

МАГНИТНЫЕ, ТЕПЛОВЫЕ И ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СПЛАВА ГЕЙСЛЕРА $\text{Ni}_{45.37}\text{Mn}_{40.91}\text{In}_{13.72}$

А. Б. Батдалов^а, *А. М. Алиев*^{а*}, *Л. Н. Ханов*^а, *В. Д. Бучельников*^б,
В. В. Соколовский^{б,с}, *В. В. Коледов*^д, *В. Г. Шавров*^д, *А. В. Маширов*^д, *Э. Т. Дильмиева*^д

^а *Институт физики им. Х. И. Амирханова Дагестанского научного центра Российской академии наук
367003, Махачкала, Россия*

^б *Челябинский государственный университет
454001, Челябинск, Россия*

^с *НИТУ «МИСиС»
119049, Москва, Россия*

^д *Институт радиотехники и электроники им. В. А. Котельникова Российской академии наук
125009, Москва, Россия*

Поступила в редакцию 29 марта 2015 г.

Исследованы намагниченность, электросопротивление, теплоемкость, теплопроводность и термодиффузия поликристаллического образца сплава Гейслера $\text{Ni}_{45.37}\text{Mn}_{40.91}\text{In}_{13.72}$. Обнаружены и интерпретированы аномалии, связанные с сосуществованием мартенситной и аустенитной фаз и изменением их соотношения под действием магнитного поля и температуры. Поведение свойств сплава вблизи температуры Кюри T_C демонстрирует также признаки структурного перехода, что дает основание предположить, что наблюдаемый переход является магнитоструктурным фазовым переходом первого рода. Вблизи температур мартенситных превращений обнаружено нетривиальное поведение теплоемкости, отчасти связанное с изменением плотности электронных состояний вблизи поверхности Ферми. Необычный максимум фонной теплопроводности вблизи мартенситного перехода трактуется как следствие появления дополнительных мягких фонных мод, вносящих свой вклад в теплоемкость и теплопроводность.

DOI: 10.7868/S0044451016050102

1. ВВЕДЕНИЕ

Сплавы Гейслера характеризуются последовательностью магнитных, структурных, модуляционных фазовых переходов, которыми можно управлять внешними полями, и комплексом функциональных свойств, перспективных для приложений, связанных с этими переходами [1]. Кроме того, сплавы Гейслера — это превосходный модельный объект для исследования физических свойств сильнокоррелированных электронных систем.

Несмотря на значительное внимание, которое уделяют исследователи сплавам Гейслера, остается множество вопросов, требующих уточнения. Так, в нестехиометрических составах сплавов Ni–Mn–X

(X = In, Sb, Sn) наблюдаются необычные магнитоструктурные фазовые переходы из высокотемпературной ферромагнитной фазы в низкотемпературную фазу со слабой или нулевой намагниченностью. Существует несколько концепций, в рамках которых объясняется данное явление. Первая предполагает, что оно обусловлено инверсией знака обменного взаимодействия, которая происходит вместе со структурным переходом аустенит–мартенсит и сопровождается переходом образца в антиферромагнитное состояние с нулевой намагниченностью [2]. Приведенные в [3] результаты для системы Ni–Mn–In указывают на то, что в этих сплавах реализуется фазовый переход из высокотемпературной ферромагнитной в низкотемпературную парамагнитную фазу. Согласно же данным [4, 5], наблюдаемые особенности в поведении низкотемпературной намагниченности связаны с переходом образца в ферромагнитное состояние.

* E-mail: lowtemp@mail.ru

В связи с этим, любая информация, позволяющая пролить свет на эти и другие особенности фазовых переходов в сплавах Ni–Mn–In, представляет определенный интерес, так как может служить весомым аргументом в пользу той или иной модели объяснения наблюдаемых аномалий. Практический интерес к указанным материалам связан, прежде всего, с необычайно большими упругими деформациями, возникающими при мартенситных переходах и большими значениями магнитокалорического эффекта (МКЭ) в области магнитоструктурных фазовых переходов [1].

Поскольку и магнитодеформация, и МКЭ являются следствием сильной взаимозависимости магнитной, электронной и решеточной подсистем, исследование влияния такой взаимосвязи на комплекс электрических, магнитных и теплофизических свойств сплавов Гейслера Ni–Mn–In представляется вполне обоснованной и актуальной задачей.

В данной работе приводятся результаты экспериментального исследования намагниченности (M), электросопротивления (ρ), теплоемкости (C_p), термодиффузии (η) и теплопроводности (k) поликристаллического образца сплава Ni_{45.37}Mn_{40.91}In_{13.72}.

2. ОБРАЗЦЫ И МЕТОДИКА

Образец для исследований был получен методом дуговой плавки в атмосфере аргона. Затем проводился гомогенизирующий отжиг при $T = 900$ °С в течение 48 ч в вакууме. Исходный номинальный состав по навескам соответствует химической формуле Ni₄₆Mn₄₁In₁₄, а фактический состав, определенный методом энергодисперсионной спектроскопии, соответствует формуле Ni_{45.37}Mn_{40.91}In_{13.72}. Необходимость точного указания элементного состава образца связана с тем, что физические свойства сплавов Гейслера чрезвычайно чувствительны к изменению элементного состава [6].

Намагниченность измерялась на установке Quantum Design, PPMS-9T, электросопротивление — четырехконтактным методом, теплопроводность — методом стационарного теплового потока, теплоемкость и термодиффузия — методом а.с.-калориметрии [7]. Кроме того, данные по теплоемкости (C_p) и термодиффузии (η) использовались для определения теплопроводности (k): они связаны между собой соотношением

$$k = \frac{d}{M} C_p \eta, \quad (1)$$

где d — плотность образца, M — его молярная масса. Определенные обоими методами значения тепло-

проводности k находятся в хорошем согласии друг с другом. В качестве датчиков температуры использовались медь–константановые и хромель–константановые термопары. Перед каждым измерением образец нагревался до температуры выше T_C .

