

07,13

## Особенности поведения теплопроводности и теплоемкости сплава $\text{Ni}_{50.2}\text{Mn}_{39.8}\text{In}_{10}$ вблизи температуры фазовых переходов

© А.Б. Батдалов<sup>1</sup>, Л.Н. Ханов<sup>1,¶</sup>, А.А. Мухучев<sup>1</sup>, А.В. Маширов<sup>2</sup>, А.М. Алиев<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Институт физики им. Х.И. Амирханова ДФИЦ РАН, Махачкала, Россия

<sup>2</sup> Институт радиотехники и электроники им. В.А. Котельникова РАН, Москва, Россия

¶ E-mail: hanov82@mail.ru

Поступила в Редакцию 9 августа 2024 г.

В окончательной редакции 17 августа 2024 г.

Принята к публикации 18 августа 2024 г.

Измерены теплопроводность ( $\kappa$ ), теплоемкость ( $C_p$ ), намагниченность ( $M$ ) и электросопротивления ( $\rho$ ) сплава Гейслера  $\text{Ni}_{50.2}\text{Mn}_{39.8}\text{In}_{10}$  в широкой области  $T = 25\text{--}350$  К. На кривой  $M(T)$  и  $C_p(T)$  обнаружены аномалии, свидетельствующие о фазовых переходах I и II родов с температурой Кюри  $T_C = 322$  К и температурой начала мартенситного превращения  $M_S = 296$  К. Обнаружен резкий рост теплопроводности при переходе мартенсит–аустенит —  $\Delta\kappa = 3.2$  W/(m·K), обусловленный увеличением электронного вклада благодаря росту подвижности электронов при переходе в высокосимметричную фазу. Решеточная теплопроводность при переходе меняется незначительно, что указывает на нечувствительность фононов к структурному беспорядку.

**Ключевые слова:** сплавы Гейслера, ферромагнетик, магнитоструктурные фазовые переходы, гелиевые температуры, электросопротивление, намагниченность.

DOI: 10.61011/FTT.2024.10.59088.212

### 1. Введение

Физические свойства функциональных материалов, на основе которых могут быть созданы инновационные технологии, всегда находятся в фокусе внимания исследователей. К такого рода материалам относятся и сплавы Гейслера Ni-Mn-In, в которых наблюдаются магнито-структурные фазовые переходы (МСФП) и огромные значения магнитокалорического эффекта (МКЭ), что представляет определенный прикладной интерес для технологии магнитного охлаждения. Кроме того, сплавы Гейслера можно использовать как модельные объекты для изучения механизма взаимного влияния электронной, фононной и магнитной подсистем магнитных сплавов. Сплавы семейства Ni-Mn-In привлекают внимание также тем, что в них наблюдается интересное сочетание магнитных и структурных фазовых переходов [1,2], а также тем, что незначительные изменения в соотношении компонент приводят к радикальным изменениям их физических свойств, что говорит о чрезвычайной чувствительности свойств к изменению элементного состава [3].

Важным фактором, стимулирующим экспериментальные и теоретические исследования материалов с МСФП и связанных с ними явлений, является возможность практического применения таких материалов в инновационных технологиях, в частности, в технологии магнитного охлаждения в качестве рабочего тела. Эффективность работы холодильной машины, основанная на МКЭ, напрямую зависит от скорости теплоотвода от

рабочего тела холодильника, т.е. от теплопроводности сплава. Это указывает на необходимость исследования теплопроводности  $\kappa$  рабочего тела холодильной машины. Отметим также, что измерение теплопроводности является надежным и проверенным способом определения действующих механизмов рассеяния носителей тепла твердого тела, а это фундаментальная проблема физики твердого тела.

Магнитные, электрические, магнитокалорические свойства различных композиций исследуемой нами системы Ni-Mn-In достаточно подробно исследованы. Значительно меньше внимания исследователи уделяли изучению теплопроводящих свойств сплавов Ni-Mn-In, несмотря на то, что теплопроводность — важный технический параметр твердого тела.

