

ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ И МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА

УДК 536.424.1:537.311.3

МАРТЕНСИТНОЕ ПРЕВРАЩЕНИЕ И МАГНИТОТРАНСПОРТНЫЕ СВОЙСТВА В СПЛАВЕ $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{37}\text{Sn}_{13}$

© 2020 г. Ю. В. Калетина^{а, *}, Е. Г. Герасимов^{а, б}, П. Б. Терентьев^{а, б}, А. Ю. Калетин^{а, б}

^аИнститут физики металлов УрО РАН, ул. С. Ковалевской, 18, Екатеринбург, 620108 Россия

^бУральский федеральный университет, ул. Мира, 19, Екатеринбург, 620002 Россия

*e-mail: kaletina@imp.uran.ru

Поступила в редакцию 14.05.2020 г.

После доработки 21.05.2020 г.

Принята к публикации 26.05.2020 г.

Исследованы структура, электрические и магнитные свойства сплава $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{37}\text{Sn}_{13}$, в котором температура мартенситного превращения близка к комнатной и практически совпадает с температурой Кюри аустенита. Мартенситное превращение в сплаве $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{37}\text{Sn}_{13}$ идет с образованием модулированного мартенсита. Установлено, что спонтанное превращение из мартенсита в аустенит сопровождается уменьшением удельного сопротивления на $\approx 41\%$. При мартенситном превращении, индуцированном магнитным полем напряженностью 18 кЭ, наблюдается отрицательное магнитосопротивление, достигающее $\approx -28\%$.

Ключевые слова: мартенситное превращение, ферромагнитные сплавы, структура, электросопротивление, магнитосопротивление

DOI: 10.31857/S0015323020090065

ВВЕДЕНИЕ

Ферромагнитные сплавы с эффектом памяти формы привлекают внимание исследователей, поскольку являются потенциально перспективными материалами для широкого круга практических применений [1–8]. Среди магнитоупорядоченных сплавов Гейслера с эффектом магнитной памяти хорошо изучены сплавы семейства Ni–Mn–Ga [9–11]. Этому посвящены обзорные работы [9, 10]. В настоящее время повышенный интерес вызывают новые сплавы, не содержащие галлий, на основе Ni–Mn–Z (Z = In, Sn, Sb). В них наблюдается более сложная последовательность структурных и магнитных переходов по сравнению со сплавами Ni–Mn–Ga, и существуют широкие области концентраций, при которых в сплавах сосуществуют магнитное упорядочение и мартенситные превращения [1, 12, 13]. В нестехиометрических сплавах Гейслера на основе Ni–Mn–In, Ni–Mn–Sn, Ni–Mn–Sb мартенситное превращение можно контролировать не только при изменении температуры, но и при изменении внешнего магнитного поля.

Впервые мартенситное превращение и магнитное упорядочение в нестехиометрических сплавах

Гейслера $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{50-x}\text{Z}_x$ (Z = In, Sn, Sb) с x от 10 до 25 было исследовано в работе Sutou с соавторами [12]. Затем последовали работы, в основном зарубежных авторов, посвященные исследованию магнитных и структурных свойств, магнитокалорического эффекта, магнитосопротивления, влияния различных обработок [13–16]. В системе ферромагнитных сплавов $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{50-x}\text{Sn}_x$ с эффектом памяти формы обнаружен большой магнитокалорический эффект и гигантское магнитосопротивление [15–19]. Поэтому исследования магнитных и структурных переходов сплавов Гейслера Ni–Mn–Sn, их влияния на функциональные характеристики и физические свойства актуальны и необходимы с точки зрения возможности их применения как в многофункциональных приложениях для приводов, датчиков, магнитомеханических преобразователей и коммутационных устройств, так и в высокотехнологичных областях современной техники.

