

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ  
УЧЕРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ  
«МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ  
имени М.В.ЛОМОНОСОВА»

ФИЗИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ

КАФЕДРА МАГНЕТИЗМА

БАКАЛАВРСКАЯ РАБОТА

**МАГНИТОКАЛОРИЧЕСКИЕ И МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА  
ЧЕТВЕРНЫХ СПЛАВОВ ГЕЙСЛЕРА**

Выполнил студент

419 группы:

Блинов Михаил Ильич

---

Научный руководитель:

Профессор Прудников

Валерий Николаевич

---

Допущена к защите

28 мая 2015 г.

зав.кафедрой \_\_\_\_\_

Москва

2015 г.

# Оглавление

<b>Введение</b>	<b>3</b>
<b>1. Магнитокалорический эффект</b>	<b>5</b>
1.1 Термодинамическое описание МКЭ	6
1.2 Методы измерения МКЭ	9
1.3 МКЭ в различных веществах	10
<b>2. Сплавы Гейслера</b>	<b>12</b>
<b>3. Влияние бора</b>	<b>14</b>
<b>4. Экспериментальная часть</b>	<b>16</b>
4.1 Проведение эксперимента	16
4.2 Изготовление и подготовка образцов	16
4.3 Экспериментальные установки	18
4.3.1 Вибрационный магнетометр LakeShore	18
4.3.2 Установка для измерения магнитокалорического эффекта MagEq MMS 801	19
4.4 Результаты	22
4.4.1 $Ni_{50}Mn_{35}In_{13.5}B_{1.5}$	22
4.4.2 $Ni_{50}Mn_{35}In_{14.25}B_{0.75}$	27
4.4.3 $Ni_{50}Mn_{35}In_{14}B_1$	30
4.4.4 $Ni_{50}Mn_{35}In_{13}B_2$	33
4.4.5 $Ni_{50}Mn_{35}In_{14.5}B_{0.5}$	35
4.4.6 $Ni_{50}Mn_{35}In_{13.9}B_{1.1}$	37
4.5 Анализ результатов	42
<b>Заключение</b>	<b>45</b>

<b>5. Список использованных источников . . . . .</b>	<b>46</b>
--	-----------

# Введение

В настоящее время активно изучается магнитокалорический эффект (МКЭ), имеющий применение во многих областях. МКЭ – это явление, заключающееся в изменении температуры вещества при его адиабатическом намагничивании или размагничивании.

МКЭ может быть использован в медицине для локального термического воздействия на ткани, для новых систем охлаждения вблизи комнатной температуры, так использование МКЭ может стать реальной альтернативой газопаровому циклу: КПД подобных холодильных установок может достигать 30-60% от КПД цикла Карно [1], к тому же метод исключает необходимость использования токсичных веществ.

Максимальная величина МКЭ наблюдается при переходе между фазами с разной магнитной структурой, например, переход между ферромагнитным и парамагнитным состояниями. Одним из наиболее перспективных материалов для использования МКЭ являются сплавы Гейслера. В некоторых из них наблюдаются переходы между фазами с разными симметриями решетки, отражающимися на магнитной структуре вещества. Возможность, меняя состав сплава, влиять на величину МКЭ и температуры переходов делает сплавы Гейслера достойными предметом и глубокого изучения.

В сплавах Гейслера на основе никеля, марганца и индия наблюдается магнитоструктурные переходы с сильным изменением намагниченности, что оказывает влияние на величину МКЭ в этих сплавах. Добавление в состав сплава вещества, с малым радиусом атомов, может серьезно повлиять на свойства этих сплавов. Бор, элемент с наименьшим радиусом атома в своей группе, является основным кандидатом для изучения влияния четвертого элемента на магнитные и магнитокалориче-

ские свойства.

Целью данной работы являлось изучение магнитных и магнитокалорических свойств сплавов Гейслера на основе никеля, марганца и индия, которые были допированы бором в диапазоне стехиометрий  $Ni_{50}Mn_{35}In_{15-x}B_x$ ,  $x = 0.5 - 2$ , а именно:

1. выявление влияния бора на температуры фазовых переходов,
2. выявление влияния бора на величину МКЭ,
3. проведение качественного анализа влияния метода приготовления образцов с бором на температурные зависимости намагниченности и величины МКЭ.

В рамках данной работы были изучены сплавы Гейслера  $Ni_{50}Mn_{35}In_{15-x}B_x$  с различными концентрациями ( $x = 0.5, 0.75, 1, 1.1, 1.5, 2$ ) бора.

# 1. Магнитокалорический эффект

МКЭ возникает в результате перераспределения магнитной и структурной энтропии системы при адиабатическом приложении внешнего магнитного поля. При приложении магнитного поля к материалу изменяется магнитный порядок, уменьшая магнитную составляющую энтропии вещества, для сохранения полной энтропии при адиабатическом процессе изменяется структурная энтропия, связанная с температурой. На рис. 1.1 представлена зависимость энтропии  $S$  от температуры  $T$  на примере охлаждения вещества в результате изотермического

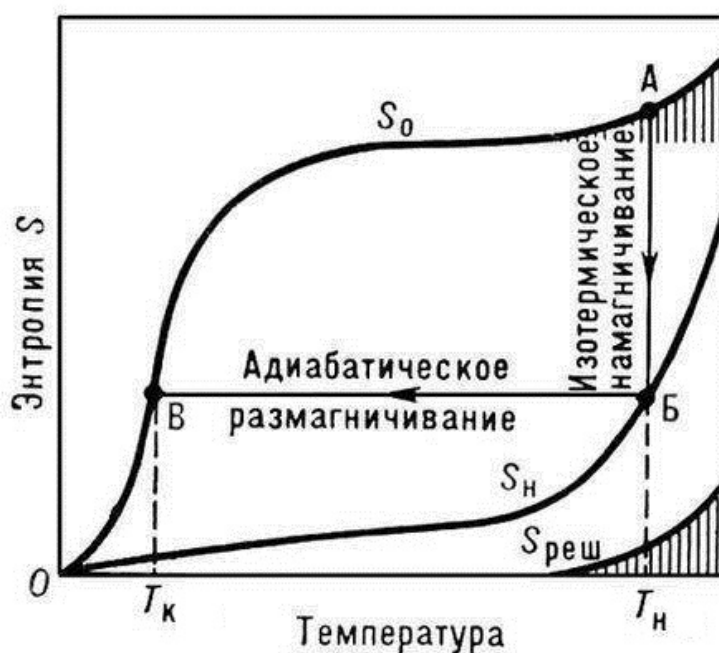


Рисунок 1.1.: Зависимость энтропии  $S$  системы от температуры  $T$  при приложении поля;  $S_0$  - энтропия размагниченного состояния,  $S_H$  - энтропия намагниченного состояния,  $S_{\text{реш}}$  - энтропия решетки,  $T_H$  - начальная температура,  $T_K$  - конечная температура [2].

намагничивания (АБ) при начальной температуре  $T_H$  из размагниченного состояния с энтропией  $S_0$  до состояния с энтропией  $S_H$  и последующего адиабатического размагничивания (БВ) с понижением до температуры  $T_K$ .

Для понимания эффекта и возможности его изучения необходимо рассмотреть термодинамику магнитокалорического эффекта.

## 1.1. Термодинамическое описание МКЭ

Для термодинамического описания МКЭ используются такие термодинамические потенциалы, как внутренняя энергия  $U$ , свободная энергия  $F$  и потенциал Гиббса  $G$  [3].

Внутренняя энергия может представлена как функция энтропии  $S$ , объема системы  $V$  и напряженности внешнего магнитного поля  $H$ :

$$U = U(S, V, H) \quad (1.1a)$$

или как функция энтропии  $S$ , объема  $V$  и магнитного момента  $M$ :

$$U = U(S, V, M). \quad (1.1b)$$

Полный дифференциал внутренней энергии выглядит следующим образом:

$$dU = TdS - pdV - MdH, \quad (1.2a)$$

$$dU = TdS - pdV - HdM, \quad (1.2b)$$

где  $p$  - давление,  $T$  - абсолютная температура.

Переменная  $H$  также используется в качестве внешнего параметра для свободной энергии  $F$  и энергии Гиббса  $G$ .

Свободная энергия, функция  $T$ ,  $V$  и  $H$ , - термодинамический потенциал, используемый для систем с постоянным объемом, и определяется:

$$F = U - TS \quad (1.3)$$

с полным дифференциалом:

$$dF = -SdT - pdV - MdH. \quad (1.4)$$

Энергия Гиббса, функция  $T$ ,  $p$  и  $H$ , - термодинамический потенциал, используемый для систем с постоянным давлением, и определяется:

$$G = U - TS + pV \quad (1.5)$$

с полным дифференциалом:

$$dG = -SdT + Vdp - MdH. \quad (1.6)$$

Параметры  $S$ ,  $p$  и  $M$  для свободной энергии, сопряженные с  $T$ ,  $V$  и  $H$ , могут быть представлены в виде уравнений состояния:

$$S(T, V, H) = - \left( \frac{\partial F}{\partial T} \right)_{H, V}, \quad (1.7a)$$

$$M(T, V, H) = - \left( \frac{\partial F}{\partial H} \right)_{V, T}, \quad (1.7b)$$

$$p(T, V, H) = - \left( \frac{\partial F}{\partial V} \right)_{H, T}. \quad (1.7c)$$

Для энергии Гиббса в виде следующих уравнений:

$$S(T, p, H) = - \left( \frac{\partial G}{\partial T} \right)_{p, H}, \quad (1.8a)$$

$$M(T, p, H) = - \left( \frac{\partial G}{\partial H} \right)_{p, T}, \quad (1.8b)$$

$$V(T, p, H) = \left( \frac{\partial G}{\partial p} \right)_{H, T}, \quad (1.8c)$$

Если в качестве внешнего параметра для энергии Гиббса выбран магнитный момент вместо внешнего магнитного поля, то получается

$$H = \left( \frac{\partial G}{\partial M} \right)_{T, p}. \quad (1.8d)$$



Выражения, известные как соотношения Максвелла, могут быть получены из уравнений (1.8a), (1.8b) и (1.8c) совместно с уравнениями (1.8a) и (1.8d):

$$\left(\frac{\partial S}{\partial H}\right)_{T,p} = \left(\frac{\partial M}{\partial T}\right)_{H,p}, \quad (1.9a)$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_{H,T} = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_{H,p}, \quad (1.9b)$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial M}\right)_{p,T} = -\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_{M,p}. \quad (1.9c)$$

Теплоемкость  $C$  при постоянном параметре  $x$  определяется как:

$$C_x = \left(\frac{\delta Q}{dT}\right)_x, \quad (1.10)$$

где  $\delta Q$  - количество тепла, затрачиваемого на изменение температуры на  $dT$ . Используя второе начало термодинамики:

$$dS = \frac{\delta Q}{dT} \quad (1.11)$$

и выражение для теплоемкости через энтропию:

$$C_x = T \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_x, \quad (1.12)$$

можно получить выражение для полного дифференциала энтропии магнитной системы, как функции  $T$ ,  $H$  и  $p$ :

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_{H,p} dT + \left(\frac{\partial S}{\partial H}\right)_{T,p} dH + \left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_{H,T} dp \quad (1.13)$$

Подставляя в уравнение (1.13) уравнения (1.9a), (1.12) получаем следующее выражение:

$$dS = \frac{C_{H,p}}{T} dT + \left(\frac{\partial M}{\partial T}\right)_{H,p} dH + \left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_{H,T} dp. \quad (1.14)$$

Для адиабатического процесса ( $dS = 0$ ), проходящем при постоянном давлении ( $dp = 0$ ) из (1.14) получается уравнение для изменения температуры:

$$dT = -\frac{T}{C_{H,p}} \left( \frac{\partial M}{\partial T} \right)_{H,p} dH. \quad (1.15)$$

Для изотермического процесса ( $dT = 0$ ), проходящем при постоянном давлении ( $dp = 0$ ) из (1.14) получается уравнение для изменения энтропии системы:

$$dS = \left( \frac{\partial M}{\partial T} \right)_{H,p} dH. \quad (1.16)$$

Выражение (1.15) определяет величину МКЭ. Из анализа уравнения следует, что изменение температуры зависит от производной  $\left( \frac{\partial M}{\partial T} \right)_{H,p}$ . Таким образом максимальных по абсолютной величине изменений температуры следует ожидать в областях фазовых переходов с изменением магнитного порядка системы. Зависимость магнитного момента от температуры также определяет знак величины МКЭ.

## 1.2. Методы измерения МКЭ

Измерение МКЭ можно проводить как прямым методом, так и косвенными. Прямой метод состоит в измерении изменения температуры образца при адиабатическом приложении или снятии внешнего магнитного поля. Косвенные методы позволяют определить значения энтропии при изотермическом намагничивании образца, например, основываясь на анализе семейства изотермических кривых намагничивания. При косвенном методе рассчитывается изменение энтропии из соотношения Максвелла для двух близких по температуре кривых намагничивания:

$$\Delta S(\Delta T, H) = \int_0^H \left( \frac{\partial M}{\partial T} \right)_{H,p} dH. \quad (1.17)$$

Максимальных значений  $(\frac{\partial M}{\partial T})_{H,p}$ , а следовательно и величин изменения температуры и энтропии следует ожидать в окрестностях магнитных фазовых переходов. Вблизи температуры перехода термодинамическое описание становится не вполне корректным, так для переходов первого рода в силу необратимости соотношение (1.17), может быть справедливо только в случае неравенства, а вычисление значения изменения энтропии в таких случаях с помощью соотношений Максвелла может привести к получению сильно завышенных значений, например, в статье [4] была вычислена величина изменения энтропии 330 кДж/(кг·К) для сплава на основе марганца, железа и мышьяка, этот результат был пересмотрен в статье [5], в которой использовалось уравнение Клайперона-Клаузиуса для получения более реалистичного значения 26 кДж/(кг·К). Таким образом прямой метод позволяет получать более правдоподобные значения величины МКЭ.

