

**ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ
ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ**

«МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

имени М. В. ЛОМОНОСОВА»

Физический факультет

Кафедра Магнетизма

**Особенности магнитокалорического эффекта
в области магнитоструктурного перехода
в сплавах Гейслера на основе никеля, марганца и индия**

Дипломная работа

студента 6 курса

Павлочева Сергея Юрьевича

Научный руководитель:

доктор физ.-мат. наук, профессор

Прудников Валерий Николаевич

Заведующий кафедры магнетизма

Д.ф.-м.н., профессор

_____ *Н.С.Перов*

Москва, 2014 год

Оглавление

Введение	2
Часть 1. Литературный обзор	4
1.1 Сплавы Гейслера	4
1.2 Мартенситный переход.....	5
1.3 Структурные и магнитные свойства сплавов Гейслера.....	7
1.4 Магнитокалорический эффект (МКЭ)	11
1.5 Термодинамика МКЭ.....	13
1.6 МКЭ в области фазовых переходов I-го и II-го рода.....	14
1.7 Методы измерения МКЭ	17
1.8 МКЭ в сплавах Гейслера	20
2.1 Образцы.....	26
2.2 Вибрационный магнитометр Lake Shore.....	26
2.3 Установка для измерения магнитокалорического эффекта MagEq MMS 801	28
Часть 3. Экспериментальные результаты.	31
3.1 Магнитные свойства сплавов Гейслера $Ni_{50}Mn_{35}In_{15}$, $Ni_{50-x}Mn_{35}In_{15}Co_x$ ($x=1, 1.5, 2.5$) и $Ni_{50}Mn_{35}In_{13.5}Al_{1.5}$	31
3.2 Магнитокалорические свойства сплавов $Ni_{50}Mn_{35}In_{15}$ $Ni_{50-x}Mn_{35}In_{15}Co_x$ ($x=1, 1.5, 2.5$) и $Ni_{50}Mn_{35}In_{13.5}Al_{1.5}$	38
Основные результаты и выводы	49
Литература	50
Благодарности	54

Введение

В 1997 году была анонсирована работающая в окрестности комнатной температуры модель магнитного холодильника, принцип действия которого основан на магнитокалорическом эффекте в магнитных материалах [1]. Использование магнитных твердотельных хладагентов возможно в связи с тем, что при приложении внешнего магнитного поля их температура изменяется. Это явление называется магнитокалорическим эффектом (МКЭ). Использование магнитных рефрижераторов с магнитным материалом в качестве хладагента имеет ряд существенных преимуществ перед холодильниками, работающими на основе газопарового цикла. Во-первых, магнитный рефрижератор потребляет на 30% меньше электроэнергии. Во-вторых, в его конструкции нет токсичных веществ, которые при утилизации могли бы загрязнять окружающую среду. В-третьих, магнитный холодильник компактнее и работает практически бесшумно. С учетом достоинств технологии магнитного охлаждения можно с уверенностью сказать, что в скором будущем магнитные холодильники и кондиционеры будут основными приборами, обеспечивающими охлаждение в широком диапазоне температур, включая диапазон в окрестности комнатной температуры.

В первом прототипе магнитного холодильника в качестве хладагента использовался гадолиний, так как он обладает значительной величиной МКЭ именно в окрестности комнатной температуры. Однако гадолиний (а также его соединения и соединения других редкоземельных металлов) является дорогим металлом, поэтому в настоящее время ведется усиленный поиск материалов, способных заменить его в качестве рабочего тела магнитного холодильника. Одними из перспективных магнитокалорических материалов являются нестехиометрические сплавы Гейслера на основе Ni-Mn-X (X – In, Sn, Sb, Ga), в которых наблюдается мартенситный переход. Этот фазовый магнитоструктурный переход I-рода может быть вызван приложением магнитного поля, что и приводит к изменениям магнитных свойств и, как следствие, к значительному МКЭ [2].

Основные магнитокалорические свойства тройных сплавов Гейслера на данный момент хорошо изучены. Установлено, что стехиометрические сплавы Гейслера не испытывают структурного перехода, за исключением Ni₂MnGa. Также установлены области существования переходов на фазовой диаграмме в зависимости от входящих в состав компонентов и получены оценки величины МКЭ.

Существует ряд теоретических работ, в которых, помимо прочего, указывается на возможность значительного увеличения МКЭ в сплавах Гейслера при помощи добавления четвертой компоненты. А совсем недавно было показано, что сплавы Гейслера на основе Ni-Mn-In, допированные пятью процентами кобальта Co, могут превосходить гадолиний по величине МКЭ [3], что, несомненно, вызывает большой интерес.

Однако, многие вопросы относительно как природы магнитоструктурного превращения, так и механизмов МКЭ в тройных, и особенно в четверных сплавах Гейслера остаются неясными, что препятствует целенаправленному поиску новых магнитокалорических материалов с улучшенными практически важными свойствами. Более того, так как мартенситный переход является фазовым переходом I-го рода, то широко используемое определение параметров МКЭ косвенными методами не всегда является достоверным по сравнению с прямыми методами. Параметры МКЭ сплавов Гейслера сильно зависят от состава, предыстории, режима измерения, и поэтому результаты, полученные даже для тройных сплавов в разных лабораториях часто не согласуются.

В данной работе приводятся результаты экспериментального исследования магнитных и магнитокалорических свойств сплавов Ni-Mn-In, легированных Co и Al. Основными целями данной дипломной работы являются:

- 1) Изучение влияния типа и концентрации четвертой компоненты (на примере легирования Co и Al до 2,5%) на магнитные и магнитокалорические свойства сплавов Ni-Mn-In, в частности на величину МКЭ, область его существования, а также на область наблюдения структурного перехода.
- 2) Сопоставление прямого и косвенного метода определения МКЭ при магнитоструктурном переходе.
- 3) Исследование особенностей МКЭ при прямом и обратном мартенситном переходе.

Часть 1. Литературный обзор

1.1 Сплавы Гейслера

Свое название эта группа сплавов получила в честь немецкого металлурга Фридриха Гейслера, который в 1898 году обнаружил ферромагнетизм в системе Cu_2MnAl [4]. Сплав оказался ферромагнетиком с достаточно высокой температурой Кюри, в то время как входящие в его состав компоненты ферромагнетиками не являлись. В дальнейшем ферромагнетизм был обнаружен у большого количества сплавов, содержащих Mn и состоящих из неферромагнитных материалов.

В настоящее время принято считать, что сплавы Гейслера это тройные интерметаллические соединения со стехиометрическим соотношением XYZ (так называемые полусплавы Гейслера) или X_2YZ (так называемые полные сплавы Гейслера). X и Y – это переходные металлы, а Z – элементы III – IV групп. Кроме того, Y может быть редкоземельным или щелочноземельным металлом [5].

В 1980-х годах в некоторых сплавах Гейслера было обнаружено полуметаллическое поведение [6], приводящее к высокой спиновой поляризации носителей тока. Позже в системе Ni_2MnGa был обнаружен мартенситный переход и связанное с ним растяжение образца (до 10%) в магнитном поле [7]. В дальнейшем мартенситный переход был обнаружен и у семейства сплавов Ni-Mn-Z (где Z – In, Sb, Sn) при отклонении их химического состава от стехиометрического. Наличие мартенситного перехода, а также сильная зависимость магнитных и структурных свойств сплавов Гейслера от внешних параметров приводит к появлению целого ряда эффектов, таких как магнитокалорический эффект, гигантское магнитосопротивление, обменное смещение, магнитная и немагнитная память формы и др. [8] (рис. 1).