Несмотря на большое количество изученных сплавов продолжается поиск таких составов, при которых мартенситное превращение происходит вблизи комнатной температуры, а температура Кюри аустенита остается выше температуры мартенситного превращения. В наших предыдущих работах [20–24] было исследовано влияние заме-

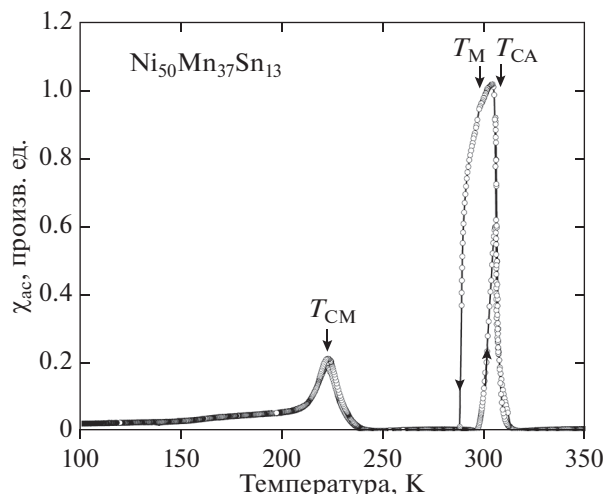


Рис. 1. Температурные зависимости амплитудной магнитной восприимчивости (χ_{ac}) для сплава $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{37}\text{Sn}_{13}$, измеренные при нагреве (\rightarrow) и охлаждении (\leftarrow).

щения атомов никеля атомами марганца на структурные и магнитные фазовые превращения в сплавах на основе Ni–Mn–In, Ni–Mn–Sn и определены составы с наиболее привлекательными для практического применения свойствами. В настоящей работе представлены результаты исследования структуры и магнитотранспортных свойств трехкомпонентного ферромагнитного сплава $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{37}\text{Sn}_{13}$, в котором температура мартенситного превращения близка к комнатной и практически совпадает с температурой Кюри аустенита.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Сплав $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{37}\text{Sn}_{13}$ был выплавлен методом индукционной плавки в атмосфере аргона. Слиток подвергали гомогенизирующему отжигу в вакууме при температуре 1123 К в течение 168 часов с последующей закалкой в воду, а затем вырезали образцы для структурных исследований и магнитных измерений.

Микроструктурные исследования выполнены на оптическом микроскопе “Neophot-30” на шлифах после травления. Электронно-микроскопические исследования – на сканирующем электронном микроскопе “Quanta-200” с локальным микрорентгеноспектральным анализом. Рентгеноструктурные исследования проведены на аппарате ДРОН-6 в излучении $\text{CrK}\alpha$.

Измерения магнитной восприимчивости χ_{ac} проведены в синусоидально изменяющемся переменном магнитном поле с частотой 80 Гц и амплитудой 4 Э. Удельное электросопротивление из-

мерено стандартным четырехконтактным методом в магнитном поле напряженностью до 18 кЭ в диапазоне температур 80–400 К. Магнитосопротивление $(\Delta\rho/\rho)_H$ вычисляли как относительное изменение удельного электросопротивления при увеличении напряженности магнитного поля от 0 до H : $(\Delta\rho/\rho)_H = (\rho(H) - \rho(H=0))/\rho(H=0)$.

Исследования структуры и магнитных свойств проведены в ЦКП Испытательный центр нанотехнологий и перспективных материалов ИФМ УрО РАН.

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ И ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 показаны температурные зависимости амплитудной магнитной восприимчивости $\chi_{ac}(T)$ сплавов, измеренные при охлаждении и нагреве. В сплаве $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{37}\text{Sn}_{13}$ на зависимости $\chi_{ac}(T)$ наблюдаются три аномалии – при температурах 222, 300 и 305 К. Аномалия при температуре 305 К соответствует температуре Кюри аустенита T_{CA} . Выше $T_{CA} = 305$ К сплав с кубической кристаллической решеткой находится в парамагнитном состоянии. При понижении температуры ниже 305 К происходит магнитный фазовый переход в состояние с ферромагнитным упорядочением. При $T_M \approx 300$ К наблюдается мартенситный переход, сопровождающийся изменением кристаллической решетки и существованием температурного гистерезиса. Наблюдаемая при дальнейшем охлаждении аномалия при температуре $T_{CM} = 222$ К соответствует возникновению магнитного упорядочения в мартенсите. В сплаве $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{37}\text{Sn}_{13}$ температура мартенситного перехода T_M близка к температуре Кюри аустенита T_{CA} и находится в районе комнатной температуры. Подобные температурные зависимости амплитудной магнитной восприимчивости $\chi_{ac}(T)$ мы наблюдали ранее в сплавах $\text{Ni}_{47-x}\text{Mn}_{42+x}\text{In}_{11}$ [22].

Структурное состояние сплава при комнатной температуре, определяемое из температурных зависимостей амплитудной магнитной восприимчивости $\chi_{ac}(T)$, согласуется с данными рентгеноструктурного (рис. 2) и микроструктурного анализов (рис. 3).

