов², А.П. Каманцев², А.М. Алиев¹

¹ Институт физики им. Х.И. Амирханова ДагНЦ РАН, Махачкала, Россия

² Институт радиотехники и электроники им. В.А. Котельникова РАН, Москва, Россия

E-mail: hanov82@mail.ru

Проведены измерения магнитокалорического эффекта (МКЭ) и магнотстрикции в образце сплава Гейслера $\text{Ni}_{49.3}\text{Mn}_{40.4}\text{In}_{10.3}$ в переменных магнитных полях до 8 Т. Показано, что вклады в МКЭ от магнитной и структурной подсистем имеют противоположные знаки, при этом вклад магнитной подсистемы является доминирующим. Аномальная температурная зависимость магнотстрикции при магнитоструктурном фазовом переходе (ФП) объясняется конкуренцией процессов разрастания зародышей аустенитной фазы и стрикционных процессов в них.

Исследования выполнены при частичной финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 16-32-00633 мол_а и в рамках государственного задания ФАНО России (тема „Фазовые переходы, магнитотранспортные, магнитокалорические и магнитоэлектрические явления в сильнокоррелированных электронных системах“ № 0203-2016-009) с использованием оборудования Аналитического центра коллективного пользования Дагестанского научного центра РАН.

DOI: 10.21883/FTT.2018.06.45982.09M

1. Введение

Технология магнитного охлаждения, основанная на МКЭ, рассматривается как альтернатива традиционной технологии охлаждения, используемой в настоящее время. Однако создать эффективную и коммерчески оправданную холодильную машину, работающую на основе МКЭ, до сих пор не удастся, хотя представлены десятки прототипов таких холодильников [1,2]. Основная причина этого — отсутствие материалов с необходимой величиной МКЭ в практически доступных магнитных полях. Поэтому многие исследовательские группы в мире ведут целенаправленный поиск материалов с параметрами, подходящими для производства магнитных холодильников. Экспериментально показано, что для создания эффективных холодильных машин недостаточно изменения энтропии, обусловленного только лишь упорядочением магнитных моментов во внешнем магнитном поле. Поэтому в последнее время проводятся интенсивные исследования, направленные на поиск материалов, в которых изменение магнитного состояния сопровождается изменением структуры или объема решетки [3].

Существует множество перспективных материалов для использования в качестве рабочего тела в технологии магнитного охлаждения, например сплавы Гейслера, где значения МКЭ велики и наблюдаются вблизи комнатных температур [4]. Сплавы Гейслера семейства Ni-Mn-In привлекают внимание также тем, что в них наблюдается интересное сочетание магнитных и структурных ФП [5–7]. Отличительной особенностью МКЭ в материалах с магнитоструктурными ФП является то, что в таких материалах под влиянием магнитного поля,

наряду с изменением магнитной энтропии, происходит изменение энтропии решетки, что при совпадении знаков вкладов в некоторых материалах приводит к „гигантским“ адиабатическим изменениям температуры [8–15].

В данной работе исследованы магнитокалорические свойства, тепловое расширение и магнотстрикция сплава Гейслера $\text{Ni}_{49.3}\text{Mn}_{40.4}\text{In}_{10.3}$ в области магнитоструктурного и магнитного ФП в циклических магнитных полях до 8 Т. Измерение МКЭ и магнотстрикции в переменных магнитных полях позволяет определить знаки вкладов различных подсистем твердого тела в общий МКЭ, что делает возможным поиск наиболее перспективных магнитокалорических материалов с заранее заданными свойствами.

2. Методика эксперимента

Для исследования магнитокалорических свойств в переменных магнитных полях был использован модуляционный метод. Суть метода заключается в следующем. На исследуемый материал воздействуют переменным магнитным полем низкой частоты, которое индуцирует в образце осцилляции температуры. Переменный сигнал с термопары, приклеенной к образцу, с большой точностью регистрируется фазочувствительным нановольтметром. Переменное магнитное поле генерируется с помощью электромагнита и блока питания с внешним управлением. Управляющее переменное напряжение подается на блок питания с фазочувствительного нановольтметра SR830 [16,17]. Циклическое воздействие поля на образец осуществлялось с помощью линейного

актюатора, который с заданной частотой вводил образец в поле и выводил из него.