В настоящей работе особое внимание уделяется сплавам Гейслера нестехиометрического состава на основе Ni-Mn-In, допированным четвертым элементом и в которых наблюдается мартенситное превращение. При всем многообразии свойств сплавов Гейслера, в данной работе будет исследоваться магнитокалорический эффект в области магнитоструктурного перехода.

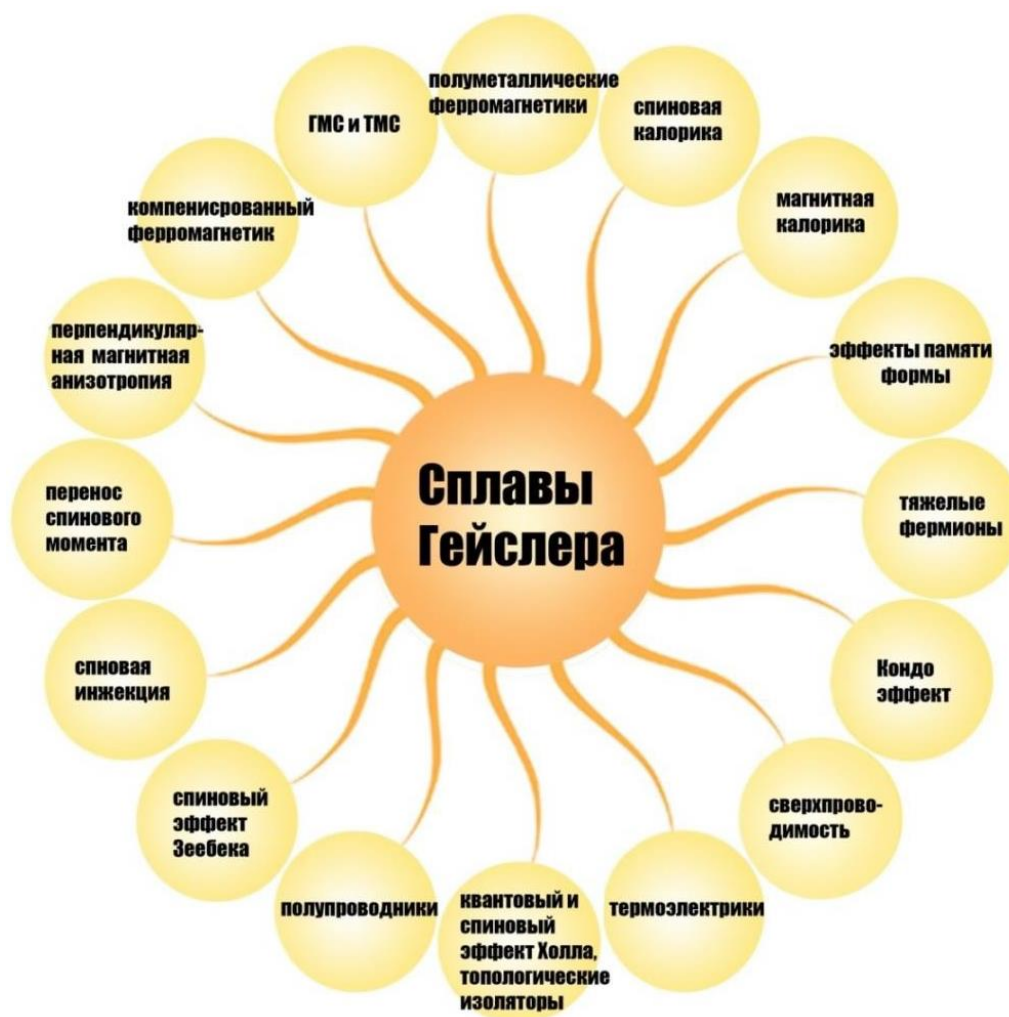


Рис. 1. Многообразие свойств сплавов Гейслера [5].

1.2 Мартенситный переход

Мартенситный переход – это фазовый переход I-го рода, при котором высокотемпературная фаза, называемая аустенит, бездиффузионным образом переходит в низкотемпературную фазу, называемую мартенсит. Это происходит путем смещения соседних атомов на расстояния, малые по сравнению с межатомными расстояниями. Подобно другим фазовым переходам I-рода мартенситное превращение происходит путем зарождения и последующего роста областей мартенситной фазы. Поэтому до завершения мартенситного перехода среда представляет собой смесь мартенситной и аустенитной фаз.

Впервые мартенситный переход был обнаружен в сплавах железа (сталях) [9, 10]. Под мартенситным переходом понимали переход из высокотемпературной гранецентрированной кубической (ГЦК) фазы в низкотемпературную объемноцентрированную кубическую (ОЦК) фазу.

К настоящему моменту мартенситные переходы уже достаточно хорошо изучены. Их общей особенностью является то, что они происходят в твердой среде при низких температурах [11], когда диффузионные процессы практически отсутствуют. Обычно аустенит обладает более симметричной кристаллической решеткой нежели мартенсит. Характерные черты мартенситных переходов приведены ниже из работы [11]:

- 1) Бездиффузионность превращений – концентрация элементов в исходных мартенситной и аустенитной фазах одинакова.
- 2) Превращение характеризуется деформацией формы, которую можно обнаружить по появлению поверхностного рельефа на полированной плоской поверхности образца.
- 3) Кристаллы мартенсита имеют характерную форму и определенную плоскость поверхности раздела между исходной и мартенситной фазами (плоскость сдвига при превращении).
- 4) Кристаллические решетки аустенитной и мартенситной фаз связаны ориентационным соотношением.
- 5) Обратимость превращения.
- 6) 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.
- 7) Зависимость мартенситного превращения от механических напряжений и внешнего магнитного поля.
- 8) Зависимость температур перехода от состава или допирования элементом.

Так как мартенситные переходы являются фазовыми переходами I-го рода, их принято характеризовать температурами начала и конца превращения [11]. На рис. 2 приведена зависимость относительного количества Φ мартенсита от температуры. Прямое превращение из высокотемпературной фазы (аустенита) характеризуется температурами M_s и M_f , где M_s – температура начала образования зародышей мартенсита в аустенитной матрице, а M_f – температура, при которой завершается формирование мартенсита. При обратном превращении соответствующие параметры

обозначаются как A_s и A_f . Температуры прямого и обратного превращения не совпадают (гистерезис) и при этом обычно $M_s - M_f \approx A_f - A_s$.

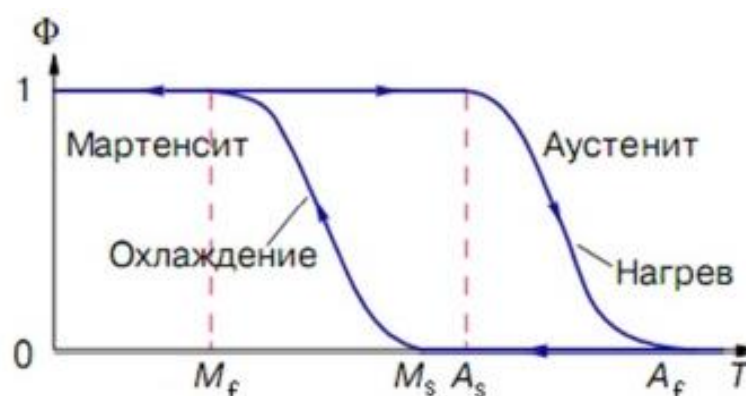


Рис. 2. Зависимость относительного количества мартенситной фазы Φ от температуры [11].