В работе [23] нами было показано, что аустенит в сплаве имеет кубическую структуру типа $L2_1$ (пространственная группа $Fm\bar{3}m$) с параметром решетки при комнатной температуре $a = 5.985$ Å. Кристаллическая структура мартенсита, модулированная по типу 10 M, описывается в рамках ромбической симметрии (пространственная группа $Pnmm$) с параметрами решетки $a = 4.265$ Å, $b =$

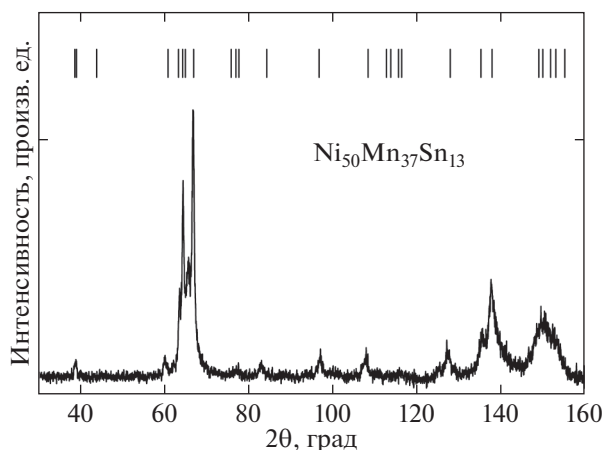


Рис. 2. Рентгенограмма сплава $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{37}\text{Sn}_{13}$, измеренная при комнатной температуре. Вертикальными линиями показаны расчетные положения рефлексов модулированной кристаллической структуры ромбической симметрии (пространственная группа $Pnm\bar{m}$).

$= 30.151 \text{ \AA}$ и $c = 5.645 \text{ \AA}$ (расчетные положения рефлексов показаны штрихами на рис. 2).

При охлаждении происходит мартенситное превращение и перестройка кристаллической решетки сплава. После отжига при 1123 К в течение 24 ч и последующего охлаждения до комнатной температуры структура сплава $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{37}\text{Sn}_{13}$ поликристаллическая. Средний размер зерна находится в интервале от 2 до 0.5 мм. При комнатной температуре в структуре сплава $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{37}\text{Sn}_{13}$ наряду с высокотемпературной фазой $L2_1$ хорошо видны кристаллы мартенсита (рис. 3). Мартенситные кристаллы преимущественно имеют форму реек. Рейки мартенсита часто сгруппированы в пакеты. Внутри пакета длинные оси кристаллов параллельны друг другу. Исследование тонкой структуры сплава $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{37}\text{Sn}_{13}$ с применением сканирующей электронной микроскопии показало, что ширина кристаллов мартенсита варьируется от 2 до 20 мкм, а внутри них наблюдаются вторичные более тонкие двойники.

На полированной поверхности шлифов сплава $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{37}\text{Sn}_{13}$ отчетливо выявляется мартенситный рельеф, повторяющий форму кристаллов. На рис. 3б мартенситный рельеф представляет растущие клиновидные мартенситные кристаллы с заостренными концами. Клиновидные кристаллы имеют среднюю линию, подобную мидрибу в кристаллах мартенсита в сплавах Fe–Ni [11, 22]. В данном случае это не мидриб, а граница раздела двух попарно двойникованных кристаллов. В литературе отмечается [13], что структура мартенсита в сплавах системы Ni–Mn–Sn в большой степени зависит от содержания марганца. В сплаве