Измерение теплового расширения и магнитострикции проводились тензометрическим методом [18]. Метод измерения магнитострикции в переменном поле заключается в следующем. Через тензометрический мост пропускается постоянный ток, а образец вместе с приклеенным к нему тензодатчиком подвергается воздействию переменного магнитного поля. Вследствие изменения размеров образца с изменением поля на выходе тензометрического моста возникает переменный сигнал. Этот сигнал измеряется синхронным детектором. Таким образом, характер изменения параметров решетки исследуется при тех же самых условиях, при которых измеряется МКЭ. Подобный метод исследования использовался при изучении свойств редкоземельных интерметаллических соединений в [19]. Экспериментальные исследования $\Delta T_{ad}(T)$, $\Delta l/l(T)$, и $\varepsilon(T)$ проводились в интервале температур 77–350 К в режиме нагрева в магнитных полях до 8 Т. Благодаря высокой скорости изменения магнитного поля, при измерениях удавалось соблюдать адиабатические условия, что было подтверждено при измерении полевой зависимости МКЭ в Gd в окрестности температуры Кюри в присутствии теплообменного газа и без него [17].

3. Результаты и обсуждение

Термамагнитные измерения $M(T)$ в режимах нагрева после охлаждения без поля (ZFC), охлаждения в поле (FC) и нагрева в поле (FH) проводились в температурном диапазоне 50–400 К в магнитных полях до 3 Т методом вибрационной магнитометрии (VSM, Versalab, QD). Скорость нагрева и охлаждения составляла 5 К/min. Результаты этих измерений представлены

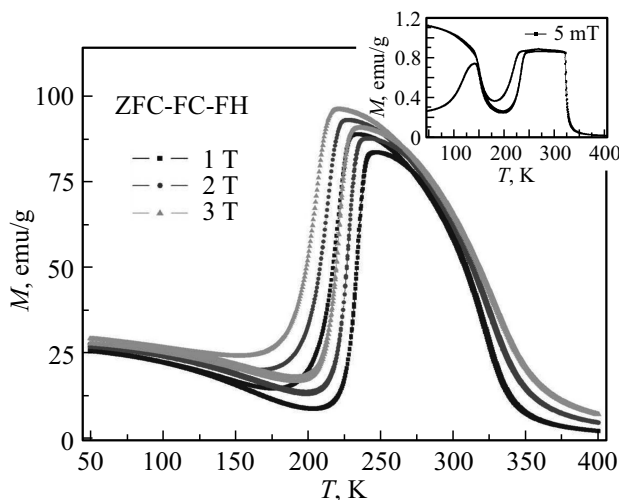


Рис. 1. Температурные зависимости намагниченности сплава Гейслера $\text{Ni}_{49.3}\text{Mn}_{40.4}\text{In}_{10.3}$ в сильных магнитных полях (1, 2, 3 Т) и низком поле (5 мТ — на вставке), полученные по протоколу ZFC–FC–FH.

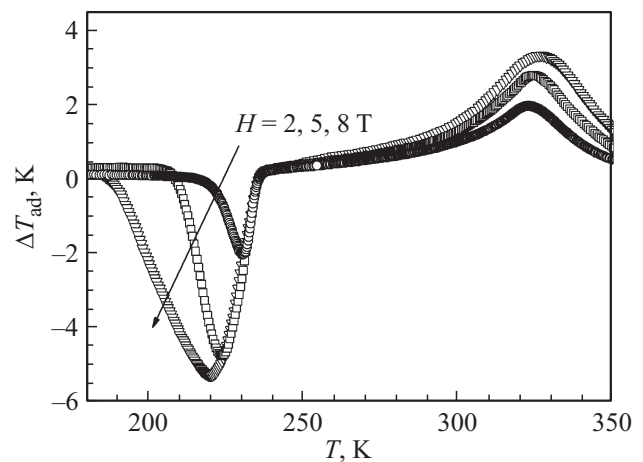


Рис. 2. Температурные зависимости МКЭ сплава Гейслера $\text{Ni}_{49.3}\text{Mn}_{40.4}\text{In}_{10.3}$ в сильных магнитных полях в режиме нагрева.

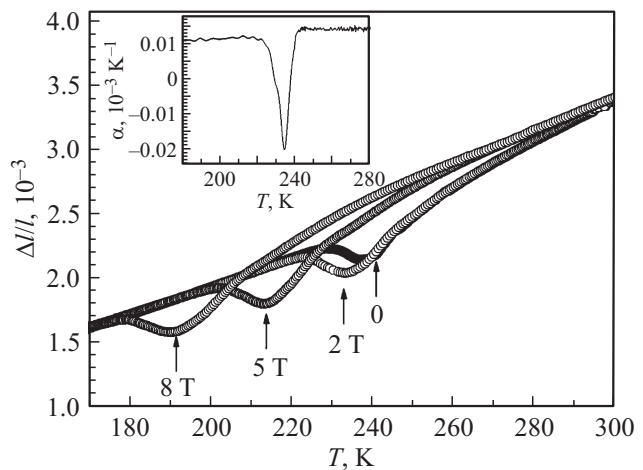


Рис. 3. Температурные зависимости теплового расширения сплава $\text{Ni}_{49.3}\text{Mn}_{40.4}\text{In}_{10.3}$ без поля и в полях 2, 5, 8 Т в режиме нагрева (на вставке коэффициент теплового расширения).