1.3 Структурные и магнитные свойства сплавов Гейслера

Кристаллическая структура сплавов Гейслера на основе Ni-Mn достаточно хорошо изучена. Структуры, соответствующие аустенитной и мартенситной фазам сплава Гейслера Ni_2MnZ , изображены на Рис. 3. Структура аустенитной фазы обозначается как $L2_1$ (Рис. 3а) и представляет собой четыре взаимопроникающие гранецентрированные подрешетки. В мартенситной фазе она определяется составом сплавов. При сравнительно небольших концентрациях элемента Z структура становится тетрагональной и обозначается как $L1_0$ (Рис. 3б).

При больших концентрациях Z -компоненты в сплавах семейства Ni_2MnZ могут наблюдаться модулированные тетрагональные структуры. Основные – это пятислойная (обозначается как 10M или 5M) и семислойная (14M или 7M) структуры (Рис. 4г и 4д). Модуляция происходит вдоль направления $[110]$ таким образом, что каждая пятая в случае 5M, или каждая седьмая в случае 7M плоскость (110) не испытывает смещений из регулярных положений объемноцентрированной тетрагональной решетки вдоль направления $[1\bar{1}0]$ (см. Рис. 4г и 4д). Впервые структуры такого типа были обнаружены в сплаве Ni_2MnGa . В дальнейшем они были обнаружены и в сплавах Ni-Mn-In [12, 13].

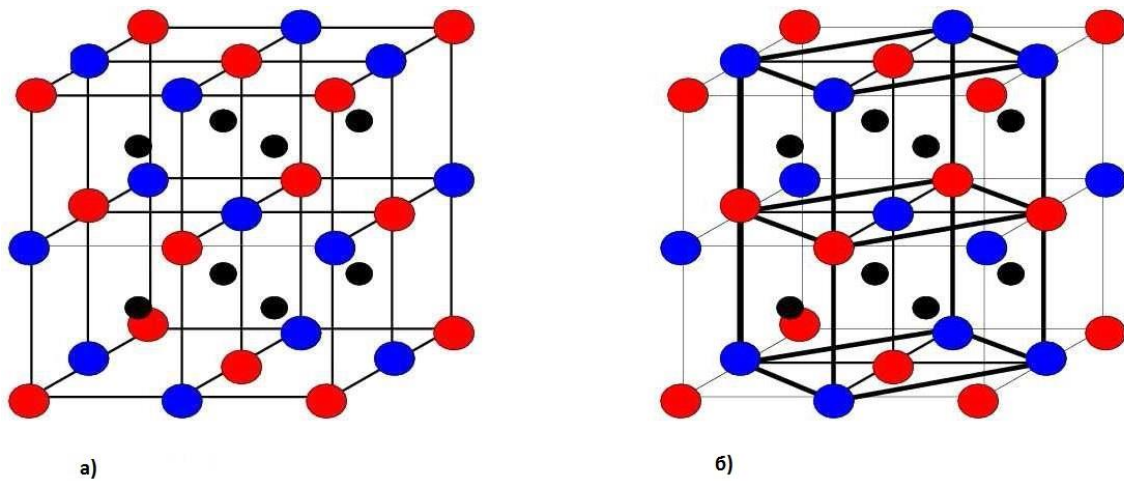


Рис. 3. Кристаллическая структура сплава Гейслера Ni_2MnZ ($Z = In, Ga, Sn, Sb$) в аустенитной (а) и мартенситной (выделена жирными линиями) (б) фазах. Синим цветом обозначены атомы Mn, красным цветом - атомы Ni, черным – атомы Z [14].

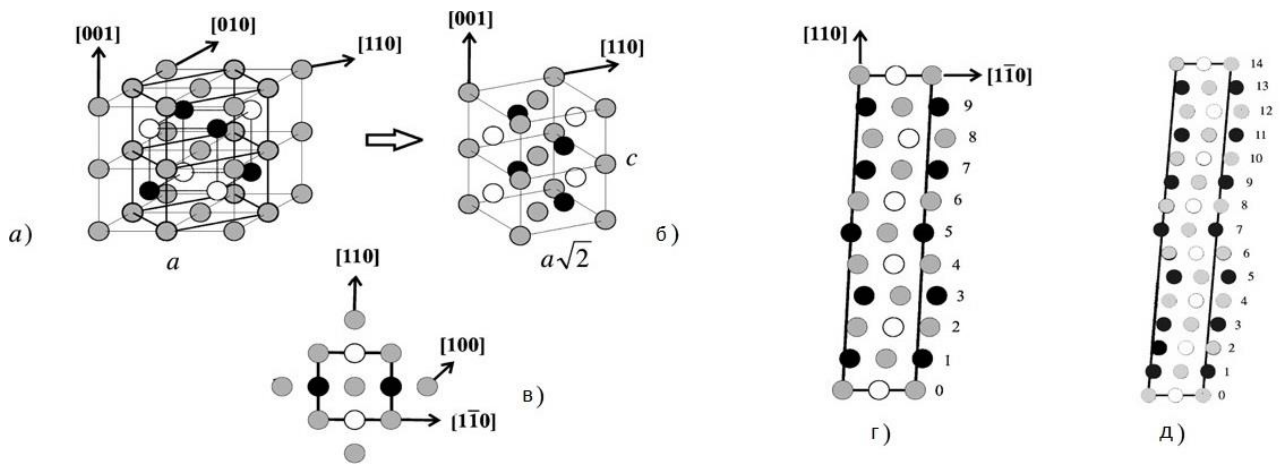


Рис. 4. Аустенитная (а, б, в) и мартенситная (г, д) структура сплава Гейслера Ni_2MnGa . Светло-серым цветом обозначена атомы Ni, белым цветом – атомы Mn, черными – Ga. Для аустенитной фазы показана взаимосвязь с тетрагональной кристаллической структурой мартенсита [15].

Известно, что практически все вышеуказанные сплавы Гейслера не испытывают мартенситного превращения в стехиометрических составах, за исключением сплава Ni_2MnGa . Для определения наличия или отсутствия мартенситного перехода часто используют фазовые диаграммы, основанные на плотности электронов (отношение e/a) в веществе. Однако в статье [16] показано, что отношения e/a не достаточно для описания поведения мартенситного превращения и МКЭ в сплавах Гейслера. Несмотря на то, что для тройных сплавов температуры мартенситного перехода могут удовлетворительно описываться магнитной фазовой диаграммой, для четырехкомпонентных сплавов Гейслера такая феноменологическая модель оказывается неприменимой [16, 17].

Экспериментальные данные и расчет показывают, что атомы марганца дают основной вклад в намагниченность сплавов Гейслера Ni-Mn-Z, а атомы никеля обладают гораздо меньшим магнитным моментом [18, 19]. В работе [20] показано, что в сплаве Ni₂MnGa магнитный момент на атомах марганца составляет 4,17 μ_B , а на никеле 0,3 μ_B . Для сплава Ni₂MnIn стехиометрического состава со структурой типа L2₁ магнитные моменты атомов никеля, марганца и индия по расчетам были равны 0.28 μ_B , 3.72 μ_B и -0.07 μ_B , соответственно.

