

МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ  
им. М.В. Ломоносова

ФИЗИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ

КАФЕДРА МАГНЕТИЗМА

**Прямой и инверсный магнитокалорический эффект в нестехиометрических сплавах Гейслера на основе никеля, марганца и индия**

Дипломная работа  
студента 6 курса  
кафедры магнетизма  
*Родионова Игоря Дмитриевича*

**Научный руководитель:**  
доктор физ.-мат. наук, профессор  
*Прудников Валерий Николаевич*

Допущен к защите \_\_\_\_\_ 2013 г.  
Зав. кафедры магнетизма  
Профессор

*Н. С. Перов*

Москва, 2013

## Оглавление

ВВЕДЕНИЕ.....	2
<b>ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР .....</b>	<b>4</b>
§ 1.1. Структурные свойства сплавов Гейслера .....	4
§ 1.2. Свойства мартенситных превращений .....	5
§ 1.3. Структурные свойства сплавов Гейслера $Ni_2-Mn-Z$ ( $X = In, Ga, Sn, \dots$ ) .....	7
§ 1.4. Магнитные свойства сплавов Гейслера .....	9
§ 1.5. Магнитокалорический эффект (МКЭ) .....	13
§ 1.6. Термодинамика МКЭ .....	14
§ 1.7. МКЭ в окрестности фазового перехода I рода .....	17
§ 1.8. МКЭ в окрестности фазового перехода II рода .....	18
§ 1.9. Прямые и косвенные измерения величины МКЭ .....	20
§ 1.10. Магнитокалорический эффект в сплавах Гейслера .....	21
<b>ГЛАВА 2. ОБРАЗЦЫ И МЕТОДИКА ИЗМЕРЕНИЙ.....</b>	<b>25</b>
§ 2.1. Образцы .....	25
§ 2.2. Вибрационный магнитометр Lake Shore.....	25
§ 2.3. Установка для измерения магнитокалорического эффекта MagEq MMS 801.....	26
<b>ГЛАВА 3. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ .....</b>	<b>29</b>
§ 3.1. Магнитные свойства сплавов $Ni_{50}Mn_{35}In_{12}Si_3$ , $Ni_{50}Mn_{35}In_{11}Si_4$ и $Ni_{50}Mn_{34.8}In_{11.2}B$ .....	29
§ 3.2. Магнитокалорические свойства сплавов $Ni_{50}Mn_{35}In_{12}Si_3$ , $Ni_{50}Mn_{35}In_{11}Si_4$ и $Ni_{50}Mn_{34.8}In_{14.2}B$ .....	31
§ 3.3. Корреляция между магнитосопротивлением и магнитокалорическим эффектом.33	
§ 3.4. Исследование магнитокалорических свойств сплавов Гейслера на основе Ni-Mn-In-Al .....	37
§ 3.5. Влияние малых изменений концентрации элементов на МКЭ в сплавах Гейслера.. .....	39
<b>ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ .....</b>	<b>45</b>
<b>ЛИТЕРАТУРА.....</b>	<b>46</b>
<b>БЛАГОДАРНОСТИ.....</b>	<b>52</b>

## Введение

Исследование магнитокалорического эффекта (МКЭ) в новых магнитных материалах приобретает всё большую популярность в научном сообществе. Так количество публикаций по данной тематике за последние десять лет выросло в несколько раз. Основной причиной такого интереса является возможность применения материалов, обладающих большим МКЭ, в качестве твердотельных хладагентов в магнитных холодильниках. Такие холодильники, в сравнении с газовыми бытовыми рефрижераторами, потребляют на 30% меньше электроэнергии и не содержат веществ, отравляющих окружающую среду при их утилизации.

Предложенная в 1997 г. [1] принципиально новая схема работы холодильной установки, а также открытие несколькими месяцами позднее в интерметаллиде  $Gd_5(Si_2Ge_2)$  гигантского магнитокалорического эффекта послужили толчком для поиска магнитных материалов, обладающих большим МКЭ в области комнатных температур. На данный момент предложены десятки различных схем устройства магнитного холодильника, однако до сих пор не найден материал, способный заменить гадолиний в качестве рабочего тела.

Магнитокалорический эффект заключается в том, что приложение внешнего магнитного поля к образцу при адиабатических условиях приводит к перераспределению энтропии в магнитной и структурной подсистеме. Поскольку в магнитном поле система магнитных моментов упорядочивается, то магнитная часть энтропии должна уменьшиться, что в свою очередь приводит к увеличению структурного вклада в энтропию, и как следствие, увеличению температуры образца. При выключении магнитного поля система магнитных моментов разупорядочивается и происходит охлаждение образца. Таким образом, наибольших значений МКЭ следует ожидать в областях температур с наличием фазового перехода из магнитоупорядоченного в неупорядоченное состояние. С точки зрения фундаментальных исследований МКЭ является особенно важным эффектом при изучении материалов, обладающих последовательностью фазовых переходов. Исследования МКЭ позволяют получить точные значения температур фазовых переходов и оценить величину изменения энтропии.

Сплавы Гейслера на основе  $Ni - Mn - X$  ( $X = In, Ga, Sn$  и т. д.), обладающие структурным фазовым переходом, сопровождающимся изменением магнитного порядка, являются одним из кандидатов на замену гадолиния в магнитном холодильнике. Недавно было показано [2], что сплавы данной группы могут превосходить гадолиний по величине МКЭ при приложении магнитного поля одной и той же величины. Одним из свойств сплавов Гейслера является наличие фазовых переходов I и II рода. Помимо МКЭ эти переходы приводят к появлению больших значений ряда других эффектов, таких как магнитосопротивление, относительному удлинению образца, эффекту памяти формы и т. д. Нахождение связи между различными эффектами в областях фазовых переходов открыло бы большие возможности по изучению образцов различной геометрии. Так, зная связь между магнитосопротивлением и МКЭ, можно было бы сделать оценку величины изменения

температуры тонкопленочного образца, для которого проведение эксперимента по измерению изменения температуры в магнитном поле затруднено.

На данный момент основные свойства трехкомпонентных сплавов Гейслера  $Ni - Mn - X$  в хорошо изучены. Установлено, что стехиометрические сплавы Гейслера, за исключением  $Ni_2MnGa$ , не претерпевают структурный переход. Известны области существования переходов на фазовой диаграмме в зависимости от входящих в состав элементов, а также получены оценки величин МКЭ косвенным методом. В связи с этим, основные цели дипломной работы могут быть сформулированы следующим образом:

1. Анализ влияния четвертой компоненты на температурную область существования структурного перехода, величину магнитокалорического эффекта и на ширину области существования эффекта. Такие исследования позволяют дать рекомендации промышленного использования исследованных магнитных материалов в качестве твердотельных хладагентов в рефрижераторах.
2. Сопоставление прямых и косвенных методов измерений магнитокалорического эффекта в областях фазовых переходов I и II рода.
3. Проверка применимости модельных представлений о фазовой диаграмме, основанной на плотности свободных электронов на примере серии образцов тройных сплавов Гейслера  $Ni - Mn - In$ , изготовленных с близкими составами.
4. Установление корреляции между магнитосопротивлением и магнитокалорическим эффектом в области фазовых переходов I и II рода на примере сплавов Гейслера  $Ni - Mn - In$ .

## Глава I. Литературный обзор

### §1.1 Структурные свойства сплавов Гейслера

Сплавами Гейслера называют тройные интерметаллические соединения со стехиометрическим соотношением между элементами  $X_2YZ$  (полные сплавы Гейслера), либо  $XYZ$  (полусплавы Гейслера). Данный вид сплавов был открыт немецким металлургом Ф. Гейслером, который в 1898 г. обнаружил ферромагнетизм в тройном соединении неферромагнитных элементов  $Cu_2MnAl$ .

H 2.20																	He	
Li 0.98	Be 1.57											B 2.04	C 2.55	N 3.04	O 3.44	F 3.98	Ne	
Na 0.93	Mg 1.31											Al 1.61	Si 1.90	P 2.19	S 2.58	Cl 3.16	Ar	
K 0.82	Ca 1.00	Sc 1.36	Ti 1.54	V 1.63	Cr 1.66	Mn 1.55	Fe 1.83	Co 1.88	Ni 1.91	Cu 1.90	Zn 1.65	Ga 1.81	Ge 2.01	As 2.18	Se 2.55	Br 2.96	Kr 3.00	
Rb 0.82	Sr 0.95	Y 1.22	Zr 1.33	Nb 1.60	Mo 2.16	Tc 1.90	Ru 2.20	Rh 2.28	Pd 2.20	Ag 1.93	Cd 1.69	In 1.78	Sn 1.96	Sb 2.05	Te 2.10	I 2.66	Xe 2.60	
Cs 0.79	Ba 0.89	Hf 1.30	Ta 1.50	W 1.70	Re 1.90	Os 2.20	Ir 2.20	Pt 2.20	Au 2.40	Hg 1.90	Tl 1.80	Pb 1.80	Bi 1.90	Po 2.00	At 2.20	Rn		
Fr 0.70	Ra 0.90																	
		La 1.10	Ce 1.12	Pr 1.13	Nd 1.14	Pm 1.13	Sm 1.17	Eu 1.20	Gd 1.20	Tb 1.10	Dy 1.22	Ho 1.23	Er 1.24	Tm 1.25	Yb 1.10	Lu 1.27		
		Ac 1.10	Th 1.30	Pa 1.50	U 1.70	Np 1.30	Pu 1.28	Am 1.13	Cm 1.28	Bk 1.30	Cf 1.30	Es 1.30	Fm 1.30	Md 1.30	No 1.30	Lr 1.30		

Рис. 1. Элементы, входящие в сплавы Гейслера XYZ. Элементы X, Y и Z обозначены красным, синим и зеленым цветом соответственно [3].

В дальнейшем у многих сплавов, состоящих из неферромагнитных элементов, был обнаружен ферромагнетизм, однако причины возникновения магнитного порядка до некоторых пор были неясны. В таблице Менделеева, представленной на рис.1 выделены элементы, которые могут входить в состав сплавов Гейслера.

Следующий этап развития сплавов Гейслера наступил лишь через 80 лет, когда в 80-х годах XX века было объявлено об открытии в некоторых сплавах полуметаллического поведения: присутствие на поверхности Ферми электронных состояний только с одним направлением спина. На сегодняшний день данное свойство позволяет рассматривать сплавы Гейслера как один из перспективных материалов для применения в спинтронике. Позднее в сплавах  $Ni_2MnGa$  было найдено мартенситное превращение - фазовый переход I рода, связанный с изменением кристаллической решетки и сопровождающееся растяжением образца до 10% [4].

В дальнейшем превращения данного типа были открыты в других сплавах при определенном соотношении между элементами  $Ni - Mn - Z$  ( $Z = In, Sn, Sb$ ). Наличие мартенситного перехода приводит к появлению целого ряда эффектов, таких как колоссальное магнитосопротивление, магнитная и немагнитная память формы, отрицательный магнитокалорический эффект, эффект обменного смещения и т. д. Более полный пере-

чень эффектов, наблюдаемых в сплавах Гейслера, представлена на рис. 2. Главные особенности мартенситных превращений будут описаны ниже.

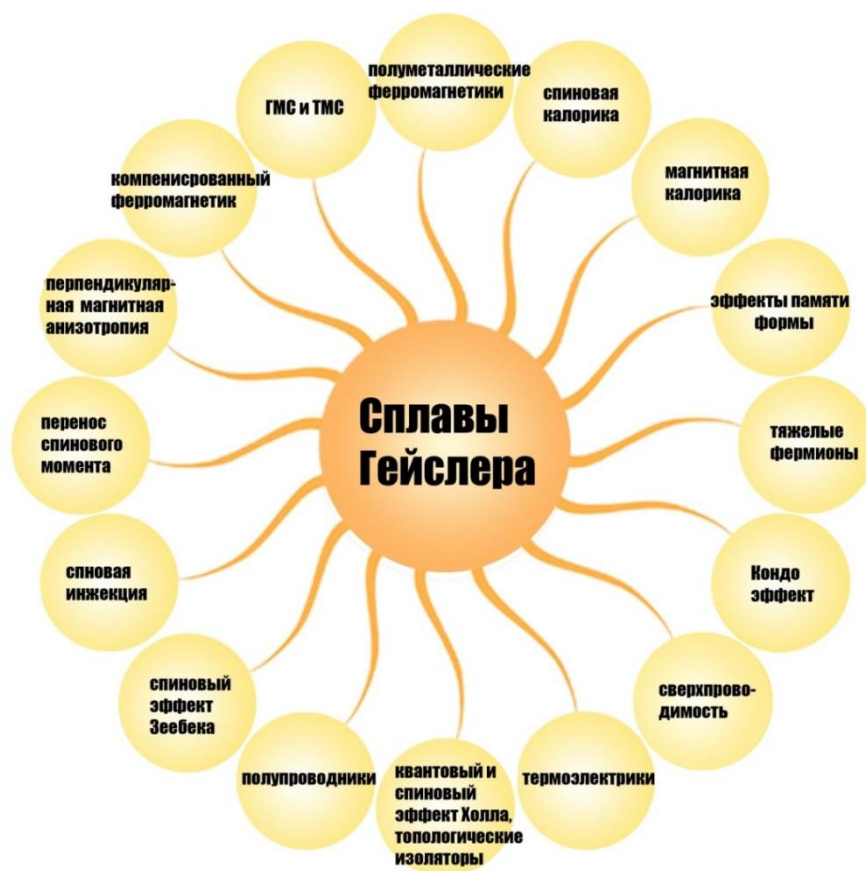


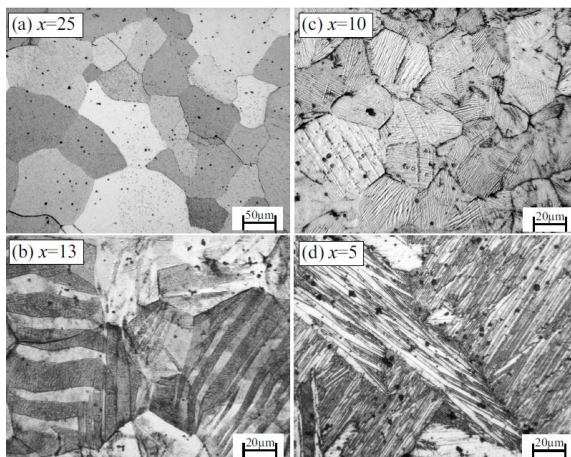
Рис. 2. Многообразие эффектов в сплавах Гейслера [3].

### §1.2 Свойства мартенситных превращений

Под мартенситными превращениями понимают переход из высокотемпературной фазы, называемой аустенитом, в низкотемпературную фазу, обладающую более низкой симметрией, называемой мартенситом. Такие превращения характеризуются согласованными смещениями соседних атомов на расстояния, меньшие периода кристаллической решетки (так называемые бездиффузные превращения), строгой кристаллографической связью между решетками исходной и конечной фаз, изменением формы превращенной области [5]. Мартенситные переходы принято относить к фазовым переходам I рода, однако в них могут проявляться признаки фазовых переходов II рода. Впервые данный вид превращений был обнаружен при переходе железа из высокотемпературной гранецентрированной кубической фазы (ГЦК) в низкотемпературную объемноцентрированную фазу (ОЦК). На данный момент установлены основные закономерности мартенситных превращений. Аналогичные переходы наблюдаются в металлах, диэлектриках, полупроводниках и даже в органических соединениях.

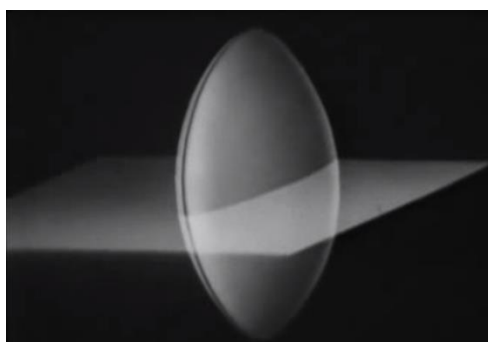
Условия протекания мартенситных превращений (низкие температуры, упругая среда) определяют их характерные особенности:

1. Концентрация элементов в исходной аустенитной и мартенситной фазах одинаковы.
2. Превращение характеризуется деформацией формы, которую можно обнаружить по появлению поверхностного рельефа на полированной плоской поверхности образца после протекания мартенситного превращения (рис. 3).



**Рис. 3.** Фотографии микроструктуры сплава  $Ni_{50}Mn_{50-x}Sn_x$  при комнатной температуре для различных значений  $x$  ( $x=25, 13, 10, 5$ ).

3. Кристаллы мартенсита имеют характерную форму в виде пластины (рис. 4) и определенную плоскость поверхности раздела между исходной и мартенситной фазами (плоскость сдвига при превращении).



**Рис 4.** Вид мартенситной пластины.

4. Кристаллические решетки исходной аустенитной и мартенситной фаз связаны ориентационным соотношением.
5. В кристаллической решетке мартенсита всегда имеются структурные дефекты: двойники, дефекты упаковки. В дополнение к сдвиговой деформации добавляется дополнительная деформация, связанная со скольжением и двойникованием (деформация с инвариантной решеткой), которая частично или полностью компенсирует изменение формы при мартенситном превращении.

Основной характеристикой мартенситных переходов являются температуры начала и конца образования превращения. Прямое превращение из высокотемпературной аустенитной фазы в низкотемпературную мартенситную фазу, характеризуется температурами  $M_H$  и  $M_K$ , где  $M_H$  – температура начала образования зародышей мартенсита в аустенитной матрице, а  $M_K$  – температура, при которой завершается образование мартенсита. Обратное превращение характеризуется температурами  $A_H$  и  $A_K$  – начала и конца образования аустенитной фазы. На рис. 5 показана фазовая диаграмма превращений вещества. Из графика видно, что прямое и обратное превращение происходят в различных температурных диапазонах, что приводит к образованию температурного гистерезиса. Наличие температурного гистерезиса может приводить к необратимому характеру всех явлений, связанных со структурным переходом. Обычно разности  $M_H - M_K \approx A_K - A_H$  и лежат в интервале 10 - 60 К, а ширина гистерезиса варьируется в значительных пределах.

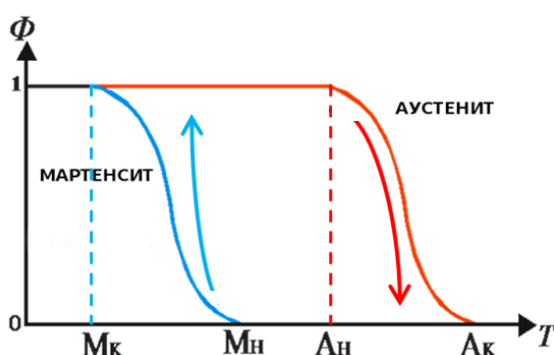


Рис. 5. Зависимость относительного количества мартенситной фазы от температуры.

### §1.3 Структурные свойства сплавов Гейслера $Ni_2-Mn-Z$ ( $X = In, Ga, Sn, \dots$ )

Строение кристаллической решетки сплавов Гейслера на основе Ni и Mn хорошо изучено. Данное семейство сплавов в аустенитной фазе обладает структурой  $L2_1$  – объемноцентрированной кубической решеткой (рис. 6(a)). Формирование такой структуры из расплава возможно либо из полностью разупорядоченной фазы A2, либо через промежуточную частично разупорядоченную фазу B2'.

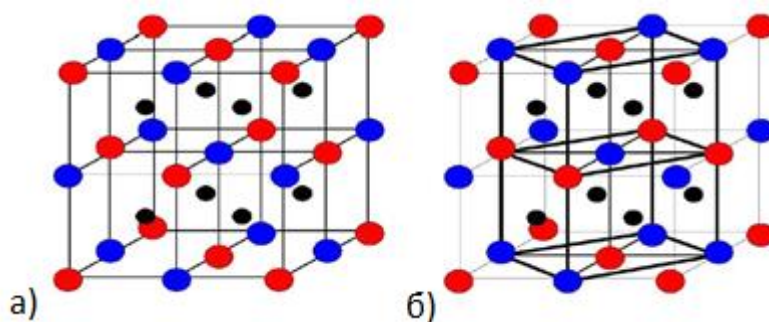
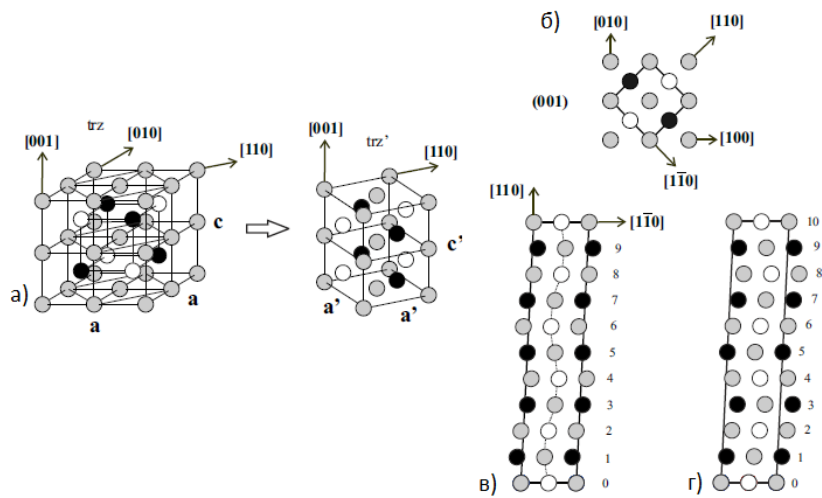


Рис. 6. Кристаллическая структура сплавов Гейслера: а) в аустенитной фазе б) в мартенситной фазе. Синие, чёрные и красные кружки обозначают атомы марганца, никеля и атома Z соответственно [6].