### 1.3. МКЭ в различных веществах

Величина МКЭ зависит от вещества и температурного диапазона, в котором он измеряется: на рис. 1.2 изображена зависимость максимальной абсолютной величины магнитокалорического эффекта  $T_{ad}$  от соответствующим этим значениям температур в окрестности переходов первого  $T_m$  или второго  $T_c$  рода.

Как уже отмечалось ранее максимальное значение величины МКЭ достигается в окрестностях фазовых переходов, с изменением магнитной структуры. Для ферромагнитных материалов такое поведение наблюдается вблизи температуры Кюри - перехода второго рода; а также вблизи температур перехода первого рода. Вещества с различными температурами фазовых переходов обладают максимумами величины МКЭ при данных температурах. Таким образом однокомпонентные вещества, как гадолиний, имеют почти фиксированные значения МКЭ и температур, при которых он наблюдается, зависящих только от внешних факторов, влияющих на температуру перехода. В многокомпонентных веществах, варьируя состав, можно получить новые фазовые переходы

и изменить температуру перехода. Данный принцип хорошо проиллюстрирован на рис. 1.2 для зависимости величины МКЭ от температуры перехода: вещества с переменным составом занимают большие области - меняются как температуры переходов, так и величины МКЭ.

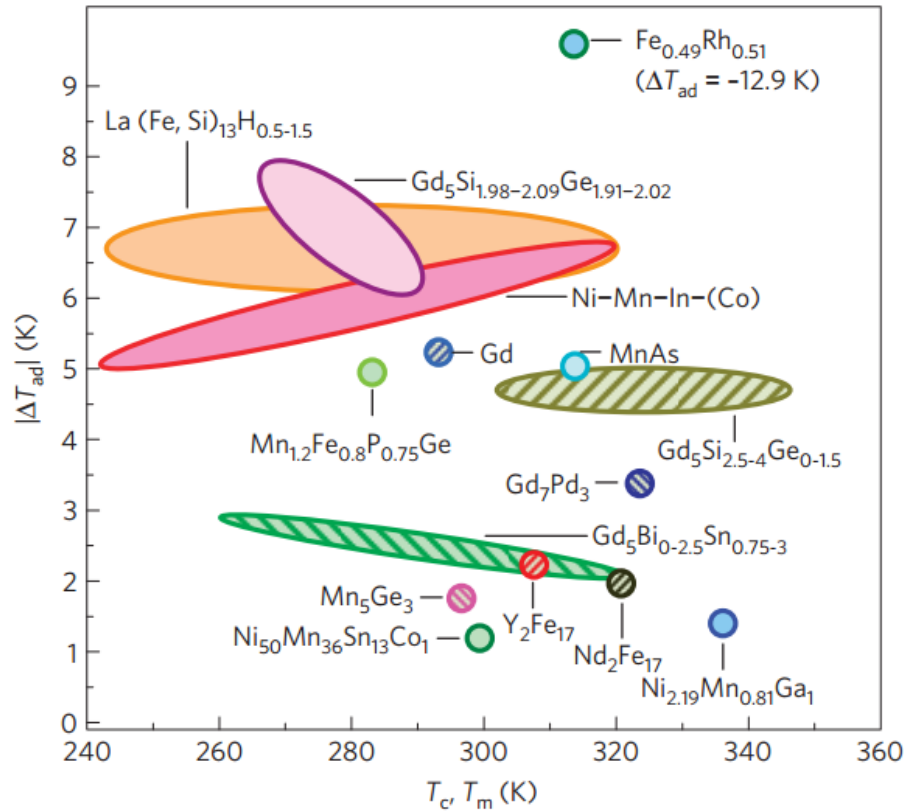


Рисунок 1.2.: Величина МКЭ  $\Delta T_{ad}$  в различных веществах при температурах  $T_c$  для переходов второго рода (штрихованные области) и  $T_m$  для переходов первого рода (закрашенные области) при изменении магнитного поля ( $\Delta H = 20$  кЭ) [6].

## 2. Сплавы Гейслера

Сплавы Гейслера — это интерметаллические соединения, обладающие кубической кристаллической решеткой, составленной из двух гранецентрированных подрешеток [7]. Сплавы Гейслера стехиометрии типа  $X_2YZ$  называются полными. В приведенной стехиометрической формуле в качестве  $X$  и  $Y$  обычно выступают переходные металлы, а в роли  $Z$  - элементы основной группы; в некоторых случаях  $Y$  может заменен на редкоземельный элемент. Существуют также нестехиометрические сплавы, состав, которых отличается от полных количеством составных элементов и их отношением, но симметрия кристаллической решетки остается прежней.

Многие сплавы Гейслера обладают ферро- и антиферромагнитными взаимодействиями внутри решетки. Например, составы, не включающие элементы, по отдельности не являющихся ферромагнетиками, проявляют ферромагнитные свойства ( $Cu_2MnAl$ ).

Два атома в кристалле ( $X$  для полных сплавов) занимают тетраэдральные области в кристалле, что обеспечивает наличие взаимодействия между ними и второй менее локализованной магнитной подрешеткой. Данное взаимодействие обеспечивает ферромагнитные, ферримагнитные или другие магнитные свойства в полных сплавах Гейслера.

В некоторых сплавах Гейслера наблюдается переход между фазами, отличающиеся типами симметрии решетки. При фазовом превращении происходят деформации решетки, что влияет на магнитные свойства вещества. Эти фазы, именуемые мартенситом и аустенитом, проявляют разные магнитные свойства [8]. Обе фазы могут претерпевать переход в парамагнитное состояние, их магнитные свойства сильно зависят от температуры.

Аустенит является более высокотемпературной фазой, которая в процессе деформации решетки переходит в мартенсит. Претерпевая те же деформации в другом направлении, материал возвращается в исходную фазу [10]. Данное превращение называется мартенситным переходом. Переход является бездиффузионным переходом первого рода. Наблюдается гистерезис. Переход может быть индуцирован как изменением температуры, так и другими внешними факторами, например магнитным полем.

Зависимость деформации сплава от температуры при мартенситном переходе представлена на рис. 2.1. При охлаждении аустенитная фаза переходит в аустенитную. Переход начинается при температуре  $M_S$  и завершается при температуре  $M_F$ . При нагреве из мартенситной фазы, материал претерпевает превращение в аустенит по другому пути. Переход начинается при температуре  $A_S$  и завершается при  $A_F$ .

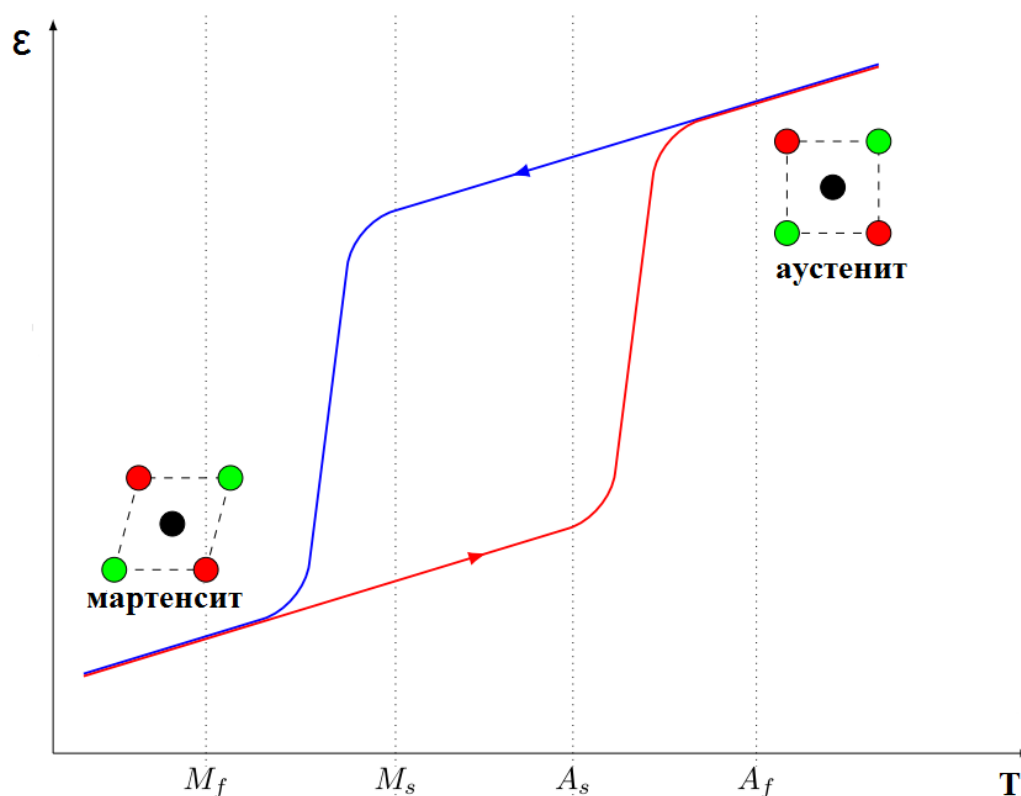


Рисунок 2.1.: Схема мартенситного перехода на примере зависимости деформации от температуры [9].

### 3. Влияние бора

Бор, обладая малым радиусом атома по сравнению с никелем, марганцем и индием, предполагается, будет влиять на взаимодействие магнитных подрешеток, не внося сильных изменений в магнитные свойства исходного сплава при его допировании бором, что делает сплавы Гейслера с добавлениям бора интересными для рассмотрения.

Получение сплавов с бором сложно: существуют большие диапазоны концентраций, при которых вещества, входящие в изучаемые в данной работе составы, не смешиваются; существует вероятность появления химических соединений с бором.

Следует рассмотреть растворимость бора в смесях с другими компонентами изучаемых в данной работе сплавов. Исследуемые образцы были изготовлены при помощи дуговой плавки. Температура при использовании данного метода получения сплавов может достигать  $1800\text{ }^{\circ}\text{C}$  - эта температура будет использоваться для оценки растворимостей смесей.

Из анализа работ [11], [12], [13] следует, что при температуре  $1800\text{ }^{\circ}\text{C}$  наблюдается небольшой диапазон растворимости для никеля, марганца и индия с бором для малых концентраций бора. В данной работе изучаются сплавы с исходной концентрацией бора не более 2 %. Поэтому можно считать, что исследуемые образцы представляют собой четверные сплавы, однако в виду плохой смешиваемости бора с другими элементами сплава существует возможность образования химических соединений в образцах. Наличие данных соединений не поддается точному определению использованными в работе методами. Однако, можно утверждать, что концентрация данных соединений заведомо ниже концентрации бора в исходных составах смесей для сплавов. Многие суще-

ствующие соединения бора с никелем, марганцем или индием не проявляют ферромагнитных свойств. Например, NiB является диамагнетиком. То есть любые возможные примеси, получающиеся в результате образования подобных химических связей, не могут внести серьезного вклада в магнитные свойства изучаемых сплавов.

Магнитокалорические и магнитные свойства сплава Гейслера стехиометрии  $Ni_{50}Mn_{35}In_{15}$  достаточно хорошо изучены [14]. В сплаве наблюдается мартенситный переход. Величины МКЭ вблизи мартенситного перехода достигают значений порядка 1-2 К в магнитном поле 18 кЭ. Разница в намагниченности при мартенситном переходе в магнитном поле 16 кЭ может достигать 45 етл/г. Добавлением четвертого элемента в сплав можно изменить величины МКЭ и температуры перехода. Магнитные и магнитокалорические свойства, изменяющиеся с концентрацией четвертого элемента, зависят от размеров добавляемого элемента. В настоящее время ведутся исследования четверных сплавов. Малость атомарного радиуса бора указывает на ценность изучения четверных сплавов с добавлением бора.



## 4. Экспериментальная часть

### 4.1. Проведение эксперимента

Эксперимент был проведен на сплавах Гейслера со стехиометрией  $Ni_{50}Mn_{35}In_{15-x}B_x$ ,  $x = 0.5, 0.75, 1, 1.1, 1.5, 2$ . Для них были проведены измерения температурных зависимостей намагниченности и величины МКЭ при охлаждении и нагреве. Намагниченность измерялась в сильном<sup>1</sup> (16 кЭ) и слабом<sup>2</sup> (50 Э) магнитных полях в температурном диапазоне 80 - 400 К, причем нагрев при измерении в слабом поле проводился как из размагниченного состояния, так и после охлаждения в поле. Измерения зависимости намагниченности от температуры позволяют оценить температуры фазовых переходов. Измерения величины МКЭ проводились в полях до 18 кЭ в температурных диапазонах, охватывающих мартенситный переход и переход из ферромагнитного состояния аустенитной фазы в парамагнитное состояние.

### 4.2. Изготовление и подготовка образцов

Исследуемые поликристаллы были получены путем плавления высокочистых компонентов методом дуговой плавки в атмосфере аргона. После чего образцы, в танталовой фольге, отжигались в вакууме при температуре 850 °С в течении 48 часов и отпускались до температуры 300 К. Для одного из образцов с составом  $Ni_{50}Mn_{35}In_{13.9}B_{1.1}$  был проведен отжиг при температуре 900 °С для оценки влияния приготовления образца на магнитокалорические свойства. Из полученных образцов,

---

<sup>1</sup>Сильное поле - поле, большее поля насыщения

<sup>2</sup>Слабое поле - поле, меньшее поля насыщения

массой около 3 г, вырезались две пластинки для измерения величины МКЭ и небольшой кусок для измерения температурных зависимостей намагниченности.