Взаимодействие между магнитными моментами в сплавах Гейслера осуществляется электронами проводимости при помощи косвенного обменного взаимодействия (РККИ-взаимодействия). Это утверждение было подтверждено исследованиями обменного интеграла в различных системах, результаты которых приведены на Рис. 5 [21]. Обменный параметр для пары взаимодействий Mn-Mn и Mn-Ni обладает дальнодействием и имеет осциллирующий характер, которые характерны для косвенного обменного взаимодействия. При этом основной вклад дает пара Mn-Mn из-за существенной величины магнитного момента марганца. Таким образом, электронная структура, концентрация электронов проводимости и межатомные расстояния являются главными факторами, влияющими на стабильность фазы кристалла, магнитный порядок и магнитную структуру, и могут варьироваться либо посредством изменений стехиометрии, либо посредством замещения четвертым элементом Ni, Mn или Z-компоненты в сплавах Гейслера Ni-Mn-Z.

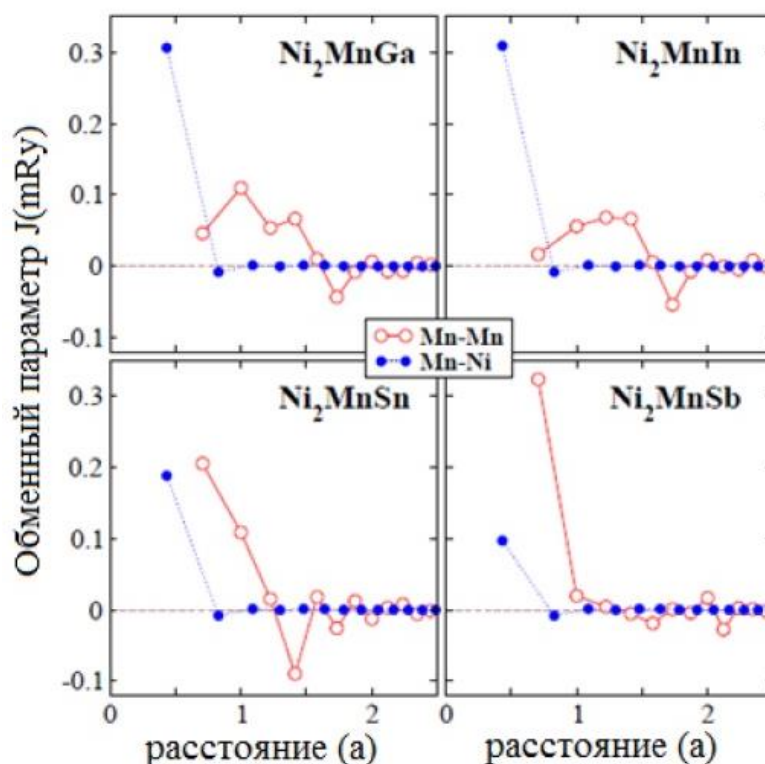


Рис. 5. Зависимость обменного интеграла от межатомного расстояния [21].

Нестехиометрические сплавы Гейслера имеют ряд особенностей температурной зависимости намагниченности $M(T)$ для случая сильных и слабых полей. На Рис. 6 приведены графики намагниченности M от температуры для состава $Ni_{50}Mn_{34}In_{16}$, из работы [22], измеренные в различных полях. На рисунке показаны данные для ZFC (zero-field-cooled – охлажденный в нулевом поле), FC (field-cooling - охлаждение в поле) и FH (field-heating – нагрев в поле) состояниях. Характерными особенностями таких зависимостей являются падение $M(T)$ сразу после мартенситного перехода и различие между ZFC и FC зависимостями ниже температуры Кюри мартенситной фазы T_C^M в случае малых полей. Предполагается, что причиной различия между ZFC и FC зависимостями может быть наличие антиферромагнитного взаимодействия ниже температуры Кюри мартенситной фазы.

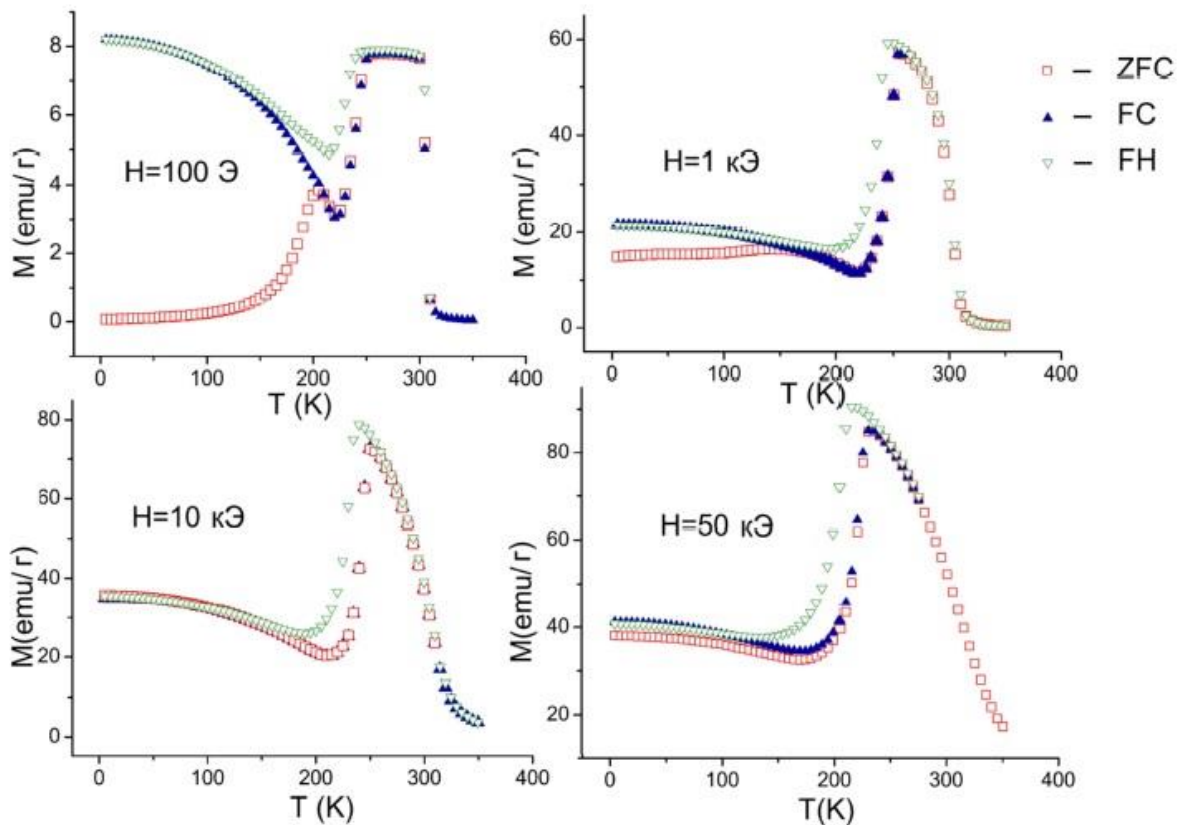


Рис. 6. Зависимости намагниченности от температуры, измеренные в режимах ZFC, FC и FH, для сплава Гейслера $Ni_{50}Mn_{34}In_{16}$ [22].

Многие эффекты, наблюдаемые в мартенситной фазе сплавов Гейслера могут быть связаны с наличием антиферромагнитного взаимодействия. Эксперименты по дифракции нейтронов [23] в сплавах Ni-Mn-Sb также свидетельствуют о наличии антиферромагнитного взаимодействия между атомами, которое усиливается ниже

температуры мартенситного перехода. Измерения эффекта Мессбауэра в сплавах Ni-Mn-In и Ni-Mn-Sn [24, 25], с другой стороны, показывают одинаковый спектр, как ниже температуры мартенситного перехода, так и выше температуры Кюри аустенитной фазы, что соответствует наличию парамагнетизма в мартенситной фазе. Из этого следует, что вопрос о магнитном состоянии мартенситной фазы и зависимости этого состояния от состава при низких температурах требует дальнейшего изучения, т.к. до сих пор неясно, является ли мартенсит антиферромагнитным или парамагнитным при низкой температуре вблизи мартенситного превращения.