При дальнейшем охлаждении ниже температуры установления упорядоченной аустенитной фазы сплав  $Ni_2MnZ$  претерпевает прямое мартенситное превращение, сопровождающийся перестройкой кристаллической решетки в тетрагональную решетку  $L1_0$ , при условии, что концентрация  $Z$  небольшая. При больших концентрациях  $Z$  могут наблюдаться модулированные тетрагональные структуры (рис. 7в, 7г). Наиболее распространенными являются пятислойная (5М или 10М) и семислойная (7М или 14М) модулированные структуры. На рис. 7в и 7г видно, что каждая пятая при структуре 5М, или каждая седьмая при структуре 7М плоскость (110) не испытывает сдвига, в то время как остальные четыре или шесть плоскостей сдвинуты из регулярных положений объемноцентрированной тетрагональной решетки в направлении  $[1\bar{1}0]$ . Впервые мартенситные структуры данного типа были обнаружены в сплаве  $Ni_2MnGa$  [7], а затем было подтверждено их существование и в других сплавах на основе никеля и марганца [8], [9].



**Рис. 7.** Структуры мартенситных состояний сплава  $Ni_2MnGa$  [10].

Известно, что мартенситные превращения претерпевают сплавы Гейслера с нестехиометрическими составами, а также сплав  $Ni_2MnGa$ . Для определения наличия или отсутствия мартенситного перехода у конкретного сплава чаще всего используют фазовые диаграммы, основанные на плотности свободных электронов ( $e/a$ ) в веществе. Так на рисунке 8 представлена фазовая диаграмма сплава  $Ni - Mn - Sn$ . Состояние вещества в вершинах треугольника соответствуют ситуации, когда сплав состоит из одного элемента. Серые линии, находящиеся в площади треугольника – линии, вдоль которых концентрация некоторого элемента остается постоянной, а черные – линии, вдоль которых количество свободных электронов на атом остается постоянным. Заштрихованные области в площади треугольника обозначают тип кристаллической решетки, соответствующий данному составу. Исследуя данные диаграммы можно понять, каким образом изменение концентрации того или иного элемента влияет на фазовое состояние сплава. Например, если сплав  $Ni - Mn - Sn$  обладает структурой  $L2_1$ , то уменьшая в нем концентрацию олова и увеличивая отношение доли никеля относительно марганца, можно получить сплав с тетрагональной мартенситной структурой при той же температуре. При этом меняется величина  $e/a$ . Следовательно, количество свободных электронов является некото-

рой обобщенной координатой, характеризующей фазовое состояние сплава, состоящего из нескольких различных элементов. Однако такой подход является чисто феноменологическим и не учитывает ряда важнейших факторов. Так влияние конкретного типа атомов на смещение кристаллической решетки может (как будет показано ниже) кардинальным образом изменить магнитный порядок, и как результат, температурные области существования фазовых переходов будут сильно отличаться от предсказанных фазовой диаграммой. Таким образом, данное описание материала носит сугубо частный характер и не способно предсказывать области существования фаз для новых систем (пример: сплавы из четырех элементов).

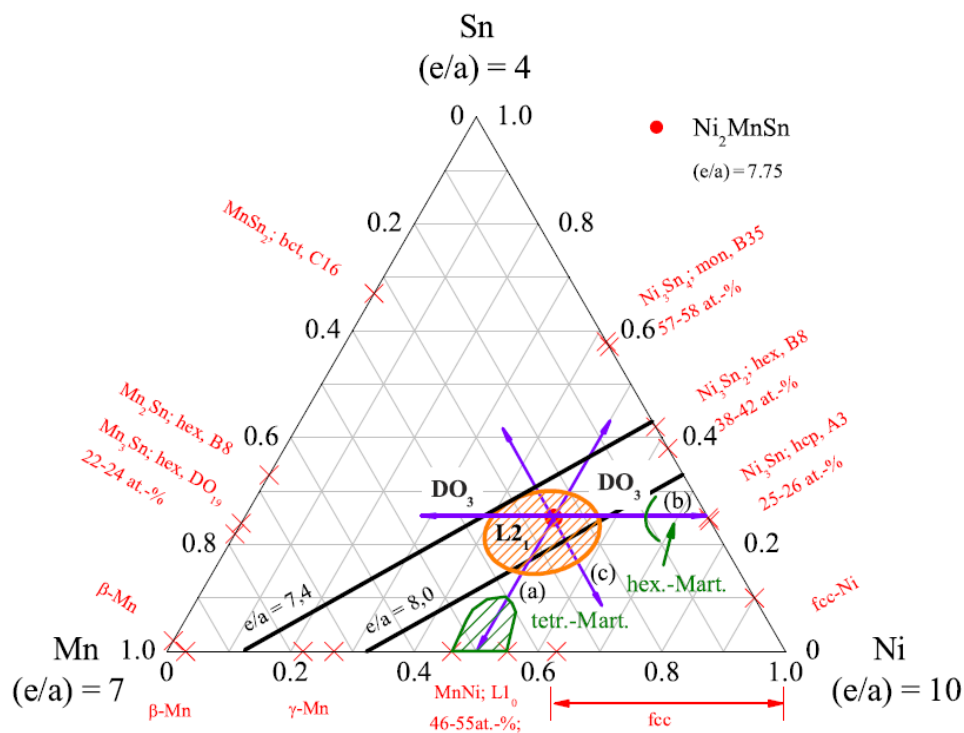


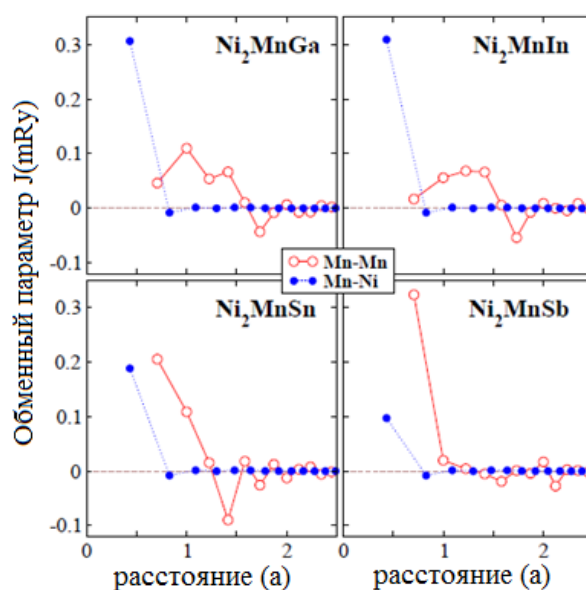
Рис. 8. Фазовая диаграмма сплава  $Ni - Mn - Sn$  при комнатной температуре [10].

#### §1.4 Магнитные свойства сплавов Гейслера

Теоретические исследования сплавов Гейслера показали, что основной вклад в намагниченность дают атомы марганца [11], [12]. Из расчетов зонной структуры сплавов Гейслера  $X_2MnZ$  следует, что 3d-состояния марганца со спином вверх практически полностью заполнены и что 3d-волновые функции атомов марганца перекрываются с 3d волновыми функциями атомов элемента X. Расчеты показали, что 3d состояния марганца со спином вниз почти не заполнены. В работе [13] было показано, что магнитный момент в сплаве Гейслера  $Ni_2MnGa$  локализован в основном на атомах марганца  $\mu_{Mn} \approx 4,17\mu_B$ , а магнитный момент, приходящийся на атом никеля  $\mu_{Ni} \leq 0,3\mu_B$ . Систематические исследования влияния отклонения от стехиометрии на магнитные свойства  $Ni_{2+x}Mn_{1-x}Ga$  также были проведены в работах [14], [15], [16]. Было показано, что замена части атомов марганца атомами никеля приводит к уменьшению намагниченности, увеличению температуры мартенситного превращения  $T_M$  и уменьшению температуры Кюри  $T_C$ . Уменьшение намагниченности и температуры Кюри объясняется уменьшением числа атомов носите-

лей магнитного момента, а увеличение температуры мартенситного превращения связано с увеличением числа электронов проводимости. Атомы никеля имеют на d-оболочке на 3 электрона больше, чем атомы марганца. Замещение атомов марганца атомами никеля приводит к увеличению площади поверхности Ферми и тем самым к увеличению температуры структурного перехода. Однако даже небольшие замещения атомов марганца атомами других элементов приводят к исчезновению мартенситного перехода.

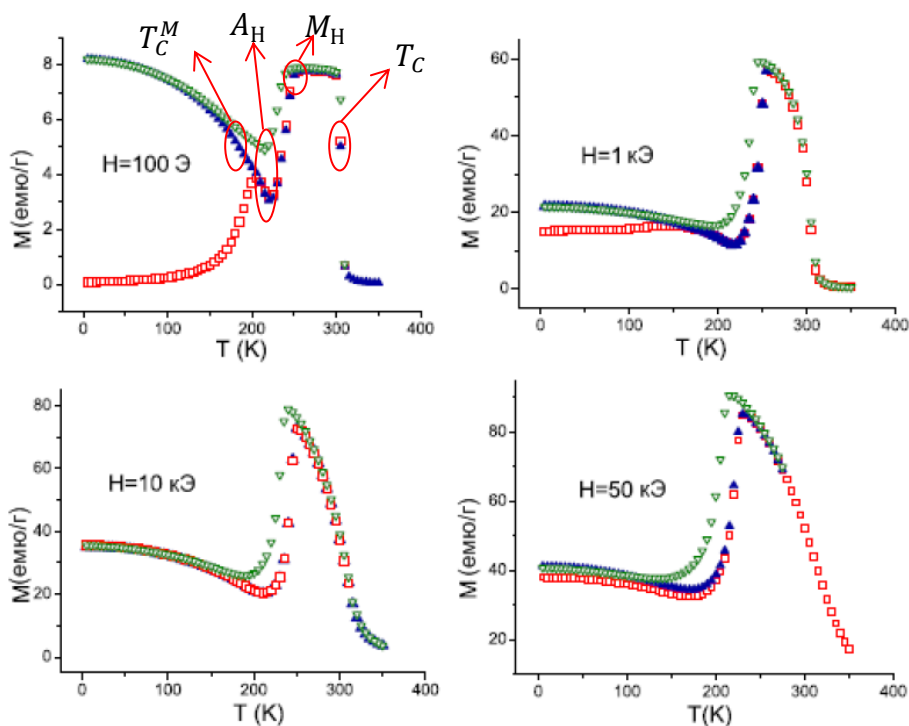
Обмен между магнитными моментами в сплавах Гейслера осуществляется посредством РККИ взаимодействия. Данное утверждение было подтверждено исследованиями обменного интеграла в различных системах, результаты которых приведены на рис. 9. Было показано, что обменный интеграл обладает дальнодействием и имеет осциллирующий характер поведения. Также была продемонстрирована зависимость  $J(a)$  от выбранного элемента Z, что указывает на наличие связи между обменным взаимодействием и количеством свободных электронов. Наличие такого вида зависимости обменного взаимодействия от электронной структуры даёт возможность контролировать магнитный порядок и магнитную структуру сплава путём изменения стехиометрии, либо путём замещения Ni, Mn или Z-компоненты в сплавах на основе Ni-Mn-Z.



**Рис. 9.** Зависимость обменного интеграла от межатомного расстояния [17].

Зависимость намагниченности от температуры в нестехиометрических сплавах Гейслера различается для случаев малых и больших полей. На рис. 10 приведены зависимости удельного магнитного момента от температуры в различных полях для состава  $Ni_{50}Mn_{34}In_{16}$  [18]. Измерение намагниченности проводилось в трех режимах - zero field cooling (ZFC), field cooling (FC) и field heating (FH). В режиме ZFC измерение магнитного момента происходит при нагреве образца, предварительно охлажденного в нулевом магнитном поле. В режимах FC и FH магнитный момент измеряется при охлаждении и нагреве образца соответственно.

Как видно из рис. 10, в “слабом” магнитном поле 100 Э режимах измерений ZFC, FC и FH падение намагниченности, связанное с температурой Кюри  $T_C$  аустенитной фазы наблюдается выше 300 К. Ниже данного температурного интервала на графике присутствует область существования ферромагнитной аустенитной фазы на температурном интервале около 50 К. При подходе к температуре начала образования мартенситной фазы  $M_H$  в режиме FC начинается процесс мартенситного перехода, сопровождающегося изменением магнитного порядка. Аналогичный процесс наблюдается в режимах ZFC и FH выше температуры  $A_H$ . В температурном диапазоне ниже области существования мартенситного превращения заметно различие между ZFC и FC режимами измерений в “слабом” магнитном поле. Этот температурный интервал называется температурой Кюри  $T_C^M$  мартенситной фазы – область температур, в которой зависимость  $M(T)$  мартенсита ведет себя аналогично зависимости  $M(T)$  аустенита в окрестности температуры Кюри. Причиной различия между ZFC и FC является обменное смещение, вызванное наличием антиферромагнитных корреляций ниже виртуальной температуры Кюри. Поведение намагниченности при других величинах магнитного поля идентично рассмотренному случаю.



**Рис. 10.** Зависимости намагниченности от температуры в режимах ZFC, FC и FH для состава  $Ni_{50}Mn_{34}In_{16}$  в магнитных полях 100 Э, 1кЭ, 10 кЭ и 50 кЭ [18]. Красные квадраты – кривые ZFC; треугольники: синие – кривые FC, зеленые – FH.

В мартенситной фазе сплавов Гейслера существуют множество эффектов, связанных с антиферромагнитным взаимодействием. Опыты по дифракции нейтронов в сплавах  $Ni-Mn-Sn$  [19] свидетельствуют о наличии антиферромагнитного взаимодействия между атомами марганца, которые находятся в различных подрешётках. Однако изучение эффекта Мессбауэра в тех же системах показало [20], [21], что спектры ниже мартенситного перехода и выше температуры Кюри аустенитной фазы совпадают. Такой результат означает, что мартенситная фаза при низких температурах должна находиться в парамагнит-

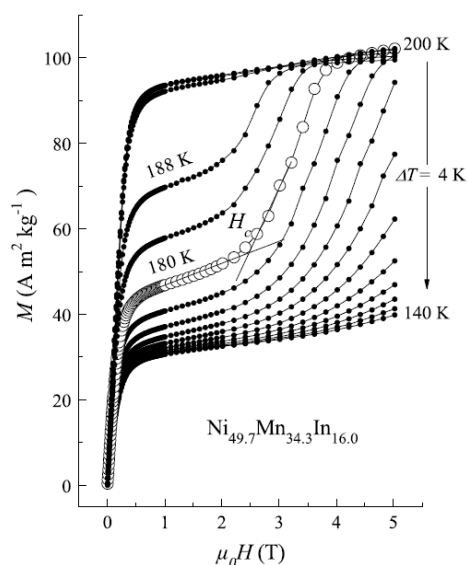
ном состоянии. Таким образом, вопрос о магнитном упорядочении мартенситной фазы при низких температурах требует дальнейшего изучения.

Кристаллическая структура в сплавах Гейслера при фиксированной температуре может сильно зависеть от величины внешнего магнитного поля. На рисунке 11 приведены изотермические кривые намагничивания для образца  $Ni_{49.7}Mn_{34.3}In_{16}$  снятые с шагом в 4 К. Для кривой, соответствующей температуре 180 К в районе поля  $H_C$  наблюдается резкий скачок намагниченности. Такое поведение намагниченности характерно для фазового перехода, индуцированного магнитным полем. Однако такое же поведение намагниченности может наблюдаться в случае спин-флопа, поэтому для того чтобы дать однозначный ответ на вопрос – какому из двух процессов соответствует данная кривая, необходимо провести структурные исследования.

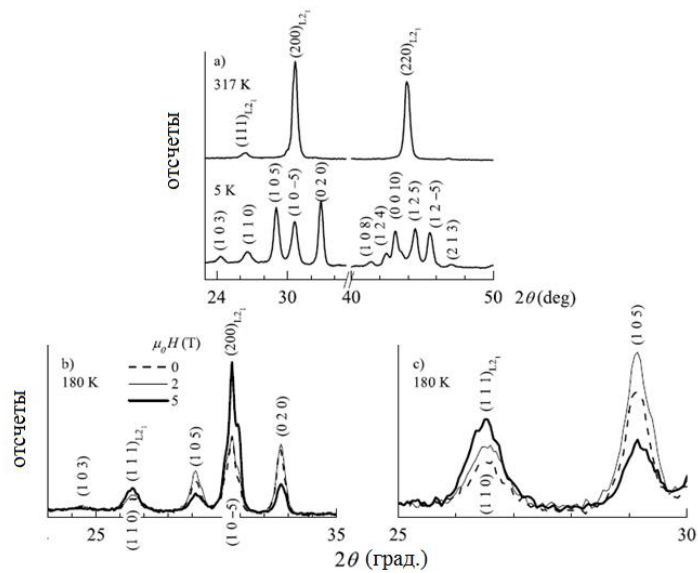
В работе по дифракции нейтронов в образце  $Ni_{49.7}Mn_{34.3}In_{16}$  [22] исследовалось поведение пиков интенсивности в зависимости от приложенного магнитного поля в области температур  $A_H \leq T \leq A_K$ . На рисунках 12 b и 12 с показано, что с увеличением внешнего магнитного поля интенсивность пиков, соответствующих мартенситной фазе падает, а интенсивность пиков аустенитной фазы растет.

При величине магнитного поля 5 Тл на нейтронограмме видны пики, относящиеся как к мартенситной, так и к аустенитной фазе. В таком состоянии сплав включает в себя смесь из двух фаз. Однако при выключении магнитного поля мартенситные пики не возвращаются в

исходное состояние. Такой результат говорит о том, что процесс индуцирования структурного перехода магнитным полем является необратимым.



**Рис. 11.** Изотермические кривые намагничивания образца  $Ni_{49.7}Mn_{34.3}In_{16}$  [23].



**Рис. 12.** Нейтронограммы для сплава  $Ni_{49.7}Mn_{34.3}In_{16}$ . а) Нейтронограммы, полученные в нулевом поле при температурах 317K ( $L_{21}$ ) и 5K (10M) б), в) Нейтронограммы при температуре 180 К, снятые в различных магнитных полях [23].

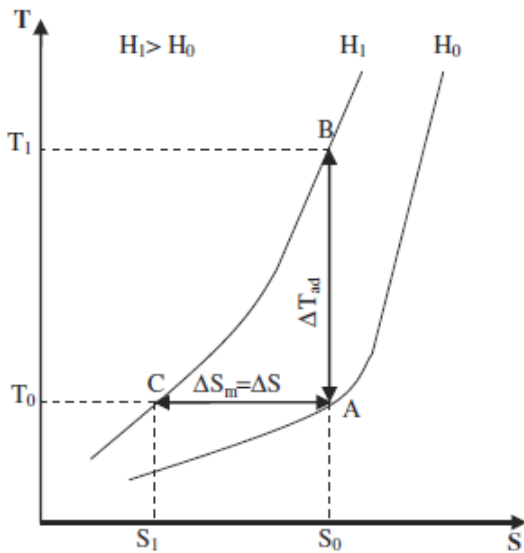
### §1.5 Магнитокалорический эффект (МКЭ)

Магнитокалорический эффект (МКЭ) – это внутреннее свойство всех магнитных материалов, заключающееся в том, что при включении или выключении внешнего магнитного поля магнетик может поглощать или выделять тепло. Такое изменение количества теплоты связано с обратимым изменением магнитной части энтропии  $dS_m$ . В адиабатических процессах (теплообмен между средой и образцом пренебрежимо мал и  $\delta Q=0$ ), когда магнитное поле изменяется достаточно быстро, МКЭ может проявляться в виде изменения температуры образца  $dT_{AD}$ . Таким образом, существование МКЭ в окрестности начальной температуры образца  $T_0$  означает, что в изотермическом процессе изменение магнитного поля приводит к изменению энтропии  $dS_M=S_1-S_2$ , а в адиабатическом процессе – к изменению температуры  $dT_{AD}=T_1-T_0$ . Изотермическое изменение  $dS_M$  и адиабатическое изменение  $dT_{AD}$  являются основными характеристиками МКЭ при данной температуре  $T_0$  и зависят от величины магнитного поля.