Нам известно всего несколько работ, где исследовалась теплопроводность сплавов Гейслера [4–10]. Так, в работе [4], посвященной изучению теплопроводности и термоэдс сплава  $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{34}\text{In}_{16}$ , обнаружены резкие аномалии  $\kappa(T)$  вблизи магнитных и структурных фазовых переходов, которые объясняют изменениями в электронной подсистеме сплава с учетом рассеяния носителей тепла на границах двойникования. Наблюдаемые вблизи фазовых переходов аномалии теплопроводности сплава Ni-Mn-Ga авторы [10] связывают с изменениями в фононной подсистеме сплава. Резкий рост теплопроводности сплавов Ni-Mn-Sn [7], Ni-Mn-In [9], наблюдаемый при переходе мартенсит–аустенит, авторы объясняют влиянием электронной составляющей теплопроводности

сти. Как видно из вышесказанного, необходимы дополнительные исследования для внесения ясности в поведение теплопроводности сплавов Гейслера вблизи температур фазовых переходов.

Данная работа посвящена исследованию теплопроводности сплава  $\text{Ni}_{50.2}\text{Mn}_{39.8}\text{In}_{10}$  в широкой области температур, включая область гелиевых температур. Параллельно измерялись намагниченность, электросопротивление и теплоемкость, необходимые при интерпретации полученных результатов.

## 2. Образец и методика эксперимента

Исследованный образец был получен методом электродуговой плавки в атмосфере аргона и представлял собой прямоугольную пластину размерами  $8.9 \times 3.3 \times 0.89 \text{ mm}^3$ . Гомогенизирующий отжиг проводился при  $T = 900^\circ\text{C}$  в течение 48 h в вакууме. Намагниченность измерялась на установке Quantum Design PPMS-9T, электросопротивление — четырехконтактным методом, теплоемкость — методом АС-калориметрии. Низкотемпературные измерения теплопроводности проводились в криостате замкнутого типа CFSG-310. Регулировка температуры и процесс измерения теплопроводности проводились в автоматическом режиме по программе, разработанной в лаборатории. При измерении теплопроводности образец помещался в радиационный экран для уменьшения потерь тепла на излучение. Средняя температура образца примерно соответствовала температуре экрана. В процессе измерения вакуум в системе поддерживался не хуже, чем  $10^{-4} \text{ mm Hg}$ . В качестве датчиков температуры использовались медь-константановые и хромель-константановые термопары. Перепад температуры на образце составляет от  $\Delta T \approx 3\text{--}4 \text{ K}$  в области низких температур и до  $5\text{--}6 \text{ K}$  в области высоких температур. Ошибка при измерении теплопроводности не превышала 5%.

## 3. Результаты и обсуждение

Результаты проведенных исследований приведены на рис. 1–4. При понижении температуры в аустенитной парамагнитной (ПМ) фазе при  $T_C \approx 322 \text{ K}$  происходит магнитный фазовый переход ПМ–ФМ, который плавно переходит в магнитоструктурный фазовый переход ферромагнетик (аустенит) — антиферромагнетик (мартенсит) при температуре начала мартенситного превращения  $M_S = 296 \text{ K}$  (рис. 1). Дальнейшее понижение температуры сопровождается уменьшением намагниченности и переходом образца в мартенситную фазу. Магнитное состояние мартенсита характеризуется нулевой намагниченностью, что может быть следствием появления компенсированного антиферромагнитного упорядочения. Нужно отметить, вопрос о магнитном состоянии мартенсита в сплаве Ni-Mn-In является дискуссионным [11–13].

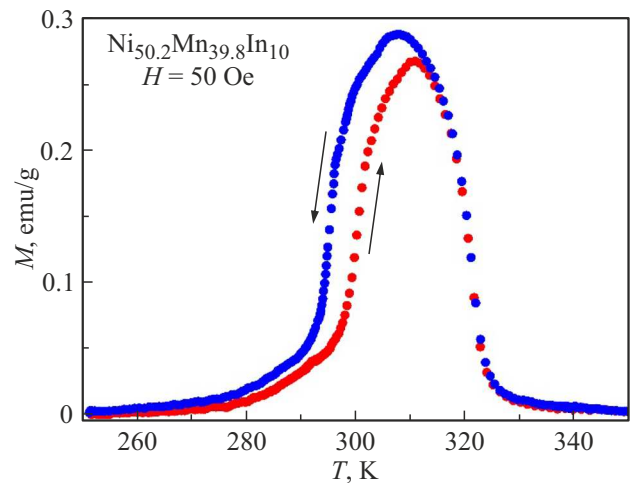


Рис. 1. Температурная зависимость намагниченности в режиме нагрева и охлаждения.