1.4 Магнитокалорический эффект (МКЭ)

Магнитокалорический эффект (МКЭ) - это эффект, присущий всем магнетикам, который заключается в изменении теплового состояния вещества при изменении степени его магнитного упорядочения, вызванного приложением внешнего магнитного поля. В зависимости от условий, в которых находится магнетик, «изменение теплового состояния проявляется как изменение температуры и как изменение магнитной части энтропии, и, соответственно, характеризуется двумя величинами - адиабатическим изменением температуры $\Delta T(H, T)$ и изотермическим изменением магнитной части энтропии $\Delta S_M(H, T)$ » [26].

«В простейшем случае твердого тела структурную часть энтропии $S_{стр}$, характеризующую тепловое состояние решетки и движение ее атомов, можно связать с решеткой, а с магнитной подсистемой – магнитную часть энтропии S_M , характеризующую степень упорядоченности магнитной подсистемы. Полная энтропия S материала представляет собой сумму структурного и магнитного вкладов в энтропию: $S = S_{стр} + S_M$ (здесь для простоты пренебрегается вкладом в энтропию коллективизированных электронов). Если процесс происходит в адиабатических условиях, когда материал не получает и не отдает теплоту, и изменение его полной энтропии равно нулю ($\Delta S = 0$), то изменение магнитной части энтропии должно вызвать соответствующее изменение структурной части энтропии: $\Delta S_{стр} = -\Delta S_M$. Изменение решеточной части энтропии означает изменение теплового состояния вещества. Таким образом, МКЭ возникает в результате изменения степени упорядоченности магнитной подсистемы материала и взаимодействия между решеточной и магнитной подсистемой. В результате такого взаимодействия, энергия, тратившаяся до упорядочивания магнитных моментов на их разориентацию, переходит

в энергию тепловых колебаний решетки, что вызывает изменение температуры материала» [26].

На Рис. 7 представлены зависимости полной энтропии ферромагнитного материала от температуры при отсутствии магнитного поля ($H = 0$) и в магнитном поле ($H \neq 0$) из работы [26]. Если ферромагнитный образец, находящийся при температуре T_1 в отсутствие магнитного поля (точка А на рис. 7), поместить в магнитное поле напряженностью H при адиабатических условиях (изменение полной энтропии $\Delta S = 0$), то произойдет его переход из термодинамического состояния А в термодинамическое состояние В. При этом переходе температура материала изменится на величину адиабатического изменения температуры $\Delta T = T_2 - T_1$. Если процесс проводится не адиабатически, а изотермически, т.е. с теплообменом с окружающей средой при сохранении начальной температуры образца T_1 , то образец переходит из состояния А в состояние С. При этом переходе его энтропия меняется на величину изотермического изменения энтропии $\Delta S = S_2 - S_1$.

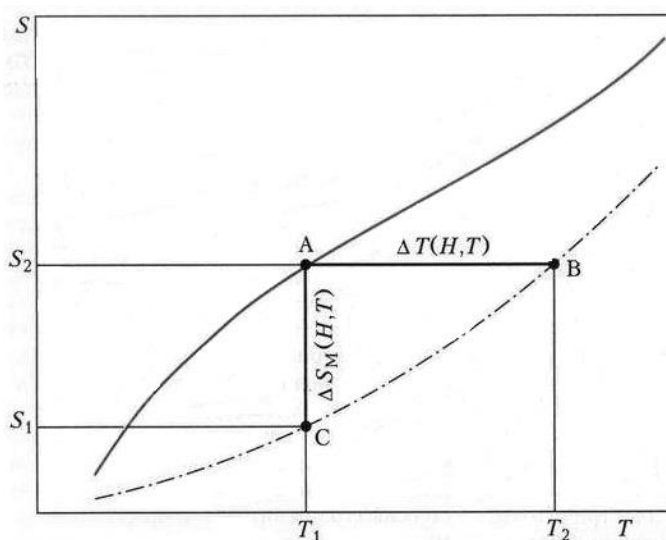


Рис. 7. Зависимость полной энтропии магнетика от температуры в отсутствие магнитного поля ($H = 0$, верхняя кривая) и при его наличии ($H \neq 0$, нижняя кривая) [26].

Известно, что максимальных значений МКЭ достигает в области магнитных фазовых переходов I-рода, а также когда магнитный фазовый переход сопровождается структурным переходом. Максимальная экспериментально полученная величина МКЭ наблюдалась при фазовом переходе I-рода в интерметаллиде $Fe_{49}Rh_{51}$, в котором относительные величины адиабатического изменения температуры и изотермического изменения энтропии составляют $\Delta T/\Delta H = 7.08$ К/Тл, $\Delta S_M/\Delta H = 24.6$ Дж/(кг * К * Тл) [27]. В работе [28] было показано, что теоретическая максимальная величина магнитокалорического эффекта в области комнатных температур в предположении, что

магнитный момент атома максимален и равен $10\mu_B$, составляет $\Delta T_{max} \approx 18 K$. Для экспериментально наблюдаемого МКЭ этот результат необходимо рассматривать как верхнюю границу или как сильное неравенство, т.е. $\Delta T \ll 18 K$.

1.5 Термодинамика МКЭ

В рамках термодинамической теории энтропию рассматривают как функцию температуры T , давления p и напряженности H внешнего магнитного поля: $S = S(T, p, H)$. При адиабатических условиях полный дифференциал энтропии будет иметь вид:

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_{H,p} dT + \left(\frac{\partial S}{\partial H}\right)_{T,p} dH + \left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_{H,p} dp. \quad (1)$$

При постоянном давлении ($p = const$) $dp = 0$ и, следовательно

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_{H,p} dT + \left(\frac{\partial S}{\partial H}\right)_{T,p} dH. \quad (2)$$

Откуда получим основное выражение для магнитокалорического эффекта dT в магнитном поле при изобарических условиях и адиабатическом намагничивании полем dH :

$$dT = \frac{(\partial S / \partial T)_{H,p}}{(\partial S / \partial H)_{H,p}} dH. \quad (3)$$

Производная $\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_{H,p} = \frac{C_{p,H}}{T}$, где $C_{p,H}$ - теплоемкость магнетика при фиксированных значениях магнитного поля H и давления p . Производная $(\partial S / \partial H)_{H,p}$ может быть преобразована, используя соотношения взаимности частных производных внутренней энергии магнетика: $\left(\frac{\partial S}{\partial H}\right)_{T,p} = \left(\frac{\partial M}{\partial T}\right)_{H,p}$, где M – намагниченность. Таким образом получим:

$$dT = -\frac{T}{C_{p,H}} \left(\frac{\partial M}{\partial T}\right)_{H,p} dH. \quad (4)$$

Это основное выражения для вычисления МКЭ. После интегрирования получим для адиабатического изменения температуры:

$$\Delta T_{ad} = -\int_0^H \frac{T}{C_{p,H}} \left(\frac{\partial M}{\partial T}\right)_{H,p} dH. \quad (5)$$

Как следует из выражения (5), наибольшей величины МКЭ следует ожидать вблизи фазовых переходов, сопровождающихся изменением магнитной структуры вещества.