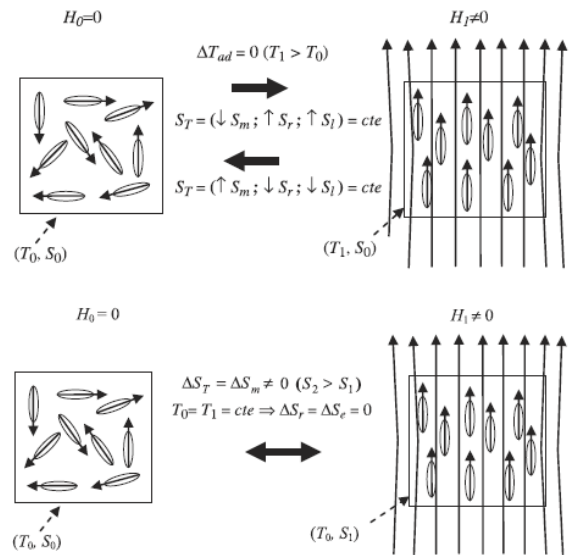
Одной из важнейших характеристик магнитного материала является изменение полной энтропии  $dS_T$ . Выражение для полной энтропии при постоянном давлении может быть представлено в виде [24]:

$$dS_T(H, T) = dS_m(H, T) + dS_r(H, T) + dS_e(H, T) \quad (1),$$

где отдельные вклады дают магнитная, структурная и электронная части энтропии, обозначенные  $dS_m$ ,  $dS_r$  и  $dS_e$  соответственно. При адиабатическом намагничивании образца



**Рис. 13.** МКЭ при адиабатическом и изотермическом процессе в T-S координатах [24].



**Рис. 14.** Поведение системы магнитных моментов при адиабатическом и изотермическом включении магнитного поля [24].

величина  $S_T$  остается постоянной, однако магнитная часть полной энтропии  $S_m$  уменьшается вследствие упорядочения магнитных моментов. Следовательно, для сохранения адиабатического условия, значения структурной  $S_T$  и электронной  $S_e$  частей энтропии должны увеличиться таким образом, чтобы компенсировать изменение  $S_m$ . Увеличение  $S_T$  и  $S_e$  приводит к увеличению температуры  $dT_{AD}$ , которое сильно зависит от величины приложенного магнитного поля. При снятии магнитного поля магнитные моменты разупорядочиваются и температура образца возвращается в начальное состояние.

### §1.6 Термодинамика МКЭ

Для термодинамического описания МКЭ необходимо использовать такие термодинамические потенциалы как внутренняя энергия  $U$ , свободная энергия  $F$  и потенциал Гиббса  $G$ . [25]

Внутреннюю энергию можно представить как функцию энтропии, объема и магнитного поля:

$$U = U(S, V, H) \quad (2).$$

или как функцию  $S$ ,  $V$  и магнитного момента  $M$ :

$$U = U(S, V, M) \quad (3).$$

Соответствующие приращения  $dU$  будут иметь вид:

$$dU = T dS - p dV - M dH \quad (4).$$

$$dU = T dS - p dV - HdM \quad (5).$$

Свободная энергия является функцией температуры, объема, магнитного поля и в общем случае может быть представлена в виде:

$$F = U - TS \quad (6).$$

Ее полный дифференциал задается выражением:

$$dF = -SdT - pdV - MdH \quad (7).$$

Потенциал Гиббса является функцией температуры, давления и магнитного поля:

$$G = F + pV - MH \quad (8).$$

С полным дифференциалом:

$$dG = -SdT + Vdp - MdH \quad (9).$$

Из выражения для приращения величины свободной энергии можно получить уравнения состояний для энтропии, давления и магнитного момента:

$$S(T, V, H) = - \left( \frac{\partial F}{\partial T} \right)_{H, V} \quad (10).$$

$$P(T, V, H) = - \left( \frac{\partial F}{\partial V} \right)_{H, T} \quad (11).$$

$$M(T, V, H) = - \left( \frac{\partial F}{\partial H} \right)_{T, V} \quad (12).$$

Аналогичные выражения можно написать для потенциала Гиббса:

$$S(T, H, p) = - \left( \frac{\partial G}{\partial T} \right)_{H, p} \quad (13).$$

$$V(T, H, p) = \left( \frac{\partial G}{\partial p} \right)_{H, T} \quad (14).$$

$$M(T, H, p) = - \left( \frac{\partial G}{\partial H} \right)_{p, V} \quad (15).$$

Если магнитный момент выбран в качестве внешней переменной к потенциалу Гиббса, вместо магнитного поля, то:

$$H = \left( \frac{\partial G}{\partial M} \right)_{T, p} \quad (16).$$

Соотношения Максвелла могут быть получены из выражений (13) и (15), (13) и (14), (13) и (16) путем взятия второй производной от термодинамических потенциалов по смешанным переменным:

$$\left( \frac{\partial S}{\partial H} \right)_{T, p} = \left( \frac{\partial M}{\partial T} \right)_{H, p} \quad (17).$$

$$\left( \frac{\partial S}{\partial p} \right)_{T, H} = - \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_{H, p} \quad (18).$$



$$\left(\frac{\partial S}{\partial M}\right)_{T,p} = -\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_{M,p} \quad (19).$$

В общем случае теплоемкость определяется выражением:

$$C_x = \left(\frac{\delta Q}{dT}\right)_x \quad (20).$$

Используя второе начало термодинамики можно написать выражение для dS:

$$dS = \frac{\delta Q}{T} \quad (21).$$

И переписать выражение для теплоемкости в виде:

$$C_x = T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_x \quad (22).$$

Полный дифференциал энтропии в переменных T, H и p имеет вид:

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_{H,p} dT + \left(\frac{\partial S}{\partial H}\right)_{T,p} dH + \left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_{T,H} dp \quad (23).$$

Учитывая, что температурный коэффициент расширения по определению равен:

$$\alpha_T(T, H, p) = \frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_{p,H} \quad (24).$$

И используя выражение (18):

$$\alpha_T(T, H, p) = -\frac{1}{V}\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_{T,H} \quad (25).$$

Можно записать конечное выражение для полного приращения dS:

$$dS = \frac{C_{H,p}}{T} dT + \left(\frac{\partial M}{\partial T}\right)_{H,p} dH - \alpha_T V dp \quad (26).$$

В изобарическом адиабатическом процессе изменение температуры, связанное с изменением магнитного поля дается выражением:

$$dT = -\frac{T}{C_{H,p}}\left(\frac{\partial M}{\partial T}\right)_{H,p} dH \quad (27).$$

Данное выражение является основным для определения магнитокалорического эффекта. Нетрудно видеть, что dT сильно зависит от температурного скачка намагниченности. При этом знак величины dT зависит от знака производной  $\left(\frac{\partial M}{\partial T}\right)_{H,p}$ . Таким образом, больших величин МКЭ стоит ожидать в областях фазовых переходов, сопровождающихся изменением магнитного порядка.

### §1.7 МКЭ в окрестности фазового перехода I рода

Под фазовыми переходами I рода принято понимать переходы, в ходе которых первые частные производные от термодинамических величин (внутренняя энергия, давление, химический потенциал) претерпевают разрыв, то есть значения таких величин как

удельный объем, намагниченность и энтропия могут резко меняться. Также для такого процесса характерно наличие отличной от нуля скрытой теплоты фазового перехода. Примерами фазового перехода I рода являются процессы кипения, плавления, кристаллизации, возгонки, перехода одной кристаллической модификации в другую и т. д.

МКЭ в области фазового перехода I рода представляет большой интерес в связи с наличием так называемого гигантского МКЭ у некоторых материалов.

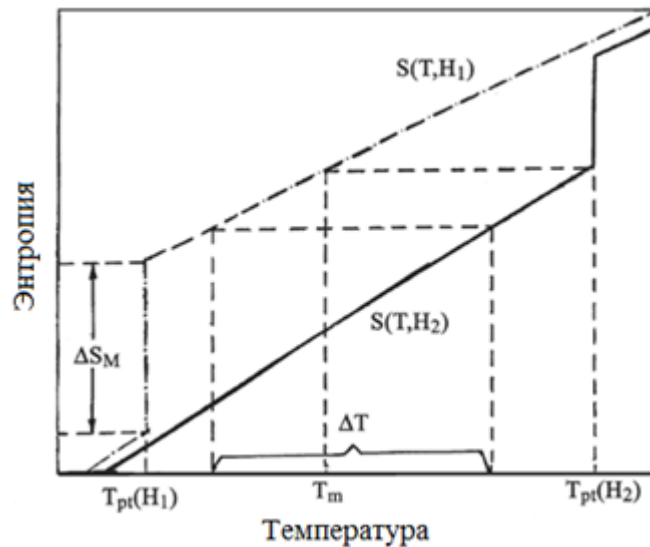
Теоретическое описание МКЭ в области фазового перехода I рода было дано в статье [26]. Полная энтропия системы в магнитном поле  $H$  может быть представлена в виде:

$$S(T, H) = \int_0^{T_{pt}(H)} \frac{C_H^l(T, H)}{T} dT + \int_{T_{pt}(H)}^T \frac{C_H^h(T, H)}{T} dT + \frac{\Delta E(H)}{T_{pt}(H)} \quad (28),$$

где  $T_{pt}(H)$ ,  $\Delta E(H)$  – температура и энтальпия фазового перехода,  $C_H^l(T, H)$  и  $C_H^h(T, H)$  теплоемкости, соответствующие фазам выше и ниже температуры  $T_{pt}(H)$ . Это выражение можно упростить, если предположить, что теплоемкости низкотемпературной и высокотемпературной фазы равны  $C_H^l(T, H) \approx C_H^h(T, H)$ . Найдем выражения для изменения  $\Delta S_m$  в области фазового перехода при различных магнитных полях в случае  $H_2 > H_1$ . Тогда вызванное магнитным полем изменение полной и магнитной части энтропии запишется в виде:

при  $T < T_{pt}(H)$

$$\Delta S_m(T, \Delta H) = \Delta S(T, \Delta H) = \int_0^{T_{pt}(H)} \frac{C_H(T, H_2) - C_H(T, H_1)}{T} dT \quad (29).$$



**Рис. 15.** Фазовая диаграмма магнетика в случае двух различных значений магнитного поля [26].

при  $T_{pt}(H_1) < T < T_{pt}(H_2)$

$$\Delta S_m(T, \Delta H) = \Delta S(T, \Delta H) = \int_0^{T_{pt}(H)} \frac{C_H(T, H_2) - C_H(T, H_1)}{T} dT - \frac{\Delta E(H_1)}{T_{pt}(H_1)} \quad (30).$$

при  $T > T_{pt}(H_2)$

$$\Delta S_m(T, \Delta H) = \Delta S(T, \Delta H) = \int_0^{T_{pt}(H)} \frac{C_H(T, H_2) - C_H(T, H_1)}{T} dT - \left( \frac{\Delta E(H_1)}{T_{pt}(H_1)} - \frac{\Delta E(H_2)}{T_{pt}(H_2)} \right) \quad (31).$$

Учитывая, что слагаемые  $\frac{\Delta E(H_1)}{T_{pt}(H_1)}$  и  $\frac{\Delta E(H_2)}{T_{pt}(H_2)}$  в этих выражениях не зависят от температуры, и что согласно экспериментальным результатам величина теплоемкости слабо зависит от магнитного поля, можно упростить выражение, приняв  $C_H(T, H_2) \approx C_H(T, H_1)$ . Таким образом, изменение энтропии является постоянной величиной и достигает наибольших значений в интервале  $T_{pt}(H_1) < T < T_{pt}(H_2)$ :

$$\Delta S_m(T, \Delta H) \approx - \frac{\Delta E(H_1)}{T_{pt}(H_1)} \approx - \frac{\Delta E(H_2)}{T_{pt}(H_2)} \quad (32).$$

В итоге делается вывод, что изменение  $\Delta S_m$ , связанное с фазовым переходом первого рода, главным образом определяется энтальпией (скрытой теплотой) фазового перехода.

Так как  $\Delta S_m$  принимает большие значения в области температур между  $T_{pt}(H_1)$  и  $T_{pt}(H_2)$ , то естественным было бы ожидать в этой области температур наличие большого значения МКЭ. Печарский [26] рассмотрел простейший случай, когда температура  $T_{pt}$  и теплоемкость ниже  $T_{pt}(H_1)$  и выше  $T_{pt}(H_2)$  не зависят от магнитного поля. Учитывая, что:

$$\Delta T = - \frac{T \Delta S_m}{C_H} \quad (33).$$

и подставляя значение  $\Delta S_m$  из:

$$\Delta T(T, \Delta H) = - \frac{T}{C_H(H, T)} \Delta S_m(T, \Delta H) \cong \frac{T}{C_H(H, T)} \frac{\Delta E(H_1)}{T_{pt}(H_1)} \quad (34).$$

В связи с тем, что значение энтальпии остается постоянным, величина МКЭ определяется соотношением  $\frac{T}{C_H(H, T)}$ . В данной работе был сделан вывод, что величина соотношения  $T/C_H$  уменьшается с ростом температуры в низкотемпературном интервале и растет при температурах выше 20-100 К.

Данная теория хорошо работает в случае редкоземельных материалов. В случае же сплавов Гейслера подобные упрощения (равенство теплоемкостей при различных значениях магнитного поля, независимость энтальпии от температуры и т. д.) неверны. Таким образом, данная теория может дать лишь грубую оценку МКЭ в области фазового перехода I рода.

### §1.8 МКЭ в окрестности фазового перехода II рода

Фазовый переход II рода – это переход, в ходе которого претерпевают разрыв вторые производные от термодинамических потенциалов, первые производные остаются

непрерывными. Из определения следует, что переходы происходят без изменения удельного объема и с нулевой скрытой теплотой, при этом скачком меняются такие параметры как теплоемкость, сжимаемость и коэффициент теплового расширения. В ходе магнитных фазовых переходов II рода скачком меняются восприимчивость, объемная магнитострикция и магнитокалорический эффект.

К. П. Белов [27] адаптировал теорию Л. Д. Ландау фазовых переходов II рода для случая магнитных фазовых переходов II рода. Согласно его теории, в окрестности температуры Кюри термодинамический потенциал ферромагнетика  $\Phi$  можно разложить в ряд по параметру порядка. В случае магнитных систем параметром порядка является намагниченность.

В случае отсутствия магнитного поля разложение в ряд имеет вид [25]:

$$\Phi = \Phi_0 + \frac{\alpha}{2}I^2 + \frac{\beta}{4}I^4 + \dots \quad (35),$$

где  $\Phi_0$  часть потенциала, не связанная с намагниченностью,  $I$  – намагниченность,  $\alpha$  и  $\beta$  – термодинамические коэффициенты. В окрестности температуры Кюри коэффициент  $\alpha$  стремится к 0, поэтому его можно разложить в ряд:

$$\alpha = \alpha_\theta(T - T_c) + \dots \quad (36).$$

Коэффициент  $\alpha$  имеет положительный знак выше температуры Кюри, и отрицательный ниже нее,  $\beta$  не зависит от температуры в окрестности  $T_c$ :  $\beta = \beta(T_c)$ . Из условия минимума потенциала  $\Phi$  можно получить равновесное значение для спонтанной намагниченности  $I_s$ :

$$I_s = -\frac{\alpha}{\beta} = -\frac{\alpha_\theta(T-T_c)}{\beta} \quad (37).$$

Подставляя  $I_s$  в разложение термодинамического потенциала, получим его равновесное значение.

Для учета магнитоупругих свойств необходимо переписать  $\Phi$ :

$$\Phi = \Phi_0 + \frac{\alpha}{2}I^2 + \frac{\beta}{4}I^4 + \frac{1}{2}\gamma I^2 + \dots - HI \quad (38).$$

Минимизация выражения для потенциала по намагниченности  $I$  приводит к уравнению, описывающему поведение намагниченности в окрестности температуры Кюри.

$$(\alpha + \gamma p)I + \beta I^3 = H \quad (39).$$

Коэффициент  $\gamma$  описывает магнитоупругие свойства и связан с температурой Кюри соотношением:

$$\frac{\Delta T_c}{\Delta p} = -\frac{\gamma}{\alpha_\theta} \quad (40).$$

Из уравнения (39) можно рассчитать отношение  $\frac{\partial H}{\partial T}$  и подставить его в выражение:

$$dT = \frac{T}{C_{M,p}} \left( \frac{\partial H}{\partial T} \right)_{M,p} dM \quad (41).$$

Где  $M$  – магнитный момент. В результате получим выражение:

$$dT = \frac{1}{2} \frac{\alpha_{\theta} T}{C_{M,p}} I^2 \quad (42).$$

Из данного выражения видно,

$$\Delta T = k \Delta I^2 \quad (43).$$

Используя данное выражение и уравнение (39), получим уравнение, описывающее зависимость МКЭ от магнитного поля вблизи  $T_K$  для ферромагнетиков:

$$\frac{\alpha + \gamma p}{k^{1/2}} + \frac{\beta}{k^{3/2}} \Delta T = \frac{H}{\Delta T^{1/2}} \quad (44).$$

Таким образом МКЭ в области фазового перехода II рода является четным эффектом по намагниченности.

### §1.9 Прямые и косвенные измерения величины МКЭ

Методы измерения МКЭ делятся на прямые и косвенные (непрямые). Под прямым методом понимается непосредственное измерение изменения температуры образца при приложении магнитного поля. Косвенный метод измерения МКЭ основан на обработке семейства изотермических кривых намагничивания. При непрямом методе рассчитывается изменение энтропии между двумя кривыми намагничивания по соотношению Максвелла:

$$\Delta S(T, \Delta H) = \int_0^H \left( \frac{\partial M(T, H)}{\partial T} \right) dH \quad (45).$$

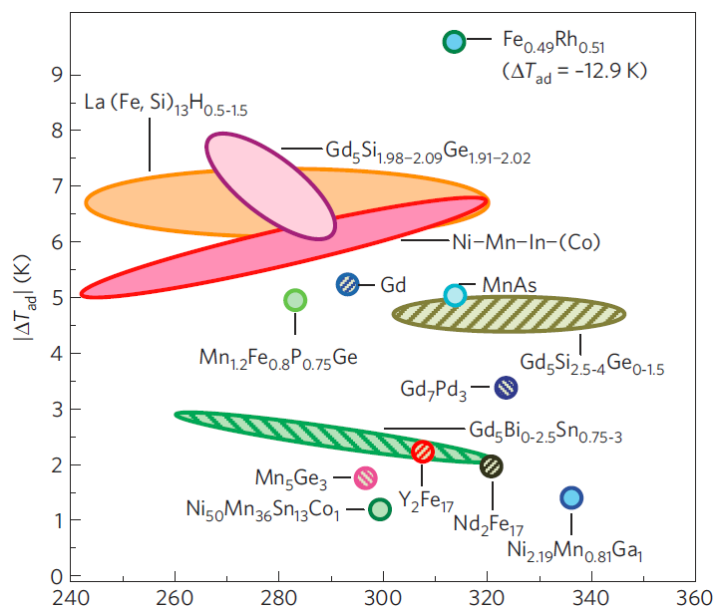
Больших значений МКЭ может достигать в областях фазовых переходов, сопровождающихся изменением магнитного порядка. В случае фазового перехода II рода проблем с сопоставлением результатов косвенных и прямых измерений не наблюдается. Однако в случае фазового перехода I рода возникает целый ряд проблем, связанных с косвенными измерениями. Во-первых, при вычислении изменения энтропии, исходя из соотношения (45), пренебрегают фактом необратимости фазового перехода 1-го рода, а значит, для такого процесса многие формулы термодинамики, в том числе соотношение (45), верны лишь в смысле неравенства. Поэтому при недостаточно обдуманном применении могут возникать спорные результаты. В качестве примера можно привести статью [28], где авторы сообщают о том, что они обнаружили колоссальное значение МКЭ при допировании соединения  $MnAs$  небольшим количеством железа. При расчете МКЭ, используя соотношение Максвелла, соединение  $Mn_{1-x}Fe_xAs$  при  $x = 0,01$  испытывало изменение энтропии порядка 330 Дж/(кг\*К), тогда как в родительском соединении  $MnAs$  эффект был равен 30 Дж/(кг\*К). В работе [29] была сделана попытка пересмотреть результаты статьи, рассмотренной выше, используя уравнение Клайперона-Клаузиуса:

$$\Delta S = -\Delta M \frac{dH_c}{dT} \quad (46).$$

где  $\Delta M$  - разница в намагниченности между низко- и высокополевыми фазами. Оценка этого эффекта с помощью уравнения (27) дает, с точки зрения авторов работы [29], гораздо более реалистичную оценку величины эффекта – 26 Дж/(кг\*К). Во-вторых, изменение температуры перехода при включении-выключении поля даже средней величины оказывается сравнимым с шириной температурных аномалий (пиков), и пики размываются. Более того, при “гигантском” МКЭ в сравнительно небольших полях оно может превосходить не только ширину пиков, но и гистерезис магнитоструктурного перехода. В-третьих, не учитывается зависимость результата измерения  $\Delta T$  от предыстории образца, а она важна, так как в области смешанного состояния фаз вблизи структурного перехода температура не определяет однозначно состояния образца. В-четвертых, при магнитоструктурном переходе могут наблюдаться явления квазиатермического характера, а именно, скачкообразные, очень резкие изменения структуры, и вместе с ней и намагниченности. В этих условиях соотношения Максвелла могут дать завышенные значения, так как производная под интегралом обращается в бесконечность. В-пятых, необходимые для расчетов значения теплоемкости образцов в области магнитоструктурного перехода известны недостаточно точно. Их независимое определение с достаточной точностью составляет трудную проблему. Ввиду вышеуказанных недостатков косвенного метода, прямой метод измерения МКЭ позволяет получать более правдоподобные результаты.

### **§1.10 Магнитокалорический эффект в сплавах Гейслера**

На данный момент изучено большое количество материалов, в которых наблюдается большое значение МКЭ. Однако сплавы Гейслера резко выделяются на их фоне сразу по нескольким причинам. Во-первых, в отличие от большинства материалов с “гигантским” МКЭ сплавы Гейслера не содержат редкоземельных элементов и при этом обладают сравнимыми показателями  $\Delta T$ . Во-вторых, в зависимости от концентрации того или иного элемента меняются характеристики сплава и таким образом появляется возможность контролировать величину МКЭ и температуры переходов. И в-третьих, они не содержат токсичных веществ и легко изготавливаются, что особенно важно при массовом производстве и утилизации. Так на рис. 16 представлен график зависимости величины МКЭ от температуры с наиболее хорошо изученными магнитными материалами. Из данного графика видно, что сплавы  $Ni - Mn - In - Co$  по своим магнитокалорическим характеристикам практически не уступают более дорогим соединениям на основе редкоземельных элементов и позволяют варьировать положение максимума величины МКЭ в диапазоне температур около 80 К.