3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 приведена зависимость намагниченности сплава от температуры, измеренная при различных значениях магнитного поля в режиме охлаждения и нагрева. При понижении температуры в аустенитной фазе наблюдается резкий рост намагниченности, связанный с переходом образца в ферромагнитное состояние (рис. 1, вставка слева). Наибольшая скорость изменения намагниченности с температурой наблюдается при $T_C = 319$ К при охлаждении и при $T_C = 322$ К — при нагреве, что соответствует температуре Кюри. В этой области температур наблюдается хорошо выраженный температурный гистерезис, который может указывать на структурные изменения, сопровождающие данный переход. На основе измерений магнитных и структурных свойств сплава Ni₅₀Mn₃₅In₁₅ авторы работ [4, 5] предположили, что при T_C одновременно происходит и структурный переход из парамагнитного аустенита в ферромагнитный мартенсит, который можно идентифицировать как магнитоструктурный

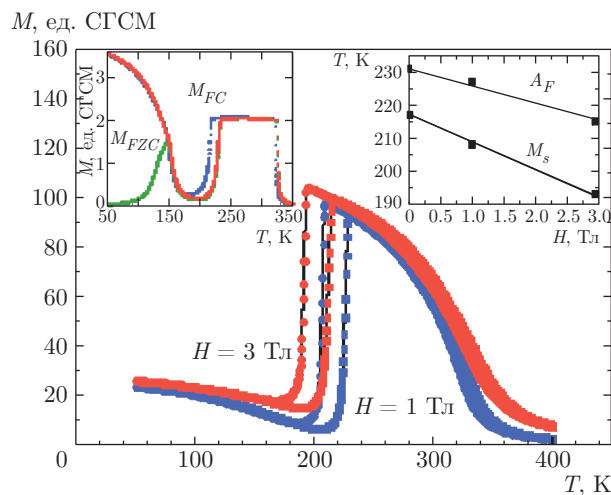


Рис. 1. Намагниченность сплава Гейслера Ni_{45.37}Mn_{40.91}In_{13.72} в режимах нагрева и охлаждения при различных магнитных полях. На вставке слева — намагниченность в поле 0.005 Тл, справа — смещение температуры мартенситных превращений в магнитном поле

фазовый переход первого рода. Однако этот и другие выводы работ [4, 5] (максимум на кривой намагниченности в поле связывается со спин-флип-переходом, низкотемпературная слабая намагниченность — с переходом образца в ферримагнитное состояние) предполагают необходимость внесения существенных коррективов в существующие общепринятые представления о магнитных и структурных фазовых переходах в сплавах Ni–Mn–In. Для уточнения данного вопроса мы провели прецизионные измерения теплоемкости $C_p(T)$ и намагниченности $M(T)$ вблизи T_C в режиме нагрева и охлаждения при различных скоростях изменения температуры (0.4–1.0) К/мин (рис. 2а,б). Результаты этих измерений показывают наличие гистерезиса в поведении $C_p(T)$ и $M(T)$ и с этой точки зрения как бы подтверждают выводы авторов работ [4, 5]. Отметим, что ширина гистерезиса зависит от скорости изменения температуры, убывая по мере уменьшения последней. Наши данные по дифференциальной сканирующей калориметрии близкого по составу образца Ni_{49.3}Mn_{40.4}In_{10.3} (рис. 2в) также демонстрируют признаки фазового перехода первого рода вблизи T_C . В то же время обсуждаемый фазовый переход не является классическим переходом первого рода, так как при этом не происходит резкого полного перехода образца в другую кристаллическую структуру.

Согласно данным тех же авторов [4], рентгеноструктурные исследования показывают, что в интервале температур от T_C до температуры максимума на кривой намагниченности наблюдаются рефлекссы, как от мартенситной, так и от аустенитной фаз, т. е. в этом интервале температур система является структурно неоднородной. Очевидно, что необходимы дополнительные исследования для выяснения природы фазового перехода в точке Кюри.

При дальнейшем понижении T в широкой области температур M остается постоянной величиной (рис. 1, левая вставка). В низкотемпературной области четко проявляются две аномалии, связанные с началом мартенситного превращения $M_s = 217$ К и завершением обратного перехода в аустенитную фазу $A_f = 231$ К. Полученные из анализа кривых $M(T)$ в слабых полях при низких температурах значения M_f (завершение мартенситного перехода) и A_s (начало обратного перехода мартенсит–аустенит) равны соответственно 207 К и 215 К.

Как видно на рис. 1, намагниченность мартенситной фазы с понижением T не обращается в нуль, т. е. сплав остается слабомагнитным. Дальнейшее понижение температуры в слабых полях характеризуется появлением магнитоупорядоченной фазы с

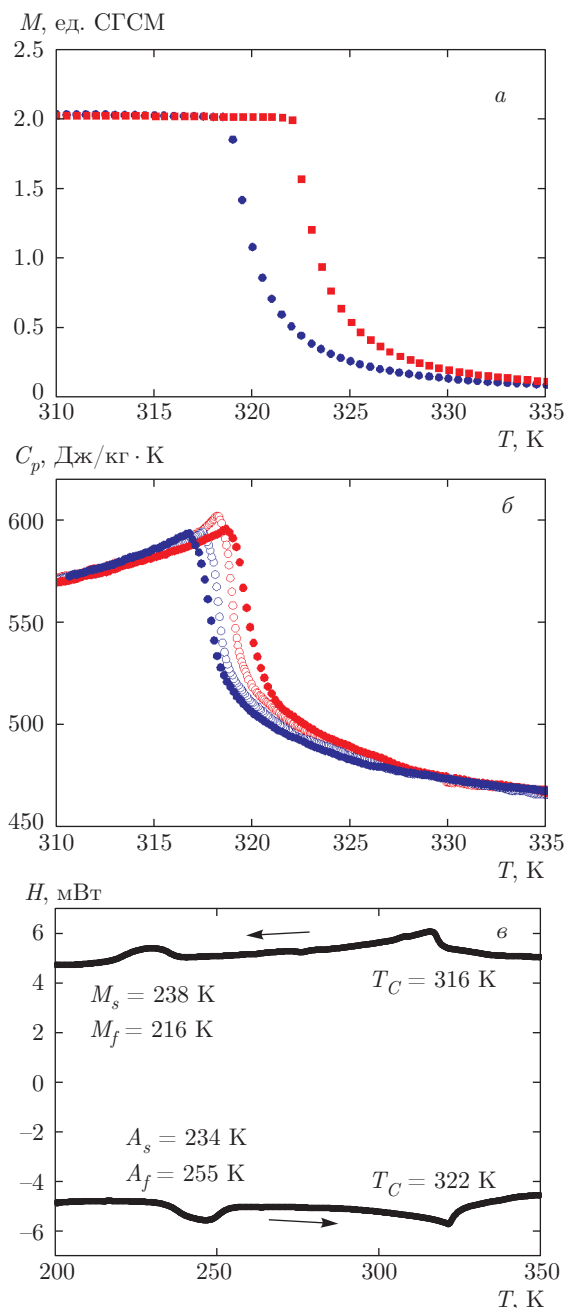


Рис. 2. Зависимость намагниченности (а), теплоемкости (б) и теплового потока (в) от температуры вблизи T_C в режиме нагрева и охлаждения. Ширина гистерезиса на кривой $C_p(T)$ при скорости изменения температуры 1 К/мин равна 2.1 К, а при скорости 0.4 К/мин $\Delta T = 0.9$ К

$T_C^M \approx 170$ К и расщеплением кривых $M(T)$: $M_{FC}(T)$ демонстрирует монотонный рост, в то время как $M_{ZFC}(T)$ проходит через максимум. Такое поведение характерно для сплавов, в которых наблюда-

ются магнитный беспорядок и антиферромагнитное взаимодействие.

