

ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ И МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА

УДК 537.638.5

ПРЯМОЙ И ОБРАТНЫЙ МАГНИТОКАЛОРИЧЕСКИЙ ЭФФЕКТ В ЛЕНТОЧНОМ ОБРАЗЦЕ СПЛАВА ГЕЙСЛЕРА $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{35}\text{Al}_2\text{Sn}_{13}$

© 2022 г. А. Г. Гамзатов^а, Ш. К. Хизриев^{а, *}, А. М. Алиев^а

^аИнститут физики им. Х.И. Амирханова ДФИЦ РАН, Махачкала, 367003 Россия

*e-mail: shakhban1994@gmail.com

Поступила в редакцию 28.10.2021 г.

После доработки 11.12.2021 г.

Принята к публикации 22.12.2021 г.

Приведены результаты исследования намагниченности и прямых измерений магнитокалорического эффекта (МКЭ) быстрозакаленного ленточного образца $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{35}\text{Al}_2\text{Sn}_{13}$ в интервале температур 100–350 К. МКЭ исследован в циклическом магнитном поле 1.8 Тл с частотой 0.2 Гц. Показано, что вблизи температуры магнитоструктурного фазового перехода (МСФП) величина обратного эффекта зависит от скорости температурного сканирования. Чем выше скорость сканирования, тем больше величина МКЭ, что связано с эффектом кинетической релаксации в мартенситной фазе и необратимостью фазового перехода в используемых магнитных полях. Величина обратного эффекта при разовом включении магнитного поля равно -0.39 К в поле 18 кЭ, а величина прямого эффекта 0.2 К. Наблюдаемое вблизи T_C значительное увеличение намагниченности в слабом магнитном поле (100 Э) мы связываем как с эффектом Хопкинсона, так и сосуществованием двух кристаллических фаз (аустенит-мартенсит).

Ключевые слова: магнитокалорический эффект, сплавы Гейслера, магнитоструктурный фазовый переход

DOI: 10.31857/S0015323022040052

ВВЕДЕНИЕ

Сплавы Гейслера рассматриваются как перспективные функциональные материалы, на основе физических свойств которых могут быть созданы инновационные технологии. В частности, в технологии магнитного охлаждения, основанной на магнитокалорическом эффекте (МКЭ). Очевидно, что эффективность работы холодильной машины, работающей на основе термодинамического цикла нагрев-охлаждение будет тем выше, чем больше циклическая частота, индуцированная переменным магнитным полем [1]. Однако она не может быть бесконечно большой и ограничена кинетикой протекания фазовых превращений. Предельная частота термодинамического цикла имеет также технические ограничения, связанные с конечной скоростью отвода тепла от рабочего тела холодильного устройства. Последняя зависит как от теплопроводности самого тела, так и от его геометрических форм [2]. Наиболее эффективной с точки зрения улучшения теплоотвода являются тонкие ленты, в которых отношение площади поверхности к объему будет максимальным.

Кроме того, исследования динамического отклика магнитокалорических материалов в виде тонких лент на воздействия переменного магнит-

ного поля будут способствовать лучшему пониманию взаимосвязи между магнитной и структурной подсистемами твердого тела в низкоразмерных системах, когда граничные эффекты начинают играть существенную роль.

Следовательно, исследования МКЭ в переменных магнитных полях в ленточных образцах сплава Гейслера является актуальной и востребованной задачей как с научной, так и с практической точек зрения.

Имеющиеся сведения о магнитокалорических свойствах ленточных образцов были получены в основном косвенным путем, используя соотношения Максвелла и данные по изотермической намагниченности в поле: $\Delta S_m = \int \frac{dM}{dT} dH$ [3, 4].

Во-первых, такой метод оценки не совсем корректен для материалов с МСФП [4]. Во-вторых, он не дает информации о динамике протекания фазовых превращений.

В ряде работ [7–11] на массивных образцах в сплавах Гейслера была установлена прямая связь между величиной МКЭ и скоростью сканирования температуры вблизи МСФП. По данным [8] увеличение скорости сканирования от 0.05 до 0.2 К/мин в сплаве Ni–Mn–In приводило к двукратному ро-

сту адиабатического изменения температуры ΔT_{ad} , что связали с увеличением объема мартенситной фазы, переходящий в аустенит под воздействием магнитного поля при увеличении скорости изменения температуры. Аналогичная зависимость ΔT_{ad} от скорости изменения температуры наблюдается и в сплаве Ni–Mn–Sn–Cu при исследовании МКЭ в переменных магнитных полях $H = 1.8$ кЭ вблизи температуры МСФП [11]. Такое поведение можно объяснить эффектом кинетической релаксации в мартенситной фазе и необратимостью фазового перехода в используемых магнитных полях.