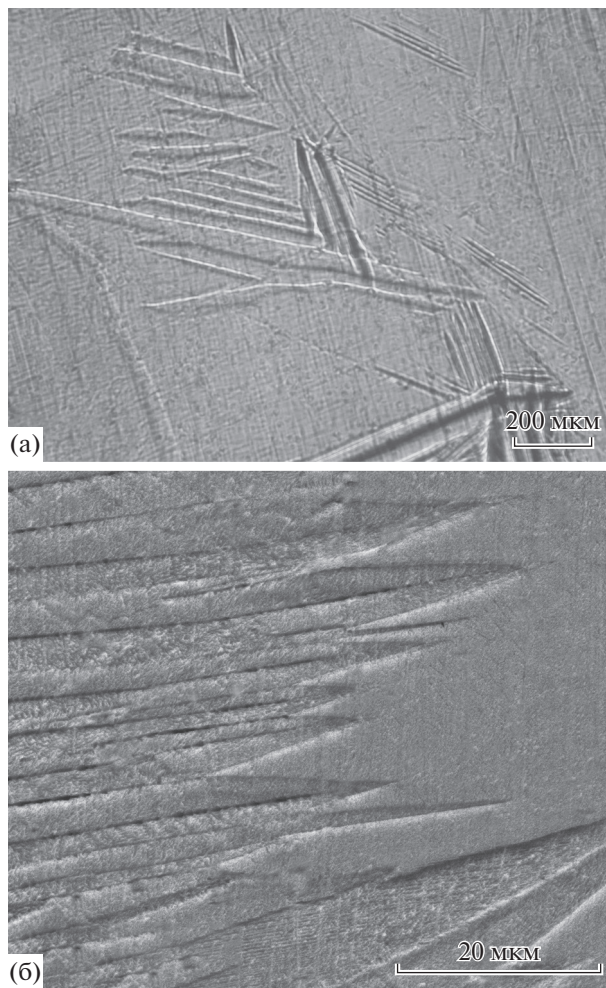


Рис. 3. Микроструктура (а) и рельеф (б) на полированной поверхности шлифа сплава $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{37}\text{Sn}_{13}$.

$\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{37}\text{Sn}_{13}$ наблюдается двойникованная модулированная мартенситная структура 10М [13].

Нами были определены температурные зависимости удельного электросопротивления $\rho(T)$ сплава $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{37}\text{Sn}_{13}$, измеренные при нагреве и охлаждении (рис. 4). При нагреве сплава от 80 К до температуры $\approx 225 \text{ К}$ электросопротивление слабо изменяется по величине, что может быть обусловлено высокодефектной структурой мартенсита. При дальнейшем нагреве от 225 К до обратного мартенситного превращения $T_M \approx 300 \text{ К}$ зависимость $\rho(T)$ имеет неметаллический характер. Неметаллический характер зависимости $\rho(T)$ при $T < T_M$ может быть обусловлен тем, что небольшое количество областей с аустенитной структурой, имеющей более низкие значения удельного электросопротивления, начинает образовываться в сплаве уже при температурах значительно более низких, чем T_M . С ростом температуры наблюдается небольшое уменьшение удельного электро-

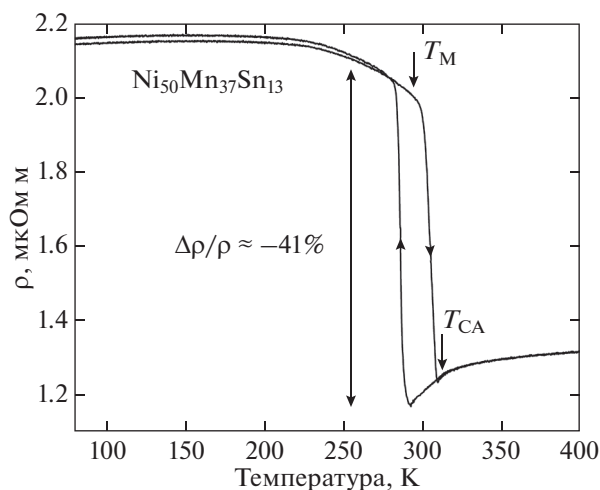


Рис. 4. Температурная зависимость удельного электросопротивления сплава $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{37}\text{Sn}_{13}$.

сопротивления от 2.15 до 2.0 мкОм м. При дальнейшем нагреве, в области температуры T_M , наблюдается резкий скачок электросопротивления с 2.0 до 1.17 мкОм м. Он связан с изменением структуры сплава от мартенситной при $T < T_M$ к аустенитной при $T > T_M$. Далее, при нагреве выше T_M , в аустенитной фазе электросопротивление увеличивается с ростом температуры от 1.17 до 1.31 мкОм м, т.е. зависимость $\rho(T)$ имеет нормальный металлический характер. Как и мартенситное превращение, зависимость $\rho(T)$ характеризуется существованием температурного гистерезиса. Максимальное относительное изменение удельного электросопротивления $\Delta\rho/\rho$ при спонтанном мартенситном превращении составляет

$\approx -41\%$. Таким образом, изменение типа кристаллической решетки в ходе мартенситного превращения сопровождается существенным изменением сопротивления, что объясняется высокой дефектностью кристаллической структуры 10M.