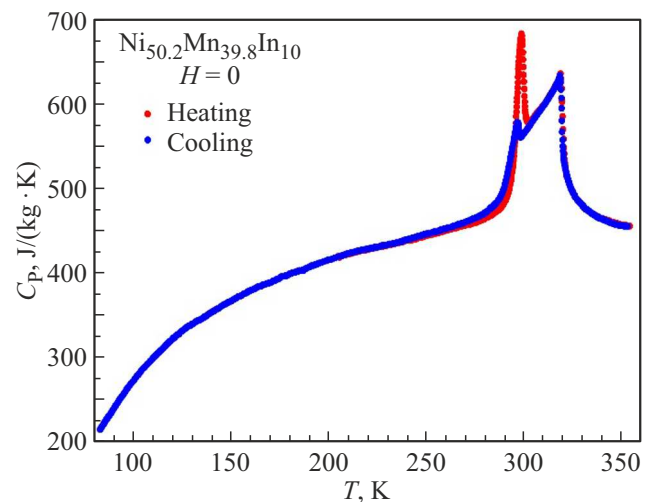


Рис. 2. График зависимости  $C_p(T)$  в режиме нагрева и охлаждения.

Близость магнитного и структурного фазового перехода ( $T_C = 322 \text{ K}$ ,  $M_S = 296 \text{ K}$ ) предполагает, что в указанном интервале температур система находится в структурно неоднородном состоянии (сосуществования мартенсита и аустенита). Наблюдаемый на рис. 1 гистерезис однозначно указывает на магнитоструктурную природу фазового перехода I рода. Яркой иллюстрацией вышесказанного являются результаты измерения теплоемкости, приведенный на рис. 2. Видно, что при понижении  $T$  в аустенитной фазе наблюдается  $\lambda$ -образный максимум, характерный для фазовых переходов II рода. При дальнейшем понижении  $T$  наблюдается резкий рост  $C_p$ , присущий фазовым переходам I рода. Наибольший интерес на данном рисунке представляет различие в величине  $\Delta C_p$  при нагреве и охлаждении: пик  $\Delta C_p$  при охлаждении многократно превосходит пик  $\Delta C_p$  при нагреве, что, очевидно, связано с влиянием скрытой теплоты фазового

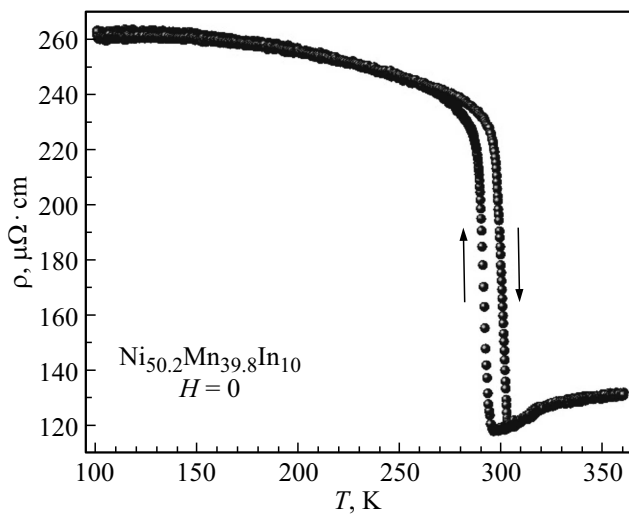


Рис. 3. Температурная зависимость электросопротивления.

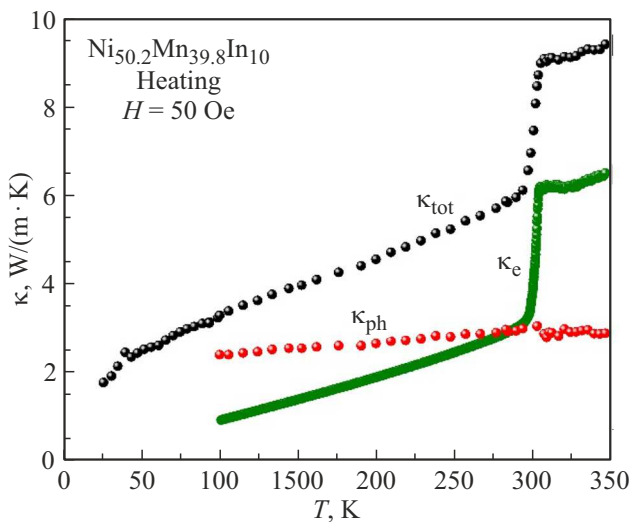


Рис. 4. Температурная зависимость общей ( $\kappa_{tot}$ ), электронной ( $\kappa_e$ ) и фоновой ( $\kappa_{ph}$ ) составляющих теплопроводности (т.к. термопары не обладают необходимой чувствительностью для точного измерения температурного градиента при гелиевых температурах, на рисунке приведены данные только для  $T > 25$  K, где уже можно уверенно измерить температуру).