**Рис 16.** МКЭ в наиболее распространенных материалах для фазовых переходов I и II рода [2].

Первым сплавом Гейслера, у которого было обнаружено большое значение МКЭ является  $Ni_2MnGa$ , [29]. Основным отличием сплавов  $Ni-Mn-Ga$  от  $Ni-Mn-X$  ( $X=In, Sb, Sn$ ) является тот факт, что намагниченность мартенситной фазы всегда больше, чем намагниченность аустенитной. Таким образом, изменение температуры  $\Delta T$  в области фазового перехода I рода в сплавах  $Ni-Mn-Ga$  проявляется с положительным знаком, а в случае  $Ni-Mn-X$  – с отрицательным.

Существуют два способа изменения химического состава сплава Гейслера. Первый способ заключается в изменении концентрации входящих в состав сплава элементов. Так для серии образцов на основе  $Ni_{50}Mn_{50-x}In_x$  ( $15 \leq x \leq 16$ ) [30] было проведено исследование по поиску максимума изменения энтропии. Было показано, что максимального значения  $\Delta S$  принимает при  $x = 15$  и равно  $35.8$  Дж/(кг\*К). Вторым способом заключается в частичном замещении элементов сплава другими элементами. Так в работе [31] была исследована серия образцов  $Ni_{50}Mn_{35}In_{15-x}Si_x$  при  $0 \leq x \leq 5$ . Максимум изменения энтропии был найден в работе [32] при  $x=3$  и составляет  $124$  Дж/(кг\*К), что превосходит практически все материалы с обратным магнитокалорическим эффектом. Более полные результаты измерений МКЭ в сплавах на основе  $Ni-Mn-In$  приведены в таблице 1.

**Таблица 1.** Сравнение МКЭ в сплавах Гейслера на основе Ni-Mn-In [33].

Ni <sub>2</sub> Mn <sub>1+x</sub> In <sub>1-x</sub> , (TA, t): (850 <sup>0</sup> C, 24h.)								
x	e/a	M [μ <sub>B</sub> /Mn] 5K, 5T	T <sub>C</sub> /T <sub>M</sub> /T <sub>CM</sub> [K], ZFC H=0.01T	H <sub>ex</sub> [T] 5K FC H=5T	ΔS <sub>5T</sub> at T <sub>C</sub> [J/kgK]	ΔS <sub>5T</sub> at T <sub>M</sub> [J/kgK]	MR <sub>5T</sub> at T <sub>M</sub> [%]	
0.352		4.4	326/-/-	-	-6.2	-		
0.36		2.8	324/143/>143	-	-6.8	5.3	-80	
0.38		2.9	321/148/>148		-6.9	4.5	-15	
0.392		1.4	323/218/>218	0.003	-7	13	-47	
0.398		1.1	321/284/204	0.012	-6.6	23	-80	
0.4		1.1	323/319/187	0.013	-6	37.5	-55	
0.42			-/344/148					
0.43			-/360/125					
0.44		1.0	-/380/115	-	-	-	-	
γ/z	Ni <sub>2-z</sub> Co <sub>z</sub> Mn <sub>1.4-γ</sub> Co <sub>γ</sub> In <sub>0.6</sub> (TA, t): (850 <sup>0</sup> C, 48h.)							
0.04/0		1.14	332/296/187	-	-6	18		
0.08/0		1.38	338/276/186	-				
0.12/0		1.30	333/281/195	-	-5.5	27		
0/0.04		1.0	354/277/157	0.012	-5.5	233	-77	
Z	Ni <sub>2</sub> Mn <sub>1.4</sub> In <sub>0.5</sub> Z <sub>0.1</sub> , Z=Al, Ge (TA, t): (850 <sup>0</sup> C, 48h)							
Al		1.1	187/296/332	0.013	-6	10	-30	
Ge		1.3	186/276/338	0.013	-6.3	50	-40	
γ	Ni <sub>2</sub> Mn <sub>1.4</sub> In <sub>0.6-γ</sub> Si <sub>γ</sub> (TA, t): (850 <sup>0</sup> C, 48h)							
0.4		1.24	307/281/208	-0.014	-6.6	82	-44	
0.8		1.32	293/272/209	-0.013	-6	112	-47	
0.12		1.42	276/218/250	-0.014	-5	124	-42	
0.16		1.40	268/236/>236	-0.017	-4	27	-26	
0.20		1.2	272/235/220	-0.018	-4	15	-26	
	Ni <sub>1.68</sub> Co <sub>0.32</sub> Mn <sub>1.28-v</sub> Fe <sub>v</sub> Ga <sub>0.72</sub> (TA, t): (850 <sup>0</sup> C, 72h.)							
		1.6	>400/400/300	-	-	-		



### §1.11 Краткий обзор работ по магнитокалорическому эффекту в сплавах Гейслера

Одним из первых сплавов Гейслера, в котором был обнаружен значительный МКЭ, является сплав  $Ni_2MnGa$  [34], [35]. В дальнейшем было показано, что максимум изменения магнитной части энтропии для сплавов  $Ni - Mn - Ga$  не превышает 20 Дж/(кг\*К), где температура Кюри аустенита совпадает с температурой структурного превращения. Большая часть измерений МКЭ до недавнего времени проводилась косвенным методом. Для практического применения такие результаты в отрыве от прямых измерений не дают объективных оценок величины МКЭ. Однако в последнее время стало появляться большое количество публикаций, включающих в себя исследования МКЭ прямым методом. Данный факт говорит о том, что многие научные группы начинают целенаправленную деятельность по изучению свойств МКЭ в различных соединениях, что в конечном итоге должно привести к лучшему пониманию процессов возникновения МКЭ и развитию методики исследований данного явления.

На данный момент существует множество статей, связанных с изучением магнитокалорического эффекта в сплавах Гейслера на основе  $Ni - Mn - In$ . Наибольший интерес вызывает гигантский магнитокалорический эффект в области фазового перехода I рода. Так в статье [2] сообщается, что у серии образцов на основе  $Ni - Mn - In - (Co)$  наблюдается изменение температуры в диапазоне от -3.6 К до -6.2 К при приложении магнитного поля 2 Тл. Такие большие показатели изменения температуры превосходят значение  $dT$  для гадолиния в магнитном поле той же величины. В работе [36] была предпринята попытка теоретического описания влияния диамагнитных добавок на величину МКЭ в области мартенситного перехода в тройных сплавах на основе  $Ni - Mn - X$  ( $X = Ga, In, Sn, Sb$ ). Было показано, что если легирующий элемент замещает атомы в подрешетках марганца и никеля в равном соотношении, то величина обратного МКЭ в области мартенситного перехода может увеличиться в несколько раз. В качестве четвертого элемента авторы рассматривали медь.

В работе [37] рассматриваются перспективы технических приложений МКЭ. На примере редкоземельных материалов рассматривается принцип работы магнитной холодильной машины. В частности, рассматриваются различные конструкции магнитной холодильной машины

Резюмируя все вышесказанное, можно сделать следующие выводы: на данный момент известны основные закономерности МКЭ в сплавах Гейслера, а также оценки максимальных величин изменения температуры при приложении магнитного поля. Наибольшие усилия в данный момент направлены на исследование методов управления МКЭ (изменение температур переходов, величины эффекта, ширины температурного интервала и т. д.), необходимые для применения сплавов Гейслера в магнитных холодильниках. С точки зрения фундаментальных исследований стоит задача разделения вкладов в энтропию различных частей системы – магнитной, структурной и электронной. Особенно важно провести оценку величины структурного вклада по отношению к магнитному, а также показать, конкурируют ли эти вклады при фазовом переходе или нет.

## Глава II. Образцы и методика измерений

### §2.1 Образцы

В рамках дипломной работы исследовались следующие сплавы Гейслера:  $Ni_{50}Mn_{35}In_{12}Si_3$ ,  $Ni_{50}Mn_{35}In_{11}Si_4$ ,  $Ni_{50}Mn_{34.8}In_{11.2}B$ ,  $Ni_{50}Mn_{35}In_{14-x}Al_x$  ( $x=1.5$ ,  $x=2$ ,  $x=3$ ), а также серия тройных нестехиометрических сплавов (см. табл. 7 в главе III). Поликристаллические образцы были изготовлены путем плавлением металлов высокой степени чистоты методом дуговой плавки в атмосфере аргона. Далее образцы отжигались в вакууме при температуре 850 К в течение 24 часов, после чего медленно охлаждались до температуры 300 К. Из полученных “капель” сплава электроискровым способом были вырезаны пластинки размером 4мм\*6мм\*1 мм, которые и представляют собой готовые образцы для измерений.

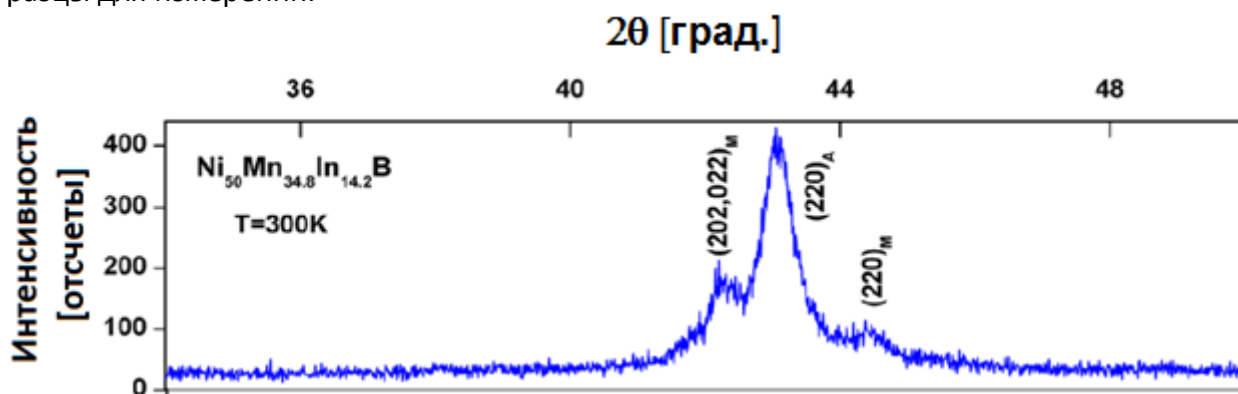


Рис. 17 Рентгенограмма образца сплава Гейслера  $Ni_{50}Mn_{34.8}In_{11.2}B$ .

Исследуемые образцы были изготовлены в США в лаборатории Университета Южного Иллинойса. Там же были проведены структурные исследования и часть магнитных измерений. Исследование кристаллической структуры проводилось вблизи комнатной температуры (300 К) методом дифракции рентгеновских лучей. Результаты приведены на рис. 17. Поскольку результаты рентгеновской дифракции для большинства составов практически идентичны, мы рассмотрим зависимость интенсивности от двойного угла падения  $I(2\theta)$  только для одного образца -  $Ni_{50}Mn_{34.8}In_{11.2}B$ .

Результаты рентгеновского анализа для сплава  $Ni_{50}Mn_{34.8}In_{11.2}B$  при комнатной температуры указывают на наличие смеси аустенитной и мартенситной фазы (пики А и М на рис. 17). Согласно магнитным измерениям, в области температур около 320 К наблюдается резкий скачок намагниченности, связанный с фазовым переходом I рода из парамагнитной аустенитной фазы в ферромагнитную мартенситную фазу. Таким образом, в данном сплаве не наблюдается ни ферромагнитной аустенитной фазы, ни слабомагнитной мартенситной фазы, что является уникальной особенностью данного четверного состава.

### §2.2 Вибрационный магнитометр Lake Shore

Исследования магнитных свойств сплавов Гейслера были произведены на вибрационном магнитометре фирмы Lake Shore. Данная установка обеспечивает высокую ста-

билизацию температуры и магнитного поля и позволяет проводить измерения в широком диапазоне температур и магнитных полей.

Установка является полностью автоматизированной. Образец крепится на кварцевый штوك при помощи специального клея или ФУМ-ленты, которые позволяют работать в широких диапазонах температур. Для получения достоверных результатов измерений образец должен располагаться между полюсными наконечниками, равноудалено от каждого из них.

Шток с образцом приводится в движение под действием генератора механических колебаний с частотой 60Гц. Из-за колебаний образца изменяется магнитный поток, пронизывающий измерительные катушки. Изменение потока внутри катушек приводит к возникновению ЭДС индукции в катушках. Четыре катушки соединены последовательно и расположены навстречу друг к другу. Сигнал ЭДС усиливается; попадая на АЦП, преобразовывается в цифровой, и может быть записан в память ЭВМ. Этот сигнал пропорционален магнитному моменту образца. Поле, создаваемое электромагнитом, измеряется при помощи датчика Холла, помещенного в непосредственной близости от образца. Ток через датчик Холла равен 90 мА. Напряжение на датчике считывается с помощью АЦП и передается в компьютер. Блок питания электромагнита может выдавать ток до 50 А. Управление блоком питания осуществляется с помощью ЦАП-платы. Измерительные катушки, датчик Холла, генератор механических колебаний, источник питания электромагнита, температурные вставки соединены напрямую с компьютером посредством АЦП, ЦАП и высокоточных измерительных приборов. В итоге для изменения или считывания каких-либо параметров эксперимента достаточно обратиться только к программе управления. Для проведения низкотемпературных измерений установка имеет специальную низкотемпературную вставку. Принцип действия вставки основан на продуве хладагента (гелия или азота) через объем, в котором находится образец. Шахта, в которой расположен образец, изолирована от окружающей среды вакуумной рубашкой. Для повышения температуры в шахте предусмотрен нагревательный элемент, мощность которого регулируется для стабилизации необходимой температуры, что позволяет изменять температуру измерений от температуры жидкого гелия до 400 К. Основные параметры установки:

1. Максимальное поле, достижимое на установке, равно 16 кЭ;
2. Дискретность изменения поля – 10 Э;
3. Точность измерения поля – 0.5 Э;
4. Стабильность температуры выбирается программно 0,001 – 1 К (точность определяется из соотношения: необходимая точность/длительность измерений);
5. Точность измерения величины магнитного момента -  $10^{-5}$  Гс\*см<sup>3</sup> (emu);
6. Диапазон рабочих температур: от 4.2 К до 400 К в криостате; от 293 К до 1000 К в термостате.

### **§2.3 Установка для измерения магнитокалорического эффекта MagEq MMS 801**

Установка MagEq MMS 801 предназначена для измерения магнитокалорического эффекта (МКЭ) прямым методом. Установка позволяет измерять адиабатическое изменение температуры образца ( $\Delta T$ ), индуцируемое изменением магнитного поля ( $\Delta H$ ), при различных температурах и скоростях изменения магнитного поля в автоматическом и ручном режимах. Блок-схема установки приведена на рис. 18. Установка состоит из следующих основных частей:

1. управляемый компьютером источник магнитного поля на основе цилиндров Хальбаха из постоянных магнитов;
2. измерительная вставка с держателем;

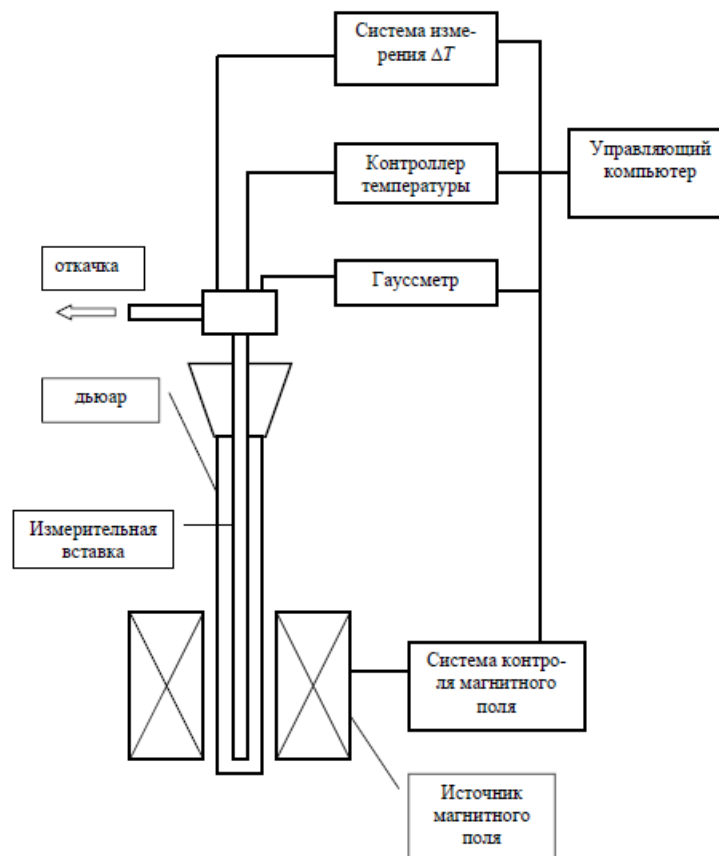
3. дьюар для жидкого азота;
4. устройство сбора и обработки данных и контроля за процессом измерений, включающее в себя: систему измерения и контроля магнитного поля, систему измерения и контроля температуры, систему измерения МКЭ ( $\Delta T$ ) и управляющий компьютер.

Образец, на котором измеряется МКЭ, представляет собой два одинаковых параллелепипеда (с рекомендуемыми размерами 1.5\*4\*6 мм) и закрепляется на держателе образца на специальной пластиковой подложке. Термопара для измерения величины эффекта помещается между двумя частями образца. Поверхность подложки образца параллельна линиям напряжённости магнитного поля. Источник магнитного поля, используемый в установке, состоит из двух концентрических магнитных цилиндров — внешнего и внутреннего, каждый из которых представляет собой дипольную Хальбах-структуру. Магнитное поле внутри рабочего зазора магнита является суперпозицией магнитных полей, создаваемых этими диполями. Механическая система магнита, управляемая шаговым двигателем, обеспечивает вращение этих цилиндров в противоположных направлениях, изменяя напряжённость поперечного магнитного поля от 0 до  $\pm H_{\max}$ .

Источник магнитного поля создаёт изменяющееся магнитное поле, действующее на образец, помещённый в измерительную вакуумную вставку, что вызывает изменение температуры образца, т.е. МКЭ. Величина МКЭ измеряется термопарой, помещённой на исследуемый образец; напряжение на термопаре определяется нановольтметром Agilent 34420A. Датчик Холла, расположенный около образца, и гауссметр позволяют измерять величину магнитного поля и её изменение во времени. Управляющий компьютер производит запись величин  $\Delta T$  и  $H$ , изменяющихся во время процесса измерения. На основе этих данных компьютерная программа строит зависимости  $\Delta T(H)$ . Источник магнитного поля управляется контроллером движения National Instruments (NI) Two Axis PCI 7340, что позволяет устанавливать необходимую скорость изменения магнитного поля.

Вакуумная вставка, помещаемая в дьюар с жидким азотом (криостат), включает в себя держатель образца с резистивным нагревателем, резистивный датчик температуры, датчик Холла и термопару для измерения МКЭ. Система измерения и контроля температуры состоит из контроллера температуры Lake Shore Model 331 и позволяет стабилизировать и поддерживать начальную температуру измерения (температуру измерения), установленную оператором или программой измерения. Вольтметр для измерения температуры, гауссметр и контроллер температуры соединены с управляющим компьютером с помощью интерфейса GPIB. Процесс измерения контролируется программным обеспечением на основе LabView 8.2.

Установка предназначена для прямых измерений адиабатического изменения температуры, индуцированного изменением магнитного поля (от 0.028 до 1.79 Тл) с заданными скоростями изменения поля (от 0.05 до 6 Тл/с) в интервале температур (от 200 до 370 К) в автоматическом и ручном режимах. В данной работе измерения проводились в автоматическом режиме. Образец представлял собой две одинаковые части с размерами 1\*4\*6 мм. Крепление образца производилось с помощью специальной пластиковой крышки с винтами или ФУМ-ленты. После установки образца проводилась откачка вакуума до  $\sim 10^{-3}$  мм.рт.ст. Далее в дьюар заливался азот.



**Рис. 18.** Блок-схема измерительной системы установки MagEq MMS 801.

При каждом новом цикле измерений образец нагревался до 370 К (переход в парамагнитное состояние) и далее охлаждался в нулевом поле до температуры 200 К. После этого образец нагревался до температур 320-340 К и при этом проводились измерения МКЭ с переменным шагом по температуре. После всех подготовительных процедур задавались параметры управляющей программы:

- изменение магнитного поля –  $\Delta H = \Delta H_{\max} = 1,8$  Тл;
- скорость измерения магнитного поля –  $dH / dt = 0,05, 0,25, 1$  и  $1,5$  Тл/с;
- интервал измеряемых температур – 200-370 К;
- шаг изменения температуры – от 0,5 до 10 К;
- точность выставления температуры – 0,1 К.

В процессе измерений на первой стадии устанавливалась температура образца, равная значению температуры вставки, а на второй стадии с определенной скоростью изменялось магнитное поле, и происходило считывание показаний термодатчика, зажатой между пластинами образца, и датчика Холла. Далее устанавливалась новая температура.