В литературе есть примеры, когда намагниченность мартенситной фазы в сплаве Ni–Mn–In в слабых полях практически равна нулю и остается таковой вплоть до самых низких температур [8,9], встречаются примеры, когда она является слабомагнитной [10,11]. Наблюдается и более сложная зависимость $M(T)$, когда сразу после завершения мартенситного перехода намагниченность становится равной нулю, а при дальнейшем понижении температуры начинает расти, как и в нашем случае, что напоминает переход парамагнетик–ферромагнетик для мартенсита со своей температурой Кюри T_C^M [12,13].

На основе существующих данных трудно однозначно ответить на вопрос о том, что лежит в основе наблюдаемого поведения намагниченности при низких температурах. На это же указывают и авторы вышедшей совсем недавно работы [14], которые отмечают, что вопрос о типе магнитного упорядочения в мартенситах в сплавах Ni–Mn–In остается открытым. Тем не менее, учитывая наблюдаемый ход $M(T)$ и результаты нейтронографических исследований сплава Ni–Mn–In (неопубликованные данные Pnina–Agi–Gur), которые однозначно указывают на антиферромагнитный характер магнитного упорядочения мартенситной фазы, можно предположить, что мы имеем дело с сосуществованием слабого магнитного и антиферромагнитного взаимодействия в системе [12,15].

На температуры мартенситных превращений в сплавах Гейслера сильное влияние оказывает магнитное поле, смещая их вверх или вниз по температуре. Магнитное поле вызывает рост намагниченности фазы с большой намагниченностью, в данном случае аустенита, и смещение M_s в сторону низких температур, что хорошо видно на рис. 1, где приведены кривые $M(T)$ для различных магнитных полей. Для системы Ni–Mn–Ga картина обратная: намагниченность мартенситной фазы больше намагниченности аустенита, поэтому магнитное поле H смещает M_s в сторону высоких температур [13].

Аналитически зависимость температур мартенситных превращений M_s , M_f , A_s , A_f от магнитного поля следует из условия фазового равновесия (уравнение Клазиуса–Клайперона):

$$\Delta T = \left(\frac{\Delta M}{\Delta S} \right) \Delta H, \quad (2)$$

где ΔM — разность намагниченностей между аустенитной и мартенситной фазами, ΔS — изменение энтропии. Таким образом, смещения температур

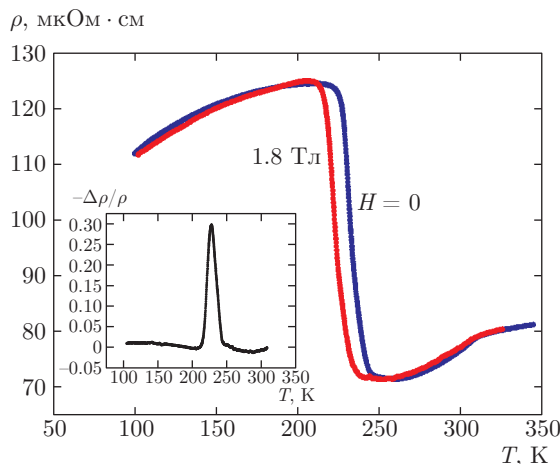


Рис. 3. Температурная зависимость электросопротивления $Ni_{45.37}Mn_{40.91}In_{13.72}$ в магнитном поле и без поля, измеренная в режиме нагрева. На вставке — температурная зависимость магнитосопротивления

мартенситных превращений прямо пропорциональны изменению магнитного поля.

Для проверки этой закономерности мы построили график зависимости температур мартенситных превращений M_s и A_f от магнитного поля. Как видно на правой вставке на рис. 1, эта зависимость носит линейный характер, причем $\Delta T/\Delta H = -8$ К/Тл для M_s и $\Delta T/\Delta H = -6$ К/Тл для A_f . Полученные значения близки к величине -7 К/Тл для $Ni_{46}Mn_{41}In_{13}$ [15] и несколько меньше, чем -12 К/Тл для $Ni_{50}Mn_{34}In_{16}$ [13]. Оценка смещения M_s из выражения (2) для $\mu_0 H = 1.8$ Тл, при использовании данных $M(T)$ на рис. 1 и значения ΔS , полученного нами из анализа данных по теплоемкости C_p в указанном поле и без поля, дает величину $\Delta T = 20$ К, которая разумно согласуется с экспериментальным значением 14 К.

Перейдем к обсуждению результатов по электросопротивлению (рис. 3). При понижении температуры ρ убывает, проявляя типичное для металлов поведение, а при $T_C \approx 320$ К наблюдается излом, после которого начинается участок более резкого падения сопротивления, обусловленного исчезновением рассеяния электронов проводимости на флуктуациях магнитного параметра порядка [15]. При дальнейшем понижении температуры вблизи $T \approx 245$ К сопротивление начинает резко возрастать, увеличиваясь в мартенситной фазе почти в два раза, от 70 мкОм·см до 125 мкОм·см. Рост электросопротивления при переходе аустенит–мартенсит связывается, прежде всего, с переходом кристаллической

структуры из высокосимметричной кубической фазы (аустенит) в искаженную тетрагональную фазу (мартенсит) с более низкой симметрией [9, 16, 17].

В приближении времени релаксации выражение для $\rho(T)$ имеет следующий вид:

$$\rho(T) = \frac{m^*}{e^2 n \tau}, \quad (3)$$

где m^* — эффективная масса носителей тока, n — их концентрация, τ — время релаксации. В принципе, все входящие в это выражение параметры (m^* , n , τ) могут быть ответственны за рост сопротивления при переходе в мартенситную фазу. Однако разумные физические предпосылки для резкого роста эффективной массы носителей заряда в мартенситной фазе не просматриваются и резкий рост сопротивления при переходе в мартенситную фазу, скорее всего, связан как с уменьшением концентрации носителей заряда, так и с изменением механизма рассеяния последних. В пользу такого утверждения говорят данные по измерению электронной теплоемкости сплава $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{34}\text{In}_{16.3}$ [18], согласно которым переход аустенит–мартенсит сопровождается уменьшением концентрации носителей заряда более чем в три раза. К такому же результату могут привести и рост структурного беспорядка, возникающего при мартенситных превращениях, и дополнительное рассеяние электронов на границах двойникования. Есть основание предположить, что все названные выше механизмы действуют в рассматриваемом случае и обеспечивают наблюдаемый ход $\rho(T)$. Связь между изменением плотности электронных состояний на уровне Ферми и поведением $\rho(T)$ сплава Ni–Co–Mn–In была установлена также в работах [19, 20].