Исследования магнитных, структурных и теплофизических свойств ленточных образцов системы $Ni_{50}Mn_{37-x}Al_xSn_{13}$ выполнены в работах [12, 13]. По данным этих исследований сплав $Ni_{50}Mn_{35}Al_2Sn_{13}$ испытывает как магнитный переход при $T_C = 315$ К, так и МСФП при $T_C = 175$ К [12–14].

В данной работе приводятся результаты прямых исследований МКЭ в циклических магнитных полях до 1.8 кЭ в быстрозакаленном ленточном образце $Ni_{50}Mn_{35}Al_2Sn_{13}$ в интервале температур, включающем магнитный и магнитоструктурный фазовый переход.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

По данным рентгеноструктурного анализа образец $Ni_{50}Mn_{35}Al_2Sn_{13}$ является однофазным, в фазе аустенита имеет кубическую структуру типа $L2_1$. Толщина ленты составляла примерно 30 мкм. Микроструктура поверхности ленты изучена методом электронной микроскопии, показано, что поверхность образца имеет зернистую структуру с размерами зерна около 1 мкм, также наблюдаются области с разным распределением гранул по размерам на поверхности ленты [13].

На рис. 1 приведены данные температурной зависимости намагниченности для $Ni_{50}Mn_{35}Al_2Sn_{13}$ в режиме нагрева в слабом магнитном поле 100 Э и в поле 12 кЭ. Как видим из рисунка, в слабом магнитном поле 100 Э вблизи $T_C = 315$ К наблюдается значительное увеличение намагниченности, которое, как правило, объясняют либо эффектом Хопкинсона, либо сосуществованием двух кристаллических фаз (аустенит–мартенсит) [13–18]. На сосуществование фаз с преобладанием аустенитной фазы вблизи T_C в $Ni_{50}Mn_{35}Al_2Sn_{13}$ указывают и данные исследования магнитотранспортных и теплофизических свойств, где на зависимостях $\rho(T)$ и $C_p(T)$ вблизи T_C наблюдается широкий температурный гистерезис [13]. В относительно высоких полях 12 кЭ поведение намагниченности $M(T)$ вблизи T_C соответствует ферромагнитному переходу.

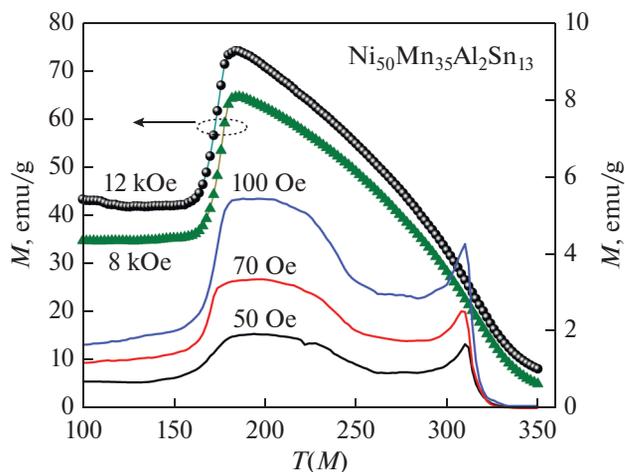


Рис. 1. Температурная зависимость намагниченности $M(T)$ в режиме нагрева для $Ni_{50}Mn_{35}Al_2Sn_{13}$ при различных магнитных полях ($H = 50, 70, 100$ Э, 8, 12 кЭ).

Для прямого измерения МКЭ использован метод модуляции магнитного поля, позволяющий измерить адиабатическое изменение температуры ΔT_{ad} с большой точностью ($\approx 10^{-3}$ К) в образцах малых размеров (ленты, пленки, нанопровода и т.д.) [19, 20]. Заметим, что в случае измерения ΔT_{ad} в маломерных тонких образцах (пленки, ленты) необходимо внести коррективы, учитывающие соотношения масс сплюснутой части термопары, приклеенной к образцу, и массы самого образца. В нашем случае толщина сплюснутой части термопар $\varnothing \approx 10$ мкм. Чтобы свести к минимуму ошибки, связанные с массой термопары, мы изготавливаем из лент многослойную (3–5 слоев) сэндвич-структуру, между слоями которого находится термопара.