Образцы были изготовлены в лаборатории Университета Южного Иллинойса, США, где также были проведены структурные исследования методом дифракции рентгеновских лучей при температуре 300 К. Рентгенограмма для некоторых образцов представлена на рис. 4.1. Индексом А обозначены пики, соответствующие аустенитной фазе, индексом М - соответствующие мартенситной фазе. Из анализа рентгенограммы можно сделать вывод, что сплавы при температуре 300 К находятся в смешанном состоянии кубической, аустенитной, и орторомбической, мартенситной, фаз.

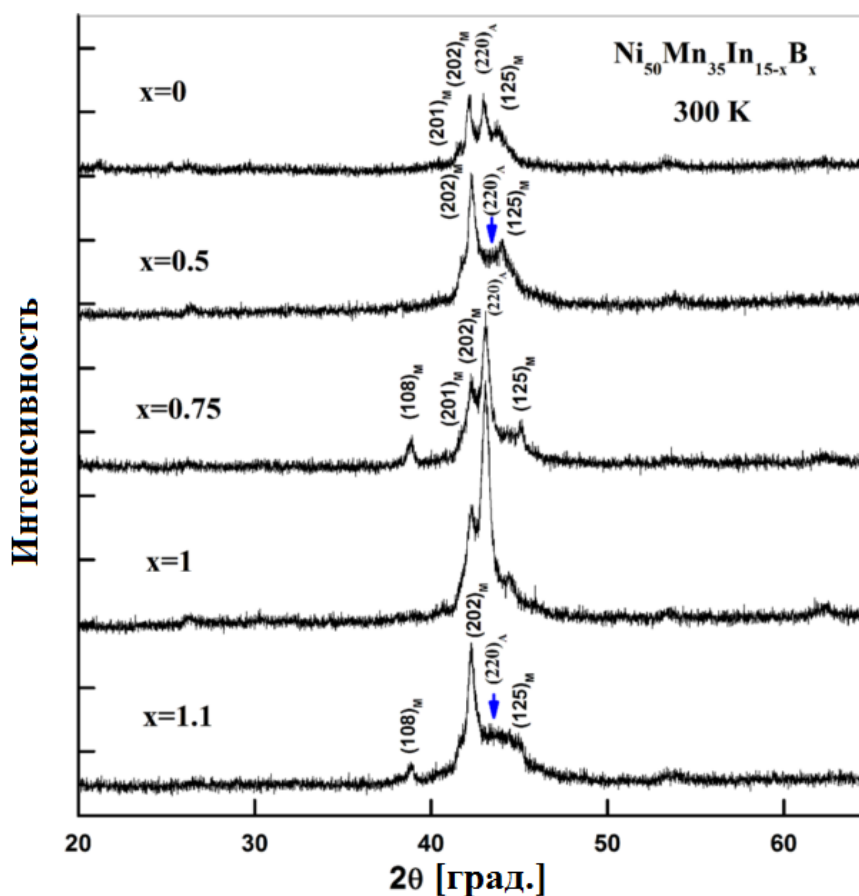


Рисунок 4.1.: Рентгенограмма для сплавов  $Ni_{50}Mn_{35}In_{15-x}B_x$  [15]

## 4.3. Экспериментальные установки

### 4.3.1. Вибрационный магнетометр LakeShore

Исследования магнитных свойств сплавов Гейслера были произведены на вибрационном магнитометре фирмы Lake Shore. Данная установка обеспечивает высокую стабилизацию температуры и магнитного поля и позволяет проводить измерения в широком диапазоне температур и магнитных полей.

Установка является полностью автоматизированной. Образец крепится на кварцевый шток при помощи специального клея и 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 60 Гц. 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 до-

статочно 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: 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:  $10^{-7}$  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

#### **4.3.2. 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. 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  $1.5 \times 4 \times 6$  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 ком-

пьютерная 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  $1 \times 4 \times 6$  мм. Крепление образца производилось с помощью специальной пластиковой крышки с винтами или ФУМ-ленты. После установки образца проводилась откачка вакуума до мм.рт.ст. Далее в дьюар заливался азот.

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:

1. изменение магнитного поля:  $\Delta H = \Delta H_{max} = 1,8$  Тл

2. скорость измерения магнитного поля:  $(\frac{\partial H}{\partial t}) = 0.05, 0.25, 11.5$  Тл/с
3. интервал измеряемых температур: 200-370 К
4. шаг изменения температуры: от 0.5 до 10 К
5. 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 термопары, зажатой между пластинами образца, и датчика Холла. Далее устанавливалась новая температура.

## 4.4. Результаты

Результаты данной работы разделены по концентрации бора в составе образца. Представлены зависимости намагниченности, величины МКЭ, а также их сравнение. Для некоторых образцов проведен более детальный анализ их характеристик для выявления влияния метода измерений и получения образцов.

### 4.4.1. $Ni_{50}Mn_{35}In_{13.5}B_{1.5}$

Зависимости намагниченности от температуры  $Ni_{50}Mn_{35}In_{13.5}B_{1.5}$  представлены на рис. 4.2 для сильного и слабого полей. На графиках выделены характерные температуры: начала перехода из мартенситной фазы в аустенитную -  $M_S$  и его завершения -  $M_F$ , начала перехода из аустенитной фазы в мартенситную -  $A_S$  и его завершения -  $A_F$ . Температуры  $M_F$  и  $A_S$  невозможно точно определить из анализа графиков зависимостей намагниченности от температуры, поэтому здесь и далее для  $M_F$  и  $A_S$  определены примерные значения температур, позволяющие тем не менее сравнивать результаты температурных зависимостей намагниченности и величины МКЭ. По величине намагниченности и характерной зависимости намагниченности от температуры при темпе-

ратуре выше  $M_S$  при охлаждении и  $A_F$  при нагреве можно судить о том, что сплав проявляет ферромагнитные свойства, наблюдается переход в парамагнитное состояние для аустенитной фазы после температуры  $A_F$  при нагреве. На рис. 4.2 для случая сильного поля хорошо виден гистерезис намагниченности при мартенситном переходе - температуры начала и конца мартенситного перехода отличаются при нагреве и охлаждении. Зависимости в  $M_S$  и  $A_F$  представляют ярко выраженные максимумы: мартенситный переход сразу же сменяется переходом в парамагнитное состояние при нагреве, а при охлаждении переход в ферромагнитное состояние сменяется мартенситным переходом. Это свидетельствует о том, что переход в ферромагнитное состояние аустенитной фазы полностью не завершается. Из анализа рис. 4.2 для случая слабого поля видно, что при нагреве переход в аустенитную фазу завершается выше по температуре чем температура Кюри - ферромагнитного состояния аустенита не наблюдается. При охлаждении зависимость намагниченности вблизи температуры  $M_S = 318$  К схожа по характеру с зависимостью для сильного поля.

На рис. 4.3 представлена зависимость величины МКЭ от температуры при охлаждении и нагреве. Максимумы абсолютной величины МКЭ наблюдаются в точках  $T_C = 326$  К при переходе сплава в парамагнитное состояние и в  $T_M = 324$  К при мартенситном переходе, величины эффекта достигают значений 1,4 К и 1,1 К соответственно. Температура  $T_C = 326$  К близка к температуре Кюри, так как при данной температуре согласно выражению (1.15) наблюдается максимум производной магнитного момента по температуре -  $(\frac{\partial M}{\partial T})_{H,p}$ . Разный характер зависимостей намагниченности и МКЭ от температуры при нагреве и охлаждении связан с температурным гистерезисом при мартенситном переходе. Текущее состояние, а следовательно и величина МКЭ, зависят от предыстории.



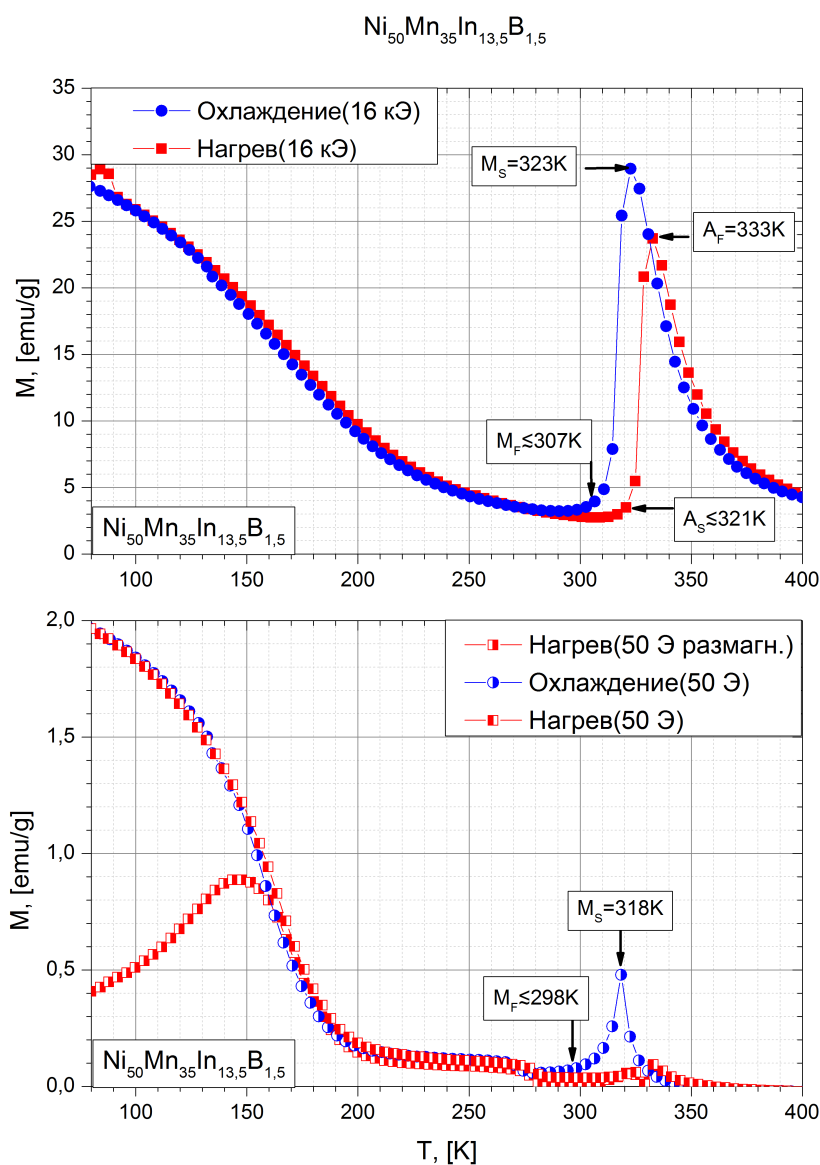


Рисунок 4.2.: Зависимость намагниченности от температуры при нагреве и охлаждении.

Таким образом при мартенситном переходе при охлаждении магнитному полю требуется затратить заметно большую энергию для реализации того же эффекта, что и при нагреве, для которого в виду наличия гистерезиса состояние, соответствующее большим значениям МКЭ, более энергетически выгодно и не требует приложения больших полей.

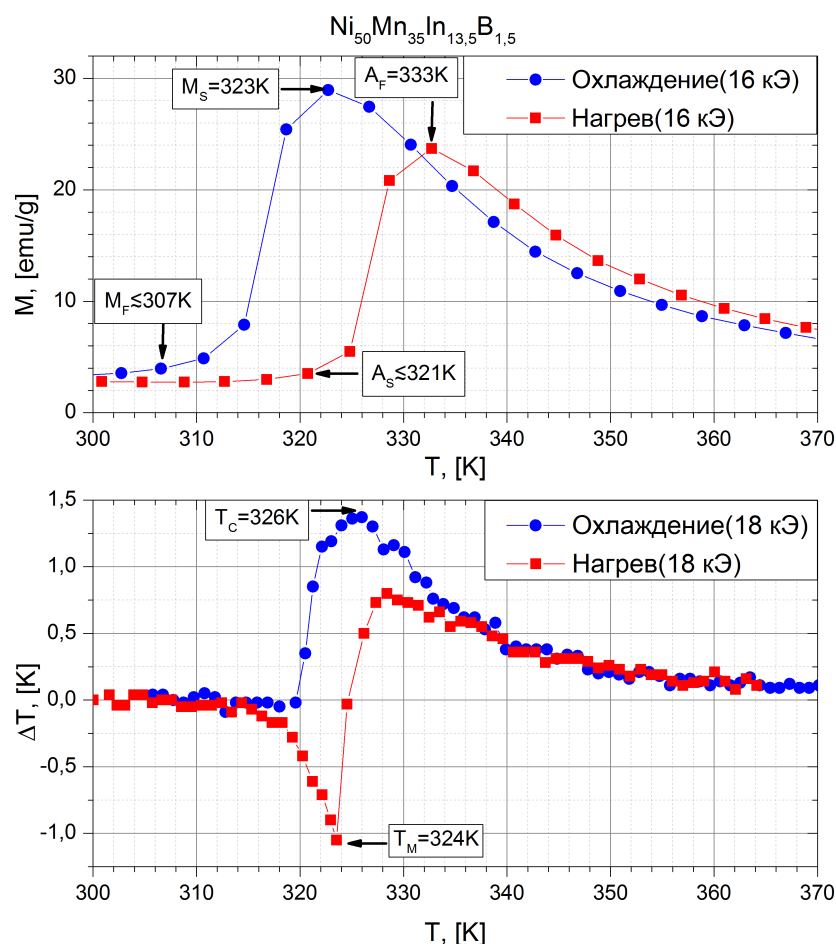


Рисунок 4.3.: Сравнение температурных зависимостей намагниченности и величины МКЭ при нагреве и охлаждении.