На рис. 5 показаны зависимости удельного электросопротивления сплава $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{37}\text{Sn}_{13}$ от напряженности внешнего магнитного поля $\rho(H)$ при разных температурах. Измерения $\rho(H)$ при каждой температуре проводили после предварительного охлаждения образца до 78 К, чтобы начальное структурное состояние образца было всегда одинаковым. При всех температурах наблюдается уменьшение магнитосопротивления. Вблизи температуры $T_M \approx 300$ К изменение электросопротивления с ростом магнитного поля значительно увеличивается и зависимости $\rho(H)$ характеризуются наличием гистерезиса. Наличие гистерезиса на зависимостях $\rho(H)$ указывает на то, что вблизи T_M происходит необратимое индуцированное магнитным полем мартенситное превращение.

На рис. 6 представлена температурная зависимость магнитосопротивления $(\Delta\rho/\rho)_{H=18 \text{ кЭ}}$ исследуемого сплава в магнитном поле 18 кЭ. Резкий рост магнитосопротивления наблюдается в узкой области температур вблизи температуры T_M , где происходит индуцируемое магнитным полем мартенситное превращение. Максимальная абсолютная величина магнитосопротивления достигает $\approx -28\%$ и оказывается значительно ниже, чем изменение сопротивления при спонтанном мартенситном превращении, которое составляет $\approx -41\%$ (рис. 4). Низкие значения магнитосопротивления в магнитном поле 18 кЭ обусловлены тем, что напряженности магнитного поля 18 кЭ

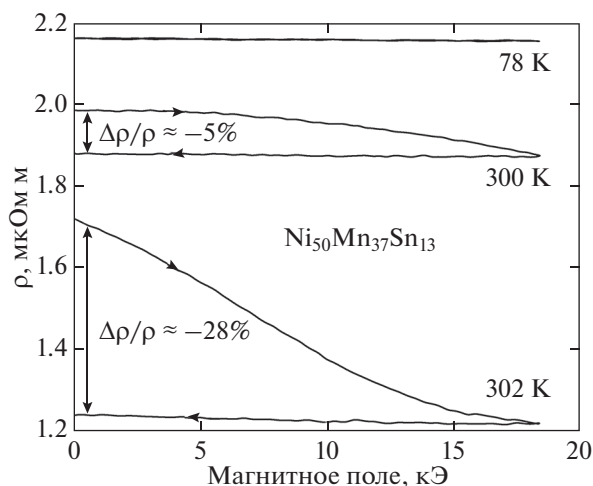


Рис. 5. Зависимости удельного электросопротивления сплава $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{37}\text{Sn}_{13}$ от напряженности магнитного поля при различных температурах.

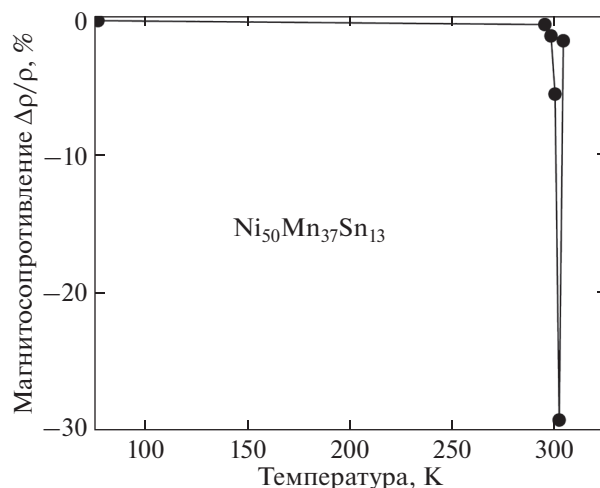


Рис. 6. Температурная зависимость магнитосопротивления сплава $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{37}\text{Sn}_{13}$ в магнитном поле 18 кЭ.

недостаточно, чтобы весь образец переходил в аустенитное состояние, поскольку индуцируемое магнитным полем мартенситное превращение происходит в широком интервале магнитных полей, достигающем 200 кЭ и более [21, 22].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследованы структура, электрические и магнитные свойства трехкомпонентного ферромагнитного сплава $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{37}\text{Sn}_{13}$.

Показано, что в сплаве $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{37}\text{Sn}_{13}$ наблюдается мартенситное превращение с образованием модулированной структуры мартенсита.