На рис. 2 приведены результаты прямых измерений МКЭ для $Ni_{50}Mn_{35}Al_2Sn_{13}$ в циклическом магнитном поле напряженностью 1.8 кЭ и частотой 0.2 Гц в различных режимах нагрева/охлаждения ($V_1 = 3$ К/мин, $V_2 = 6$ К/мин и $V_3 = 10$ К/мин). Как видим из рис. 2а, величина прямого эффекта вблизи T_C в режимах нагрева/охлаждения равна ~ 0.2 К при $H = 1.8$ кЭ. Также отметим, что вблизи T_C наблюдается небольшой гистерезис в поведении $\Delta T(T)$, что также может быть следствием кристаллической/фазовой неоднородности. Вблизи температуры мартенситного перехода наблюдается обратный МКЭ, величина которого зависит от скорости температурного сканирования. Более детально зависимость величины максимального обратного эффекта (ΔT_{max}) от скорости температурного сканирования в режимах нагрева и охлаждения приведена на рис. 2б.

Как видно из рис. 2б, при скоростях сканирования $V \leq 1$ К/мин отрицательный эффект не наблюдается. В этом случае на зависимости $\Delta T(T)$

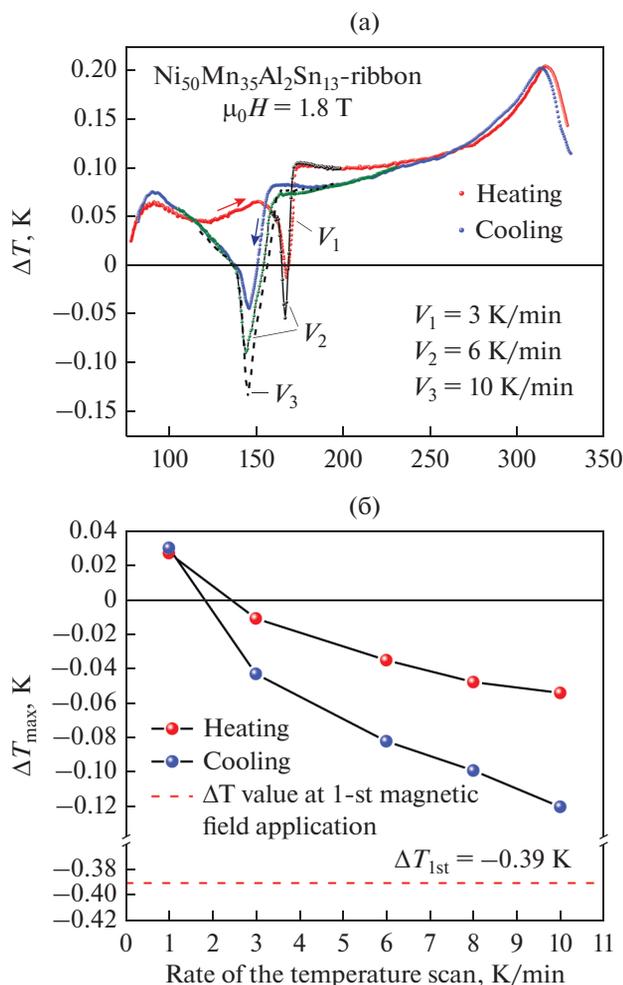


Рис. 2. Температурная зависимость МКЭ в магнитном поле 1.8 кЭ с частотой $f = 0.2$ Гц при нагреве и охлаждении (а). Зависимость максимальной величины обратного МКЭ от скорости температурного сканирования в режимах нагрева/охлаждения (б).

вблизи МСФП мы будем наблюдать резкий излом, но эффект останется положительным. При скоростях $V \geq 2$ К/мин в режимах нагрева и охлаждения эффект становится отрицательным и с ростом скорости температурного сканирования величина обратного эффекта также растет. При скорости сканирования $V = 10$ К/мин в режиме нагрева $\Delta T_{\text{обр}}^{\text{нагр}} \approx -0.04$ К, а в режиме охлаждения $\Delta T_{\text{обр}}^{\text{охл}} \approx -0.12$ К. Напомним, что в использованной нами методике измерения МКЭ на образец, температура которого непрерывно меняется, воздействуют переменным магнитным полем и регистрируют осцилляции температуры, вызванные воздействием магнитного поля [19]. При таком измерении не измеряют эффекты первого включения, сигнал формируется на основе нескольких циклов. Поэтому чем больше скорость температурного сканирования в области МСФП, тем