Для сравнения и возможности наблюдения корреляций между магнитными и магнитокалорическими свойствами на рис. 4.3 приведена зависимость намагниченности от температуры. Температура  $T_M = 324 \text{ K}$  находится между температурами начала и конца мартенситного перехода, в чем можно убедиться при сравнении температурных зависимостей намагниченности и МКЭ:  $A_S < T_M < A_F$ . А температура  $T_C = 326 \text{ K}$  выше температуры  $M_S = 318 \text{ K}$ , то есть находится в области перехода в парамагнитное состояние. Большие величины МКЭ находятся в областях фазовых переходов с сильно меняющимся магнитным моментом, что соответствует теории, рассмотренной в разделе 1.1. Зависимость намагниченности от температуры можно использовать для оценки диапазона больших величин МКЭ.

В виду технических особенностей зависимости намагниченности и

МКЭ от температуры, получаемые на разных установках, снимаются при разных максимальных магнитных полях: 16 кЭ для зависимости намагниченности от температуры и 18 кЭ для зависимости МКЭ. С целью выяснения влияния разницы в величинах магнитных полей программно из результатов измерения МКЭ при  $H_{max} = 18$  кЭ была получена зависимость МКЭ при  $H_{max} = 16$  кЭ. Сравнения этих результатов представлены графически на рис. 4.4. Значения температур максимумов абсолютной величины МКЭ при мартенситном переходе совпадают с точностью до десятой К, а при переходе в парамагнитное состояние очень близки. Следует отметить, что зависимость МКЭ для поля величины 16 кЭ является менее устойчивой по входным данным чем при величине 18 кЭ, о чем свидетельствуют сильные флуктуации величины МКЭ при нагреве выше температуры  $T = 300$  К. То есть разница в максимальных полях установок для получения магнитных и магнитокалорических температурных зависимостей слабо влияет на значения температур, однако измерение МКЭ и дальнейшая обработка данных при  $H_{max} = 18$  кЭ является предпочтительным, так как это не добавляет лишних флуктуаций в зависимость.

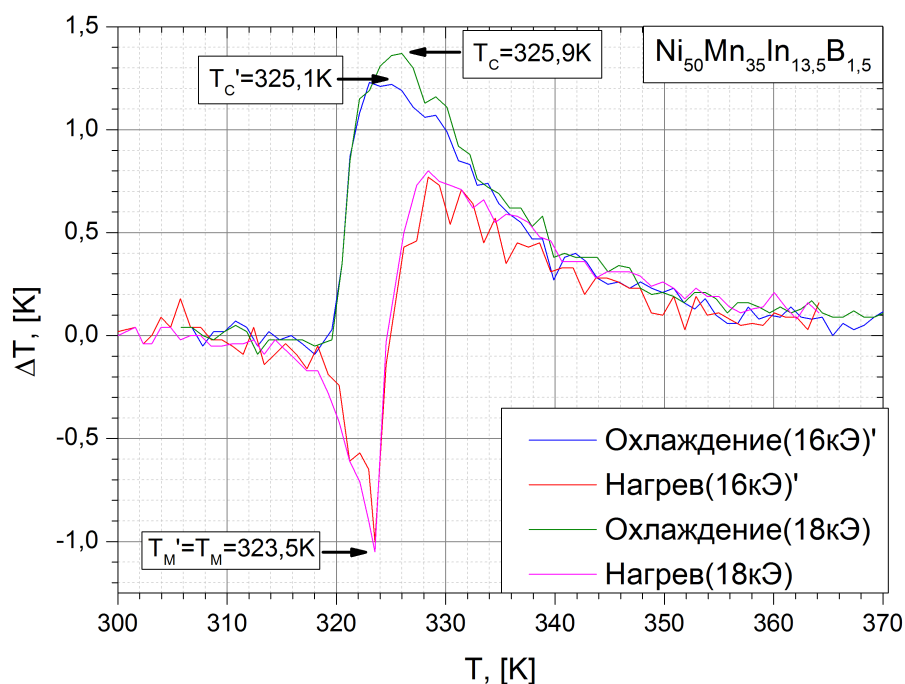


Рисунок 4.4.: Сравнение температурных зависимостей величины МКЭ при нагреве и охлаждении для полей 16 и 18 кЭ.

#### 4.4.2. $Ni_{50}Mn_{35}In_{14.25}B_{0.75}$

Зависимость намагниченности от температуры для сплава  $Ni_{50}Mn_{35}In_{14.25}B_{0.75}$  представлена на рис. 4.5. Данная зависимость интересна тем, что в температурном диапазоне 251 - 270 К при охлаждении в магнитном поле 16 кЭ наблюдается участок, на котором намагниченность слабо зависит от температуры, что свидетельствует о завершении как мартенситного перехода, так и о переходе из парамагнитного состояния в ферромагнитное аустенитной фазы - в температурном диапазоне 251 - 270 К сплав находится в ферромагнитном состоянии аустенитной фазы. Следует также отметить, что при охлаждении при мартенситном переходе изменение намагниченности происходит быстрее по температуре чем при нагреве. Мартенситный переход и переход в парамагнитное состояние занимают широкий температурный диапазон: от  $A_S = 246$  К до более чем  $T = 350$  К - что вызывает затрудняет измерение МКЭ. Из рис. 4.5 для случая слабого поля видно, что в отличие от сплава  $Ni_{50}Mn_{35}In_{13.5}B_{1.5}$  слабого поля достаточно для индуцирования аустенитной фазы как при охлаждении, так и при нагреве, указывая на то, что для сплава  $Ni_{50}Mn_{35}In_{14.25}B_{0.75}$  ферромагнитное состояние аустенитной фазы предпочтительнее мартенситной.

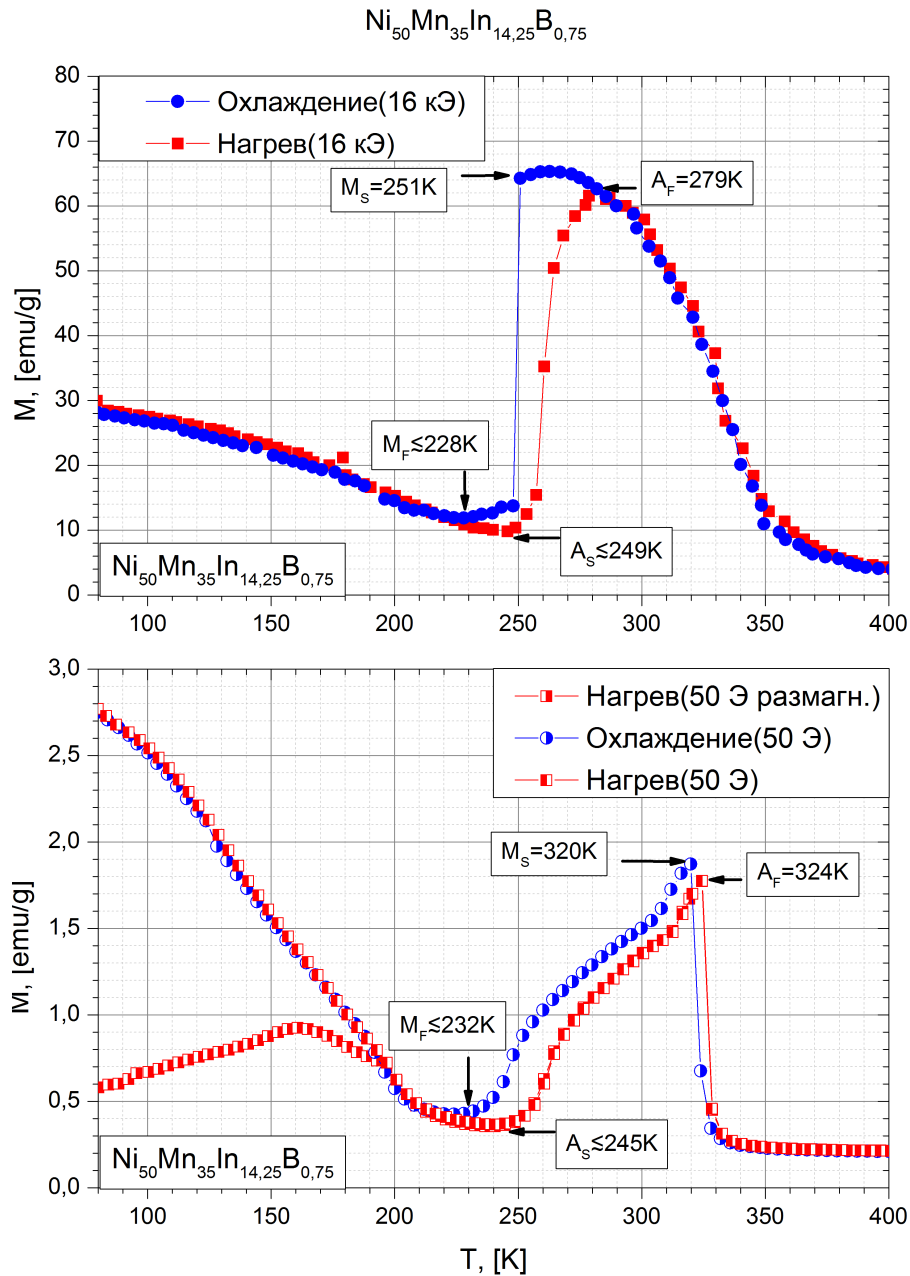


Рисунок 4.5.: Зависимость намагниченности от температуры при нагреве и охлаждении.

Так как для  $Ni_{50}Mn_{35}In_{14,25}B_{0,75}$  мартенситный переход в аустенитную фазу является завершённым, то это позволяет провести оценку температуры Кюри. Для этого была построена зависимость обратной величины намагниченности от температуры в магнитном поле 50 Э. Экстраполировав линейный участок, соответствующий переходу между парамаг-

нитным и ферромагнитным состоянием аустенитной фазы, до пересечения с осью абсцисс, можно получить температуру Кюри аустенитной фазы  $T_C^A = 319$  К. Нахождение температуры Кюри представлено на рис. 4.6.

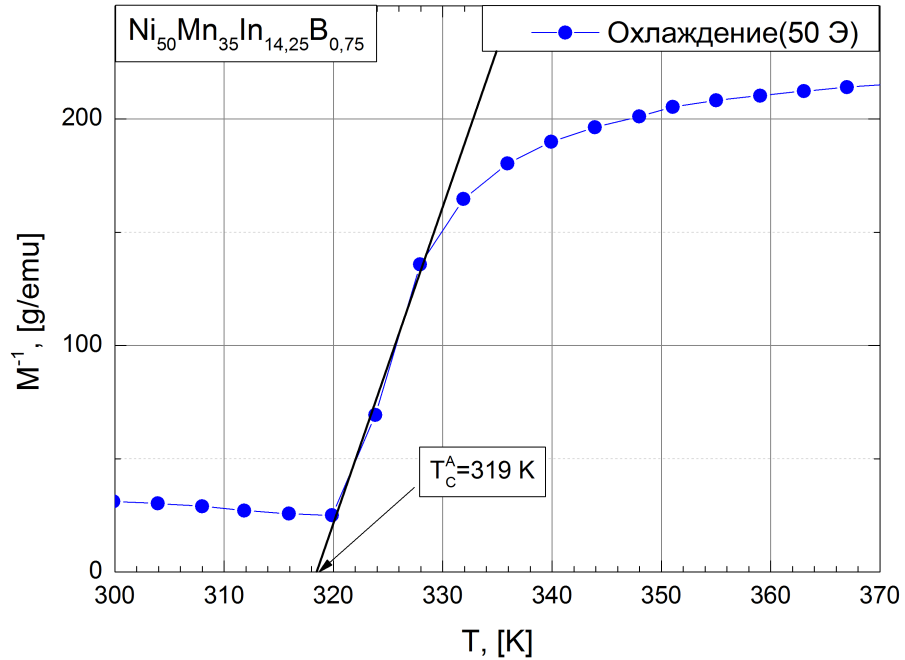


Рисунок 4.6.: Зависимость обратной намагниченности от температуры при охлаждении.

Широкий диапазон температур, а также пониженная по сравнению с другими сплавами со схожими составами температура мартенситного перехода затрудняют измерения МКЭ. Результаты, проведенных измерений представлены на рис. 4.7. Максимумы абсолютной величины МКЭ достигают значения 1,5 К в точках  $T_C = 322$  К и  $T_M = 252$  К. Также заметен небольшой отрицательный пик при охлаждении вблизи мартенситного перехода. Отрицательный и положительный МКЭ близки по величине. Наблюдается отрицательный пик МКЭ при охлаждении. Это указывает на повышенную скорость изменения магнитного момента по температуре ( $(\frac{\partial M}{\partial T})_{H,p}$ ) при мартенситном переходе, что наблюдается на графике для намагниченности. Материал также обладает большой намагниченностью в аустенитной фазе, что отражается на магнитокалорических свойствах. Величина МКЭ при охлаждении меньше по абсолютному значению чем при нагреве. Большая величина МКЭ при мар-

тенситном переходе в рассматриваемых полях характерна для нагрева, о чем говорилось при рассмотрении результатов МКЭ для сплава  $Ni_{50}Mn_{35}In_{13.5}B_{1.5}$ .