### Глава III. Экспериментальные результаты

#### §3.1 Магнитные свойства сплавов $Ni_{50}Mn_{35}In_{12}Si_3$ , $Ni_{50}Mn_{35}In_{11}Si_4$ и $Ni_{50}Mn_{34.8}In_{11.2}B$

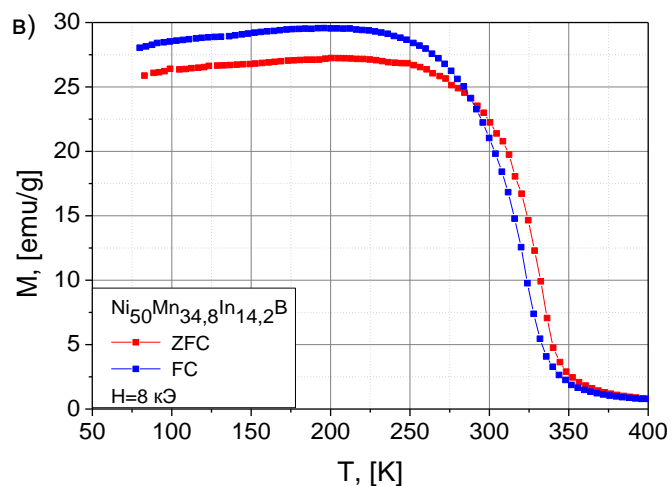
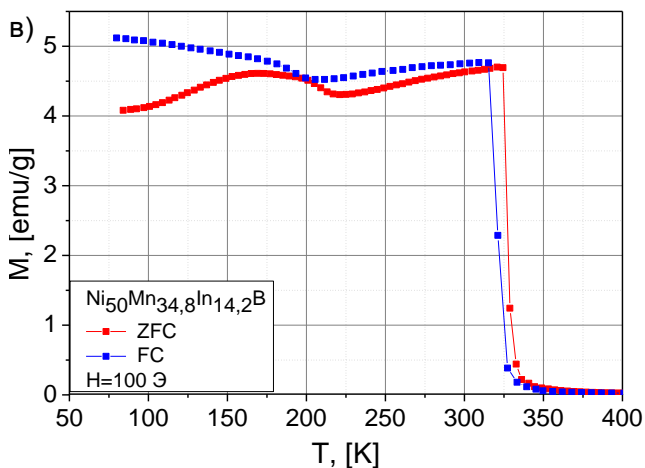
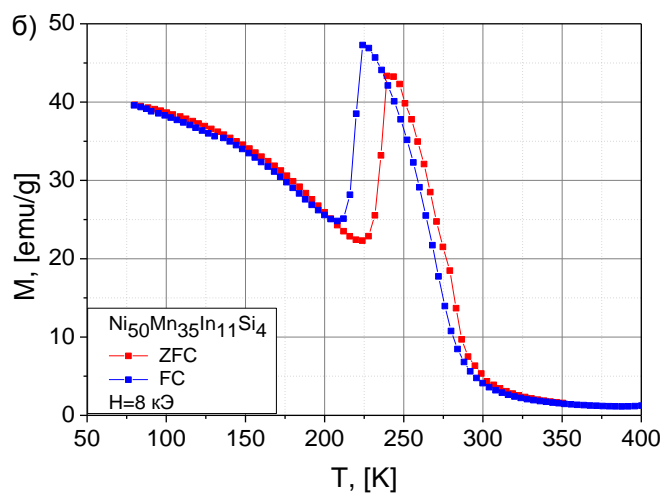
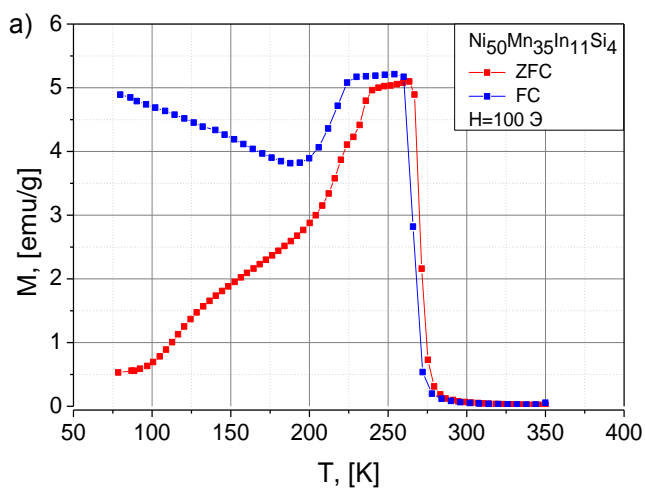
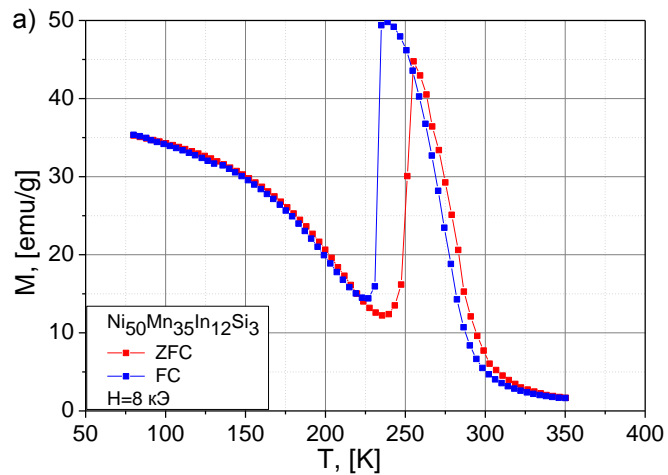
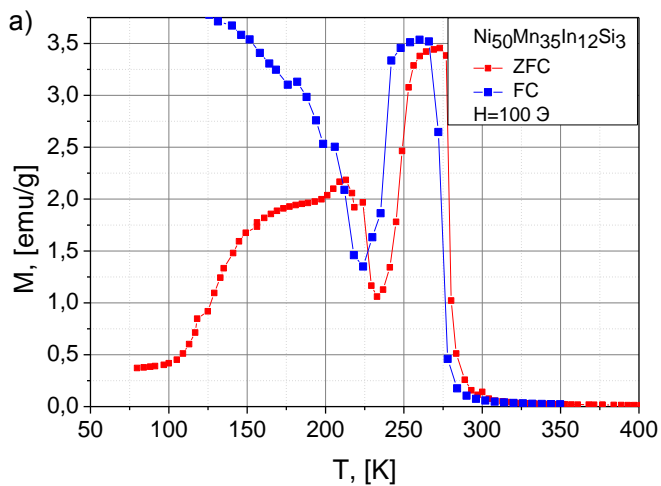
В работе были изучены магнитные свойства сплавов  $Ni_{50}Mn_{35}In_{12}Si_3$ ,  $Ni_{50}Mn_{35}In_{11}Si_4$  и  $Ni_{50}Mn_{34.8}In_{11.2}B$ . В частности, были получены зависимости намагниченности от температуры в “сильном” (8 кЭ) и “слабом” (100 Э) магнитном поле (относительно поля насыщения  $\sim 1$ кЭ). По полученным результатам были определены температуры фазовых переходов. Измерения проводились в двух режимах – ZFC – zero field cooling и FC – field cooling. В режиме ZFC образец нагревался до температуры 400 К (выше температуры Кюри), а затем охлаждался в нулевом поле до температуры 80 К, после чего начиналось измерение зависимости  $M(T)$  до 400 К. При достижении температуры 400 К начиналось измерение намагниченности в режиме FC при охлаждении до 80 К. На рис. 19 и 20 видно, что в области высоких температур от 400 К до 270 К у всех образцов наблюдается фазовый переход II рода, связанный с переходом из ферромагнитного состояния в парамагнитное состояние. У образцов  $Ni_{50}Mn_{35}In_{12}Si_3$  и  $Ni_{50}Mn_{35}In_{11}Si_4$  в интервале температур от 270 К до 200 К происходит мартенситный переход. В результате этого перехода высокотемпературная ферромагнитная аустенитная фаза перестраивается в низкотемпературную слабомагнитную мартенситную фазу. При этом можно заметить, что температурный ход кривых, соответствующих измерениям в режимах ZFC и FC отличается, что говорит о наличии температурного гистерезиса. В слабых полях на низкотемпературном участке от 200 К до 80 К наблюдается расхождение кривых ZFC и FC, связанное с наличием в данной температурной области ферромагнитных и антиферромагнитных фаз.

В результате были получены оценки температур прямого и обратного мартенситного превращения ( $T_M^{пр}$  и  $T_M^{обр}$ ), температура Кюри аустенитной фазы  $T_C$  и скачок намагниченности  $\Delta M$  при мартенситном переходе. Оценка температур переходов производилась по локальному экстремуму производной  $dM/dT$ . Результаты приведены в таблице 2.

**Таблица 2** Температуры переходов и величины скачков намагниченности.

Состав	$T_M^{пр}$ , К	$T_M^{обр}$ , К	$T_C$ , К	$\Delta M$ , emu/g
$Ni_{50}Mn_{35}In_{12}Si_3$	231	252	274	36
$Ni_{50}Mn_{35}In_{11}Si_4$	220	236	272	22
$Ni_{50}Mn_{34.8}In_{11.2}B$	-	-	324	-

На примере образцов  $Ni_{50}Mn_{35}In_{12}Si_3$  и  $Ni_{50}Mn_{35}In_{11}Si_4$  можно видеть, что увеличение концентрации кремния в образцах уменьшает величину температуры мартенситного перехода, а также приводит к уменьшению скачка намагниченности, что в результате сильно влияет на магнитокалорические свойства образцов. Для образца  $Ni_{50}Mn_{34.8}In_{11.2}B$  было обнаружено наличие совмещенного магнитоструктурного перехода, в ходе которого ферромагнитная мартенситная фаза переходит парамагнитную аустенитную фазу. Более подробно данный сплав будет рассмотрен в следующем параграфе.



**Рис. 19.** Зависимости намагниченности образцов  $Ni_{50}Mn_{35}In_{12}Si_3$  (а)  $Ni_{50}Mn_{35}In_{11}Si_4$  (б) и  $Ni_{50}Mn_{34.8}In_{14.2}B$  (в) от температуры в режимах ZFC FC, измеренные в поле 100 Э.

**Рис. 20.** Зависимости намагниченности образцов  $Ni_{50}Mn_{35}In_{12}Si_3$  (а)  $Ni_{50}Mn_{35}In_{11}Si_4$  (б) и  $Ni_{50}Mn_{34.8}In_{14.2}B$  (в) от температуры в режимах ZFC FC, измеренные в поле 8 кЭ.

### §3.2 Магнитокалорические свойства сплавов $Ni_{50}Mn_{35}In_{12}Si_3$ , $Ni_{50}Mn_{35}In_{11}Si_4$ и $Ni_{50}Mn_{34.8}In_{14.2}B$

Из полученных результатов температурной зависимости намагниченности образцов видно, что намагниченность претерпевает скачок в областях фазовых переходов, обусловленных либо наличием мартенситного перехода, либо температурой Кюри. Из термодинамических представлений о магнитокалорическом эффекте известно, что больших значений МКЭ стоит ожидать как раз в таких температурных интервалах.

Исследования МКЭ в данной работе проводились прямым методом измерения изменения температуры образца  $\Delta T$  при адиабатических условиях, а также косвенным методом путем пересчета данных из изотермических кривых намагничивания в изменение энтропии  $dS$ . Измерения прямым методом проводились в температурном интервале от 180 К до 310 К в случае образцов, допированных кремнием, и от 250 К до 350 К в случае образца  $Ni_{50}Mn_{34.8}In_{11.2}B$ . Амплитуда изменения магнитного поля составляла 1,8 Тл. Измерение изотермических кривых намагничивания проводилось в соответствующих областях фазовых переходов в магнитном поле до 1 Тл.

Результаты прямых измерений МКЭ приведены на рис. 21(а), 21(б) и 21(в). Из полученных графиков видно, что в области температуры Кюри наблюдается прямой МКЭ. Стоит отметить, что режим измерений (охлаждение или нагрев) никак не влияет ни на величину эффекта, ни на его положение на температурной шкале. При температурах ниже 250 К наступает область мартенситного перехода для образцов  $Ni_{50}Mn_{35}In_{12}Si_3$  и  $Ni_{50}Mn_{35}In_{11}Si_4$ . В этой температурной области наблюдается обратный МКЭ, достигающий больших значений в узком относительно фазового перехода II рода интервале температур. Как было замечено ранее, скачок намагниченности при мартенситном переходе у образца с большим количеством кремния уменьшается. Из полученных зависимостей видно, что величина обратного эффекта у образца  $Ni_{50}Mn_{35}In_{11}Si_4$  действительно упала на полградуса по сравнению с образцом  $Ni_{50}Mn_{35}In_{12}Si_3$ . Так результат находится в полном согласии с термодинамическим описанием магнитокалорического эффекта. Также из графиков видно, что величина эффекта в области мартенситного перехода сильно зависит от режима измерений. Такая зависимость МКЭ от режима измерений до конца неясна и требует дополнительного изучения.

Результаты косвенных исследований МКЭ приведены на рис. 22(а), 22(б) и 22(в). Изменение энтропии  $dS$  было рассчитано с помощью соотношения Максвелла, из которого следует, что величина  $dS$  прямо пропорциональна величине МКЭ  $dT$ , взятой с обратным знаком. Таким образом, температуры переходов, а также величины минимумов и максимумов  $dS$  находятся в полном согласии с теорией и результатами прямых измерений МКЭ.

Образец  $Ni_{50}Mn_{34.8}In_{14.2}B$  представляет особый интерес. В работе [38] сообщается о том, что у данного сплава в области температуры Кюри наблюдается мартенситный переход, совмещенный с магнитным фазовым переходом аустенитной фазы из ферромагнитного состояния в парамагнитное. По данным рентгеновских исследований [38] температура мартенситного перехода равняется 320 К. Данный образец отличается большими значениями величин  $dS$  и  $dT$ , приходящимися на  $\Delta H = 1$ Тл приложенного магнитного поля. Так для  $Ni_{50}Mn_{34.8}In_{14.2}B$   $dS=1,8$  Дж/кг\*К,  $dT=1$  К на  $\Delta H = 1$ Тл, в то время как у гадолиния – материала с самыми лучшими показателями с точки зрения магнитного охлаждения,  $dS=2,5$  Дж/кг\*К,  $dT=2,5$  К на  $\Delta H = 1$ Тл.



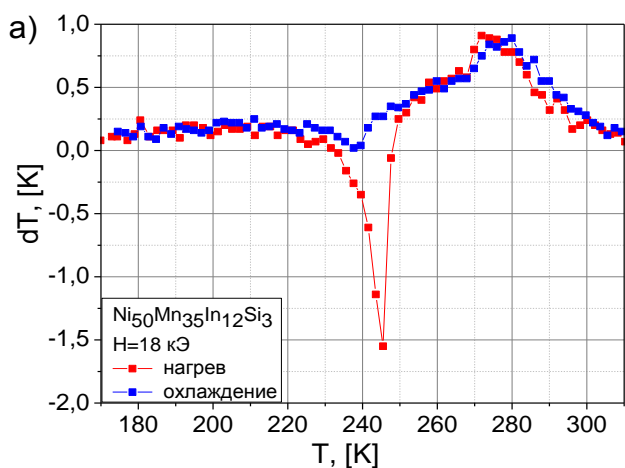
Температуры переходов, определенные из измерений намагненности и МКЭ, а также максимальные значения прямых и косвенных измерений МКЭ для всех трех образцов приведены в таблицах 3 и 4.

**Таблица 3.** Температуры переходов и максимальные величины МКЭ.

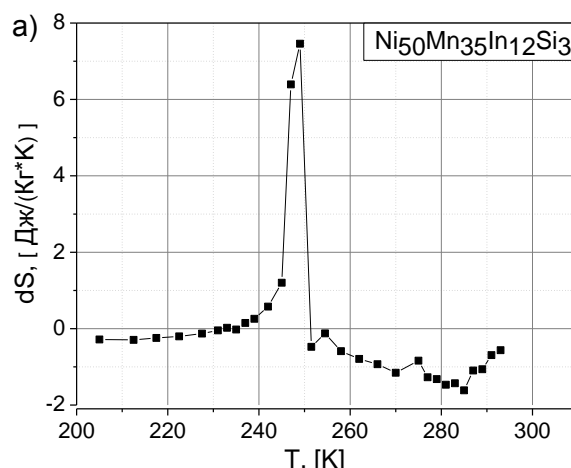
Состав	$T_M^{\text{обр}}$ , К	$T_C$ , К	$dT_M$ , К	$dT_C$ , К
$Ni_{50}Mn_{35}In_{12}Si_3$	233	274	-1,5	0,9
$Ni_{50}Mn_{35}In_{11}Si_4$	222	273	-1,0	0,8
$Ni_{50}Mn_{34.8}In_{14.2}B$	-	323	-	1,5

**Таблица 4.** Температуры переходов и максимальные величины изменения энтропии.

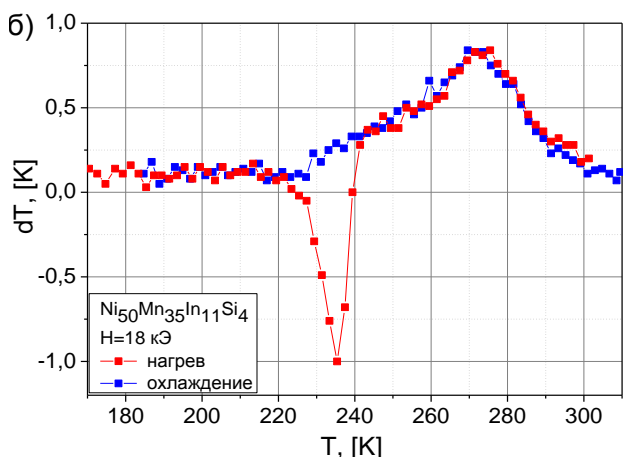
Состав	$T_M^{\text{обр}}$	$T_C$ , К	$dS_M$ , Дж/(кг*К)	$dS_C$ , Дж/(кг*К)
$Ni_{50}Mn_{35}In_{12}Si_3$	236	273	7,5	-1,7
$Ni_{50}Mn_{35}In_{11}Si_4$	229	277	4,6	-1,4
$Ni_{50}Mn_{34.8}In_{14.2}B$	-	320	-	-1,8



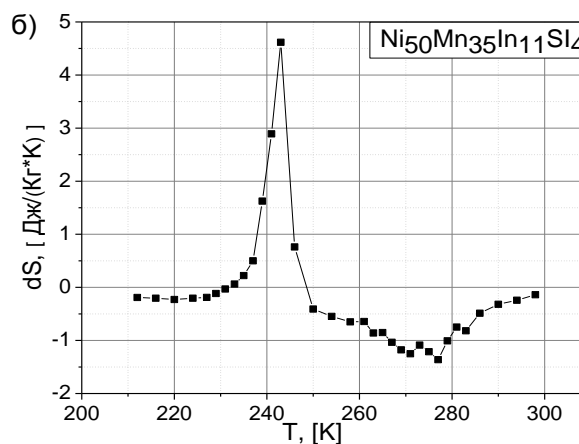
**Рис. 21(а).** Зависимость МКЭ от температуры для образца  $Ni_{50}Mn_{35}In_{11}Si_3$ .



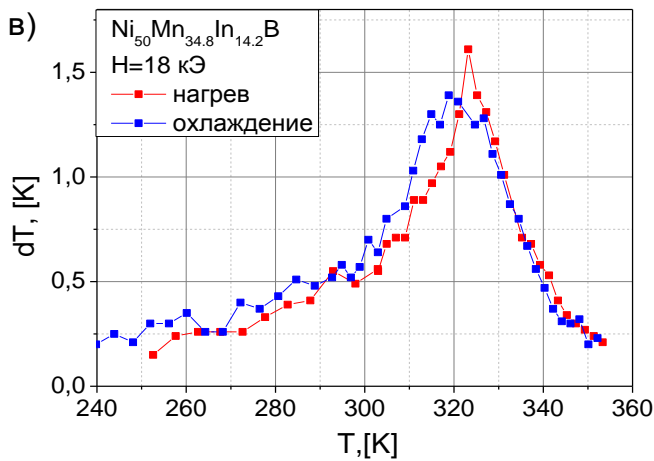
**Рис. 22(а).** Зависимость изменения магнитной части энтропии от температуры для образца  $Ni_{50}Mn_{35}In_{11}Si_3$ .



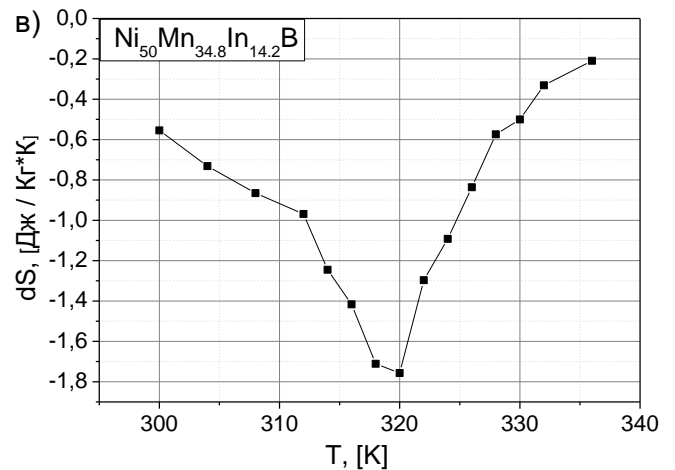
**Рис. 21(б).** Зависимость МКЭ от температуры для образца  $Ni_{50}Mn_{35}In_{11}Si_4$ .