1.6 МКЭ в области фазовых переходов I-го и II-го рода

К фазовым переходам I-го рода относятся переходы, в которых скачкообразно изменяются первые производные термодинамических потенциалов по температуре, давлению, объему и другим обобщенным силам. Это означает, что значения таких величин как энтропия, намагниченность и удельный объем испытывают резкое изменение. Теоретическое исследование поведения МКЭ в области фазового перехода I-го рода представляет большой интерес, поскольку в некоторых материалах вблизи этого перехода наблюдался «гигантский» МКЭ.

Подробное теоретическое описание МКЭ вблизи фазового перехода I-го рода было дано в статье [29]. Авторы этой работы получили следующее выражение для величины МКЭ:

$$\Delta T(T, \Delta H) = -\frac{T}{C_H(H, T)} \Delta S_M(T, \Delta H) \cong \frac{T}{C_H(H, T)} \frac{\Delta E(H_{1,2})}{T_{pt}(H_{1,2})}, \quad (6)$$

где $\Delta T(T, \Delta H)$ – величина МКЭ, зависящая от температуры T и от изменения внешнего магнитного поля ΔH ; $C_H(H, T)$ – теплоемкость вещества в предположении, что она слабо зависит от магнитного поля; $\Delta S_M(T, \Delta H)$ – изменение магнитной части энтропии вещества; $\Delta E(H_{1,2})$ – энтальпия фазового перехода в поле H_1 либо H_2 ; $T_{pt}(H_{1,2})$ – температура фазового перехода в поле H_1 либо H_2 . Ниже на Рис. 8 приведена S-T диаграмма магнетика в двух магнитных полях.

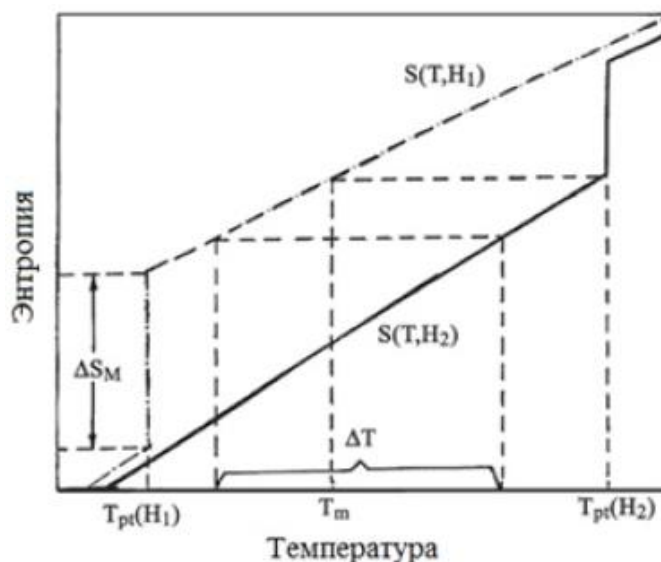


Рис. 8. S-T диаграмма магнетика в случае двух различных значений магнитного поля [27].

Изменение энтальпии фазового перехода $\Delta E(H_{1,2})$ является постоянной величиной, поэтому величина МКЭ определяется множителем $\frac{T}{C_H(H, T)}$.

Приведенная теория хорошо согласуется с экспериментом в случае редкоземельных металлов [30]. Однако в случае сплавов Гейслера подобные допущения (равенство теплоемкостей при различных значениях магнитного поля, независимость энтальпии от температуры) не верны и могут дать лишь грубую оценку величины МКЭ.

Фазовыми переходами II-го рода называют такие переходы, при которых первые производные термодинамических потенциалов непрерывны, но испытывают скачок вторые производные – теплоемкость C_p , сжимаемость k^{-1} и коэффициент объемного расширения α_T . Согласно такому определению, в случае магнитных фазовых переходов II-го рода скачком должны изменяться также и магнитная восприимчивость χ , объемная магнитострикция λ и магнитокалорический эффект ΔT .

Теорию Л. Д. Ландау о фазовых переходах II-го рода для случая магнитных фазовых переходов II-го рода доработал К. П. Белов [31]. Согласно этой теории при температуре Кюри МКЭ зависит от магнитного поля по закону:

$$\Delta T \propto H^{2/3}. \quad (7)$$

Действительно, подобная линейная зависимость ΔT от $H^{2/3}$ наблюдается для ферромагнитных материалов.

На рис. 9 в виде диаграммы показано адиабатическое изменение температуры для некоторых хорошо изученных групп материалов, измеренное в области фазовых переходах I-го и II-го рода в поле $H = 2$ Тл из работы [3]. Фазовые переходы I-го рода обозначены незаштрихованными областями, а переходы II-го рода – заштрихованными. Максимальных величин, как было отмечено выше, МКЭ достигает в области фазовых переходов I-го рода. На Рис. 9 видно, что максимальный МКЭ наблюдается именно при фазовых переходах I-го рода.

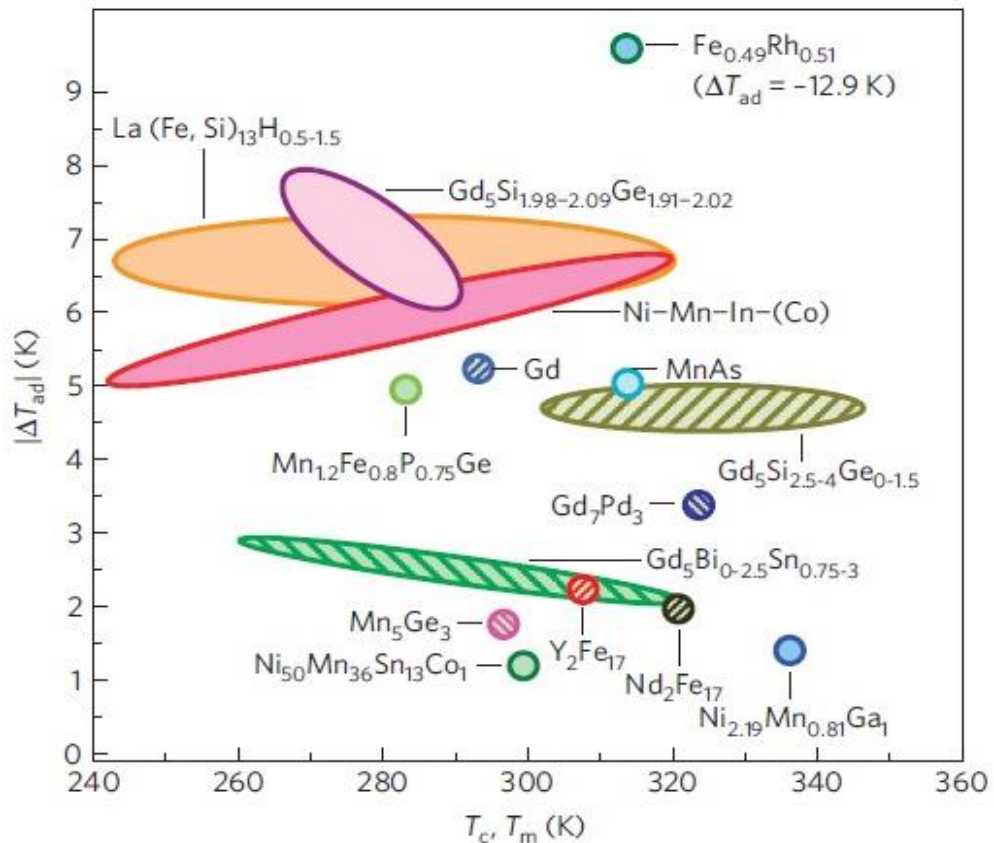


Рис. 9. МКЭ в наиболее распространенных материалах при фазовых переходах I-го и II-го рода, измеренный при напряженности магнитного поля $H = 2$ Тл. Заштрихованные области обозначают фазовый переход II-го рода, незаштрихованные – фазовый переход I-го рода [3].