меньше циклов включения/выключения поля происходит в единицу времени, и соответственно, большой объем мартенситной фазы образца переходит в аустенитную фазу, и наблюдаемая величина обратного эффекта высока. Относительно большая величина обратного эффекта в режиме охлаждения, чем в режиме нагрева, на наш взгляд, связана с широким температурным гистерезисом (ширина гистерезиса ~ 27 К) и с близостью температуры МСФП перехода при нагреве к T_C . На рис. 2б пунктирная линия соответствует величине обратного эффекта при разовом включении магнитного поля $\Delta T_{\text{обр}}^1 \approx -0.39$ К. Дальнейшее увеличение скорости сканирования должно привести к величине обратного эффекта, как при разовом включении магнитного поля. Однако в наших экспериментах мы этого не наблюдаем, так как при скоростях температурного сканирования $V \gg 10$ К/мин наши приборы не успевают фиксировать истинный сигнал.

При измерении МКЭ в зависимости от времени вблизи МСФП видно (рис. 3), что при первом включении магнитного поля (область АВ) величина эффекта равна ≈ -0.39 К, что примерно в 3.25 раза больше наблюдаемого при измерении модуляционным методом при скорости сканирования $V = 10$ К/мин. Примерно такую же по порядку величину (-0.39 К) можно ожидать из косвенных оценок МКЭ. Действительно, оценки ΔT из данных ΔS , полученных по магнитным измерениям [12] из соотношения $\Delta T = \Delta S(T/C_p)$ в поле 1.2 кЭ (где теплоемкость $C_p \approx 375$ Дж/кг К) дает значения $\Delta T \approx -1.1$ и 0.46 К соответственно вблизи магнитоструктурного и магнитного переходов. Наблюдаемую разницу величин обратного МКЭ при разовом включении магнитного поля и при измерениях в циклическом магнитном поле можно объяснить следующим образом. При приложении магнитного поля в первом цикле наблюдается обратный МКЭ, обусловленный переходом низкотемпературный АФМ мартенсит – высокотемпературный ФМ аустенит (область А–В). Но переход в ферромагнитную фазу происходит не во всем объеме образца, только часть мартенсита перейдет в аустенит. Какая часть мартенсита переходит в аустенит, зависит как от величины поля (в данном случае поле 1.8 кЭ недостаточно, чтобы перевести весь образец в аустенит), так и от температуры. Для части образца, которая перешла в аустенитную фазу, температура обратного перехода из-за гистерезиса равна ~ 142 К. А так как температура образца $T = 175$ К, то при выключении поля (уменьшении поля) ферромагнитная фаза не переходит обратно в мартенсит. Поэтому в области (В–С) при выключении магнитного поля нагрев образца по величине меньше, чем охлаждение образца в области (А–В). При последующем приложении магнитного поля (область С–D)

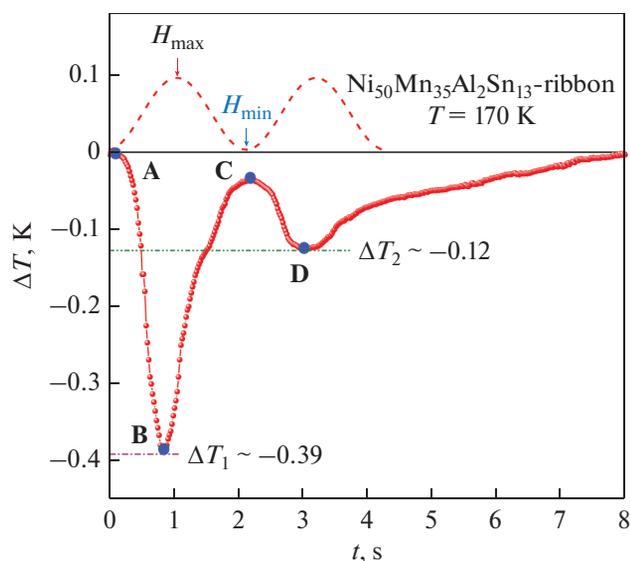


Рис. 3. Зависимость МКЭ от времени при $T = 170$ К.

наблюдается обратный МКЭ, но величина эффекта в разы меньше, чем при первом включении, и равна -0.12 К.