перехода, присущей структурным переходам [14]. Дальнейший ход  $C_p(T)$  имеет обычный для твердых тел вид.

Прежде чем перейти к обсуждению результатов измерения теплопроводности, кратко остановимся на зависимости электросопротивления от температуры, которое мы измерили для оценки электронной составляющей теплопроводности (рис. 3). Как видно из рисунка, электросопротивление в парамагнитной аустенитной фазе медленно убывает с понижением температуры, проявляя небольшую аномалию вблизи магнитного фазового перехода парамагнетик–ферромагнетик. Вблизи МСФП высокосимметричный аустенит (ферромагнетик) — низкосимметричный тетрагональный мартенсит (антиферро-

магнетик) происходит скачкообразное, более чем в два раза, возрастание электросопротивления в очень узком интервале температур, что может указывать на высокое качество образца.

Для анализа поведения  $\rho(T)$  обычно пользуются выражением:

$$\rho(T) = \frac{m^*}{e^2 \tau n},$$

где  $m^*$  — эффективная масса электрона,  $e$  — заряд электрона,  $\tau$  — время релаксации,  $n$  — концентрация электронов.

Как видно из выражения для  $\rho(T)$ , рост  $\rho$  может быть как следствием уменьшения концентрации носителей тока, так и роста скорости рассеяния электронов  $\tau_e^{-1}$  при переходе в менее симметричную фазу. Результаты исследования коэффициента Холла показывают [9], что он слабо меняется при переходе мартенсит–аустенит, что указывает на непричастность изменения  $n$  к наблюдаемому аномальному ходу  $\rho(T)$ . Следовательно, рост электросопротивления при переходе в мартенситную фазу связан с уменьшением подвижности электронов при переходе образца в сильно искаженную тетрагональную мартенситную фазу в результате возрастания частоты столкновения электронов  $\tau_e^{-1}$  на структурных несовершенствах.

Перейдем к обсуждению результатов измерения теплопроводности, которые приведены на рис. 4.

В общем случае теплопроводность магнитных материалов можно представить как сумму трех слагаемых:

$$\kappa_{tot} = \kappa_e + \kappa_{ph} + \kappa_m,$$

где  $\kappa_e$ ,  $\kappa_{ph}$  и  $\kappa_m$  — электронная, фоновая и магнитная составляющая теплопроводности соответственно. Обычно магнитной составляющей пренебрегают из-за ее относительной малости [15]. Поэтому можно считать, что за наблюдаемый ход  $\kappa_{tot}(T)$  могут быть ответственны как электроны проводимости, так и фононы. Обычно в металлах превалирует  $\kappa_e$ , в диэлектриках —  $\kappa_{ph}$ , а в многокомпонентных сплавах это величины одного порядка [16]. Необходимо отметить две особенности в поведении измеренной величины  $\kappa_{tot}(T)$ . Это отсутствие низкотемпературного максимума, характерного для кристаллических твердых тел, и скачкообразный рост вблизи фазового перехода мартенсит–аустенит. По поводу последней аномалии можно сказать следующее. Очевидно, что она может быть связана как с ростом электронной составляющей, так и с изменениями в фоновой подсистеме. Для разделения  $\kappa_e$  и  $\kappa_{ph}$  мы воспользовались соотношением Видемана–Франца  $\kappa_e = L\sigma T$ , где  $L$  — число Лоренца. Однако  $L$  — зависящая от температуры величина, которая равна  $L_0 = 2.44 \cdot 10^8 \text{ W}^2/\text{K}^2$  только в области упругих электронных столкновений, когда времена релаксации по энергиям и импульсам равны между собой, т.е. когда можно ввести единое время релаксации. В области низких температур, когда электроны рассеиваются на примесях, и при высоких

$T > \Theta$  ( $\Theta$  — температура Дебая), когда доминируют упругие электрон-фононные взаимодействия,  $L = L_0$ . В промежуточной области температур  $L = f(T)$ . Однако для сильно разбавленных металлических сплавов верно допущение, что в широком диапазоне температур доминируют упругие электрон-дефектные взаимодействия (под дефектами в данном случае понимаются и примеси, и структурные неоднородности, и границы и т.д.) и использование соотношения Видемана–Франца  $\kappa_e = L_0 \sigma T$  для выделения  $\kappa_e$  оправдано. Во всяком случае, существующая практика оценки  $\kappa_e$  для сплавов исходит из такого допущения [5,7,8,10,17], хотя вопрос о справедливости соотношения Видемана–Франца в непосредственной области перехода заслуживает более детального исследования.