**Рис. 22(б).** Зависимость изменения магнитной части энтропии от температуры для образца  $Ni_{50}Mn_{35}In_{11}Si_4$ .



**Рис. 21(в).** Зависимость МКЭ от температуры для образца  $Ni_{50}Mn_{34.8}In_{11.2}B$ .



**Рис. 22(в).** Зависимость изменения магнитной части энтропии от температуры для образца  $Ni_{50}Mn_{34.8}In_{11.2}B$ .

В заключение следует отметить, что разброс полученных значений температур переходов, в силу того, что исследования образцов проводились на различных установках, в различных режимах и в разные моменты времени, можно считать удовлетворительным.

### §3.3 Корреляция между магнитосопротивлением и магнитокалорическим эффектом

Исследования МКЭ прямым методом зачастую ограничены определенным типом образцов. Так в нашем случае возможно исследование только массивных образцов. Изучение таких объектов, как тонкие пленки, невозможно в силу необходимости плотного механического контакта, который способен деформировать данный образец, большой величины теплообмена между образцом и окружающей средой и слабой чувствительностью используемой термопары. Косвенный метод оценки величины МКЭ также зачастую непригоден в силу малой величины магнитного момента у тонких пленок. Стоит отметить, что задачу исследования МКЭ прямым методом в системах с малой величиной МКЭ удалось решить в работе [39]. Однако предложенный метод исследования МКЭ является нетривиальной технической задачей с точки зрения постановки эксперимента. Таким образом, было бы очень удобно иметь способ оценки величины МКЭ по результатам исследований некоего физического явления, которое достаточно легко можно провести в таких системах, а также для которого было бы известно соотношение, связывающее его с МКЭ.

Как известно, изменение ближнего и дальнего порядка в магнитной подсистеме магнитного материала при его намагничивании приводит к изменению энтропии и рассеяния носителей тока и, как следствие, к МКЭ и эффекту магнитосопротивления (МС) соответственно. Оба эффекта четны по намагниченности и максимальны в области фазовых переходов, и поэтому можно ожидать корреляцию между МКЭ и МС, по крайней мере в ограниченном интервале полей и температур. В настоящий момент предложены две формулы, связывающие изменение магнитной части энтропии с МС и имеющие вид [40], [41]:

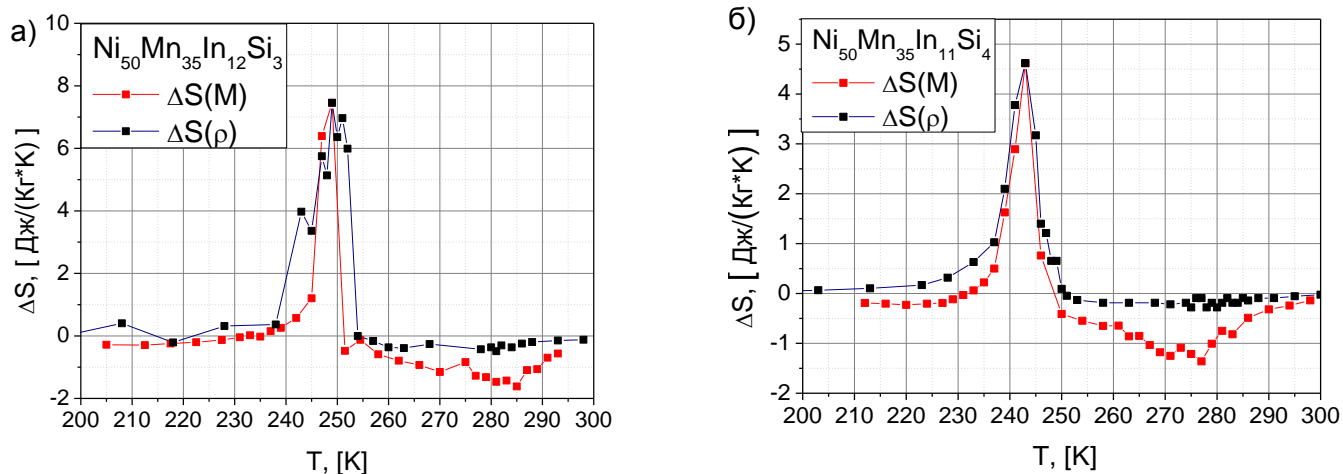
$$\Delta S_M(T, H) = -\alpha \int_0^H \left[ \frac{\partial \ln \rho}{\partial T} \right]_H dH \quad (47),$$

$$F[\rho(T, H) - \rho(T, H = 0)] = [S_M(T, H) - S_M(T, H = 0)] \quad (48),$$

где  $\rho(T, H)$  — удельное сопротивление образца в поле  $H$ ,  $S_M(T, H)$  — магнитная часть энтропии,  $F$  и  $\alpha$  — эмпирические коэффициенты, предполагающиеся не зависящими от температуры  $T$  и поля  $H$ .

В данной работе предпринята попытка проверки данных соотношений на примере сплавов Гейслера  $Ni_{50}Mn_{35}In_{12}Si_3$  и  $Ni_{50}Mn_{35}In_{11}Si_4$ , испытывающих как магнитоструктурный фазовый переход I рода, так и магнитный фазовый переход II рода. Магнитные транспортные и структурные свойства образцов хорошо изучены и представлены в работе [42].

На рис. 24 для  $Ni_{50}Mn_{35}In_{12}Si_3$  и  $Ni_{50}Mn_{35}In_{11}Si_4$  приведены результаты сопоставления рассчитанных по соотношению Максвелла значений магнитной энтропии  $\Delta S_M$  со значениями  $\Delta S_\rho$ , вычисленными на основе данных по МС (соотношение (47)). При понижении температуры из области высоких температур сначала происходит магнитный фазовый переход второго рода из парамагнитной аустенитной фазы. В ферромагнитную аустенитную фазу, а затем происходит фазовый переход первого рода в мартенситную фазу с существенно меньшей намагнитченностью. Эти два перехода сопровождаются значительным МС и изменением энтропии. Как видно из графиков, при одном и том же значении параметра  $\alpha$  ни для  $Ni_{50}Mn_{35}In_{12}Si_3$ , ни для  $Ni_{50}Mn_{35}In_{11}Si_4$  не удается описать корреляцию между  $\Delta S_\rho$  и  $\Delta S_M$  одновременно для фазовых переходов первого и второго рода, что, очевидно, связано с различной природой этих переходов. Однако в окрестности температуры мартенситного перехода  $T_M$  соотношение (47) удовлетворительно описывает эксперимент при значениях  $\alpha = 12.26$  ету/г для  $Ni_{50}Mn_{35}In_{12}Si_3$  и  $\alpha = 9.3$  ету/г для  $Ni_{50}Mn_{35}In_{11}Si_4$ .



**Рис 24.** Зависимости изменения энтропии от температуры, рассчитанные из изотермических кривых намагничивания  $\Delta S_M$  и из зависимостей удельного сопротивления от поля  $\Delta S_\rho$  для образцов  $Ni_{50}Mn_{35}In_{12}Si_3$  (а) и  $Ni_{50}Mn_{35}In_{11}Si_4$  (б).

Действительно, нетрудно видеть, что соотношение (47) является эквивалентным соотношению Максвелла, если  $\rho = \rho_0 \exp(-M/\alpha)$ , что на самом деле имело место для манганитов  $La_{0.67}Ca_{0.33}MnO_3$  в узкой области температур [40], но отнюдь не является общим случаем. Поскольку МС является четным эффектом по намагнитченности и магнитному полю, можно без ограничения общности записать

$$\frac{\rho(T,H) - \rho(T,H=0)}{\rho(T,H=0)} = \frac{\Delta\rho}{\rho} \quad (49),$$

или

$$\rho(T,H) = \rho(T,H=0)\{1 + \beta[M(T,H)]^2\} \quad (50).$$

Тогда соотношение Максвелла эквивалентно корреляции (47), если

$$\alpha(T,H) = -\frac{\frac{\partial M(T,H)}{\partial T}}{\frac{\partial \ln(\frac{\rho(T,H)}{\rho(T,H=0)})}{\partial T}} = -M(T,H) \frac{\partial \ln M(T,H)/\partial T}{\partial \ln \rho(T,H)/\partial T} \quad (51).$$

Согласно (50) и (51) нетрудно получить

$$\frac{\alpha(T,H)}{M(T,H)} = -\frac{\eta}{1 + \frac{2\Delta\rho_M \eta [1+\gamma]}{1+\Delta\rho_M}} \quad (52),$$

где

$$\Delta\rho_M = \frac{\Delta\rho(T,H)}{\rho} \quad (53).$$

$$\eta(T,H) = \frac{\partial \ln M(T,H)/\partial T}{\partial \ln \rho(T,H=0)/\partial T} \quad (54).$$

$$\gamma(T,H) = \frac{\partial \ln \beta(T,H)/\partial T}{\partial \ln M(T,H)/\partial T} \quad (55).$$

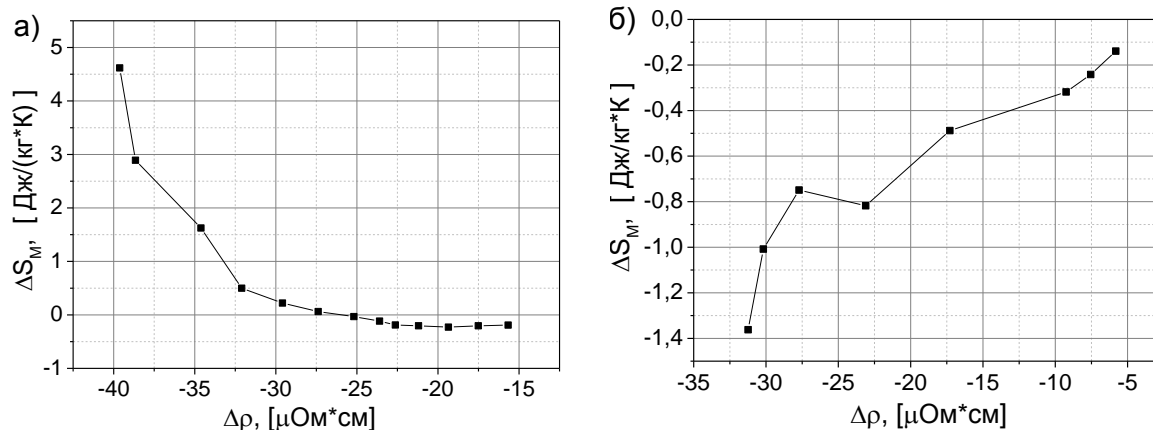
Как следует из этих выражений, параметр  $\alpha$  в общем случае зависит от магнитного поля и температуры. Вдали от характерных температур фазовых переходов в ферромагнитной области ( $T \ll T_C$ ) намагниченность слабо зависит от температуры, числитель в выражении (52) мал, так как  $\frac{\partial M(T,H)}{\partial T} \rightarrow 0$  и коэффициент  $\alpha \rightarrow 0$ , т. е. при этих температурах и МС, и МКЭ малы. Вблизи магнитного фазового перехода второго рода в металлических ферромагнетиках МС мало и температурной зависимостью параметра  $\beta$  в низшем приближении можно пренебречь. Тогда, как следует из (52) и (54), вблизи температуры Кюри параметр

$$\alpha(T \approx T_C, H) = -\rho(T, H=0) \frac{\partial M/\partial T}{\partial \rho(T,H=0)/\partial T} \quad (56).$$

сильно зависит от температуры, причем характер этой зависимости различен ниже и выше  $T_C$ . При фазовых переходах первого рода, когда происходит резкое одновременное изменение как сопротивления, так и намагниченности, параметр  $\alpha$  существенно слабее зависит от температуры, что и позволяет использовать корреляцию типа (39). В этом случае для оценки параметра  $\alpha$  по порядку величины можно считать, что  $\eta \approx 0.5$ , а намагниченность равна среднему значению в области перехода, что дает  $\alpha \approx -M/4$ , где  $M$  — максимальная намагниченность при температуре фазового перехода. Интересно, что эта

оценка позволяет получить правильные значения параметра  $\alpha$  не только для исследованных сплавов Гейслера, но и для манганитов  $La_{0.67}Ca_{0.33}MnO_3$ .

Было получено, что корреляция типа (48) не выполняется в случае исследованных сплавов ни для фазовых переходов первого, ни для фазовых переходов второго рода (рисунок 22). В обоих случаях отношение  $F = \frac{\Delta S_M(T, \Delta H)}{\Delta \rho(T, \Delta H)}$  сильно зависит от температуры, т. е. параметр  $F$  в выражении (48) заведомо не является константой, причем в случае фазового перехода второго рода значения параметра  $F$  выше и ниже температуры Кюри различаются. Такой результат не является неожиданным. Так, для фазового перехода второго рода полевая зависимость магнитной энтропии пропорциональна  $H^{2/3}$  [43], тогда как МС не подчиняется этому закону ни ниже, ни выше температуры Кюри. Следовательно, и теоретически соотношение (48) не является оправданным при постоянном значении  $F$ . Еще в большей степени это относится к поведению магнитной энтропии и МС вблизи магнито-структурного перехода. Действительно, в этом случае МС целиком связано с изменением в магнитном поле относительной доли мартенситной и аустенитной фаз, а намагниченность этих фаз не имеет значения, тогда как магнитная энтропия связана с изменением намагниченности. Поэтому соотношение (48) имеет весьма ограниченную область применения.



**Рис. 25.** Зависимость изменения энтропии  $\Delta S_M$  при фазовом переходе первого (а) и второго (б) рода от изменения сопротивления в поле 8 кЭ для сплава Гейслера  $Ni_{50}Mn_{35}In_{11}Si_4$ .

Таким образом, в настоящей работе показано, что, хотя большие значения МКЭ и МС наблюдаются при одних и тех же температурах и оба эффекта четны по намагниченности, корреляция типа (48) не является универсальной. Эмпирический параметр  $F$  сильно зависит от температуры в области фазовых переходов первого и второго рода. Соотношение (47) на качественном уровне выполняется как для фазового перехода первого, так и для фазового перехода второго рода, но при разных значениях параметра  $\alpha$ . Измерения МС позволяют выявить температурный интервал и интервал полей значительного магнитокалорического эффекта без использования прямых и косвенных методов определения этого практически важного эффекта.

### §3.4 Исследование магнитокалорических свойств сплавов Гейслера на основе Ni-Mn-In-Al

Ранее были проведены исследования магнитокалорических свойств образца  $Ni_{50}Mn_{35}In_{14}Al$  в работе [44]. По их результатам были сделаны следующие выводы: до-

бавление алюминия в малых концентрациях не влияет на температуры фазовых переходов, а также практически не изменяет максимальные значения МКЭ в областях фазовых переходов I и II рода. Однако добавка алюминия приводит к изменению формы минимума МКЭ. Так, если в тройном сплаве Гейслера  $Ni_{50}Mn_{35}In_{15}$  ширина отрицательно пика на уровне значения МКЭ  $\Delta T = 1$  К составляла 4 К, то в случае  $Ni_{50}Mn_{35}In_{14}Al$  она увеличилась до 6 К.

Такое влияние алюминия в качестве примеси на магнитокалорические свойства тройного сплава Гейслера вызывает определенный интерес. Для дальнейшего изучения этого вопроса была создана серия из трех образцов четырехкомпонентных сплавов Гейслера с составами  $Ni_{50}Mn_{35}In_{13.5}Al_{1.5}$ ,  $Ni_{50}Mn_{35}In_{13}Al_2$  и  $Ni_{50}Mn_{35}In_{12}Al_3$ .

На рис. 26 приведены результаты измерений намагниченности, МКЭ, а также график зависимости изменения энтропии от температуры, построенный по данным из изотермических кривых намагничивания для образца  $Ni_{50}Mn_{35}In_{13.5}Al_{1.5}$ . Согласно результатам измерений зависимости намагниченности от температуры, в данном образце наблюдаются фазовые I и II рода.

Для образца  $Ni_{50}Mn_{35}In_{14}Al$  в работе [44] приводятся следующие параметры: температура Кюри  $T_C = 321$  К, температура прямого мартенситного перехода  $T_M^{\text{прям}} = 290$  К, температура обратного мартенситного перехода  $T_M^{\text{обп}} = 306$  К, максимальная величина МКЭ в области температуры Кюри  $dT_K = 1,7$  К и максимальная величина МКЭ в области структурного перехода  $dT_M = -1,8$  К. Сравнивая эти параметры с полученными, можно сделать следующие замечания. Во-первых, температуры фазовых переходов с увеличением концентрации алюминия значительно смещаются. Во-вторых, значение МКЭ в области температуры Кюри уменьшилось на величину порядка 0,3 К. То же самое наблюдалось и при сравнении образца  $Ni_{50}Mn_{35}In_{14}Al$  с первоначальным  $Ni_{50}Mn_{35}In_{15}$ . Такая тенденция постепенного уменьшения МКЭ объясняется тем фактом, что при замещении индия алюминием изменяется параметр кристаллической решетки, что в свою очередь приводит к уменьшению обменного взаимодействия между атомами марганца. Таким образом, увеличивая концентрацию алюминия в сплаве, мы тем самым уменьшаем вклад в магнитный момент от подрешетки марганца, обладающей ферромагнитным упорядочением и, следовательно, общий скачок намагниченности вместе с величиной МКЭ. В-третьих, величина МКЭ в области фазового перехода I рода резко уменьшается, несмотря на то, что скачок намагниченности остается довольно существенным. Такое поведение МКЭ может говорить о том, что уменьшился вклад в эффект структурной части, которую оценить в рамках данной работы не удалось. Вдобавок к этому, ниже температуры мартенситного перехода наблюдается аномальный обратный магнитокалорический эффект. Величина этого эффекта сопоставима с величиной  $dT_M$ , а температурный интервал, на котором он наблюдается составляет порядка 25-30 К. Причины такого поведения зависимости  $dT(T)$  при низких температурах пока неясны и требуют дальнейшего рассмотрения.

Графики  $M(T)$  для образцов  $Ni_{50}Mn_{35}In_{13}Al_2$  и  $Ni_{50}Mn_{35}In_{12}Al_3$  представлены на рис. 27, значения температур переходов максимальные величины МКЭ и изменения магнитной части энтропии приведены в таблицах 5 и 6. Из них видно, что температуры переходов еще больше сместились вправо по температурной шкале, а скачок намагниченности резко сократился. В связи с малой величиной  $dM/dT$  получить удовлетворительные результаты прямых измерений МКЭ не удалось.