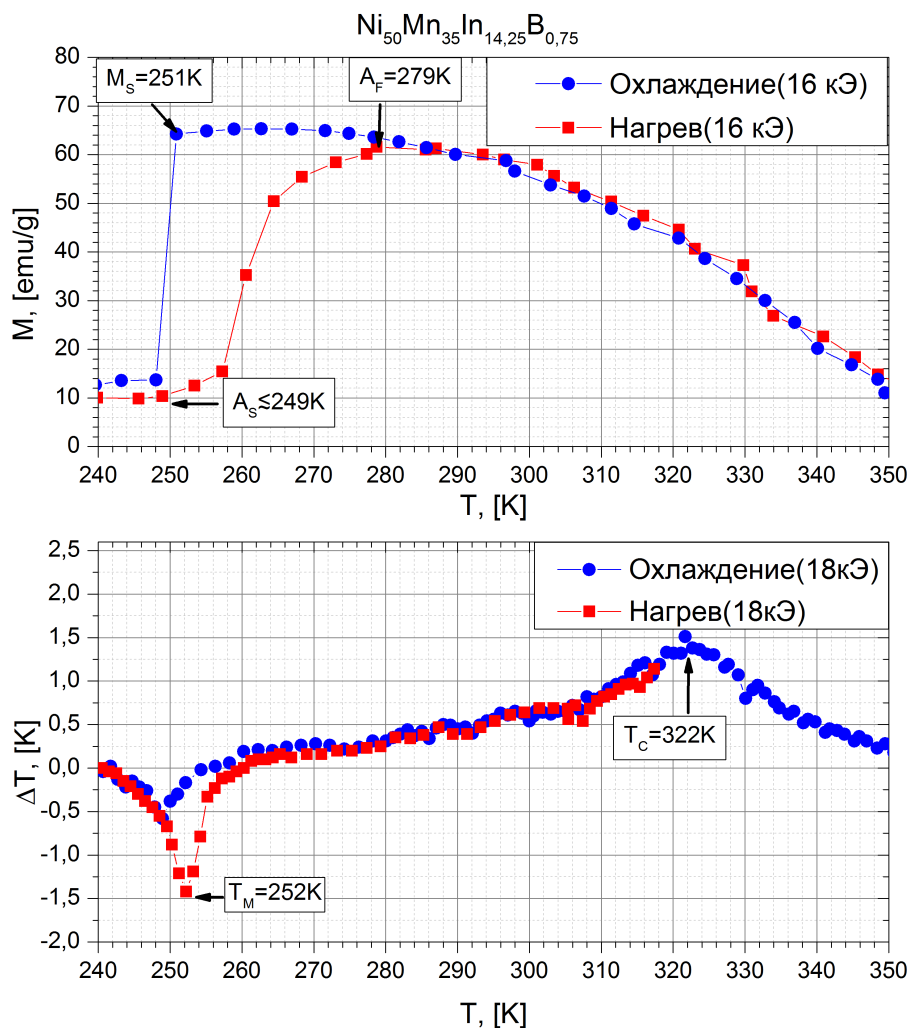


Рисунок 4.7.: Сравнение температурных зависимостей намагниченности и величины МКЭ при нагреве и охлаждении.

#### 4.4.3. $Ni_{50}Mn_{35}In_{14}B_1$

Зависимость намагниченности от температуры для сплава  $Ni_{50}Mn_{35}In_{14}B_1$  представлена на рис. 4.8 в сильном и слабом полях. Аустенитная фаза достигает больших значений намагниченности, что видно на обоих графиках. В слабом поле наблюдается ферромагнитное состояние аустенитной фазы.

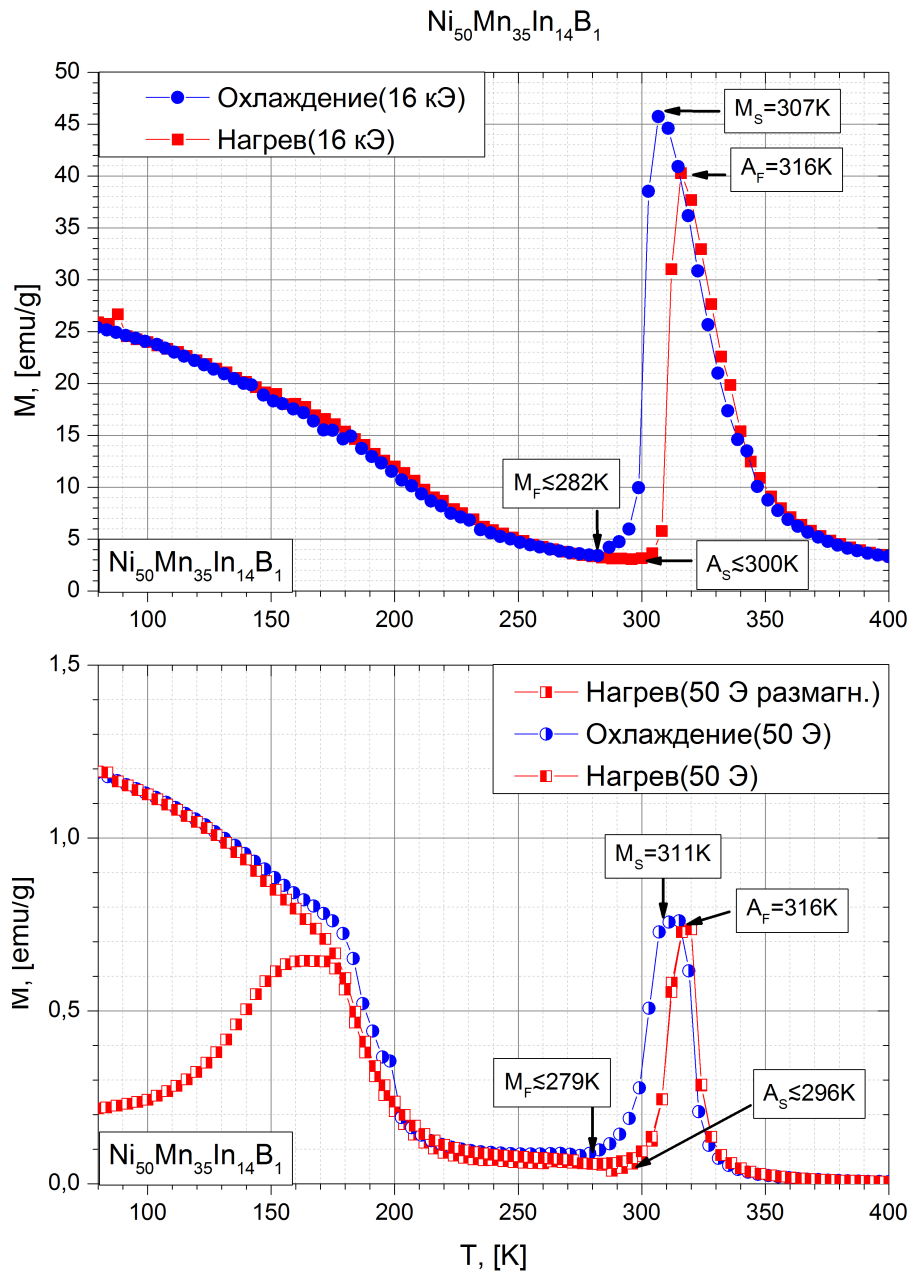


Рисунок 4.8.: Зависимость намагниченности от температуры при нагреве и охлаждении.

Сравнение зависимостей намагниченности и МКЭ от температуры продемонстрировано на рис. 4.9. Значительное изменение намагниченности при фазовых переходах обеспечивает высокие значения МКЭ: -2 К при мартенситном переходе ( $T_M = 310 \text{ K}$ ) при нагреве и 1,5 К при переходе между парамагнитным и ферромагнитным состоянием аустенит-



ной фазы ( $T_C = 321$  K).

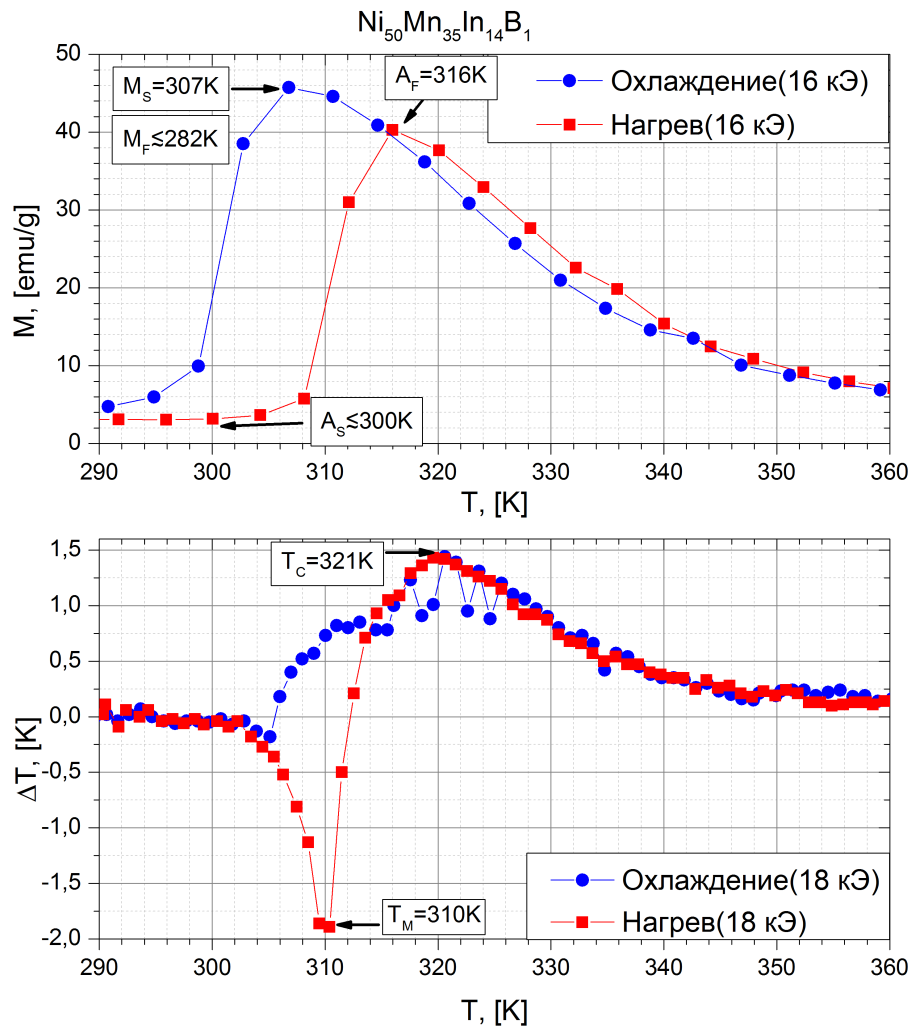


Рисунок 4.9.: Сравнение температурных зависимостей намагниченности и величины МКЭ при нагреве и охлаждении.

Для удобства рассмотрения в одинаковых температурных диапазонах температура завершения мартенситного перехода  $M_F = 282$  K не представлена на графике. При анализе графиков можно видеть хорошую корреляцию между магнитными и магнитокалорическими свойствами: отрицательный пик МКЭ находится в окрестности мартенситного перехода ( $A_S < T_M < A_F$ ), температура максимума МКЭ при переходе в парамагнитное состояние находится выше температуры начала соответствующего перехода ( $T > M_S = 307$  K), более быстрому изменению намагниченности (при мартенситном переходе) соответствует большая величина МКЭ.

#### 4.4.4. $Ni_{50}Mn_{35}In_{13}B_2$

На рис. 4.10 отображены зависимости намагниченности от температуры для сильного поля и слабого поля для сплава  $Ni_{50}Mn_{35}In_{13}B_2$ . Величины намагниченности в аустенитной фазе меньше чем у рассмотренных ранее сплавов при тех же условиях. В слабом магнитном поле переход в ферромагнитное аустенитное состояние не наблюдается.

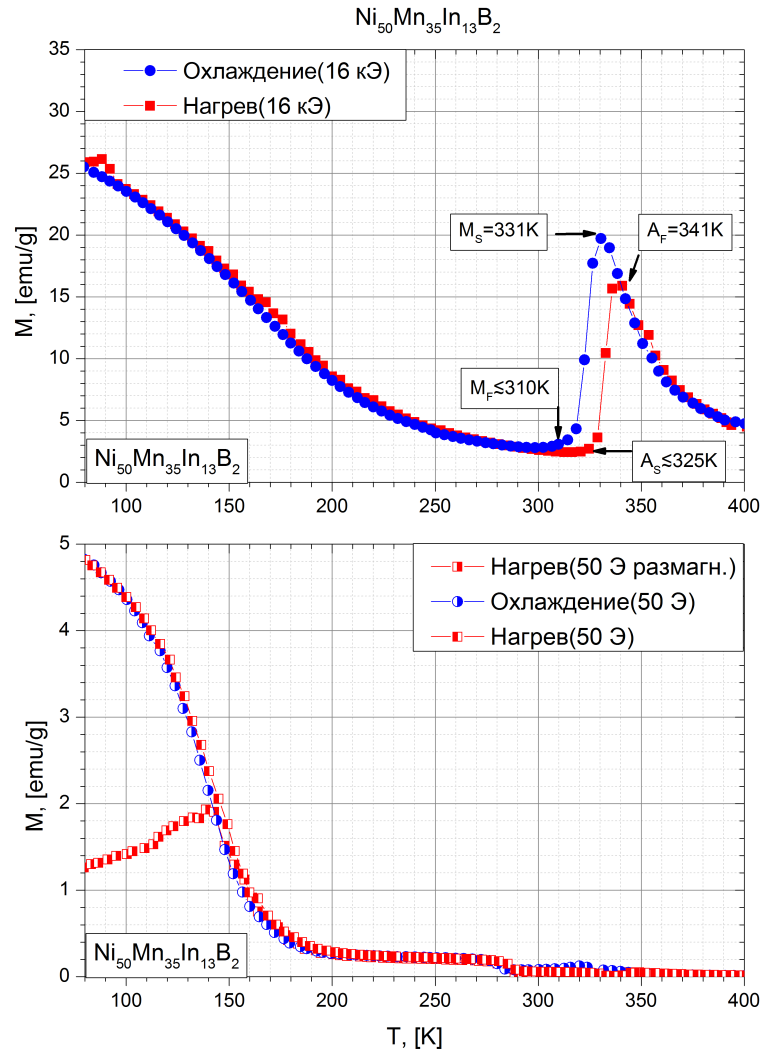


Рисунок 4.10.: Зависимость намагниченности от температуры при нагреве и охлаждении.