На рис. 4 приведены экспериментальная кривая  $\kappa_{\text{tot}}(T)$ , электронная составляющая, оцененная из соотношения  $\kappa_e = L_0 \sigma T$  и фононный вклад  $\kappa_{\text{ph}}$ , полученный как их разность  $\kappa_{\text{ph}} = \kappa_{\text{tot}} - \kappa_e$ .

Графический анализ данных, приведенных на рис. 4, показывает, что разность  $\kappa_{\text{tot(aust.)}} - \kappa_{\text{tot(mart.)}}$  примерно совпадает с данными  $\kappa_{e(\text{aust.})} - \kappa_{e(\text{mart.})}$  и  $\sim 3.2 \text{ W}/(\text{m} \cdot \text{K})$ , и с этой точки зрения весь прирост теплопроводности связан с ростом электронной составляющей при МСФП. Слабая зависимость  $\kappa_{\text{ph}}$  от температуры и отсутствие резких аномалий вблизи фазовых переходов свидетельствуют о нечувствительности рассеяния фононов к структурным несовершенствам, возникающими при переходе аустенит–мартенсит.

Анализ литературных данных по теплопроводности сплавов Гейслера однозначно указывает на наличие аномалии вблизи температуры МСФП в виде резкого роста теплопроводности. Однако существуют разные интерпретации этого явления. В одном случае эта аномалия связывается с ростом фононного вклада [10], в другом — с увеличением электронного вклада при фазовом переходе [7, 9], в третьем [5] предполагается, что и электронная, и фононная подсистемы одновременно принимают участие в этом процессе.

В основе одной из возможных причин наблюдаемых расхождений может лежать различия в технологии получения образцов. В одном случае это известный метод электродуговой плавки [7,9], в другом — метод механического сплавления [18]. Полученные различными способами образцы могут иметь разную микроструктуру и разный отклик на внешнее воздействие.

## 4. Заключение

На основе проведенных измерений теплопроводности, теплоемкости, намагниченности и электросопротивления образца  $\text{Ni}_{50.2}\text{Ni}_{39.8}\text{In}_{10}$  можно сделать следующие выводы. В данной композиции наблюдаются магнитный и магнитоструктурный фазовые переходы с близко расположенными температурами перехода ( $T_C = 322 \text{ K}$ ,  $M_S = 296 \text{ K}$ ). Скачок теплоемкости  $\Delta C_p$  при нагреве

вблизи МСФП значительно превосходит величину скачка при охлаждении, что является следствием влияния скрытой теплоты фазового перехода.

Аномальный рост электросопротивления при переходе аустенит–мартенсит обусловлен уменьшением подвижности электронов проводимости. Резкий рост теплопроводности при переходе мартенсит–аустенит, достигающий 50%, обусловлен увеличением вклада электронной составляющей. Слабая температурная зависимость фононной теплопроводности указывает на нечувствительность фононов к структурному беспорядку.

## Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

## Список литературы

- [1] В.Д. Бучельников, С.В. Таскаев, М.А. Загребин, П. Энтель. Письма в ЖЭТФ **85**, 11, 689 (2007). [V.D. Buchel'nikov, S.V. Taskaev, M.A. Zagrebin, P. Entel. JETP Lett. **85**, 11, 560 (2007)].
- [2] V.V. Khovaylo, T. Kanomata, T. Tanaka, M. Nakashima, Y. Amako, R. Kainuma, R.Y. Umetsu, H. Morito, H. Miki. Phys. Rev. B **80**, 14, 144409 (2009).
- [3] А.Н. Васильев, В.Д. Бучельников, Т. Такаги, В.В. Ховайло, Э.И. Эстрин. УФН **173**, 6, 578 (2003). [A.N. Vasil'ev, V.D. Buchel'nikov, T. Takagi, V.V. Khovailo, E.I. Estrin. Phys. Usp. **46**, 6, 559 (2003)].
- [4] L.S. Sharath Chandra, M.K. Chattopadhyay, V.K. Sharma, S.B. Roy, S.K. Pandey. Phys. Rev. B **81**, 19, 195105 (2010).
- [5] А.Г. Гамзатов, А.Б. Батдалов, Ш.К. Хизриев, А.М. Мухучев, А.М. Алиев, А. Ghotbi Varzaneh, P. Kameli, I. Abdolhosseini Sarsari, S. Jannati. ФТТ **64**, 12, 2094 (2022). [A.G. Gamzatov, A.B. Batdalov, Sh.K. Khizriev, A.M. Mukhuchev, A.M. Aliev, A. Ghotbi Varzaneh, P. Kameli, I. Abdolhosseini Sarsari, S. Jannati. Phys. Solid State **64**, 12, 2049 (2022)].
- [6] А.Г. Гамзатов, А.Б. Батдалов, А.М. Алиев, Ш.К. Хизриев, В.В. Ховайло, А. Ghotbi Varzaneh, P. Kameli, I. Abdolhosseini Sarsari, S. Jannati. Intermetallics **143**, 107491 (2022).
- [7] J. Kaštil, J. Kamarád, M. Mišek, J. Hejtmánek, Z. Arnold. J. Magn. Magn. Mater. **466**, 260 (2018).
- [8] А.Б. Батдалов, А.М. Алиев, Л.Н. Ханов, В.В. Соколовский, В.В. Коледов, А.В. Шавров, А.В. Маширов, Э.Т. Дильмиева. ЖЭТФ **149**, 5, 1011 (2016). [A.B. Batdalov, A.M. Aliev, L.N. Khanov, V.D. Buchel'nikov, V.V. Sokolovskii, V.V. Koledov, V.G. Shavrov, A.V. Mashirov, E.T. Dil'mieva. JETP **122**, 5, 874 (2016)].
- [9] Q. Zheng, G. Zhu, Z. Diao, D. Banerjee, D.G. Cahill. Adv. Eng. Mater. **21**, 5, 1801342 (2019).
- [10] Y.K. Kuo, K.M. Sivakumar, H.C. Chen, J.H. Su, C.S. Sue. Phys. Rev. B **72**, 5, 054116 (2005).
- [11] Ю.В. Калетина, Е.Г. Герасимов. ФТТ **56**, 8, 1583 (2014). [Yu.V. Kaletina, E.G. Gerasimov. Phys. Solid State **56**, 8, 1634 (2014)].
- [12] В.Н. Прудников, А.П. Казаков, И.С. Титов, Я.Н. Коварский, Н.С. Перов, А.Б. Грановский, I. Dubenko, A. Pathak, N. Ali, J. Gonzales. ФТТ **53**, 3, 460 (2011). [V.N. Prudnikov, A.P. Kazakov, I.S. Titov, Ya.N. Kovarskii, N.S. Perov, A.B. Granovsky, I. Dubenko, A. Pathak, N. Ali, J. Gonzales. Phys. Solid State **53**, 3, 490 (2011)].

- [13] A.K. Pathak, B.R. Gautam, I. Dubenko, M. Khan, Sh. Stadler, N. Ali. *J. Appl. Phys.* **103**, 7, 07F315 (2008).
- [14] S.M. Podgornykh, E.G. Gerasimov, N.V. Mushnikov, T. Kanomata. *J. Phys.: Conf. Ser.* **266**, 1, 012004 (2011).
- [15] J.L. Cohn, J.J. Neumeier, C.P. Popoviciu, K.J. McClellan, Th. Leventouri. *Phys. Rev. B* **56**, 14, R8495(R) (1997).
- [16] Р. Берман. Теплопроводность твердых тел. Мир, М. (1979). 296 с. [R. Berman. *Thermal Conduction in Solids*. Clarendon Press (1976)].
- [17] S. Fujieda, Y. Hasegawa, A. Fujita, K. Fukamichi. *J. Appl. Phys.* **95**, 5, 2429 (2004).
- [18] A. Ghotbi Varzaneh, P. Kameli, V.R. Zahedi, F. Karimzadeh, H. Salamati. *Met. Mater. Int.* **21**, 4, 758 (2015).

*Редактор Е.В. Толстякова*