Для сплавов Гейслера было показано, что вблизи фазового перехода II-го рода, для того чтобы получить значительную величину МКЭ, необходимо приложить меньшее по величине магнитное поле, чем в случае фазового перехода I-го рода, так как для магнитоструктурного перехода требуются сильные поля.

Анализ всех имеющихся литературных данных позволил выделить характерные особенности, наблюдаемые при измерении МКЭ:

1) В области фазовых переходов I-го рода:

- высокий температурный пик,
- уменьшенный температурный интервал МКЭ,
- гистерезис температур прямого и обратного перехода,
- для магнитоструктурного перехода требуются большие магнитные поля.

2) В области фазовых переходов II-го рода:

- умеренный температурный пик,
- гистерезиса не наблюдается,

- большая величина хладоемкости RC , которая определяет количество теплоты, передаваемое горячим резервуаром холодному и рассчитывается по следующей формуле

$$RC = \int_{T_{хол}}^{T_{гор}} \Delta S_M(T, \Delta H) dT. \quad (8)$$

1.7 Методы измерения МКЭ

Есть два основных метода измерения величины МКЭ – прямой и косвенный. Под прямым методом подразумевается непосредственное измерение величины адиабатического изменения температуры образца, помещенного в магнитное поле. Экспериментальные данные при измерении прямым методом обычно представляют собой температурную и полевою зависимости изменения температуры $\Delta T(T)$ и $\Delta T(H)$, где T – начальная температура образца, измеренная до приложения магнитного поля H , т.е.

$$\Delta T = T_{конечная} - T_{начальная} = T(H) - T(H = 0). \quad (9)$$

Подробное описание прямых методов измерения МКЭ приведено в работе [32].

Косвенный метод основывается на определении изменения магнитной части энтропии при обработке семейства изотермических кривых намагничивания. При помощи соотношения Максвелла рассчитывается изменение энтропии между двумя изотермическими кривыми намагничивания:

$$\Delta S_M(T, \Delta H) = \int_0^H \left(\frac{\partial M(T, H)}{\partial T} \right) dH. \quad (10)$$

Однако соотношение (9) нужно использовать осторожно, т.к. в работе [33] был проведен теоретический анализ данного соотношения и был сделан вывод, что вызванное внешним магнитным полем изменение магнитной части энтропии может содержать также вклад решеточной части энтропии.

Также, зная зависимость теплоемкости образца от магнитного поля и температуры, можно получить так называемую калориметрическую величину изменения энтропии [34], которая рассчитывается по формуле:

$$\Delta S_T(T, \Delta H) = \Delta S_T(T_i, \Delta H) + \int_{T_i}^T \frac{c_p(T, H_2) - c_p(T, H_1)}{T} dT, \quad (11)$$

где $\Delta H = H_2 - H_1$, T_i – начальная температура, которая ниже температуры фазового перехода. Такой метод вычисления изменения магнитной части энтропии используется, когда образец испытывает фазовый переход I-го рода. В работе [34] была проверена сходимость этих методов при измерении МКЭ в области мартенситного перехода сплавов Гейслера Ni-Co-Mn-Ga. Для этого на одном и том же образце независимо были измерены изотермическое изменение энтропии $\Delta S(T, \Delta H)$, адиабатическое изменение температуры $\Delta T_{ad}(T, \Delta H)$ и теплоемкость $c_p(T, H)$. Результаты приведены на Рис. 10. Авторы пришли к выводу, что хорошая сходимость методов измерения говорит о применимости соотношения Максвелла для вычисления МКЭ при фазовых переходах I-го рода. Однако, ими отмечено, что прямой метод измерения является более аккуратным, по сравнению с косвенным методом.

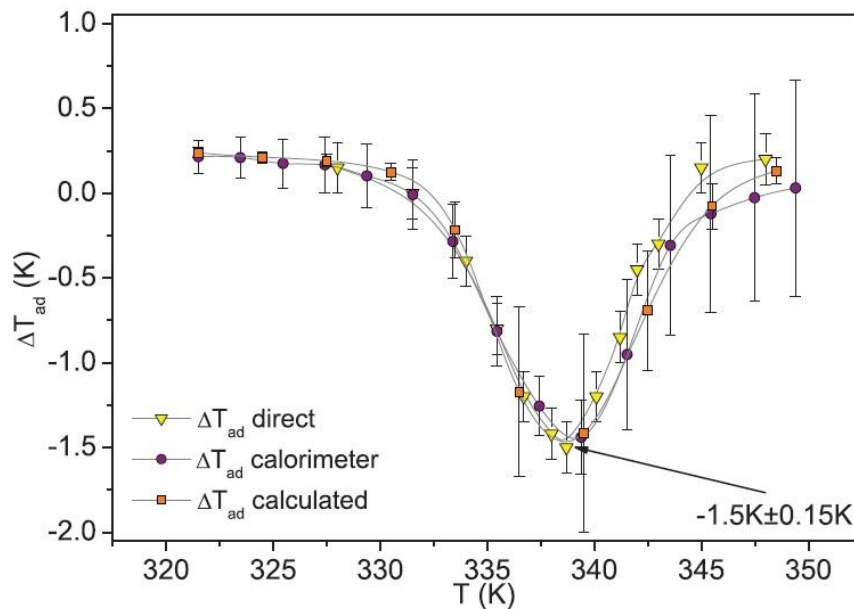


Рис. 10. Сравнительная характеристика величины МКЭ, измеренной прямым методом (желтые треугольники), полученной из данных по теплоемкости (фиолетовые кружочки) и вычисленной из величины изотермического изменения энтропии (оранжевые квадраты) [34].

Давно замечено, что в случае фазовых переходов I-го рода возникает ряд трудностей при вычислении величины МКЭ косвенным методом. Это связано, во-первых, с необратимостью фазового перехода I-го рода. В таком случае выражение для вычисления изотермического изменения энтропии (10) верно лишь в смысле неравенства. Во-вторых, существует зависимость теплоемкости образца от магнитного поля и температуры в области фазового перехода I-го рода, которой зачастую пренебрегают. В-третьих, при магнитоструктурном переходе могут наблюдаться

явления так называемого квазиатермического характера, при которых могут происходить резкие изменения намагниченности. В этих условиях соотношение Максвелла может давать завышенные оценки, так как производная под интегралом достигает большого значения. В работе [35] авторы провели сравнение прямого и косвенного методов измерений МКЭ в сплаве $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{34}\text{In}_{16}$. При пересчете результатов непрямого метода авторы предполагали, что теплоемкость изменяется незначительно при приложении магнитного поля. Результаты приведены на Рис. 11. При фазовом переходе II-го рода оба метода дают приблизительно одну величину МКЭ. В области магнитоструктурного перехода результаты прямого измерения оказываются меньше, нежели результаты косвенного измерения. При этом разница становится заметнее в сильном поле. Авторы связывают эту разницу с необратимостью мартенситного перехода.