Намагниченность аустенитной фазы в ферромагнитной области меньше чем у других сплавов серии, что отражается на магнитокало-

рических свойствах. Зависимость МКЭ от температуры представлена на рис. 4.11. Несложно убедиться, что величины максимумов абсолютных значений МКЭ ниже чем у других рассмотренных ранее сплавов.

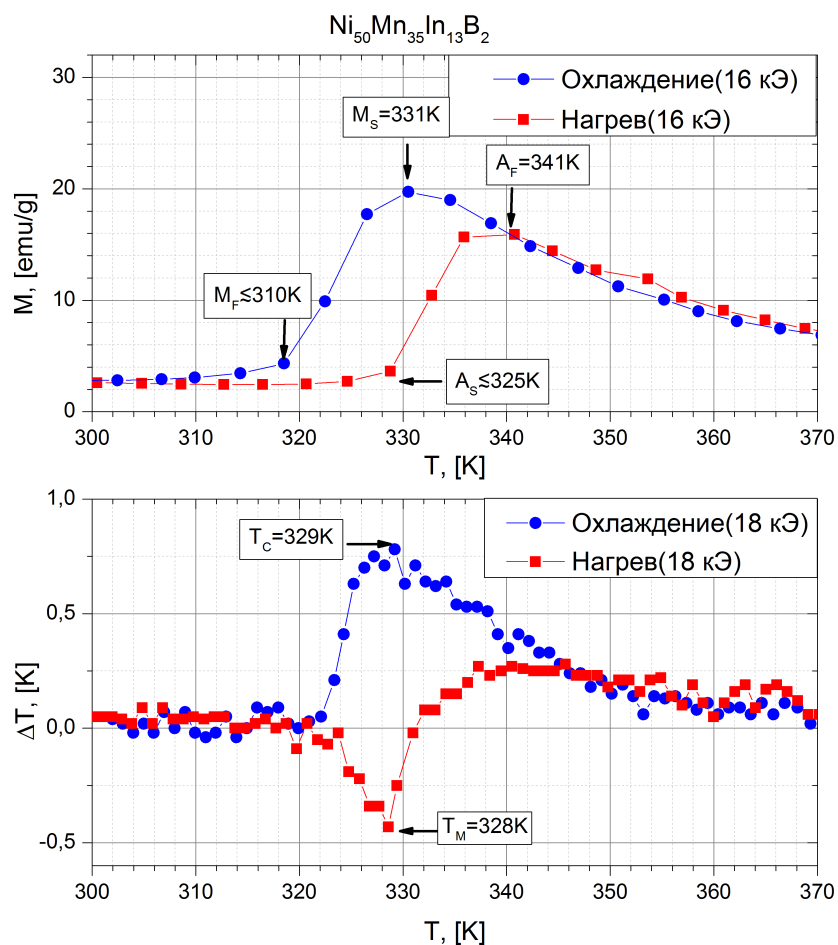


Рисунок 4.11.: Сравнение температурных зависимостей намагниченности и величины МКЭ при нагреве и охлаждении.

На рис. 4.11 приведено сравнение зависимости намагниченности и МКЭ от температуры в одинаковых температурных интервалах. Малые изменения намагниченности влияют на магнитокалорические свойства сплава. Следует отметить, что температура максимума МКЭ  $T_C = 329\text{K}$  меньше температуры  $M_S = 331\text{K}$ . Температурные различия не столь велики, но этой возрастающей зависимости должно было бы соответствовать отрицательное значение МКЭ, а не положительное. Наиболее вероятной причиной данной аномалии являются малые различия в составах образцов: измерения намагниченности и МКЭ в виду особенностей измерения, а также для возможности не учитывать предысторию образ-

цов, проводятся на разных частях одного исходного образца. С учетом кратко рассмотренных в главе 3 особенностей сплавов с бором и трудностей их получения, наличие неоднородности исходного образца является возможным.

#### 4.4.5. $Ni_{50}Mn_{35}In_{14.5}B_{0.5}$

Для сплава  $Ni_{50}Mn_{35}In_{14.5}B_{0.5}$  на рис. 4.12 представлена зависимость намагниченности от температуры. Как и для сплава  $Ni_{50}Mn_{35}In_{13}B_2$  намагниченность для аустенитной фазы низка, а переходы не обладают высокой скоростью изменения намагниченности по температуре. Можно ожидать, что МКЭ будет небольшим.

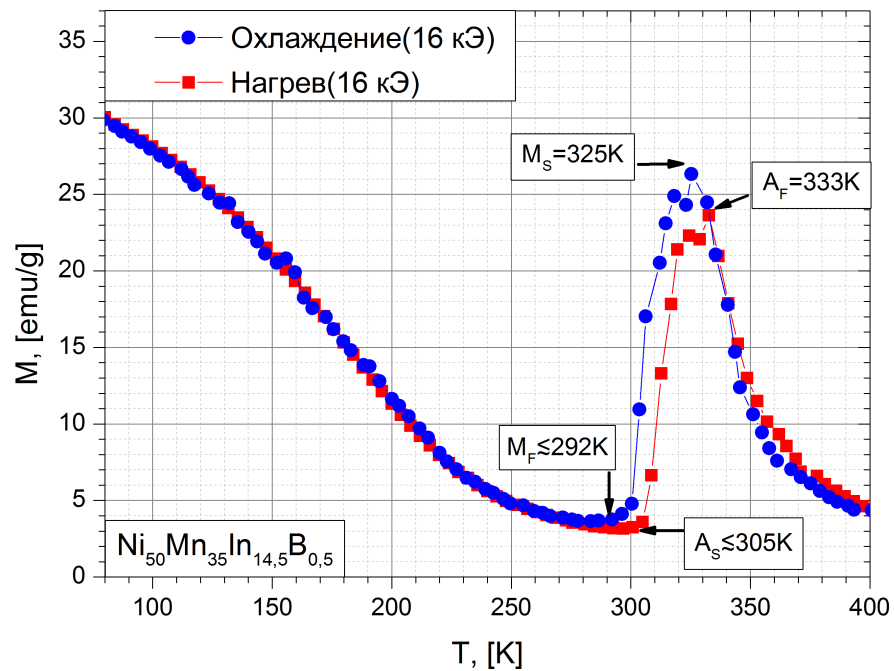


Рисунок 4.12.: Зависимость намагниченности от температуры во внешнем магнитном поле 16 кЭ при нагреве и охлаждении.

На рис. 4.13 представлена зависимость МКЭ от температуры. Вопреки ожиданиям максимумы абсолютных величин МКЭ достигают 2,5 К и 1,5 К при температурах  $T_M = 308$  К и  $T_C = 321$  К соответственно. Наблюдается небольшой пик отрицательного эффекта при охлаждении.

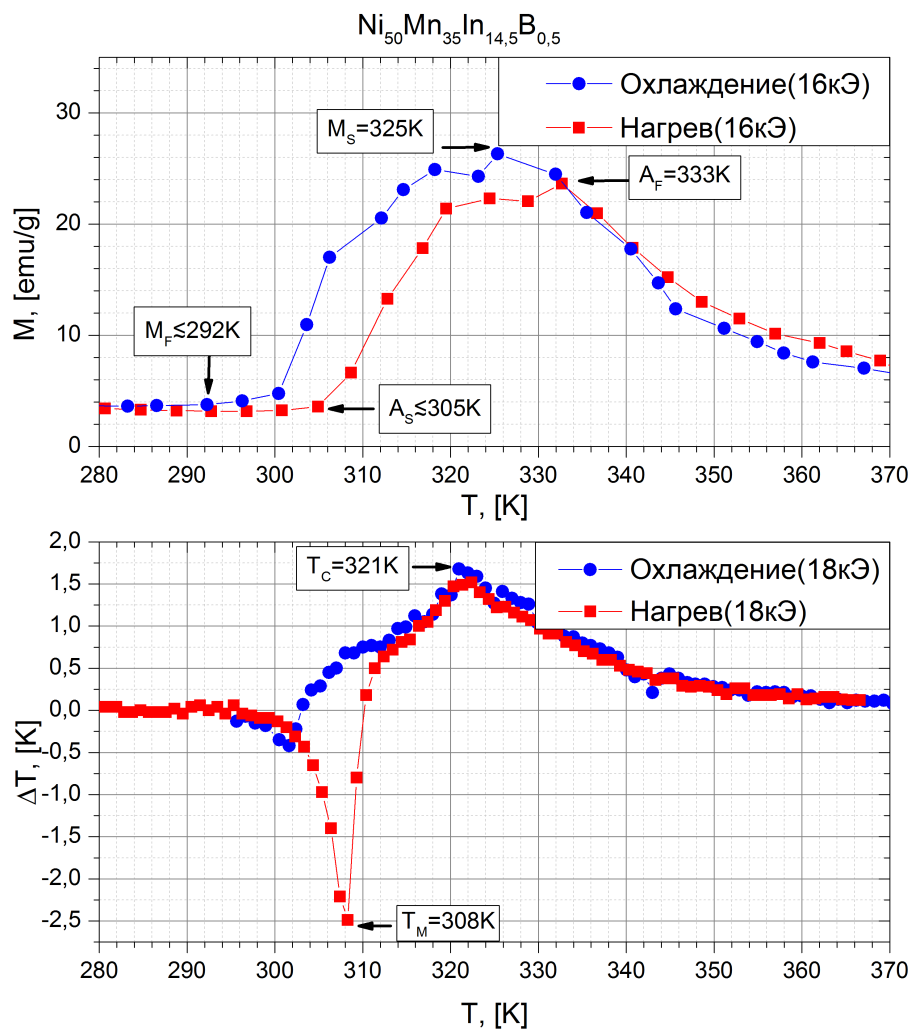


Рисунок 4.13.: Сравнение температурных зависимостей намагниченности и величины МКЭ при нагреве и охлаждении.

Для более детального сравнения магнитных и магнитокалорических свойств на рис. 4.13 также приведена зависимость намагниченности от температуры. Большие величины МКЭ не соответствуют малым изменениям намагниченности при мартенситном переходе, представленных на графике намагниченности, а температура максимума величины МКЭ  $T_C = 321 K$  находится ниже температуры начала мартенситного перехода  $M_S = 325 K$ . Наличие большого отрицательного экстремума величины МКЭ при охлаждении должно соответствовать сильное изменение намагниченности. Чего не наблюдается на графике зависимости намагниченности от температуры: величина намагниченности мала, приближение к участку малого изменения намагниченности, схо-

жесткому с участком для  $Ni_{50}Mn_{35}In_{14.25}B_{0.75}$ , не наблюдается. Объяснение данной аномалии такое же как и для  $Ni_{50}Mn_{35}In_{13}B_2$ : исходный образец не является достаточно однородным - реальный состав образцов отличается. Магнитокалорические свойства состава, на котором проводились измерения МКЭ, ближе к составу  $Ni_{50}Mn_{35}In_{14.25}B_{0.75}$ , а магнитные свойства образца, на котором проводились измерения намагниченности, ближе к сплаву  $Ni_{50}Mn_{35}In_{13}B_2$ , из чего следует сделать вывод, что составы данных образцов различны. Далее они будут условно называться составом  $Ni_{50}Mn_{35}In_{14.5}B_{0.5}$ .

#### 4.4.6. $Ni_{50}Mn_{35}In_{13.9}B_{1.1}$

Сплав  $Ni_{50}Mn_{35}In_{13.9}B_{1.1}$  был приготовлен в двух вариантах: дополнительно отожженный при температуре  $900^{\circ}C$  и закаленный, именуемый далее  $Ni_{50}Mn_{35}In_{13.9}B_{1.1} - I$ , и сплав, именуемый далее  $Ni_{50}Mn_{35}In_{13.9}B_{1.1} - II$ , соответствующий методу приготовления других изученных образцов. Отжиг с последующей закалкой повышает однородность материала. Сравнение этих двух образцов позволит качественно оценить влияние способа приготовления образца на магнитные и магнитокалорические свойства исследуемых сплавов.

На рис. 4.14 и рис. 4.15 изображены зависимости намагниченности от температуры для первого и второго сплава соответственно. Первый сплав обладает большей намагниченностью в области ферромагнитного состояния аустенитной фазы и более быстрым изменением намагниченности в областях фазовых переходов чем второй. Наблюдается необычное поведение намагниченности при нагреве для первого сплава в области температур 150 - 250 К для случая сильного поля, вероятно, связанное с незавершенностью перехода в мартенситное состояние и наличием области смешанных фаз.