в виде температурных зависимостей намагниченности в режимах ZFC, FC и FH на рис. 1.

На рис. 2 приведены зависимости МКЭ сплава $\text{Ni}_{49.3}\text{Mn}_{40.4}\text{In}_{10.3}$ в сильных циклических магнитных полях амплитудой 2, 5, 8 Т в режиме нагрева. Как видно из рисунка, в области магнитоструктурного ФП наблюдается обратный МКЭ, величина которого растет с ростом поля и смещается в сторону низких температур. Область температур, где наблюдается обратный МКЭ сверху ограничена температурой перехода мартенсит–аустенит и не зависит от поля. Наличие таких границ является следствием существования областей необратимости, индуцированных магнитным полем ФП первого рода. Более подробное объяснение природы этого явления приведено в работе [9]. Для определения знака вклада структурной подсистемы в МКЭ были проведены измерения теплового расширения (рис. 3) и

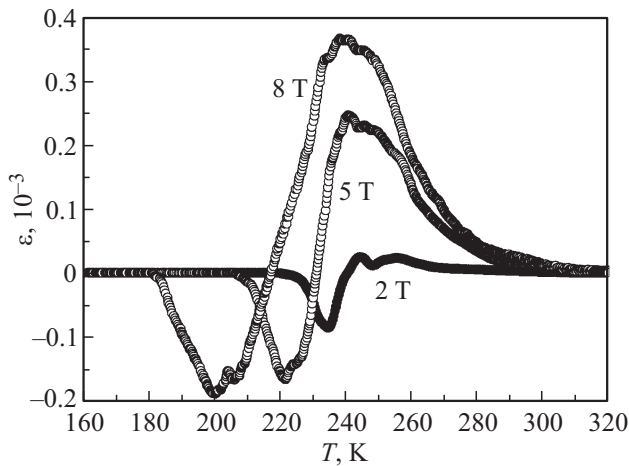


Рис. 4. Температурные зависимости магнитострикции сплава Гейслера $Ni_{49.3}Mn_{40.4}In_{10.3}$ в сильных магнитных полях в режиме нагрева.

магнитострикции (рис. 4) в идентичных условиях, что и при измерении МКЭ.

Как видно из рис. 3, на зависимости $\Delta l/l_0 = f(T)$ с понижением температуры вблизи мартенситного превращения наблюдается аномалия в виде изменения знака коэффициента теплового расширения (вставка) и эта аномалия сдвигается в область низких температур с ростом магнитного поля. Последнее является следствием выполнения уравнения Клапейрона–Клаузиуса, согласно которому включение магнитного поля приводит к уменьшению характерных температур магнитоструктурного ФП: $\Delta T = -(\Delta M/\Delta S)H$, где ΔM — изменение намагниченности, ΔS — изменение энтропии.

Общее изменение энтропии ΔS_{tot} при магнитоструктурных ФП является алгебраической суммой структурного (ΔS_{str}) и магнитного (ΔS_m) вкладов: $\Delta S_{tot} = \Delta S_{str} + \Delta S_m$. Теоретически вопрос о знаке структурного вклада в ΔS_{tot} рассмотрел V. Basso [20], который показал, что знак вклада можно определить с помощью безразмерного параметра

$$\xi = \alpha \cdot \beta \cdot T_k,$$

где α — коэффициент теплового расширения, β — коэффициент, связывающий интенсивность обменных взаимодействий от расстояния между магнитоактивными атомами. В случае, когда обменные взаимодействия ослабевают с ростом расстояния между атомами $\beta < 0$ и наоборот.

Если $\xi < 0$, вклады ΔS_{str} и ΔS_m суммируются, в противном случае — вычитаются. Учитывая, что для нашего случая $\alpha < 0$ и $\beta < 0$ (уменьшение расстояния между атомами (сжатие решетки) при включении магнитного поля сопровождается увеличением намагниченности), можно сказать, что наблюдаемый МКЭ в сплаве Ni–Mn–In является разностью обратного магнитного и прямого структурного вкладов.