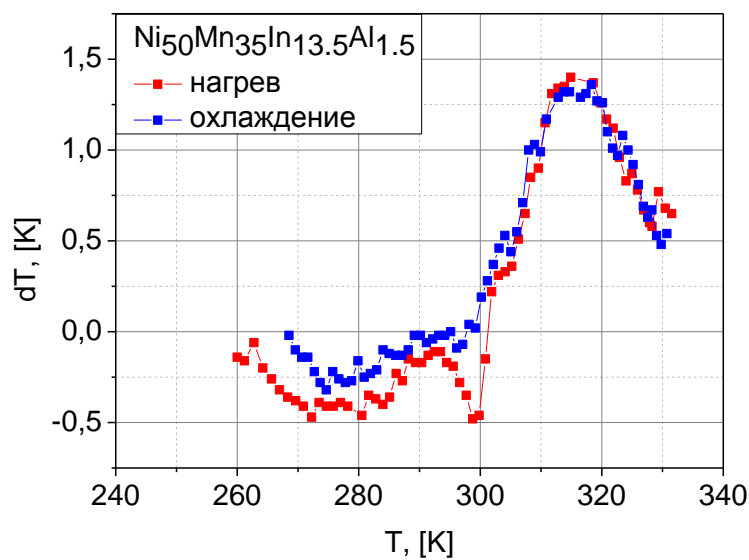
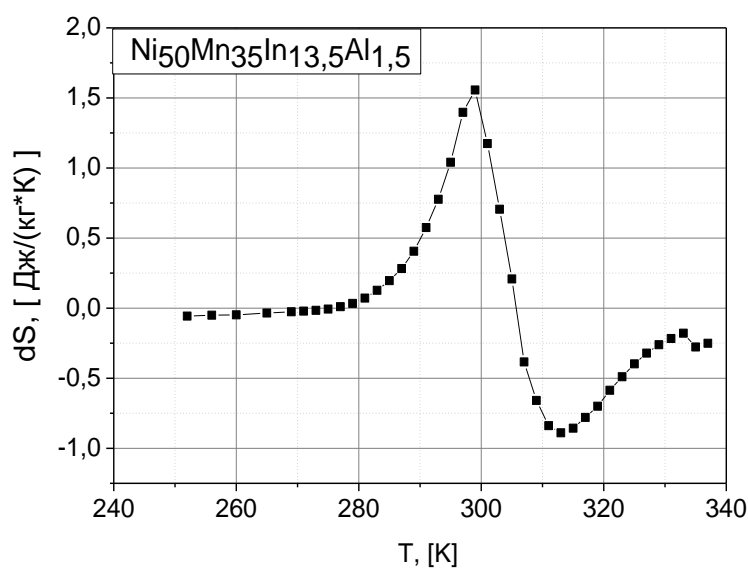
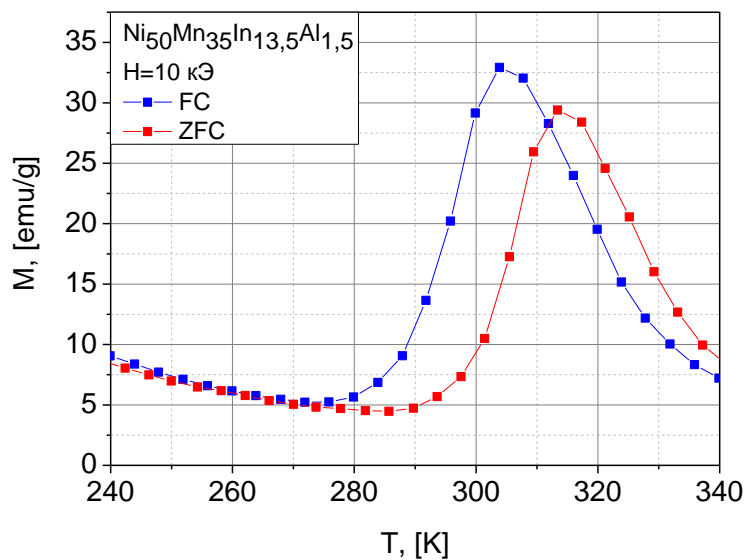


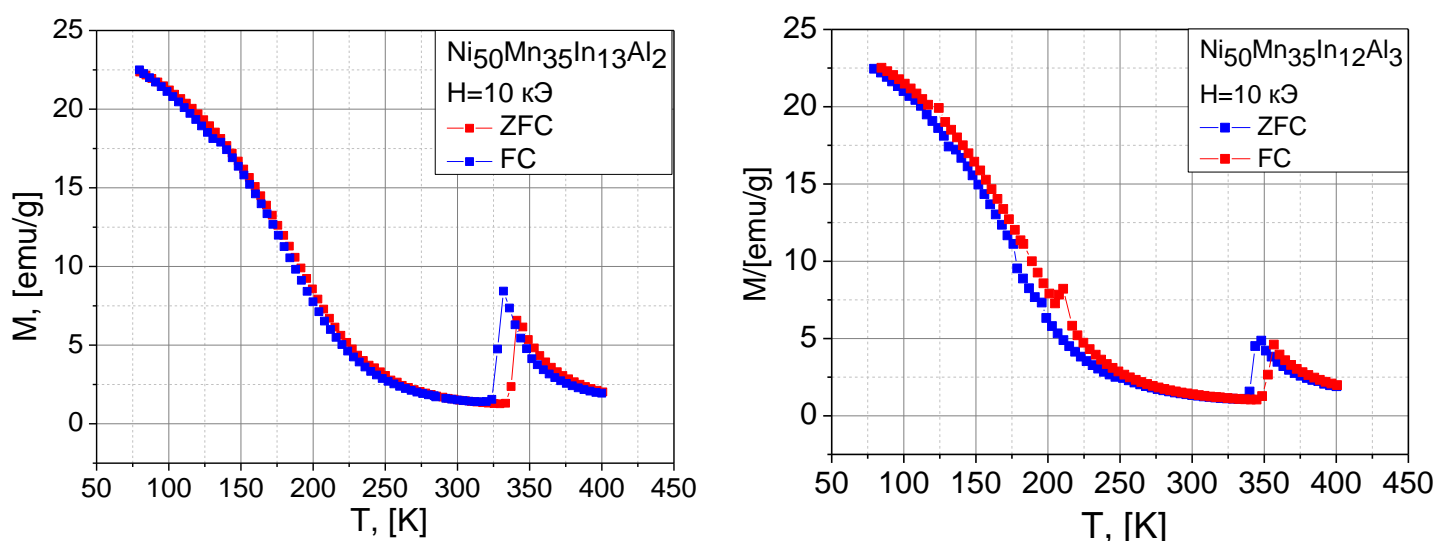
Рис. 26. Температурные зависимости намагниченности, изменения магнитной части энтропии и величины МКЭ для сплава  $Ni_{50}Mn_{35}In_{13.5}Al_{1.5}$ .

**Таблица 5.** Температуры переходов и максимальные значения величин МКЭ.

Состав	$T_M^{обр}$ , К	$T_C$ , К	$dT_M$ , К	$dT_C$ , К
$Ni_{50}Mn_{35}In_{13.5}Al_{1.5}$	294	316	-0,5	1,4

**Таблица 6.** Температуры переходов и максимальные величины изменения энтропии.

Состав	$T_M^{обр}$	$T_C$ , К	$dS_M$ , Дж/(кг*К)	$dS_C$ , Дж/(кг*К)
$Ni_{50}Mn_{35}In_{13.5}Al_{1.5}$	296	318	1,9	-1,1



**Рис. 27.** Зависимости намагниченности образцов  $Ni_{50}Mn_{35}In_{13}Al_2$  и  $Ni_{50}Mn_{35}In_{12}Al_3$  от температуры в режимах ZFC-FC, измеренные в поле 10 кЭ.

В итоге были сделаны следующие выводы. Увеличение доли алюминия в сплаве на основе Ni-Mn-In приводит к плавному уменьшению величины МКЭ в области температуры Кюри и резкому уменьшению в области мартенситного перехода. Однако, начиная с состава  $Ni_{50}Mn_{35}In_{13}Al_2$ , начинают пропадать признаки наличия мартенситного перехода, что говорит о приближении состава к границе зоны существования мартенситного перехода на фазовой диаграмме.

### §3.5 Влияние малых изменений концентрации элементов на МКЭ в сплавах Гейслера

Как известно, на магнитных фазовых диаграммах существуют области с электронной плотностью, соответствующие определенной кристаллической структуре. Если взять за основу некоторый состав и далее менять соотношение между элементами на величину порядка десятых процента, то можно получить набор сплавов с одинаковой кристаллической структурой. Однако, замещение атомов одного сорта атомами другого приводит к изменению параметра решетки, а поскольку магнитный порядок в сплавах Гейслера определяется РККИ взаимодействием, такое смещение может сильно повлиять на магнитные свойства образца и как следствие на МКЭ.

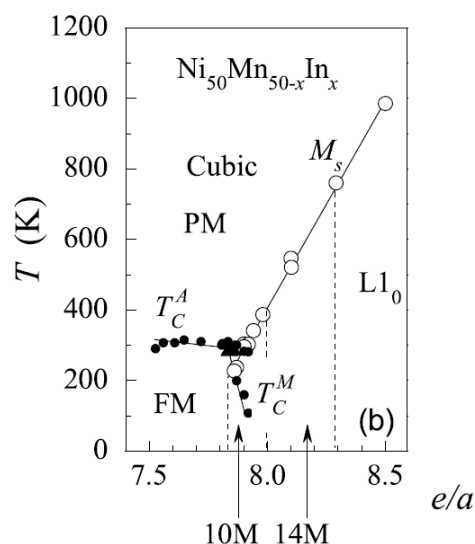


В данной работе исследовалась зависимость магнитокалорических параметров от изменения соотношения между элементами, входящими в состав образцов, а также от добавления примесных элементов в малых концентрациях. За основу был взят состав тройного сплава Гейслера  $Ni_{50}Mn_{35}In_{15}$ . Данные о составах приведены в таблице 7. В дальнейшем для более простого понимания результатов сплавы будут обозначаться с помощью соответствующего им наименования, указанного в таблице.

**Таблица 7.** Зависимость количества свободных электронов от состава образцов тройных и четверных сплавов Гейслера на основе Ni-Mn-In.

Наименование	Состав	e/a
S1	$Ni_{49.7}Mn_{34.8}In_{15.5}$	7.87
S2	$Ni_{49.8}Mn_{34.7}In_{15.5}$	7.87
S3	$Ni_{46.7}Fe_3Mn_{34.8}In_{15.5}$	7.81
S4	$Ni_{49.9}Ni_{34.7}In_{15.4}$	7.88
S5	$Ni_{50}Mn_{34.8}In_{15.2}$	7.89
S6	$Ni_{49.9}Mn_{34.9}In_{15}Ag_{0.2}$	7.91
S7	$Ni_{49.6}Mn_{34.5}In_{15.9}$	7.85
S8	$Ni_{49.8}Mn_{34.9}In_{15.3}$	7.88
S9	$Ni_{50}Mn_{34.8}In_{15.2}$	7.89
S10	$Ni_{49.9}Mn_{35.1}In_{15}$	7.90

Измерения намагниченности проводились с помощью СКВИД магнитометра в Университете Южного Иллинойса. Измерения МКЭ проводились прямым методом. Согласно предварительной оценки, значения электронной плотности образцов лежат в интервале от 7.8 e/a до 7.9 e/a. Соответствующая данному типу сплавов магнитная фазовая диаграмма приведена на рис. 28.

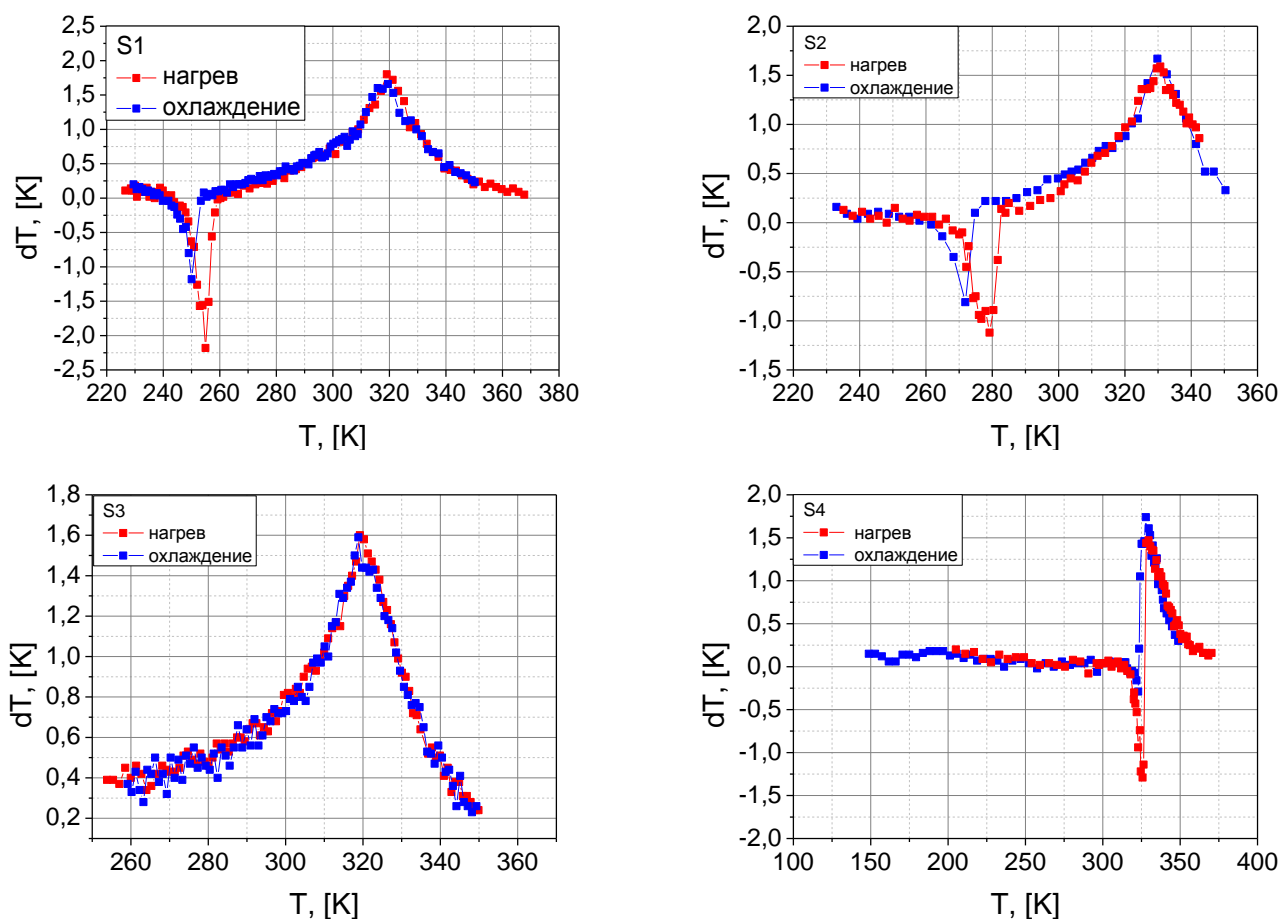


**Рис. 28.** Магнитная фазовая диаграмма тройных сплавов на основе  $Ni_{50}Mn_{50-x}In_x$ . Треугольники и кружочки обозначают температуры магнитных и мартенситных превращений соответственно [45].

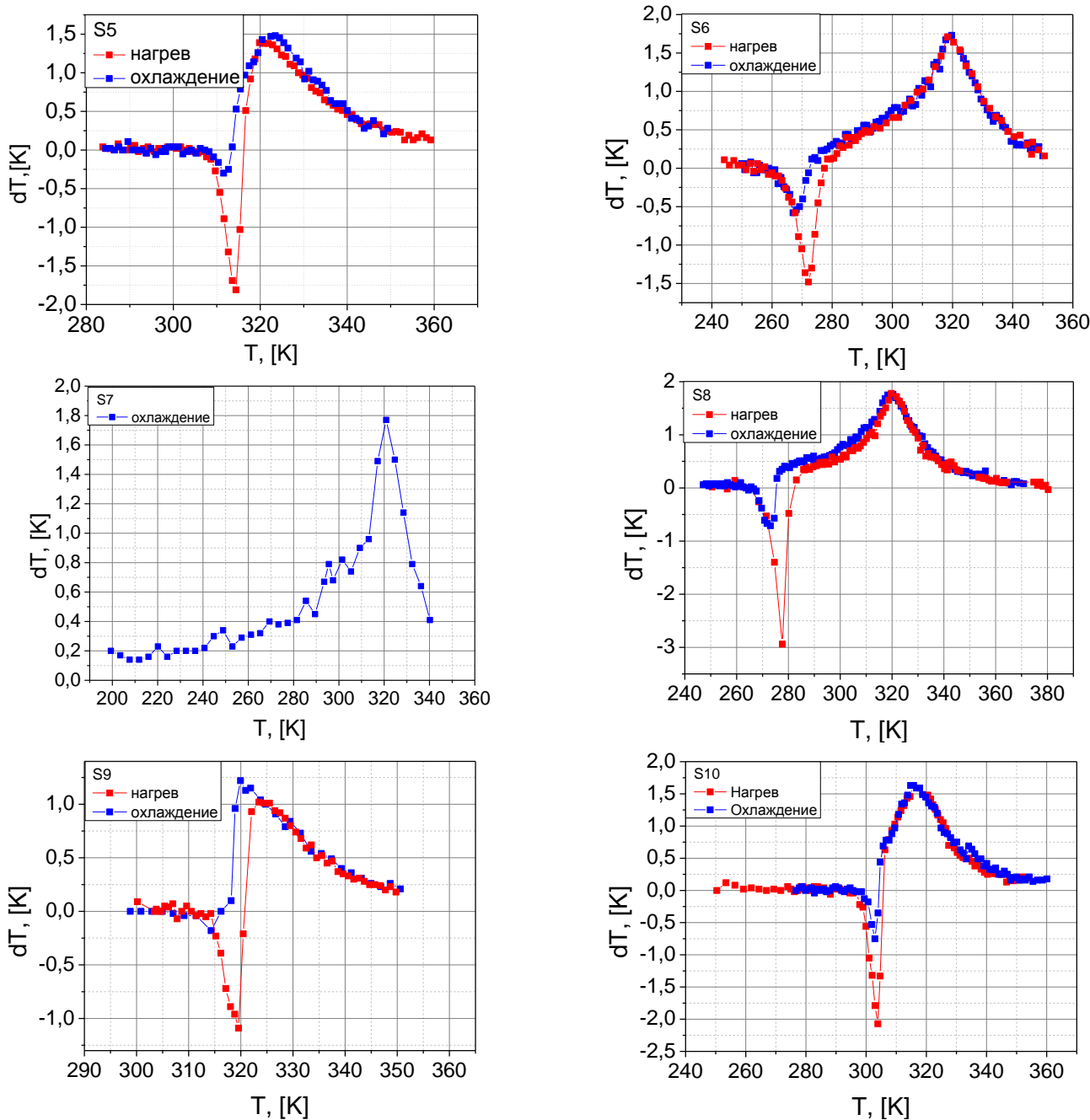
Из нее следует, что в зависимости от температуры рассматриваемые сплавы могут находиться в трех различных видах магнитного упорядочения: при температуре выше 300 К

составы с рассматриваемой электронной плотностью находятся в парамагнитном состоянии с кубической гранцентрированной кристаллической решеткой, при температурах ниже 300 К происходит переход в состояние с ферромагнитным упорядочением, а при еще более низких температурах происходит мартенситный переход, в слабомагнитное состояние, сопровождающееся изменением кристаллической решетки. Стоит отметить, что согласно данной диаграмме, образцы с отношением  $e/a$  близким к 7.8 не претерпевают мартенситного превращения и остаются в ферромагнитной аустенитной фазе.

Представленные на рис. 29 и рис. 30 результаты измерений  $dT(T)$  демонстрируют широкий диапазон значений температур мартенситного перехода и величин МКЭ в области мартенситного перехода. Так в серии присутствует ряд образцов, у которых пик прямого МКЭ близок к пику обратного МКЭ (S4, S5, S9). Такое поведение говорит о том, что низкотемпературная слабомагнитная фаза в результате магнитоструктурного перехода трансформируется в ферромагнитную аустенитную фазу, находящуюся в области температур близкой к температуре Кюри. В тоже время имеются составы, у которых расстояние между переходами по температурной шкале составляет десятки градусов (S1, S2, S6). Такое различие в температурах переходов и величинах МКЭ представляется интересным, учитывая тот факт, что разница между входящими в состав элементами достигает всего лишь десятых долей процента от общего состава.



**Рис. 29.** Зависимости магнитокалорического эффекта от температуры для образцов на основе Ni-Mn-In (S1-S4).



**Рис. 30.** Зависимости магнитокалорического эффекта от температуры для образцов на основе Ni-Mn-In (S5-S10).

Согласно магнитным и магнитокалорическим измерениям, образцы S3 и S7 не претерпевают мартенситного превращения. Такой результат является вполне ожидаемым, поскольку как было сказано ранее, часть образцов с низкой электронной плотностью могут оказаться за границей существования мартенситного перехода на фазовой плоскости. Согласно оценке  $e/a$ , приведенной в таблице 7, образцы S3 и S7 обладает наименьшим количеством свободных электронов, приходящихся на атом.

В таблице 8 приведены значения температур Кюри  $T_C$ , температур начала прямого и обратного мартенситного перехода  $T_{m \text{ прям}}$  и  $T_{m \text{ обр}}$ , а также максимальные значения МКЭ в области температуры Кюри  $dT_C$  при прямом и обратном мартенситном переходе  $dT_{m \text{ прям}}$  и  $dT_{m \text{ обр}}$  соответственно. Как видно из таблицы, прямой МКЭ, связанный с температурой Кюри слабо меняется в зависимости состава. Также для большей части сплавов

температура Кюри лежит в узком диапазоне температур в районе 320 К. Совершенно другая ситуация наблюдается в области мартенситного перехода. Как было замечено ранее, температуры переходов сильно меняются при переходе от состава к составу, и кроме того, величины МКЭ также сильно разнятся.

Наилучшими магнитокалорическими показателями обладает образец S8. У него при обратном мартенситном превращении величина МКЭ достигает -3 К, а при прямом превращении -0,7 К. Такая большая величина МКЭ сопоставима с результатами, представленными в работе [2]. У образца S2 величина эффекта по сравнению с другими результатами небольшая. Однако, величина  $dT$  при охлаждении сопоставима с величиной  $dT$  при нагреве, что не характерно ни для одного из изученных сплавов. Противоположными свойствами обладает образец S5. У него относительно высокое значение величины МКЭ при охлаждении и малое значение МКЭ при нагреве (разница между ними составляет 1,5 К). Такая разница между величинами эффекта не объясняется полученными результатами и требует дальнейшего изучения.

**Таблица 8.** Температуры переходов и максимальные значения величин МКЭ сплавов на основе Ni-Mn-In

Образец	$T_C$ , К	$T_{m \text{ прям}}$ , К	$T_{m \text{ обр}}$ , К	$dT_C$ , К	$dT_{m \text{ прям}}$ , К	$dT_{m \text{ обр}}$ , К
1S	319	247	253	1,8	-2,2	-1,2
2S	330	271	278	1,7	-1,1	-0,8
3S	320	-	-	1,6	-	-
4S	328	316	328	1,7	-1,3	-0,3
5S	322	308	314	1,5	-1,8	-0,3
6S	320	259	274	1,6	-1,5	-0,6
7S	321	-	-	1,8	-	-
8S	320	273	278	1,8	-3,0	-0,7
9S	320	314	319	1,2	-1,1	-0,2
10S	317	297	305	1,6	-2,1	-0,8

Образец S10 интересен тем, что расстояние между пиками МКЭ в области магнито-структурного перехода составляет всего 1 К. Таким образом, у образца S10 практически отсутствует температурный гистерезис, присущий всем сплавам Гейслера, претерпевающим мартенситный переход.