В то же время металлический ход поведения $\rho(T)$ как в аустенитной ферромагнитной, так и в мартенситной фазах говорит о том, что полностью игнорировать фононный механизм рассеяния носителей тока, по-видимому, нельзя.

На рис. 3 (вставка) представлены результаты измерения магнитосопротивления. Прежде всего отметим, что в данном случае это не кинетический эффект, вызванный уменьшением длины свободного пробега носителей тока под воздействием магнитного поля, а эффект, связанный с сосуществованием двух структурных фаз с различной проводимостью, соотношение между которыми меняется под действием магнитного поля. На рисунке видно, что магниторезистивный эффект проявляется в области сосуществования мартенсита и аустенита в диапазоне $T = 220\text{--}240$ К.

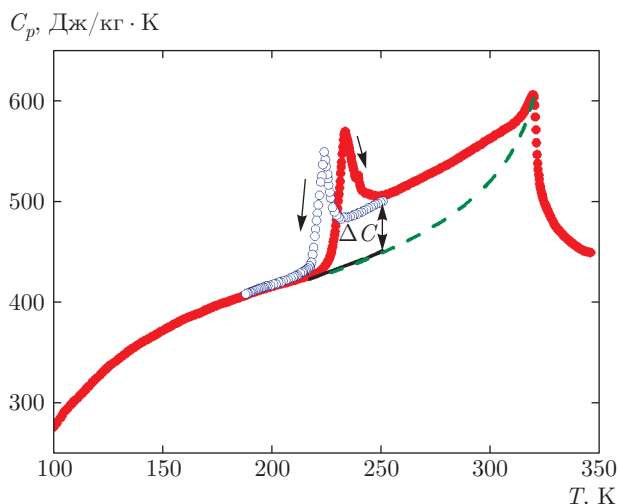


Рис. 4. Температурная зависимость теплоемкости $\text{Ni}_{45.37}\text{Mn}_{40.91}\text{In}_{13.72}$ в режимах нагрева и охлаждения. Штриховая линия — предполагаемое поведение теплоемкости в отсутствие магнитоструктурного перехода

Магнитное поле сдвигает M_s в сторону низких температур, увеличивая объем аустенитной высокопроводящей фазы, вызывая тем самым эффект отрицательного магнитосопротивления

$$\frac{\Delta\rho}{\rho_0} = \frac{\rho_H - \rho_0}{\rho_0}.$$

Максимальная величина $-\Delta\rho/\rho_0 = 30\%$ в поле $\mu_0 H = 1.8$ Тл и наблюдается вблизи температуры мартенситного перехода $T = 228$ К. Дальнейшее понижение T сопровождается исчезновением магниторезистивного эффекта, что должно быть связано с переходом образца в полностью мартенситную фазу.

Экспериментальные данные по теплоемкости приведены на рис. 4. На кривой $C_p(T)$ наблюдается явно выраженный характерный максимум вблизи перехода парамагнетик–ферромагнетик. Пик теплоемкости соответствует $T = 320$ К, которую мы принимаем за T_C . Эта температура примерно совпадает с $T_C = 319$ К, полученной нами из анализа $M(T)$.

При дальнейшем понижении температуры вблизи $T_M = 223$ К наблюдается острый скачок теплоемкости, обусловленный структурным переходом аустенит–мартенсит. Обратный переход наблюдается при $T_A = 233$ К, температурный гистерезис $\Delta T = 10$ К, что несколько меньше, чем это следует из данных по намагниченности ($\Delta T = 14$ К).

Обращают на себя внимание явно бросающаяся в глаза асимметрия и ступенчатый характер скачка теплоемкости вблизи мартенситного перехода: C_p

выше перехода значительно превышает величину C_p ниже перехода и не видно заметной разницы в ΔC при нагреве и охлаждении, которая наблюдалась в [21] для образца $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{27}(\text{In}_{0.2}\text{Sn}_{0.8})_{13}$ и связывалась с влиянием скрытой теплоты перехода. Небольшую асимметрию для $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{34}\text{In}_{16}$ наблюдали авторы [22]. В работе [23] признаки структурных превращений на кривой $C_p(T)$ для состава $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{34}\text{In}_{16}$ отсутствуют.

Авторы работы [19] предполагают, что асимметрия в теплоемкости сплава Ni–Co–Mn–In является следствием проявления в ферромагнитной аустенитной фазе дополнительного вклада в $C_p(T)$ от электронов проводимости, что согласуется с наблюдаемым ростом проводимости в аустенитной фазе. Действительно, в некоторых магнитных сплавах, таких как FeRh, в которых наблюдаются магнитные фазовые переходы порядок–порядок, FM- и AFM-состояния различаются главным образом значениями плотностей электронных состояний вблизи уровня Ферми $N(E_F)$, причем переход AFM–FM сопровождается резким ростом $N(E_F)$, а следовательно, и электронной теплоемкости $C_e = \gamma T$ в ферромагнитной фазе [24, 25].

Поэтому естественно предположить, что скачкообразный рост теплоемкости вблизи мартенситных превращений в сплавах Гейслера можно объяснить ростом плотности электронных состояний (DOS) вблизи уровня Ферми при переходе AFM (мартенсит)–FM (аустенит). Для подтверждения данного предположения мы выполнили теоретические расчеты плотностей электронных состояний для сплава $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{37}\text{In}_{13}$ с учетом антиферромагнитного и ферромагнитного упорядочения соответственно в мартенситной и аустенитной фазах. Под антиферромагнитным упорядочением мы полагали, что избыточные атомы марганца (Mn_2), расположенные в позициях In, обладают отрицательным магнитным моментом по сравнению с положительным магнитным моментом атомов (Mn_1), занимающих регулярные позиции в марганцевой подрешетке. Расчеты электронных спектров для кубической и тетрагональной структур ($c/a = 1.21$) были выполнены с помощью спин-поляризованного релятивистского метода Корринга–Кона–Ростокера (SPR–KKR) в рамках приближения обобщенного градиента (GGA) [25, 26]. Параметр кубической решетки с пространственной группой симметрии $Fm\bar{3}m$ ($a_0 = 0.596$ нм) был оценен, исходя из вычислений релаксации кристаллической решетки. Полученные значения магнитных моментов на атомах Ni, Mn_1 и Mn_2 в аустенитной (мартенситной)