Оценки, выполненные на основе экспериментальных данных, представленных на рис. 2 и 3, и эмпирической зависимости $\Delta V = f(\Delta S)$, приведенной в [21] показывают, что вклад структурной подсистемы в экспериментально наблюдаемый МКЭ незначителен. По нашим данным, при понижении температуры вблизи мартенситных превращений наблюдается расширение образца, а изменение $\Delta l/l_0$ на ширине перехода аустенит–мартенсит составляет примерно $0.26 \cdot 10^{-3}$, причем магнитное поле вызывает сжатие решетки, уменьшение структурной энтропии, и, как следствие, нагрев образца в адиабатических условиях. Воспользовавшись приближенным соотношением $\Delta V/V_0 \approx 3\Delta l/l_0$ и экспериментальными данными $\Delta l/l_0$, получим $\Delta V/V_0 = -0.078\%$. Исходя из зависимости $\Delta V = f(\Delta S)$ [21], и полученной нами величины $\Delta V/V_0$, можно утверждать, что вклад структурной подсистемы не превышает $1 \text{ J}/(\text{kg K})$ соответственно, в то время как общее изменение энтропии, вычисленное по формуле $\Delta S_m = -\Delta T_{ad}C_p(H)/T$, составляет $-5, 51 \text{ J}/(\text{kg K})$. Для вычисления ΔS использованы данные по теплоемкости образца близкого состава [22].

На рис. 4 представлены температурные зависимости магнитострикции в разных полях. Кривые получены путем измерения магнитострикции в циклическом поле, но их можно получить и как разность кривой теплового расширения в заданном поле и кривой теплового расширения в нулевом поле. По данным из рис. 4 можно сказать, что при нагреве образца из низкотемпературной мартенситной фазы в области магнитоструктурного ФП сначала наблюдается отрицательная магнитострикция, она снижается до некоторого значения ϵ_{min} , а затем начинает расти. При температуре образца T_0 магнитострикция меняет знак, и далее растет до ϵ_{max} при температуре окончания ФП мартенсит–аустенит. При дальнейшем нагреве магнитострикция спадает до 0 в точке Кюри.

Такая сложная температурная зависимость магнитострикции в сильных магнитных полях имеет простое физическое объяснение. Первоначально под действием сильного магнитного поля в мартенситной слабоманитной фазе образуются зародыши ферромагнитного аустенита, а их намагничивание приводит к сжатию кристаллической решетки образца. По достижении ϵ_{min} начинается процесс активного разрастания (увеличения размеров) зародышей аустенитной (менее плотной) фазы, что приводит к расширению решетки. При температуре T_0 процессы разрастания зародышей и их магнитострикционного сжатия при намагничивании уравновешиваются, а в дальнейшем преобладает процесс разрастания аустенитных зародышей, и при окончании ФП магнитострикция достигает значения ϵ_{max} . В высокотемпературной аустенитной фазе структура решетки уже не изменяется, и магнитострикция связана только с изменением намагниченности (классический случай $\epsilon \sim M^2$).

На рис. 5 для сравнения приведены кривые магнитострикции, полученные прямым измерением в цикли-

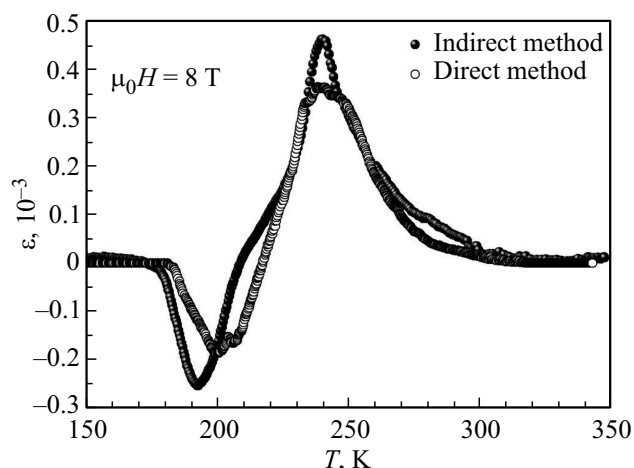


Рис. 5. Кривые температурной зависимости магнитострикции сплава $\text{Ni}_{49.3}\text{Mn}_{40.4}\text{In}_{10.3}$: полученные косвенным методом по формуле $(\Delta l/l)_{H-} - (\Delta l/l)_0$ и измеренные прямым модуляционным методом.

ческом поле, а также полученные косвенным методом из температурных зависимостей теплового расширения (как разность кривой теплового расширения в нулевом поле и кривой теплового расширения в заданном магнитном поле). Видна очевидная схожесть кривых магнитострикции, что подтверждает достоверность результатов магнитострикции, измеренных в переменных магнитных полях.