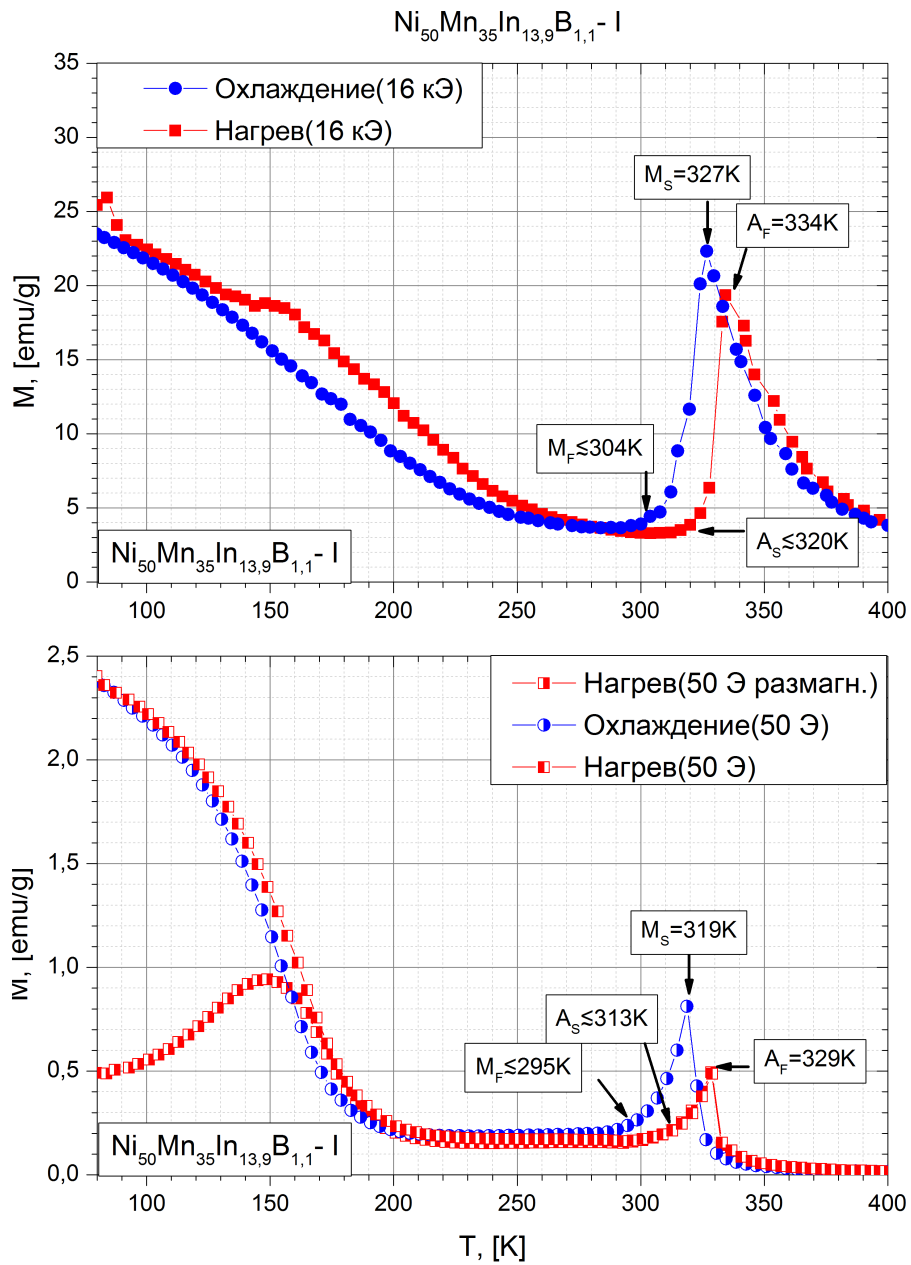


Рисунок 4.14.: Зависимость намагниченности от температуры при нагреве и охлаждении.

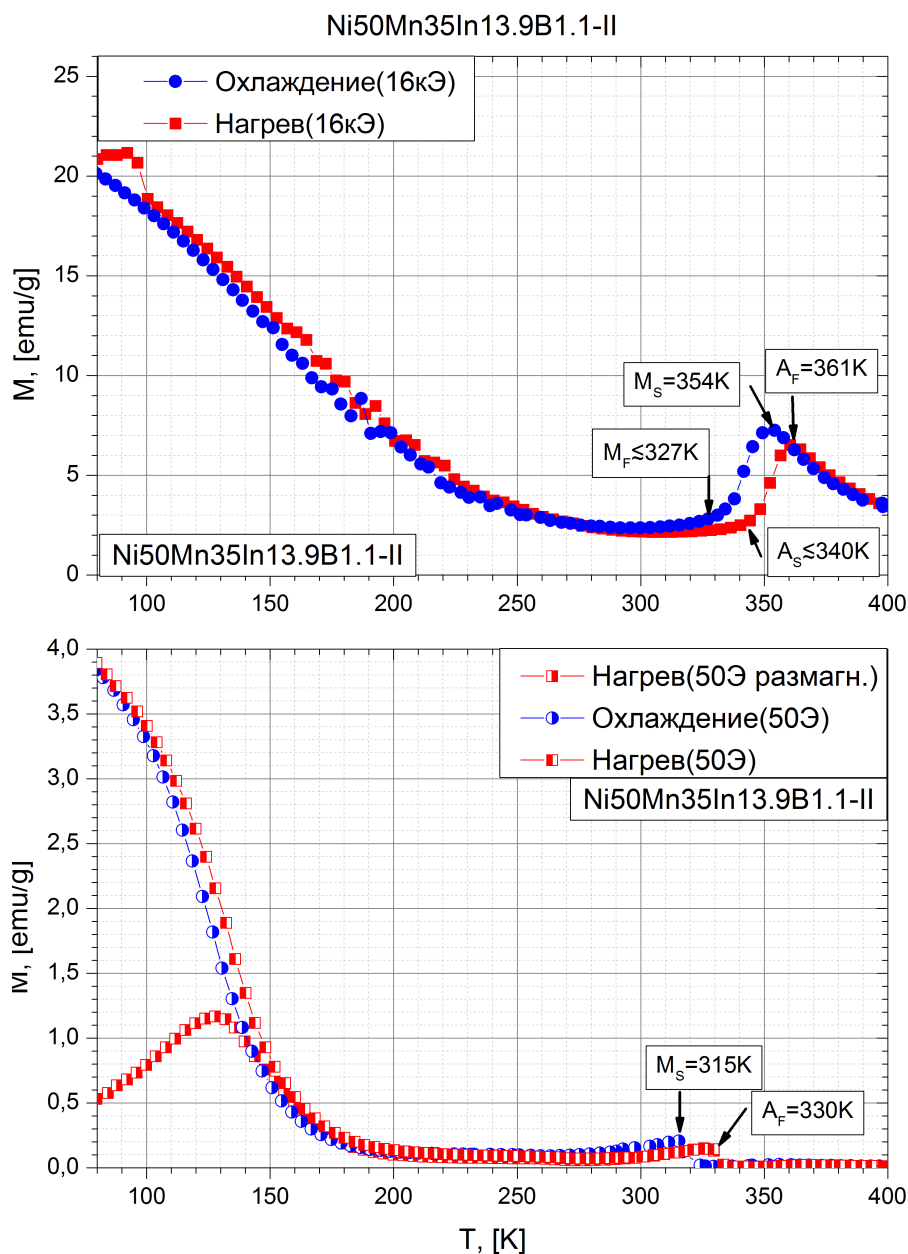


Рисунок 4.15.: Зависимость намагниченности от температуры при нагреве и охлаждении.

В случае слабого поля для второго сплава, как и для случая сильного поля, намагниченность ферромагнитного состояния аустенитной фазы меньше чем для первого сплава. Для сплава  $Ni_{50}Mn_{35}In_{13.9}B_{1.1} - I$  наблюдается зависимость, характерная для других исследуемых сплавов. Расхождение в зависимостях при нагреве и охлаждении до мартенсит-



ного перехода, наблюдаемое в сильном поле, в слабом поле отсутствует. Вероятно это связано с тем, что смешанная фаза, отличная от мартенситной не индуцируется.

Зависимости МКЭ от температуры показана на рис. 4.16 и рис. 4.17. Для сплава  $Ni_{50}Mn_{35}In_{13.9}B_{1.1} - I$  наблюдается малый по величине МКЭ, но похожий по характеру на зависимости для других изученных в данной работе сплавов. МКЭ для сплава  $Ni_{50}Mn_{35}In_{13.9}B_{1.1} - II$  практически отсутствует.

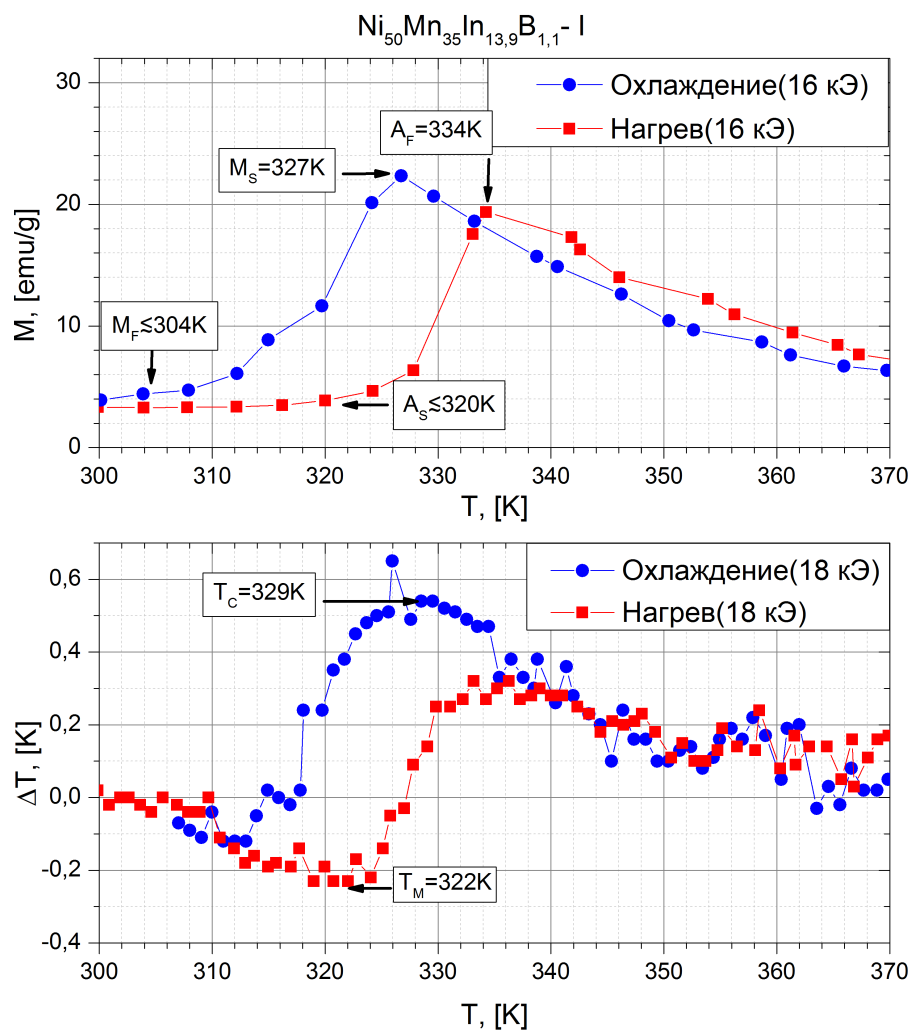


Рисунок 4.16.: Сравнение температурных зависимостей намагниченности и величины МКЭ при нагреве и охлаждении.

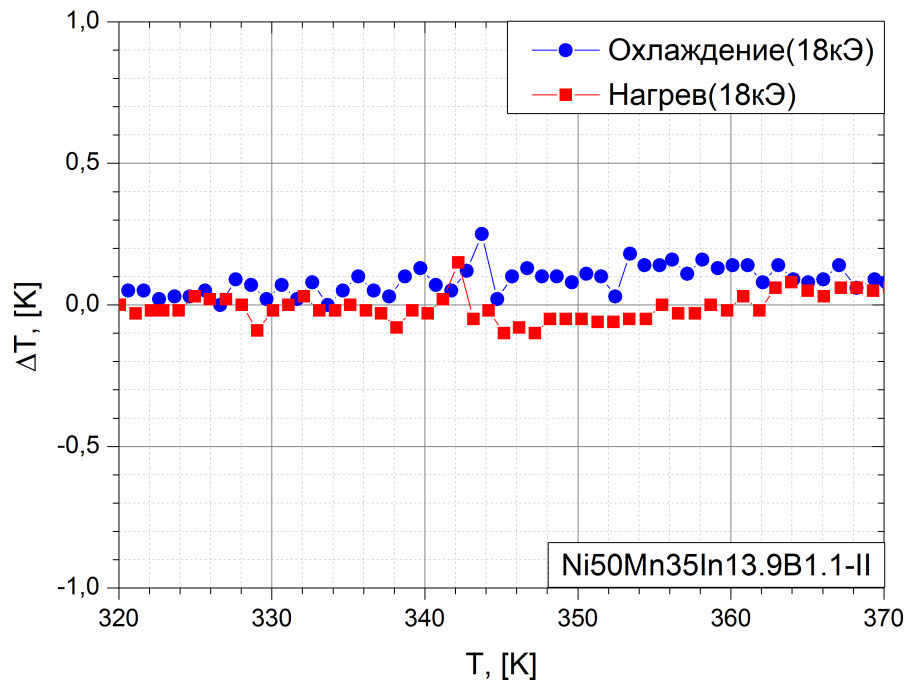


Рисунок 4.17.: Зависимость величины МКЭ от температуры при нагреве и охлаждении.