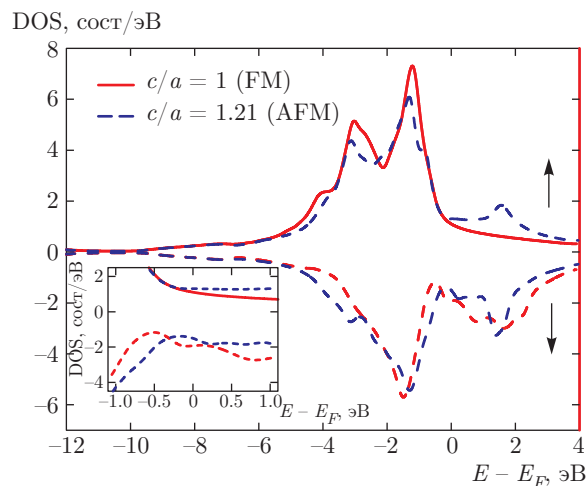


Рис. 5. Полная плотность электронных состояний соединения $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{37}\text{In}_{13}$ для двух направлений спина: вверх (стрелка вверх) и вниз (стрелка вниз). На вставке изображена увеличенная область состояний вблизи уровня Ферми. Плотности состояний FM-аустенита ($c/a = 1$) и AFM-мартенсита ($c/a = 1.21$) изображены соответственно сплошными и штриховыми линиями

фазе близки соответственно к $0.5014, 3.668, 3.797$ ($0.221, 3.637, -3.904$) μ_B . Можно видеть, что магнитный момент Mn_2 в мартенсите ориентирован антипараллельно магнитному моменту Mn_1 .

На рис. 5 представлены полные плотности электронных состояний для аустенитной и мартенситной фаз сплава $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{37}\text{In}_{13}$, рассчитанные для направлений спина вверх (\uparrow) и вниз (\downarrow). Максимумы в системах со спином вверх и вниз, расположенные ниже уровня Ферми в аустените и мартенсите, формируются заполненными $3d$ -состояниями атомов Ni, Mn_1 и Mn_2 , тогда как максимумы плотностей состояний, размещенных в зоне проводимости, т. е. выше уровня Ферми, обусловлены свободными $3d$ -состояниями атомов Mn_1 и Mn_2 . Более того, наличие двух пиков для направлений спина вверх и вниз, расположенных выше уровня Ферми в мартенсите, связано с антипараллельной ориентацией магнитных моментов соответственно атомов Mn_2 ($-3.904\mu_B$) и Mn_1 ($3.637\mu_B$). Напротив, для случая аустенитной фазы с ферромагнитным упорядочением наблюдается один максимум для состояний со спином вниз выше уровня Ферми. На вставке к рис. 5 мы привели поведение плотностей состояний для двух фаз в увеличенном масштабе по энергии вблизи уровня Ферми. Можно видеть, что при переходе от мартенситной фазы к аустенитной фазе происходит увеличение полной плотности состояний вблизи уровня

Ферми.

Если применить эту идеологию к нашему случаю, то наблюдаемый на опыте скачок теплоемкости ΔC — это разность электронных теплоемкостей в FM- и AFM-фазах, т. е.

$$\Delta C = \Delta C_e = (\gamma_{FM} - \gamma_{AFM})T. \quad (4)$$

Экстраполированная на температуру $T = 250$ К разность теплоемкостей равна $\Delta C \approx 38$ Дж/кг·К (см. рис. 4). В то же время, используя значения коэффициентов $\gamma_{FM} = 8.5 \cdot 10^{-2}$ Дж/кг·К² и $\gamma_{AFM} = 5.4 \cdot 10^{-2}$ Дж/кг·К², полученные в [18] для сплава $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{34}\text{In}_{16.3}$ из данных по электронной теплоемкости, можно оценить величину скачка электронной теплоемкости за счет изменения плотности электронных состояний на уровне Ферми при переходе AFM–FM. Расчеты показывают, что $\Delta C_e = 7.75$ Дж/кг·К при $T = 250$ К, т. е. экспериментальная величина скачка в несколько раз превышает оцененную из данных по электронной теплоемкости. Для адекватного объяснения наблюдаемых расхождений необходимо предположить, что магнитная и структурная подсистемы также вносят свой вклад в ΔC_p . Отметим также, что магнитное поле 1.8 Тл не оказывает заметного влияния на C_p в интервале температур T_C – T_M .

Термодиффузия представляет собой отношение теплопроводности к теплоемкости $\eta = k/C$ и, по сути, характеризует скорость установления равновесного распределения температуры вдоль образца. В случае диэлектрика, когда основными носителями тепла являются фононы, термодиффузия определяет такую важную физическую характеристику, как длина свободного пробега фононов $\eta = v_s l_{ph}/3$, где v_s — скорость звука, l_{ph} — средняя длина свободного пробега фононов.

В данном случае $\eta(T)$ не имеет такой однозначной трактовки, так как k представляет собой сумму двух примерно равных величин, т. е. $k = k_e + k_{ph}$, где k_e и k_{ph} — соответственно электронная и решетчатая составляющие теплопроводности. Приведенный на рис. 6 график $\eta(T)$ показывает, что при приближении к T_C сверху η резко убывает, в то время как C_p в этой области растет, но не столь быстро. При T_C наблюдается небольшой минимум, который обычно связывается с рассеянием носителей тепла на флуктуациях магнитного параметра порядка [27]. При дальнейшем понижении T в достаточно широком температурном диапазоне 230–320 К термодиффузия остается величиной постоянной.