4. Заключение

Таким образом, проведены исследования МКЭ и магнитострикции сплава Гейслера $\text{Ni}_{49.3}\text{Mn}_{40.4}\text{In}_{10.3}$ в переменных магнитных полях до 8 Т. Показано, что наблюдаемый МКЭ связан, в основном, только с изменениями в магнитной подсистеме. Предложена модель для объяснения наблюдаемой аномальной зависимости магнитострикции от температуры при магнитоструктурном ФП.

Список литературы

- [1] B. Yu, M. Liu, P.W. Egolf, A. Kitanovski. *Int. J. Refrigeration* **33**, 6, 1029 (2010).
- [2] A. Kitanovski, U. Plaznik, U. Tomc, A. Poredoš. *Int. J. Refrigeration* **57**, 288 (2015).
- [3] Yu. Lyubina. *J. Phys. D* **50**, 053002 (2017).
- [4] J. Liu, T. Gottschall, K.P. Skokov, J.D. Moore, O. Gutfleisch. *Nature Mater.* **11**, 620 (2012).
- [5] W. Ito, Y. Imano, R. Kainuma, Y. Sutou, K. Oikawa, K. Ishida. *Metallurg. Mater. Transactions A* **38**, 4, 759 (2007).
- [6] V.D. Buchelnikov, S.V. Taskaev, M.A. Zagrebin, V.V. Khovailo, P. Entel. *J. Magn. Magn. Mater.* **320**, 14, e175 (2008).
- [7] Р.Р. Файзуллин, А.В. Маширов, В.Д. Бучельников, В.В. Коледов, В.Г. Шавров, С.В. Таскаев, М.В. Жуков. *Радиотехника и электроника* **61**, 10, 994 (2016).
- [8] X. Moya, L. Manosa, A. Planes. *Phys. Rev. B* **75**, 184412 (2007).
- [9] A.M. Aliev, A.B. Batdalov, L.N. Khanov, A.P. Kamantsev, V.V. Koledov, A.V. Mashirov, V.G. Shavrov, R.M. Grechishkin, A.R. Kaul, V. Sampath. *App. Phys. Lett.* **109**, 202407 (2016).
- [10] V.K. Sharma, M.K. Chattopadhyay, R. Kumar, T. Ganguli, P. Tiwari, S.B. Roy. *J. Phys.: Condens. Matter* **19**, 496207 (2007).
- [11] A. Planes, L. Manosa, M. Acet. *J. Phys.: Condens. Matter* **21**, 233201 (2009).
- [12] I. Dubenko, M. Khan, A.K. Pathak, B.R. Gautam, S. Stadler, N. Ali. *J. Magn. Magn. Mater.* **321**, 754 (2009).
- [13] I. Dubenko, T. Samanta, A.K. Pathak, A. Kazakov, V. Prudnikov, S. Stadler, A.B. Granovsky, A. Zhukov, N. Ali. *J. Magn. Magn. Mater.* **324**, 3530 (2012).
- [14] F. Guillou, H. Yibole, A. Kamantsev, G. Porcari, J. Cwik, V. Koledov, N.H. van Dijk, E. Brück. *IEEE Transactions Magn.* **51**, 11, 2503904 (2015).
- [15] A.P. Kamantsev, V.V. Koledov, A.V. Mashirov, E.T. Dilmieva, V.G. Shavrov, J. Cwik, A.S. Los, V.I. Nizhankovskii, K. Rogacki, I.S. Tereshina, Yu.S. Koshkid'ko, M.V. Lyange, V.V. Khovaylo, P. Ari-Gur. *J. Appl. Phys.* **117**, 16, 163903 (2015).
- [16] А.М. Алиев, А.Б. Батдалов, В.С. Калитка. *Письма в ЖЭТФ* **90**, 736 (2009).
- [17] A.M. Aliev. Direct magnetocaloric effect measurement technique in alternating magnetic fields. arXiv:1409.6898 (2014).
- [18] С.И. Новикова. *Тепловое расширение твердых тел.* Наука, М. (1974). 294 с.
- [19] I. Tereshina, J. Cwik, E. Tereshina, G. Politova, G. Burkhanov, V. Chzhan, A. Ilyushin, M. Miller, A. Zaleski, K. Nenkov, L. Schultz. *IEEE Transactions Magn.* **50**, 11, 2504604 (2014).
- [20] V. Basso. *J. Phys.: Condens. Matter* **23**, 226004 (2011).
- [21] K.A. Gschneidner jr., Y. Mudryk, V.K. Pecharsky. *Scripta Mater.* **67**, 572 (2012).
- [22] 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).