Измерены температурные зависимости электросопротивления и показано, что относительное изменение электросопротивления в ходе спонтанного мартенситного превращения из мартенсита в аустенит составляет -41% .

Установлено, что максимальные значения магнитосопротивления наблюдаются вблизи температур мартенситного превращения и магнитного перехода $T_{\text{CM}} \approx T_{\text{C}} \approx 300$ К и достигают -28% в магнитном поле 18 кЭ.

Исследуемый сплав $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{37}\text{Sn}_{13}$, обладая большим магнитосопротивлением, может быть использован как многофункциональный материал для практического применения.

Работа выполнена в рамках государственного задания Минобрнауки России по теме “Структура” № АААА-А18-118020190116-6, при частичной поддержке проекта РФФИ № 20-03-00056.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Krenke T., Duman E., Acet M., Wassermann E.F., Moya X., Mañosa L., Planes A.* Inverse magnetocaloric effect in ferromagnetic Ni–Mn–Sn alloys // *Nat. Mater.* 2005. V. 4. P. 450–454.
2. *Xuan H.C., Xie K.X., Wang D.H., Han Z.D., Zhang C.L., Gu B.X., Du Y.W.* Effect of annealing on the martensitic transformation and magnetocaloric effect in $\text{Ni}_{44.1}\text{Mn}_{44.2}\text{Sn}_{11.7}$ ribbons // *Appl. Phys. Lett.* 2008. V. 92. P. 242506.
3. *Hernando B., Llamazares J.L.S., Santos J.D., Escoda L.I., Suñol J.J., Varga R., Baldomir D., Serantes D.* Thermal and magnetic field-induced martensite-austenite transition in $\text{Ni}_{50.3}\text{Mn}_{35.3}\text{Sn}_{14.4}$ ribbons // *Appl. Phys. Lett.* 2008. V. 92. P. 042504.
4. *Santos J.D., Sanchez T., Alvarez P., Sanchez M.L., Llamazares J.L.S., Hernando B., Escoda L.I., Suñol J.J., Varga R.* Microstructure and magnetic properties of $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{37}\text{Sn}_{13}$ Heusler alloy ribbons // *J. Appl. Phys.* 2008. V. 103. P. 07B326.
5. *Coll R., Escoda L., Saurina J., Sánchez-Llamazares J.L., Hernando B., Suñol J.J.* Martensitic transformation in Mn–Ni–Sn Heusler alloys // *J. Therm. Anal. Calorim.* 2010. V. 99. P. 905–909.
6. *Zheng H.X., Wang W., Xue S.C., Zhai Q.J., Frenzel J., Luo Z.P.* Composition-dependent crystal structure and martensitic transformation in Heusler Ni–Mn–Sn alloys // *Acta Mater.* 2013. V. 61. P. 4648–4656.
7. *Liu F.S., Wang Q.B., Li S.P., Ao W.Q., Li J.Q.* The martensitic transition and magnetocaloric properties of $\text{Ni}_{51}\text{Mn}_{49-x}\text{Sn}_x$ // *Phys. B* 2013. V. 412. P. 74–78.
8. *Caballero-Flores R., Gonzalez-Legarreta L., Rosa W.O., Sanchez T., Prida V.M., Escoda Ll., Sunol J.J., Baddalov A.B., Aliev A.M., Koledov V.V., Shavrov V.G., Hernando B.* Magnetocaloric effect, magnetostructural and magnetic phase transformations in $\text{Ni}_{50.3}\text{Mn}_{36.5}\text{Sn}_{13.2}$ Heusler alloy ribbons // *J. Alloys Compounds.* 2015. V. 629. P. 332–342.
9. *Васильев А.Н., Бучельников В.Д., Такаги Т., Ховайло В.В., Эстрин Э.И.* Ферромагнетики с памятью формы // УФН. 2003. Т. 173. № 6. С. 577–608.
10. *Бучельников В.Д., Васильев А.Н., Коледов В.В., Ховайло В.В., Таскаев С.В., Шавров В.Г.* Магнитные сплавы с памятью формы: фазовые переходы и функциональные свойства // УФН. 2006. Т. 176. № 8. С. 900–906.
11. *Счастливец В.М., Калетина Ю.В., Фокина Е.А.* Мартенситное превращение в магнитном поле. Екатеринбург: УрО РАН, 2007. 322 с.
12. *Sutou Y., Imano Y., Koeda N., Omori T., Kainuma R., Ishida K., Oikawa K.* Magnetic and martensitic transformations of NiMnX (X = In, Sn, Sb) ferromagnetic shape memory alloys // *Appl. Phys. Letters.* 2004. V. 85. № 9. P. 4358–4360.
13. *Krenke T., Acet M., Wassermann E.F., Moya X., Manosa L., Planes A.* Martensitic transformations and nature of ferromagnetism in the austenitic and martensitic states of Ni–Mn–Sn alloys // *Phys. Rev. B.* 2005. V. 72. P. 014412.
14. *Brown P.J., Gandy A.P., Ishida K., Kainuma R., Kanomata T., Neumann K.U., Oikata K., Ouladdiaf B., Ziebeck K.R.A.* The magnetic and structural properties of the magnetic shape memory compound $\text{Ni}_2\text{Mn}_{1.44}\text{Sn}_{0.56}$ // *J. Phys.: Condens. Matter.* 2006. V. 18. P. 2249.
15. *Koyama K., Watanabe K., Kanomata T., Kainuma R., Oikawa K., and Ishida K.* Observation of field-induced reverse transformation in ferromagnetic shape memory alloy $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{36}\text{Sn}_{14}$ // *Appl. Phys. Lett.* 2006. V. 88. P. 132505.
16. *Khovaylo V., Koledov V., Shavrov V., Ohtsuka M., Miki H., Takagi T., Novosad V.* Influence of Co on phase transitions in $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{37}\text{Sn}_{13}$ // *Mater. Sci. Eng. A.* 2008. V. 481–482. P. 322–325.
17. *Caballero-Flores R., Gonzalez-Legarreta L., Rosa W.O., Sanchez T., Prida V.M., Escoda Ll., Sunol J.J., Baddalov A.B., Aliev A.M., Koledov V.V., Shavrov V.G., Hernando B.* Magnetocaloric effect, magnetostructural and magnetic phase transformations in $\text{Ni}_{50.3}\text{Mn}_{36.5}\text{Sn}_{13.2}$ Heusler alloy ribbons // *J. Alloys Compounds.* 2015. V. 629. P. 332–342.
18. *Santos J.D., Sanchez T., Alvarez P., Sanchez M.L., Sánchez J.L., Llamazares, Hernando B., Escoda Ll., Suñol J.J.,*