В области мартенситных превращений при $T_m = 236$ К наблюдается резкий рост η . Эту аномалию

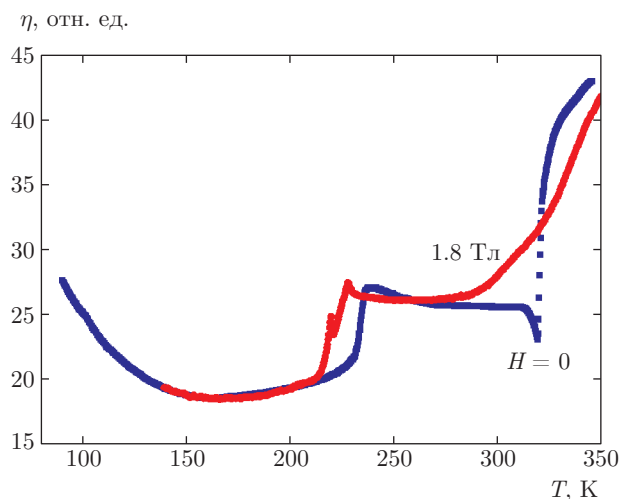


Рис. 6. Температурная зависимость термодиффузии $\text{Ni}_{45.37}\text{Mn}_{40.91}\text{In}_{13.72}$ в нулевом магнитном поле и в поле 1.8 Тл в режиме нагрева

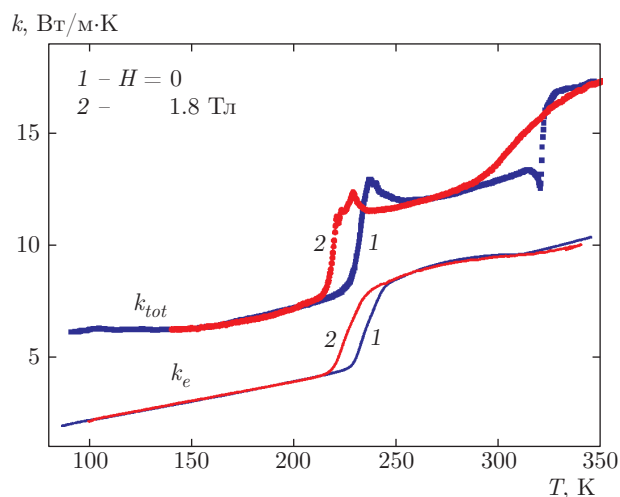


Рис. 7. Температурная зависимость полной и электронной теплопроводности $\text{Ni}_{45.37}\text{Mn}_{40.91}\text{In}_{13.72}$ в режиме нагрева

мы связываем с изменением электронной теплопроводности, а точнее, электросопротивления, которое резко меняется при таких переходах. Магнитное поле сдвигает T_m в сторону низких температур и сглаживает аномалии при T_C , подавляя флуктуации.

Некоторые расхождения в значениях температур фазовых переходов, полученных из теплофизических измерений (теплоемкость, термодиффузия) и магнитных измерений (намагниченность), можно связать с химической и структурной неоднородностью образцов: измерения C_p и η были проведены на маломерном ($3 \times 3 \times 0.3$ мм³) образце, в то время как другие измерения — на более массивных образцах, хотя и вырезанных из одного и того же слитка.

Результаты по исследованию теплопроводности приведены на рис. 7. Измерения теплопроводности позволяют определить доминирующие механизмы рассеяния носителей тепла магнитных материалов в различных магнитных состояниях, а для функциональных материалов k — это и технический параметр, знание которого совершенно необходимо при создании технических устройств из этих материалов, так как рассчитать тепловой баланс без учета k не представляется возможным.

В общем виде теплопроводность магнитных материалов можно представить как сумму трех составляющих

$$k_{tot} = k_e + k_{ph} + k_m,$$

где k_e , k_{ph} , k_m — электронная, фононная и магнитная составляющие теплопроводности. Как правило, магнитной составляющей пренебрегают ввиду ее относительной малости [28]. Таким образом, ход экспериментальной кривой теплопроводности $k(T)$, приведенный на рис. 6, определяют электронная и фононная составляющие.

В сильно разбавленных металлических сплавах k_e и k_{ph} могут оказаться величинами одного порядка [29]. Для оценки электронной составляющей можно воспользоваться соотношением Видемана – Франца $k_e = L_0 T / \rho$, где $L_0 = 2.44 \cdot 10^{-8} B^2 / k^2$ — постоянная Лоренца. Вообще число Лоренца L зависит от температуры, однако для сильно разбавленных высокорезистивных металлических сплавов допущение $L = L_0$ справедливо [28] и можно воспользоваться указанным выражением для оценки k_e .

Как и следовало ожидать, поведение $k_e(T)$ в области мартенситных превращений коррелирует с поведением $\rho(T)$: с ростом температуры (с ростом доли аустенитной фазы с относительно высокой электропроводностью) k_e резко возрастает с переходом на плавную температурную зависимость в области $T > 230$ К. Температура перехода соответствует температуре минимума электросопротивления при нагреве. При дальнейшем росте температуры $k_e(T)$ остается практически постоянной величиной, проявляя небольшую аномалию вблизи T_C .

Наибольший интерес, на наш взгляд, представляет поведение величины $k_{ph}(T)$ (рис. 8), которую мы определили как разность между k_{tot} и k_e , рассчитанной на основе закона Видемана – Франца, т. е. $k_{ph} = k_{tot} - k_e$.

Зависимость $k_{ph}(T)$ характеризуется наличием аномального пика вблизи температуры мартенситного перехода $T \approx 235$ К и скачка вблизи T_C . Это нетипичное для металлических сплавов редко встре-

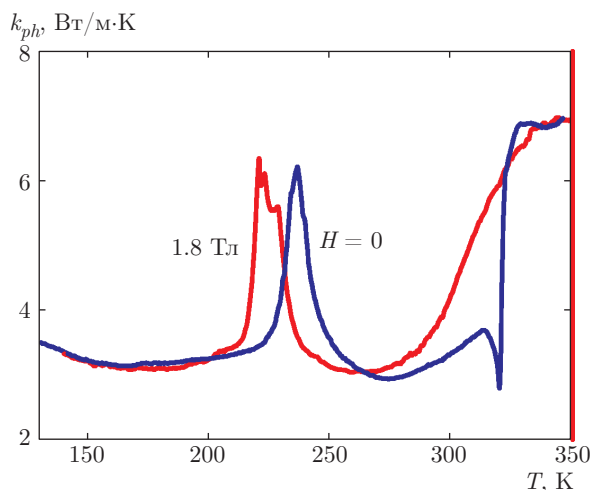


Рис. 8. Температурная зависимость фононной теплопроводности $Ni_{45.37}Mn_{40.91}In_{13.72}$ в режиме нагрева

чающееся явление. Обычно при магнитных фазовых переходах вблизи T_C наблюдаются аномалии в виде небольших минимумов, обусловленных усилением рассеяния фононов на флуктуациях магнитного параметра порядка [27]. Здесь картина совершенно противоположная — вблизи мартенситного перехода наблюдается аномальное увеличение теплопроводности в виде острого пика, а также скачкообразное изменение k_{ph} вблизи T_C .