Надо отметить, что важным фактором при таких исследованиях является кинетика протекания фазового перехода. На это обратили внимание авторы [10, 11, 21], которые дали объяснение данному явлению. Согласно [11], наблюдаемую зависимость величины обратного МКЭ в циклических магнитных полях от скорости нагрева/охлаждения в образце $Ni_{47}Mn_{40}Sn_{12.5}Cu_{0.5}$ можно объяснить эффектами кинетической релаксации в мартенситной фазе. Аналогичная картина наблюдается и для ленточного образца $Ni_{50}Mn_{35}Al_2Sn_{13}$, где видно, что в исследованном материале в области гистерезиса получить значительную величину МКЭ при циклическом приложении магнитного поля невозможно из-за необратимого перехода мартенсит–аустенит. Для получения обратимого МКЭ нужны поля, сдвигающие температуру перехода за пределы гистерезиса.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследованы температурные зависимости намагниченности и МКЭ быстрозакаленного ленточного образца $Ni_{50}Mn_{35}Al_2Sn_{13}$ в интервале температур $100\text{--}350$ К и в магнитных полях до 18 кЭ.

Наблюдаемое вблизи температуры Кюри T_C значительное увеличение намагниченности в слабом магнитном поле (100 Э) мы связываем как с эффектом Хопкинсона, так и с сосуществованием двух кристаллических фаз (аустенит–мартенсит). МКЭ исследован в циклическом магнитном поле 1.8 Тл с частотой 0.2 Гц. Результаты исследования МКЭ при разовом включении магнитного поля

показывают, что величина обратного эффекта равна $\Delta T_1 \approx -0.39$ К в поле 18 кЭ. При втором цикле включения магнитного поля величина обратного эффекта уменьшается до $\Delta T_2 \approx -0.12$ К. Показано, что вблизи T_C величина прямого эффекта не зависит от скорости температурного сканирования, тогда как вблизи температуры МСФП величина обратного эффекта зависит от скорости температурного сканирования. Чем выше скорость сканирования, тем больше величина МКЭ, что связано с эффектом кинетической релаксации в мартенситной фазе и необратимостью фазового перехода в используемых магнитных полях.

Авторы выражают благодарность проф. S-C. Yu за предоставленные для исследования образцы. Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 20-38-90230.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Yu B., Liu M., Egolf P.W., Kitanovski A. A review of magnetic refrigerator and heat pump prototypes built before the year 2010 // International J. Refrigeration. 2010. V. 33(6). 10291060.
2. Klinar K., Kitanovski A. Thermal control elements for caloric energy conversion (Review) // Renewable and Sustainable Energy Rev. 2020. V. 118. P. 109571.
3. Zhang Y. Review of the structural, magnetic and magnetocaloric properties interinary rare earth RE_2T_2X type intermetallic compounds // J. Alloys and Comp. 2019. V. 787. P. 1173–1186.
4. Li L., Yan M. Recent progresses in exploring the rare earth based intermetallic compounds for cryogenic magnetic refrigeration // J. Alloys and Comp. 2020. V. 823.
5. Aliev A.M., Batdalov A.B., Kamilov I.K., Koledov V.V., Shavrov V.G., Buchelnikov V.D., García J., Prida V.M., Hernando B. Magnetocaloric effect in ribbon samples of Heusler alloys Ni–Mn–M (M = In, Sn) // Appl. Phys. Lett. 2010. V. 97. P. 212505.
6. Aryala A., Koshkid'ko Y., Dubenko I., Sánchez-Valdés C.F., Sánchez Llamazares J.L., Lähderanta E., Pandey S., Granovsky A., Cwik J., Stadler S., Ali N. Direct and indirect measurements of the magnetic and magnetocaloric properties of $Ni_{0.895}Cr_{0.105}MnGe_{1.05}$ melt-spun ribbons in high magnetic fields // J. Magnetism and Magnetic Materials. 2019. V. 488. P. 165359.
7. Rodionova I.D., Koshkid'ko Y.S., Cwik J., Quetz A., Pandey S., Aryal A., Dubenko I.S., Stadler S., Ali N., Titov I.S., Blinov M., Prudnikova M.V., Prudnikov V.N., Lähderanta E., Granovskii A.B. Magnetocaloric effect in $Ni_{50}Mn_{35}In_{15}$ Heusler alloy in low and high magnetic fields // JETP Lett. 2015. V. 101(6). P. 385–389.
8. Gottschall T., Skokov K.P., Frincu B., Gutfleisch O. Large reversible magnetocaloric effect in Ni–Mn–In–Co // Appl. Phys. Lett. 2015. V. 106(2). P. 021901.
9. Gottschall T., Gràcia-Condal A., Fries M., Taubel A., Pfeuffer L., Mañosa L., Planes A., Skokov K.P., Gutfleisch O. A multicaloric cooling cycle that exploits thermal hysteresis // Nature Mater. 2018. V. 17. P. 929–934.