- Varga R.* Microstructure and magnetic properties of $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{37}\text{Sn}_{13}$ Heusler alloy ribbons // *Appl. Phys.* 2008. V. 103. P. 07B326.
19. *Buchelnikov V.D., Sokolovskiy V.V.* Magnetocaloric Effect in Ni–Mn–X (X = Ga, In, Sn, Sb) Heusler Alloys // *Phys. Met. Metal.* 2011. V. 112. № 7. P. 633–665.
20. *Счастливец В.М., Калетина Ю.В., Фокина Е.А., Казанцев В.А.* Мартенситные и магнитные превращения в сплавах системы Ni–Mn–In // *ФММ.* 2011. Т. 112. № 1. С. 64–74.
21. *Калетина Ю.В., Счастливец В.М., Королев А.В., Фокина Е.А.* Фазовые превращения в сплавах на основе Ni–Mn–In под влиянием магнитного поля // *ФММ.* 2012. Т. 113. № 11. С. 1086–1092.
22. *Калетина Ю.В., Герасимов Е.Г., Счастливец В.М., Фокина Е.А., Терентьев П.Б.* Индуцированные магнитным полем мартенситные превращения в сплавах $\text{Ni}_{47-x}\text{Mn}_{42+x}\text{In}_{11}$ ($0 \leq x \leq 2$) // *ФММ.* 2013. Т. 114. Вып. 10. С. 911–918.
23. *Калетина Ю.В., Герасимов Е.Г., Счастливец В.М., Гавико В.С., Терентьев П.Б.* Структурные и магнитные превращения в сплавах $\text{Ni}_{51-x}\text{Mn}_{36+x}\text{Sn}_{13}$ // *ФТТ.* 2015. Т. 57. Вып. 2. С. 361–365.
24. *Калетина Ю.В., Кабанова И.Г., Фролова Н.Ю., Гундырев В.М., Калетин А.Ю.* Кристаллографические особенности структуры мартенсита сплава $\text{Ni}_{47}\text{Mn}_{42}\text{In}_{11}$ // *ФТТ.* 2017. Т. 59. Вып. 10. С. 1984–1991.