Обсудим сначала пик на зависимости $k_{ph}(T)$ при магнитоструктурном переходе. В дебаевском приближении выражение для фононной теплопроводности имеет вид

$$k_{ph} = \frac{1}{3} C_p v_s l_{ph}, \tag{5}$$

где C_p — теплоемкость фононов, v_s — скорость звука, l_{ph} — длина свободного пробега фононов. В принципе каждый из сомножителей, входящих в выражение для k_{ph} , может быть ответственным за наблюдаемые аномалии. Однако, как правило, в области магнитных фазовых переходов наблюдается увеличение поглощения звука [30] и в данном случае это обстоятельство работает в другую сторону, т. е. должно привести к уменьшению k_{ph} , а l_{ph} , судя по характеру зависимости $\eta(T)$, не может вызвать колокообразный рост $k_{ph}(T)$. Таким образом, причина наблюдаемого хода $k_{ph}(T)$ должна быть связана с поведением теплоемкости $C_p(T)$.

Различные случаи поведения k_{ph} в магнетиках теоретически рассмотрены в работе [31], согласно которой вблизи температуры фазовых переходов

может наблюдаться как рост, так и уменьшение k_{ph} в зависимости от доминирующих механизмов рассеяния фононов.

Имеется всего несколько работ [32–34], где наблюдалось аналогичное поведение решеточной теплопроводности. Авторы работы [33] исследовали $C_p(T)$ и $k_{ph}(T)$ образцов сплава $K_{0.3}MnO_3$, в котором наблюдаются структурный переход Пайерлса и вызванные им волны зарядовой плотности. Вблизи фазового перехода Пайерлса обнаружены и скачок теплоемкости $\Delta C_p/C_p = 6\%$, и скачок теплопроводности $\Delta k/k = 5\%$, которые связываются авторами с увеличением количества акустических фононов вблизи перехода. В другом соединении с волной зарядовой плотности $Lu_5Ir_4Si_{10}$ также были обнаружены более масштабные по величине скачки теплоемкости и теплопроводности ($\Delta C_p/C_p = 26\%$, $\Delta k/k = 15\%$) вблизи перехода Пайерлса [34], которые, как и в случае с $K_{0.3}MnO_3$, были интерпретированы в рамках модели, согласно которой переход Пайерлса сопровождается появлением дополнительных мягких фононных мод.

Мартенситный переход в сплавах Гейслера имеет много общего с переходом Пайерлса. В том и в другом случаях структурные переходы сопровождаются смягчением фононного спектра и появлением большого количества дополнительных тепловых возбуждений, приводящих к росту C_p . Одновременно это означает, что растет и количество тепла, переносимого такими фононами, так как их частота соответствует акустической ветви фононов, которые и ответственны за теплопроводность.

Эти положения были взяты за основу и авторами работы [32] для объяснения очень резких изменений в теплопроводности сплавов Гейслера $Ni_{2-x}Mn_{1-x}Ga$ вблизи мартенситных превращений. Отметим, что в указанном сплаве при $x = 0.18$, при котором происходит совпадение структурного и магнитного фазовых переходов ($T_C = T_m = 320$ К), относительное изменение теплопроводности достигает гигантских величин (около 100%), хотя скачок теплоемкости не столь велик.

Эту же идеологию можно использовать для трактовки наших экспериментальных данных, согласно которым аномальный рост k_{ph} характеризуется величиной $\Delta k_{ph}/k_{ph} \approx 70\%$ и наблюдается при $T \approx 233$ К, примерно совпадающей с $A_f = 231$ К. При этой же температуре наблюдается и скачок теплоемкости $\Delta C_p/C_p = 34\%$. То, что пик теплопроводности определяется не только изменением теплоемкости, видно из сравнения величин изменения теплоемкости и теплопроводности, а также из того фак-

та, что C_p до и после перехода не аппроксимируется одной непрерывной линией, в то время как значения k_{ph} до и после перехода примерно равны. Это указывает на то, что существует некоторый дополнительный механизм, приводящий к росту теплопроводности. На возможный вклад в этот процесс от роста длины свободного пробега фононов при мартенситных переходах указывалось в работе [35].

О причинах резкого возрастания теплопроводности и термодиффузии вблизи T_C можно лишь высказать некоторые предположения. Аналогичное возрастание теплопроводности в сплаве $Ni_{50}Mn_{34}In_{16}$ при приближении к T_C , достигающее $\Delta k/k \approx 70\%$, наблюдали авторы работы [36], которые связывают данную аномалию с изменениями в электронной составляющей теплопроводности, хотя саму кривую $\rho(T)$ не приводят.

Для нашего случая такое допущение неприемлемо ввиду отсутствия резких аномалий в поведении $\rho(T)$ вблизи T_C , и можно в качестве одной из версий предположить, что оно связано со структурными изменениями, происходящими вблизи T_C : появление в аустенитной матрице менее симметричной тетрагональной фазы (мартенсит) может означать возникновение дополнительного канала релаксации фононов и привести к наблюдаемому ходу $k_{ph}(T)$ и $\eta(T)$. О сосуществовании аустенитной и мартенситной фаз вблизи T_C для образца $Ni_{50}Mn_{35}In_{15}$ говорят и результаты [37].

Таким образом, в данной работе исследованы электрические, тепловые, магнитные свойства сплава $Ni_{45.37}Mn_{40.91}In_{13.72}$. Обнаружены особенности свойств, связанные с мартенситными превращениями и их зависимостью от магнитного поля и температуры. Поведение намагниченности соответствует модели, в которой низкотемпературная мартенситная фаза в основном является антиферромагнитной с незначительными включениями ферромагнитной фазы. Экспериментальные данные по дифференциальной сканирующей калориметрии, теплоемкости и намагниченности позволяют предположить, что наблюдаемый при T_C фазовый переход является магнитоструктурным фазовым переходом первого рода. Скачкообразный рост теплоемкости и резкое убывание электросопротивления вблизи мартенситных превращений частично связываются с ростом плотности электронных состояний вблизи уровня Ферми при переходе AFM (мартенсит) – FM (аустенит). Аномально высокая теплопроводность фононов вблизи мартенситного перехода может быть объяснена появлением мягких фононных мод, вносящих дополнительный вклад в C_p и k_{ph} .

Работа выполнена в рамках программы ОФН РАН «Сильно коррелированные электроны в твердых телах и структурах» и РФФИ (гранты №№ 14-02-01177, 12-02-96506). Часть исследований была выполнена на оборудовании Аналитического центра коллективного пользования Дагестанского научного центра РАН. Авторы благодарят Э. З. Алисултанова за обсуждение результатов статьи.