В результате было показано, что малые изменения концентрации элементов приводят к появлению целого ряда интересных магнитокалорических свойств. Однако, при исследовании серии сплавов с малым изменением концентрации входящих в них элемен-

тов возникает целый ряд проблем. Во-первых, существуют сложности с воспроизведением образца с определенным составом: в ходе приготовления некоторые элементы, такие как марганец, могут быть подвергнуты термоэмиссии. Поскольку контролировать данный процесс достаточно трудно, массовое соотношение между элементами в итоге может отличаться от запланированного состава. Во-вторых, по имеющимся данным не удается установить закономерности между величинами МКЭ в области мартенситного перехода при нагреве и охлаждении. Очевидно, что в этом диапазоне температур величина МКЭ образца  $dT$  сильно зависит от структурного вклада в изменение энтропии. Для того чтобы оценить величину этого вклада, требуется произвести дополнительные исследования по растяжению образцов в адиабатических условиях при мартенситном превращении.

С точки зрения использования сплавов Гейслера в качестве рабочего тела охлаждающей установки на данный момент можно сделать следующие выводы: наличие фазовых переходов I и II рода, а также возможность смещения температур переходов в необходимый для практического применения температурный интервал позволяет их использовать в качестве хладагента. Однако, в случае каждого перехода имеются свои плюсы и минусы. Так значительная величина МКЭ (порядка 1 К) в области фазового перехода II рода может наблюдаться в широком температурном интервале около 20 К. Главным минусом является тот факт, что при создании магнитных холодильников амплитуда магнитного поля не будет превышать величины 1 Тл. При таком значении поля эффективность сплавов Гейслера будет неудовлетворительной. В случае же мартенситного перехода можно добиться более привлекательных величин изменения температуры при изменении магнитного поля, однако, в этом случае рабочий интервал зачастую ограничен единицами градусов и выведение охлаждающей установки за пределы этого интервала может привести к значительному уменьшению величины МКЭ в связи с гистерезисными эффектами. Таким образом, необходимо продолжать исследования МКЭ в сплавах Гейслера с целью нахождения образцов с более резким скачком намагниченности в области температуры Кюри аустенитной фазы, а в области мартенситного перехода необходимо провести тензометрические исследования и прямые измерения изменения температуры образца в “сильных” магнитных полях для лучшего понимания роли структурного вклада в МКЭ.

## Основные результаты:

1. На основании проведенных исследований магнитных и магнитокалорических свойств четверных сплавов Гейслера было показано, что легирование кремнием в различных концентрациях позволяет сдвигать температуры протекания фазовых переходов и варьировать величину МКЭ в области мартенситного перехода, что является важным результатом с точки зрения практического использования сплавов Гейслера. При легировании алюминием в малых концентрациях было обнаружено размытие пика и уменьшение максимальной величины МКЭ, а при больших концентрациях – резкое падение скачка намагниченности при мартенситном переходе, и как следствие, исчезновения МКЭ. В образце  $Ni_{50}Mn_{34.8}In_{14.2}B$  обнаружен уникальный магнитоструктурный переход из ферромагнитной мартенситной фазы в высокотемпературную аустенитную фазу.
2. Из полученных результатов следует, что прямые и косвенные измерения МКЭ в исследованных сплавах находятся в хорошем согласии как с точки зрения температур фазовых переходов, так и в плане максимальных и минимальных значений МКЭ в областях фазовых переходов.
3. В ходе исследований МКЭ в тройных сплавах Гейслера с близкими составами было показано, что температуры мартенситных переходов удовлетворительно описываются магнитной фазовой диаграммой, однако величины МКЭ резко отличаются от состава к составу. Такое поведение прямых измерений МКЭ невозможно описать в рамках данной феноменологической модели. Также до сих пор до конца неясны причины расхождения величин МКЭ в области мартенситного перехода при нагреве и охлаждении. Для решения этого вопроса необходимо произвести учет вклада структурной части в изменение энтропии образца при мартенситном переходе.
4. На примере сплавов  $Ni_{50}Mn_{35}In_{12}Si_3$  и  $Ni_{50}Mn_{35}In_{11}Si_4$  была показана принципиальная возможность корреляции между МС и МКЭ. Очевидно, что использование универсальной формулы для фазовых переходов с различными механизмами возникновения невозможно, но полученные результаты дают возможность оценки МКЭ по крайней мере в области мартенситного перехода для таких образцов, как тонкие пленки, ленты и т. д.

## Литература

### I. Цитируемая литература

- [1] C. Zimm, A. Jastrab, A. Sternberg et al, «Description and performance of a near-room temperature magnetic refrigerator,» *Advances in Cryogenic Engineering*, V. 43, P. 1759-1766, 1998.
- [2] Jian Liu, Tino Gottschall, Konstantin P. Skokov, James D. Moore and Oliver Gutfleisch, «Giant magnetocaloric effect driven by structural transitions,», *Nature Materials*, V. 11, P. 620-626, 2012.
- [3] Tanja Graf, Claudia Felser, Stuart S.P. Parkin, «Simple rules for the understanding of Heusler compounds», V. 39, P. 1-50, 2011.
- [4] A. Sozinov, A. A. Likhachev, N. Lanska, and K. Ullakko, «Giant magnetic-field-induced strain in NiMnGa seven-layered martensitic phase», *Applied Physics Letters*, V. 80(10), P. 1746–1748, 2002.
- [5] А. Н. Васильев, В. Д. Бучельников, Т. Такаги и др., «Ферромагнетики с памятью формы», *Успехи физ. наук*, Т. 173, № 6, С. 577-608, 2003.
- [6] V. D. Buchelnikov, V. V. Sokolovskiy, S. V. Taskaev et al, «Theoretical modeling of magnetocaloric effect in Heusler Ni-Mn-In alloy by Monte Carlo study», *Materials Science Forum*, V. 635, P. 137-142, 2010.
- [7] V. A. Chernenko, C. Segui, E. Cesari et al, «Sequence of martensitic transformations in Ni-Mn-Ga alloys», *Phys. Rev. B*, V. 57, P. 2659- 2662, 1998.
- [8] T. Krenke, M. Acet, E.F. Wassermann et al, «Ferromagnetism in the austenitic and martensitic states of Ni-Mn-In alloys», *Phys. Rev. B*, V. 73, P. 174413-10, 2006.
- [9] Y. Sutou, Y. Imano, N. Koeda et al, «Magnetic and martensitic transformations of NiMnX (X = In, Sn, Sb) ferromagnetic shape memory alloys», *Appl. Phys. Lett.*, V. 85, P. 4358-4360., 2004.
- [10] T. Krenke, «Untersuchung der martensitischen Umwandlung und der magnetischen Eigenschaften Mangan-reicher Ni-Mn-In- und Ni-Mn-Sn- Heusler-Legierungen», *Dem Fachbereich Physik der Universität Duisburg-Essen*, 2007.
- [11] D. Brown. et al, " Photoelectron spectroscopy of manganese-based Heusler alloys", *Phys. Rev. B*, P. 1563-1571, 1998.

- [12] A. Kimura. et al, "Magnetic circular dichroism in the soft-x-ray absorption spectra of Mn-based magnetic intermetallic compounds", Phys. Rev. B, P. 6021-6030, 1997.
- [13] P. J. Webster, K. R. A. Ziebeck, S. L. Town, M. S. Peak, Philos. Mag. , " *Magnetic order and phase transformation in Ni<sub>2</sub>MnGa*. Philosophical Magazine", B 49, P. 295-310, 1984.
- [14] А. Д. Божко. и. др, "Фазовые переходы в ферромагнитных сплавах Ni<sub>2+x</sub>Mn<sub>1-x</sub>Ga", Письма в ЖЭТФ, Т. 67, Вып. 3, С. 212-216, 1998.
- [15] A. N. Vasil'ev et al, " Structural and magnetic phase transitions in shape-memory alloys Ni<sub>2+x</sub>Mn<sub>1-x</sub>Ga" Phys. Rev. B, P. 1113-1120, 1999.
- [16] Wang WH. et al, "Magnetic properties and structural phase transformations of NiMnGa alloys", IEEE Trans. Magn.,V. 37, P. 2715 - 2717, 2001.
- [17] von Herrn Ersoy S, a, si o ~ glu, «First-principles study of the exchange interactions», Dissertation zur Erlangung des akademischen Grades Dr. rer. nat., 2006.
- [18] V. K. Sharma, M. K. Chattopadhyay and S. B. Roy, «Kinetic arrest of the first order austenite to martensite phase transition in Ni<sub>50</sub>Mn<sub>34</sub>In<sub>16</sub>: dc magnetization studies», Phys. Rev. B, V. 76, P. 140401(R)-4, 2007.
- [19] P. J. Brown, A.P. Grandy, K. Ishida et al, «The magnetic and structural properties of the magnetic shape memory compound Ni<sub>2</sub>Mn<sub>1.44</sub>In<sub>0.56</sub>», J. Phys.: Condens. Matter., V. 18, P. 2249-2259, 2006.
- [20] R. Y. Umetsu, R. Kainuma, Y. Amako et al, «Mössbauer study on martensite phase in Ni<sub>50</sub>Mn<sub>36.5</sub><sup>57</sup>Fe<sub>0.5</sub>Sn<sub>13</sub> metamagnetic shape memory alloy», Appl. Phys. Lett., V. 93, P. 042509-3, 2008.
- [21] V. V. Khovaylo, T. Kanomata, T. Tanaka et al, «Magnetic properties of Ni<sub>50</sub>Mn<sub>34.8</sub>In<sub>15.2</sub> probed by Mössbauer spectroscopy», Phys. Rev. B, V. 80, P. 144409-7, 2009.
- [22] T. Krenke, E. Duman, M. Acet et al, «Magnetic superelasticity and inverse magnetocaloric effect in NiMnIn,» Phys. Rev. B, V. 75, P. 104414-6, 2007.
- [23] T. Krenke, E. Duman, M. Acet et al, «Magnetic superelasticity and inverse magnetocaloric effect in NiMnIn,» Phys. Rev. B, V. 75, P. 104414-6, 2007.
- [24] J. RomeroGo´mez, R.FerreiroGarcia, A.DeMiguelCatoira, M.RomeroGo´mez, «Magnetocaloric effect: A review of the thermodynamic cycles in magnetic refrigeration», Renewable and Sustainable Energy Reviews, V. 17, P. 74-82, 2013.
- [25] A. M. Tishin, Y. I. Spichkin, "The Magnetocaloric Effect and its Applications ", IOP Publishing Ltd , 2003.
- [26] V. K. Pecharsky, K. A. Gschneidner, Jr., A. O. Pecharsky, and A. M. Tishin, «Thermodynamics of the magnetocaloric effect», Phys. Rev. B., т. V. 64. , pp. P. 144406-



13., 2001.

- [27] К. П. Белов, «Упругие, тепловые и электрические явления в ферромагнетиках» Гос. изд-во технико-теоретической литературы, 1957.
- [28] L. Pareti, M. Solzi, F. Albertini et al, «Giant entropy change at the co-occurrence of structural and magnetic transitions», *Eur. Phys. J. B*, V. 32, P. 303–307, 2003.
- [29] F. Albertini, F. Canepa, S. Cirafici et al, «Composition dependence of magnetic and magnetothermal properties of Ni–Mn–Ga shape memory alloys », *JMMM*, P. 272-276 (part III), P. 2111-2112, 2004.
- [30] A. K. Pathak, M. Khan, I. Dubenko et al, «Large magnetic entropy change in  $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{50-x}\text{In}_x$  Heusler alloys», *Appl. Phys. Lett.*, V. 90. P. 262504-3, 2007.
- [31] A. K. Pathak et al, «The effect of partial substitution of In by Si on the phase transitions and respective magnetic entropy changes of  $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{35}\text{In}_{15}$  Heusler alloy,» *J. Phys. D: Appl. Phys.*, т. V. 41, pp. P. 202004-6, 2008.
- [32] A. K. Pathak, I. Dubenko, S. Stadler et al, «The effect of partial substitution of In by Si on the phase transitions and respective magnetic entropy changes of  $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{35}\text{In}_{15}$  Heusler alloy», *J. Phys. D: Appl. Phys.*, V. 41, P. 202004-6, 2008.
- [33] Igor Dubenko, Tapas Samanta, Arjun Kumar Pathak, Alexandr Kazakov, Valerii Prudnikov, Shane Stadler, Alexander Granovsky, Arcady Zhukov, «Magnetocaloric effect and multifunctional properties of Mn-based heusler alloys», *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, V. 324(21), P. 3530-3534, 2011.
- [34] L. Pareti, M. Solzi, F. Albertini et al, «Giant entropy change at the co-occurrence of structural and magnetic transitions in the  $\text{Ni}_{2.19}\text{Mn}_{0.81}\text{Ga}$  Heusler alloy», *Eur. Phys. J. B*, V. 32, P. 303–307, 2003.
- [35] F. Albertini, F. Canepa, S. Cirafici et al, «Composition dependence of magnetic and magnetothermal properties of Ni–Mn–Ga shape memory alloys», *JMMM*, Т. %1 из %2V. 272-276 (part III), P. 2111-2112, 2004.
- [36] V. V. Sokolovskiy et al, «Quaternary Ni–Mn–In–Y Heusler alloys: a way to achieve materials with better magnetocaloric properties?», *Journal of Physics D: Applied Physics*, V. 46, P. 305003 (1-9), 2013.
- [37] Андреев А. С. , Белов К.П., Никитин С.А., Тишин А.М., "Магнетокалорический эффект в редкоземельных магнетиках", *УФН*, 158, 4, 27, С. 553-579, 1989.
- [38] Igor Dubenko, Tapas Samanta, Abdiel Quetz, Alexander Kazakov, Igor Rodionov et al, «The comparison of direct and indirect methods for determining the magnetocaloric parameters

in the Heusler alloy Ni<sub>50</sub>Mn<sub>34.8</sub>In<sub>14.2</sub>B», *Appl. Phys. Lett.*, V. 100, P. 192402(1-4), 2012.

- [39] А. М. Алиев, А. Б. Батдалов, В. С. Калитка, «Магнитокалорические свойства манганитов в переменных магнитных полях», *Письма в ЖЭТФ*, Т. 90, Вып. 10, С. 736-739, 2009.
- [40] C.M. Xiong, J.R. Sun, Y.F. Chen, B.G. Shen, J. Du, Y.X. Li., " Relation between magnetic entropy and resistivity in La<sub>0.67</sub>Ca<sub>0.33</sub>MnO<sub>3</sub>", *IEEE Transact. Magn.*, V. 41, P. 122-124 , 2005.
- [41] N. Sakamoto, T. Kyomen, S. Tsubouchi, M. Itoh, " Proportional relation between magnetoresistance and entropy suppression due to magnetic field in metallic ferromagnets", *Phys. Rev. B*, V. 69, P. 092401(1-4), 2004.
- [42] А.Б. Грановский, В.Н. Прудников, А. П. Казаков, А. Zhukov, I. Dubenko, "Определение коэффициентов нормального и аномального эффектов Холла в ферромагнитных сплавах Гейслера NiMnInSi при мартенситном превращении", *ЖЭТФ*, Т. 142, № 5, С. 916-927, 2012.
- [43] A. Kazakov, V. Prudnikov, A. Granovsky, N. Perov, I. Dubenko, A.K. Pathak, N. Ali, A. Zhukov, M. Ilyin, J. Gonzalez, J. Nanosci, " Phase transitions, magnetotransport and magnetocaloric effects in a new family of quaternary Ni-Mn-In-Z Heusler alloys", *J. Nanosci. Nanotechnol*, V. 12, P. 7426-7431, 2012.
- [44] П. Н. Коновалов, «Магнитокалорический эффект в сплавах Гейслера на основе Ni-Mn-In», *Дипломная работа*, МГУ им. М. В. Ломоносова, 2010.
- [45] A. Planes et al, «Magnetocaloric effect and its relation to shape-memory properties in ferromagnetic Heusler alloys», *J. Phys.: Condens. Matter*, V. 21, № 23, P. 233201, 2009.

## II. Список публикаций по теме дипломной работы

### 1) Статьи

1. Igor Dubenko, Tapas Samanta, Abdiel Quetz, Alexander Kazakov, **Igor Rodionov** et al. "The comparison of direct and indirect methods for determining the magnetocaloric parameters in the Heusler alloy Ni<sub>50</sub>Mn<sub>34.8</sub>In<sub>14.2</sub>B". Appl. Phys. Lett. 100, 192402, 2012
2. Igor Dubenko, Tapas Samanta, Abdiel Quetz, Alexander Kazakov, **Igor Rodionov**, Denis Mettus, Valerii Prudnikov et al. "The Adiabatic Temperature Changes in the Vicinity of the First-Order Paramagnetic-Ferromagnetic Transition in the Ni-Mn-In-B Heusler Alloy". IEEE TRANSACTIONS ON MAGNETICS, VOL. 48, NO. 11, pp. 3738-3741, NOVEMBER 2012
3. **И.Д. Родионов**, Д.Е. Меттус, А.П. Казаков, М.В. Прудникова, В.Н. Прудников, И.С. Дубенко, А.Б. Грановский. "Корреляция между магнитосопротивлением и магнитной энтропией при фазовых переходах первого и второго рода в сплавах Гейслера Ni-Mn-In-Si", Физика твердого тела 55(9), стр. 1861-1865, 2013

### 2) Тезисы конференций

1. **Rodionov I.D.**, Kazakov A. P., Dubenko I.S. "Magnetocaloric effect in Heusler alloys based on Ni-Mn-In". Book of abstracts International Baltic School on solid state and magnetism phenomena, p. 43, 2012.
2. **Родионов И.Д.**, Казаков А.П. "Магнитокалорический эффект в сплавах Гейслера на основе Ni-Mn-In". Научная конференция "ЛОМОНОСОВ", [http://lomonosovmsu.ru/archive/Lomonosov\\_2012/structure\\_26\\_1879.htm](http://lomonosovmsu.ru/archive/Lomonosov_2012/structure_26_1879.htm), 2012 г.
3. **Родионов И.Д.**, Казаков А.П. "Корреляция между магнитосопротивлением и магнитной энтропией при фазовых переходах первого и второго рода в сплавах Гейслера Ni-Mn-In-Si". Научная конференция "ЛОМОНОСОВ", сборник тезисов докладов, секция "Физика", стр. 400-401, 2013 г.
4. Павлочев С. Ю., **Родионов И. Д.** Магнитокалорический эффект в сплавах Гейслера на основе Ni-Co-Mn-In. Научная конференция "ЛОМОНОСОВ", сборник тезисов докладов, секция "Физика", стр. 354-355, 2013 г.
5. **Родионов И. Д.**, Меттус Д. Е. "Исследование транспортных, магнитных и магнитокалорических свойств сплавов Гейслера". Сборник трудов Всероссийского конкурса работ студентов и аспирантов в области новых материалов и технологии их получения, МГТУ имени Н. Э. Баумана, Москва, стр. 301-308, 2012 г.

6. I. Dubenko, T. Samanta, A. Quetz, A. Kazakov, **I. Rodionov**, D. Mettus, V. Prudnikov, S. Stadler, P. Adams, J. Prestigiacomo, A. Granovsky, A. Zhukov and N. Ali. “The Adiabatic Temperature Changes in the Vicinity of the First Order Paramagnetic-Ferromagnetic Transition of the Ni-In-Mn-B System”. INTERMAG 2012, EV-01, p.133, May 7-11, Vancouver, Canada 2012, (international).
7. A. P. Kazakov, V.N. Prudnikov, **I.D. Rodionov**, D. Mettus, N.S. Perov, A.B. Granovsky, A. Zhukov, J. Gonzalez, I. Dubenko, A.K. Pathak, N. Ali, S. Stadler, P. Adams, J. Prestigiacomo. “Magnetic, magnetotransport and magnetocaloric properties of quaternary Ni-Mn-In-Z Heusler alloys” (invited). ICM 2012 – 19th International Conference on Magnetism, p.54, July 8-13, Busan, South Korea (2012).
8. A.B. Granovsky, V.N. Prudnikov, **I.D. Rodionov**, D.E. Mettus, I. S. Dubenko, A. P. Zhukov. “Magnetotransport and magnetocaloric properties of Ni-Mn-In-Z Heusler alloys” (invited). Donostia International Conference on Magnetism and Applications, San Sebastian, Spain, September 8-15, ( 2013), p. 15
9. A.B. Granovsky, V.N. Prudnikov, E.A. Gan’shina, A.P. Kazakov, **I.D. Rodionov**, D.E. Mettus, I.A. Novikov, I. S. Dubenko, A. Zhukov. “Magnetic, magnetocaloric, magnetotransport and magneto-optical properties of Ni-Mn-In-Z Heusler alloys” (invited). Euro-Asian Symposium "Trends in MAGnetism: Nanomagnetism", p.249, September 15-21, 2013, Vladivostok, Russian Island, Russia
10. D.E. Mettus, **I.D. Rodionov**, A. Zhukov, I. S. Dubenko. “Magnetic, Magnetotransport and magneto-optical properties of Heusler alloys based on Ni-Mn-In-Z”(invited). 17<sup>th</sup> symposium “Nanophysics and nanoelectronics”, March 11-15, 2013, Nizhnii Novgorod, Russia,

## **Благодарности**

Автор выражает благодарность своему научному руководителю Прудникову Валерию Николаевичу за выбор темы дипломной работы и оказанную помощь в ходе ее написания; Казакову Александру Павловичу и Титову Ивану Сергеевичу за большое количество комментариев, рекомендаций и замечаний, высказанных по тексту дипломной работы; Грановскому Александру Борисовичу за обсуждение результатов работы, а также за помощь в написании диплома; Дубенко Игорю Сергеевичу за предоставленные образцы.