На рис. 4.16 представлено сравнение зависимостей намагниченности и величины МКЭ от температуры. Наблюдается хорошая корреляция между магнитными и магнитокалорическими свойствами:  $T_M = 322$  К находится в области мартенситного перехода, а максимум МКЭ в области фазового перехода между парамагнитным и ферромагнитным состояниями.

Таким образом, из сравнения результатов для  $Ni_{50}Mn_{35}In_{13.9}B_{1.1} - I$  и  $Ni_{50}Mn_{35}In_{13.9}B_{1.1} - II$  следует, что метод приготовления образцов оказывает значительное влияние на магнитные и магнитокалорические свойства образцов. Для  $Ni_{50}Mn_{35}In_{13.9}B_{1.1} - II$  детальное сравнение магнитных и магнитокалорических свойств не представляется рациональным в виду почти полного отсутствия МКЭ и малом изменении намагниченности при мартенситном переходе. Разные способы приготовления могут также вносить разные особенности в магнитную структуру образца, которые сложно выявить, в особенности для сплавов с бором в связи с проблемами, упомянутыми в главе 3. Можно сделать вывод, что метод приготовления образца, например, отжиг с закалкой или с отпуском, может оказать серьезное влияние на его магнитные и магни-

токалорические свойства.

## 4.5. Анализ результатов

Экспериментальные данные по магнитным свойствам представлены в виде таблицы 4.1, в которой  $M_S$  и  $M_F$  - температуры начала и завершения перехода из аустенитной фазы в мартенситную при охлаждении,  $A_S$  и  $A_F$  - температуры начала и завершения перехода из мартенситной фазы в аустенитную при нагреве. Все данные соответствуют измерениям в сильном (16 кЭ) магнитном поле. Для состава  $Ni_{50}Mn_{35}In_{13.9}B_{1.1}$  используются значения для первого образца.

Таблица 4.1.: Магнитные свойства.

Состав	Нагрев		Охлаждение	
	$A_S$ , [K]	$A_F$ , [K]	$M_S$ , [K]	$M_F$ , [K]
$Ni_{50}Mn_{35}In_{14.5}B_{0.5}$	305	333	325	292
$Ni_{50}Mn_{35}In_{14.25}B_{0.75}$	249	279	251	228
$Ni_{50}Mn_{35}In_{14}B_1$	300	316	307	282
$Ni_{50}Mn_{35}In_{13.9}B_{1.1}$	320	334	327	304
$Ni_{50}Mn_{35}In_{13.5}B_{1.5}$	321	333	323	307
$Ni_{50}Mn_{35}In_{13}B_2$	325	341	331	310

Из сравнения результатов для разных составов можно выявить нелинейную зависимость смещения температур мартенситного перехода от концентрации бора. Из полученных данных можно сделать вывод, что данная зависимость обладает минимумом в диапазоне 0.5 - 1 % относительной концентрации бора, а в областях, отдаленных от данного диапазона смещение температур мартенситного перехода слабо зависит от изменения содержания бора в сплавах.

На рис. 4.18 представлено сравнение зависимостей намагниченности от температуры для различных составов, полученных при нагреве в магнитном поле 16 кЭ. Следует отметить, что зависимости для разных концентраций слабо отличаются друг от друга, исключая область

мартенситного перехода, то есть бор оказывает слабое влияние на магнитные свойства мартенситной и аустенитной фаз и сильно изменяет характер мартенситного перехода - температуры начала и завершения и скорость изменения намагниченности по температуре.

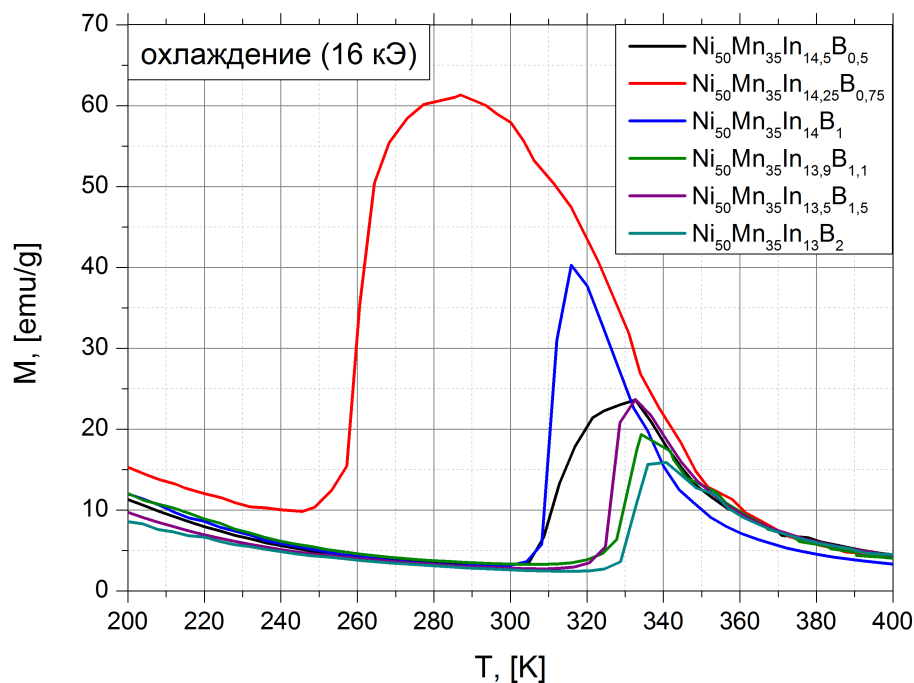


Рисунок 4.18.: Зависимость намагниченности от температуры при нагреве в сильном магнитном поле для различных составов.

Экспериментальные данные по магнитокалорическим свойствам представлены в виде таблицы 4.2, в которой  $T_M$  и  $T_C$  - температуры максимума абсолютной величины МКЭ при нагреве в области мартенситного перехода и при охлаждении в области перехода из парамагнитного состояния в ферромагнитное для аустенитной фазы, а  $\Delta T_M$  и  $\Delta T_C$  - соответствующие им значения величин МКЭ.

Из анализа результатов магнитокалорических свойств для различных концентраций бора в исследуемых сплавах, можно сделать следующие выводы: температура максимума величины МКЭ при переходе из ферромагнитной аустенитной фазы в парамагнитное состояние слабо изменяется в зависимости от концентрации бора, что указывает на отсутствие влияния на ферромагнитное состояние аустенитной фазы. Тем-

Таблица 4.2.: Магнитокалорические свойства.

Состав	Нагрев		Охлаждение	
	$T_M, [K]$	$\Delta T_M, [K]$	$T_C, [K]$	$\Delta T_C, [K]$
$Ni_{50}Mn_{35}In_{14.5}B_{0.5}$	308	-2.49	321	1.68
$Ni_{50}Mn_{35}In_{14.25}B_{0.75}$	252	-1.42	322	1.55
$Ni_{50}Mn_{35}In_{14}B_1$	310	-1.89	321	1.44
$Ni_{50}Mn_{35}In_{13.9}B_{1.1}$	322	-0.23	329	0.54
$Ni_{50}Mn_{35}In_{13.5}B_{1.5}$	324	-1.05	326	1.37
$Ni_{50}Mn_{35}In_{13}B_2$	328	-0.43	329	0.78

температура максимума абсолютной величины МКЭ при мартенситном переходе изменяется неравномерно с минимумом температуры в диапазоне 0.5 - 1 %. В обеих зависимостях температур переходов от концентрации прослеживается связь с магнитными свойствами: температура максимума абсолютной величины МКЭ при мартенситном переходе изменяется со схожим характером зависимости со смещением температур начала и конца перехода, полученных из анализа зависимостей намагниченности от температуры, а близость зависимостей намагниченности от температуры для разных составов приводит к слабым изменениям температуры максимума величины МКЭ при переходе в парамагнитное состояние. Температуры  $T_C$  близки к температуре Кюри  $T_C^A = 319$  К, определенной по зависимости обратной намагниченности от температуры для сплава  $Ni_{50}Mn_{35}In_{14.25}B_{0.75}$ . Абсолютные величины МКЭ для обоих переходов, исключая данные для  $Ni_{50}Mn_{35}In_{13.9}B_{1.1}$ , убывают с повышением концентрации бора. Сильное отличие результатов для  $Ni_{50}Mn_{35}In_{13.9}B_{1.1}$  связано с отличным от других образцов способа приготовления и возникновения неоднородностей.

# Заключение

В результате работы были изучены температурные зависимости величины МКЭ и намагниченности в сильном (16 кЭ) и слабом (50 Э) магнитном поле для сплавов Гейслера состава  $Ni_{50}Mn_{35}In_{15-x}B_x$ , со значениями  $x = 0.5, 0.75, 1, 1.5, 2$ , а также  $x = 1.1$  для двух различных способов приготовления образцов. Был проведен качественный анализ влияния способа его приготовления на изученные зависимости.

Из полученных результатов для сплавов Гейслера на основе никеля, марганца и индия с добавлением бора и их анализа получены следующие выводы, справедливые для изученного диапазона концентраций бора:

1. температуры мартенситного перехода неравномерно смещаются при изменении концентрации бора в сплаве, причем минимальные температуры перехода достигаются в диапазоне концентраций бора от 0.5 до 1 %,
2. максимумы абсолютных величин МКЭ уменьшаются с повышением концентрации бора как при мартенситном переходе, так и при переходе между парамагнитным и ферромагнитным состоянием аустенитной фазы,
3. способ приготовления оказывает сильное влияние на магнитную структуру образца, что отражается на зависимостях намагниченности и величине МКЭ от температуры.

Результаты проведенных исследований МКЭ в ходе данной работы использовались в статьях [15] и [14].

## 5. СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

- [1] Description and performance of a near-room temperature magnetic refrigerator / C. Zimm [et al.] - Adv. Cryog. Eng. 1998, 43. p. 1759–1766
- [2] Вонсовский, С. В. Магнетизм магнитные свойства диа-, пара-, ферро, антиферро-, и ферримагнетиков(sic.) / С. В. Вонсовский - Издательство «Наука» главная редакция физико-математической литературы, Москва, 1971 стр. 369
- [3] Tishin, A. M. The Magnetocaloric Effect and its Applications /A. M. Tishin, Y. I. Spichkin - IOP Publishing Ltd. 2003 p. 4-7
- [4] Pareti, L. Giant entropy change at the co-occurrence of structural and magnetic transitions / L. Pareti [et al.] - Eur. Phys. J.B. 2003, V. 32. p. 303-307
- [5] Albertini, F. Composition dependence of magnetic and magnetothermal properties of Ni-Mn-Ga shape memory alloys / F. Albertini [et al.] - JMMM, 2004, 43. p. 272-276 (part III), p.2111-2112
- [6] Liu, J. Giant magnetocaloric effect driven by structural transitions / J. Liu [et al.] - Nature Materials, 2012, 11 p. 620-626
- [7] Graf, T. Simple rules for the understanding of Heusler compounds / T. Graf, C. Felser, S.S.P. Parkin - Progress in solid state chemistry, 2011 39 p. 1-50
- [8] Kazakov, A.P. Phase transitions, magnetotransport and magnetocaloric effects in a new family of quaternary Ni-Mn-In-Z heusler alloys / A.P.

- Kazakov [et al.] -Journal of Nanoscience and Nanotechnology 2012, 12(9)  
p. 7426-7431
- [9] Titov, I.S. Influence of magnetism on the martensitic transitions and related magnetocaloric effect in NiMn-based Heusler alloys / I.S. Titov - Duisburg, 2014
- [10] Wayman, C.M. Shape memory alloys / C.M. Wayman MRS Bulletin 1993, 18(4) p. 49-56
- [11] B-Fe-Ni Ternary Phase Diagram Evaluation / Annelies Malfliet, Jozefien De Keyzer and MSIT - MSI Eureka in SpringerMaterials (MSI Materials Science International Services GmbH, Stuttgart), 2007, B-Ni phase diagram
- [12] Predel, B. Landolt-Börnstein - Group IV Physical Chemistry / B. Predel, O. Madelung - Springer-Verlag GmbH, Heidelberg, 1992, B-In
- [13] Predel, B. Landolt-Börnstein - Group IV Physical Chemistry / B. Predel - Springer-Verlag GmbH, Heidelberg, 2012, B - Mn
- [14] Родионов И. Д. Магнитокалорический эффект в сплаве Гейслера Ni<sub>50</sub>Mn<sub>35</sub>In<sub>15</sub> в слабых и сильных полях / И. Д. Родионов [и др.] - Письма в "Журнал экспериментальной и теоретической физики" 101, 6, с. 417-421, 2015
- [15] Pandey, S. Magnetic, transport, and magnetocaloric properties of boron doped Ni-Mn-In alloys / S. Pandey [et al.] - J. Appl. Phys. 117, 183905, 2015



# Благодарности

Автор выражает благодарность научному руководителю профессору Прудникову Валерию Николаевичу за выбор темы и помощь в ходе написания работы, профессору Грановскому Александру Борисовичу за обсуждение результатов, аспирантам Родионову Игорю Дмитриевичу и Титову Ивану Сергеевичу за помощь в написании работы и полезные комментарии, к.ф.м.н. Дубенко Игорю Сергеевичу за предоставленные образцы.