ЛИТЕРАТУРА

1. В. Д. Бучельников, А. Н. Васильев, С. В. Таскаев и др., УФН **76**, 900 (2010).
2. В. Д. Бучельников, С. В. Таскаев, М. А. Загребин, П. Энтель, Письма в ЖЭТФ **85**, 689 (2007).
3. V. V. Khovaylo, T. Kanomata, T. Tanaka, M. Nakashima, Y. Amako, R. Kainuma, R. Y. Umetsu, H. Morito, and H. Miki, Phys. Rev. B **80**, 144409 (2009).
4. L. H. Bennett, V. Provenzano, R. D. Shull, I. Levin, E. Della Torre, and Y. Jin, J. Alloys Comp. **525**, 34 (2012).
5. H. M. Seyoum, M. Ghahremani, H. Eibidweihy, L. H. Bennett, E. Della Torre, F. Johnson, and M. Zuo, IEEE Magn. Lett. **4**, 6000204 (2013).
6. А. Н. Васильев, В. Д. Бучельников, Т. Такаги, В. В. Ховайло, Э. И. Эстрин, УФН **173**, 578 (2003).
7. Paul F. Sullivan and G. Seidel, Phys. Rev. **173**, 679 (1968).
8. R. Kainuma, Y. Imano, W. Ito, Y. Sutou, H. Morito, S. Okamoto, O. Kitakami, K. Oikawa, A. Fujita, T. Kanomata, and K. Ishida, Nature **439**, 957 (2006).
9. I. Dubenko, A. K. Pathak, N. Ali, Ya. Kovarskii, V. N. Prudnikov, N. S. Perov, and A. B. Granovsky, J. Phys.: Conf. Ser. **200**, 052005 (2010).
10. Y. Sutou, Y. Imano, N. Koeda, Y. Omori, R. Kainuma, K. Ishida, and K. Oikawa, Appl. Phys. Lett. **85**, 4858 (2004).
11. I. Dubenko, M. Khan, A. K. Pathak, B. R. Gautam, S. Stadler, and N. Ali, J. Magn. Magn. Mat. **321**, 754 (2009).
12. A. K. Pathak, B. R. Gautam, I. Dubenko, M. Khan, S. Stadler, and N. Ali, J. Appl. Phys. **103**, 07F315 (2008).
13. A. Planes, L. Manosa, and M. Acet, J. Phys.: Cond. Matt. **21**, 233201 (2009).
14. Ю. В. Калетина, Е. Г. Герасимов, ФТТ **56**, 1583 (2014).
15. K. Oikawa, W. Ito, Y. Imano, Y. Sutou, R. Kainuma, K. Ishida, S. Okamoto, O. Kitakami, and T. Kanomata, Appl. Phys. Lett. **88**, 122507 (2006).
16. В. Н. Прудников, А. П. Казаков, И. С. Титов, Н. С. Перов, А. Б. Грановский, И. С. Дубенко, А. К. Патак, Н. Али, А. П. Жуков, Х. Гонзалес, Письма в ЖЭТФ **92**, 735 (2010).
17. I. Dubenko, A. K. Pathak, S. Stadler, and N. Ali, Phys. Rev. B **80**, 092408 (2009).
18. B. Zhang, X. X. Zhang, S. Y. Yu, J. L. Chen, Z. X. Cao, and G. H. Wu, Appl. Phys. Lett. **91**, 012510 (2007).
19. A. N. Vasiliev, O. Heczko, O. S. Volkova, T. N. Vasilchikova, T. N. Voloshok, K. V. Klimov, W. Ito, R. Kainuma, K. Ishida, K. Oikawa, and S. Fahler, J. Phys. D: Appl. Phys. **43**, 055004 (2010).
20. I. Dubenko, A. K. Pathak, A. Kazakov, T. Samanta, V. Prudnikov, S. Stadler, A. R. Granovsky, A. Zhukov, and N. Ali, J. Magn. Magn. Mat. **324**, 3530 (2012).
21. S. M. Podgornykh, E. G. Gerasimov, N. V. Mushnikov, and T. Kanomata, J. Phys.: Conf. Ser. **266**, 12004 (2011).
22. V. K. Sharma, M. K. Chattopadhyay, R. Kumar, T. Ganguli, P. Tiwari, and S. B. Roy, J. Phys.: Cond. Matt. **19**, 496207 (2007).
23. X. Moya, L. Manosa, and A. Planes, Phys. Rev. B **75**, 184412 (2007).
24. P. Tu and A. J. Heeger, J. Appl. Phys. **40**, 1368 (1969).
25. D. W. Cooke and F. Hellman, Phys. Rev. Lett. **109**, 255901 (2012).
26. H. Ebert, D. Ködderitzsch, and J. Minár. Rep. Prog. Phys. **74**, 096501 (2011); SPR-KKR package Version 6.3 at <http://ebert.cup.uni-muenchen.de>.
27. А. М. Алиев, А. Б. Батдалов, and А. Г. Гамзатов, ФНТ **36**, 217 (2010).
28. J. L. Cohn, J. J. Neumeier, C. P. Popoviciu, K. J. McClellan, and Th. Leventouri, Phys. Rev. B **56**, R8495 (1997).
29. Р. Берман, *Теплопроводность твердых тел*, Мир, Москва (1979).
30. В. Д. Бучельников, В. Г. Шавров, ФТТ **37**, 1402 (1995).

31. В. Д. Бучельников, Ю. А. Кузавко, В. Г. Шавров, ФНТ **13**, 1075 (1987).
32. Y. K. Kuo, K. M. Sivakumar, H. C. Chen, J. H. Su, and C. S. Lue, Phys. Rev. B **72**, 054116 (2005).
33. R. S. Kwok and S. E. Brown, Phys. Rev. Lett. **63**, 895 (1989).
34. C. S. Lue, Y. Kuo, F. H. Hsu, H. H. Li, H. D. Yang, P. S. Fodor, and L. E. Wenger, Phys. Rev. B **66**, 033101 (2002).
35. А. М. Алиев, А. Б. Батдалов, Л. Н. Ханов, В. Д. Бучельников, С. В. Таскаев и др., в сб. трудов VIII международного семинара «Магнитные фазовые переходы», Махачкала (2007), с. 56.
36. L. S. Sharath Chandra, M. K. Chattopadhyay, V. K. Sharma, and S. B. Roy, Phys. Rev. B **81**, 195105 (2010).
37. И. Д. Родионов, Ю. С. Кошкидько, Я. Цвик и др., Письма в ЖЭТФ **101**, 419 (2015).