10. *Gottschall T., Skokov K.P., Scheibel F., Acet M., GhorbaniZavareh M., Skourski Y., Wosnitza J., Farle M., Gutfleisch O.* Dynamical effects of the martensitic transition in magnetocaloric Heusler alloys from direct ΔT_{ad} measurements under different magnetic-field-sweep rates // *Phys. Rev. Appl.* 2016. V. 5(2). P. 024013.
11. *Gamzatov A.G., Aliev A.M., Ghotbi Varzaneh A., Kameli P., Abdolhosseini Sarsari I., Yu S.C.* Inverse-direct magnetocaloric effect crossover in $Ni_{47}Mn_{40}Sn_{12.5}Cu_{0.5}$ Heusler alloy in cyclic magnetic fields // *Appl. Phys. Lett.* 2018. V. 113. P. 172406.
12. *Nguyen H.Y., Nguyen T.M., Vu M.Q., Pham T.T., Tran D.T., Nguyen H.D., Nguyen L.T., Nguyen H.H., Koledov V., Kamantsev A., Mashirov A., Nguyen H.D.* Influence of Al on structure, magnetic properties and magnetocaloric effect of $Ni_{50}Mn_{37-x}Al_xSn_{13}$ ribbons // *Adv. Nat. Sci.: Nanosci. Nanotechnol.* 2018. V. 9. P. 025007.
13. *Gamzatov A.G., Batdalov A.B., Khizriev Sh.K., Aliev A.M., Khanov L.N., Yen N.H., Dan N.H., Zhou H., Yu S.-C., Kim D.-H.* Phase transitions, thermal, electrical, and magnetocaloric properties of $Ni_{50}Mn_{37-x}Al_xSn_{13}$ ($x = 2, 4$) ribbon samples // *J. Alloys and Comp.* 2020. V. 842. P. 155783.
14. *Gamzatov A.G., Aliev A.M., Batdalov A.B., Khizriev Sh.K., Kuzmin D.A., Kamantsev A.P., Kim D.-H., Yen N.H., Dan N.H., Yu S.-C.* Dynamics of the magnetocaloric effect in cyclic magnetic fields in $Ni_{50}Mn_{35}Al_2Sn_{13}$ ribbon sample // *J. Materials Science.* 2021. V. 56. P. 15397–15406.
15. *Zhukova V., Ipatov M., Granovsky A., Zhukov A.* Magnetic properties of Ni–Mn–In–Co Heusler-type glass-coated microwires // *J. Appl. Phys.* 2014. V. 115. P. 17A939.
16. *Bennett L.H., Provenzano V., Shull R.D., Levin I., Della Torre E., Jin Y.* Ferri- to ferro-magnetic transition in the martensitic phase of a Heusler alloy // *J. Alloys and Comp.* 2012. V. 525. P. 34–38.
17. *Ovichi M., Elbidweihy H., Della Torre E., Bennett L. H., Ghahremani M., Johnson F., Zou M.* Magnetocaloric effect in NiMnInSi Heusler alloys // *J. Appl. Phys.* 2015. V. 117. P. 17D107.
18. *González-Legarreta L., Rosa W.O., García J. et al.* Annealing effect on the crystal structure and exchange bias in Heusler $Ni_{45.5}Mn_{43.0}In_{11.5}$ alloy ribbons // *J. Alloys and Comp.* 2014. V. 582. P. 588–593.
19. *Aliev A.M.* Direct magnetocaloric effect measurement technique in alternating magnetic fields, arXiv: 1409.6898. 2014.
20. *Алиев А.М., Батдалов А.Б., Калитка В.С.* Магнитокалорические свойства манганитов в переменных магнитных полях // *Письма в ЖЭТФ.* 2009. V. 90. P. 736–739.
21. *Czaja P., Przewoźnik J., Gondek Ł., Hawelek L., Żywczak A., Zschech E.* Low temperature stability of 4O martensite in $Ni_{49.1}Mn_{38.9}Sn_{12}$ metamagnetic Heusler alloy ribbons // *J. Magn. Magn. Mater.* 2017. V. 421. P. 19–24.