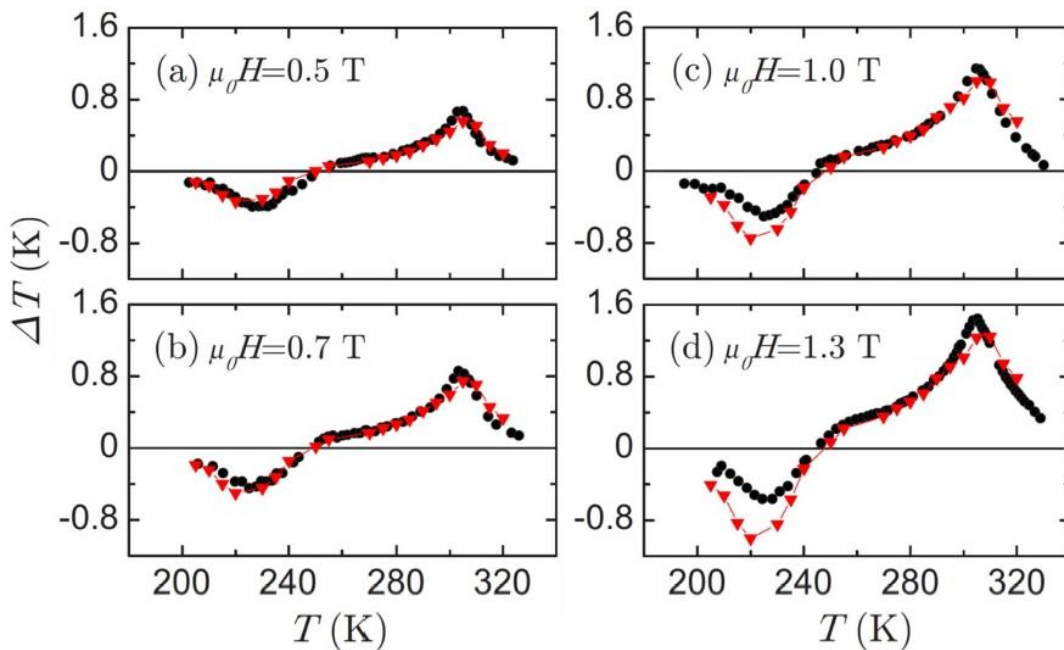


Рис. 11. Зависимости МКЭ от температуры сплава Гейслера $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{34}\text{In}_{16}$, измеренные прямым (черная кривая) и косвенным методом (красная кривая) [35].

В целом считается, что прямой метод является более надежным способом измерения МКЭ, чем косвенный метод, который, однако, является более распространенным по причине простоты эксперимента. Проблема сходимости этих методов, а также корреляции между адиабатическим изменением температуры $\Delta T_{ad}(T, \Delta H)$ и изотермическим изменением магнитной части энтропии $\Delta S_M(T, H)$ в области магнитоструктурного перехода требует дальнейшего рассмотрения.

1.8 МКЭ в сплавах Гейслера

Как уже упоминалось выше, после открытия в некоторых сплавах Гейслера значительного МКЭ, они рассматриваются как замена гадолинию и его соединениям в качестве хладагента в магнитных холодильниках. Сплавы Гейслера обладают целым рядом преимуществ по сравнению с другими магнитокалорическими материалами. Во-первых, они не содержат редкоземельных металлов. Во-вторых, они нетоксичны, устойчивы к окислению и легко производимы. В-третьих, варьируя состав сплавов Гейслера путем изменения концентрации компонентов сплава либо допированием сплава четвертым элементом, можно управлять величиной МКЭ, а также температурами фазовых переходов. В настоящее время ведется активный поиск сплавов, которые обладают наилучшими с практической точки зрения магнитокалорическими свойствами. Основные требования к новым материалам следующие:

- 1) Процесс должен быть обратимым по полю и иметь малые потери на гистерезис.
- 2) Для практического использования сплава МКЭ должен происходить в области комнатных температур.
- 3) МКЭ должен достигать значительных величин в малых магнитных полях. Считается, что удельного МКЭ величиной от $1 \frac{\text{К}}{\text{Тл}}$ и выше уже достаточно для работы магнитного холодильника.

Первым сплавом Гейслера, в котором был обнаружен значительный по величине МКЭ, был Ni_2MnGa . Однако МКЭ в семействе сплавов Ni-Mn-Ga не превышал значения в 20 Дж/(кг*К) для образцов, у которых наблюдался совмещенный магнитоструктурный переход. В отличие от большинства сплавов Гейслера намагниченность мартенситной фазы сплава Ni_2MnGa меньше намагниченности аустенитной фазы только в малых полях (100 Э), в больших полях намагниченность мартенситной фазы всегда больше, чем аустенитной. В сплавах Ni-Mn-Z (Z = In, Sn, Sb) намагниченность мартенситной фазы всегда меньше, чем аустенитной, поэтому в них наблюдается значительный так называемый обратный или инверсный МКЭ. Так в сплавах Гейслера на основе Ni-Mn-In-(Co) наблюдался обратный МКЭ в диапазоне от – 3.6 К до – 6.2 К при приложении магнитного поля $H = 1.9 \text{ Тл}$ [3].

Как известно, существует два способа изменять химический состав сплавов Гейслера. Первый способ заключается в изменении относительной концентрации элементов, входящих в состав сплава, при неизменном составе. Так в работе [36] была

исследована серия образцов $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{50-x}\text{In}_x$ и на основе литературных данных был сделан вывод, что сплав не испытывает мартенситного перехода при $x \geq 16.5$. Позднее для этой же серии образцов в статье [37] было рассчитано, что максимум изменения энтропии приходится на $x = 15$ ($\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{35}\text{In}_{15}$) и составляет 35.8 Дж/(кг*К).

Второй способ изменения состава сплавов Гейслера заключается в легировании – то есть в частичном замещении атомов в составе сплава другими элементами. Например, авторы работы [16] утверждают, что добавка Cr или Gd в сплавы Гейслера Ni-Co-Mn-Z (Z=In, Ga, Sn, Sb) может создать большее изменение магнитной части энтропии при магнитоструктурном переходе. То есть добавление определенных элементов в сплав может напрямую привести к увеличению наблюдаемого значения МКЭ. Также интересна работа [38], где исследовался сплав Гейслера $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{35}\text{In}_{15-x}\text{Si}_x$ при $0 \leq x \leq 5$. Было показано, что максимального значения изменение энтропии достигает при $x = 3$ и составляет 124 Дж/(кг*К), что превосходит практически все материалы с обратным МКЭ при комнатной температуре. Сплавы, допированные Si исследовались в работе [17], где прямым методом был измерен МКЭ для сплавов $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{35}\text{In}_{15-x}\text{Si}_x$ при $x = 3$ и $x = 4$. Было показано, что легирование кремнием сдвигает температуры фазовых переходов и позволяет варьировать величину МКЭ. В той же работе было исследовано влияние алюминия на величину МКЭ и магнитные свойства сплавов $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{35}\text{In}_{14-x}\text{Al}_x$ ($x = 1.5, 2$ и 3). Автором был сделан вывод, что при добавление алюминия в малых концентрациях ($x = 1.5$) происходит размытие температурного пика МКЭ и уменьшение величины эффекта. При увеличении концентрации алюминия ($x = 2$ и 3) происходит резкое уменьшение скачка намагниченности при мартенситном переходе и исчезновение МКЭ. В другой работе [39] было приведено теоретическое описание влияния диамагнитной добавки на величину МКЭ в области мартенситного перехода в тройных сплавах Гейслера на основе Ni-Mn-Y (Y=In, Sn, Sb, Ga). Было показано, что если легирующий компонент (авторы рассматривали медь) замещает атомы никеля и марганца в равном соотношении, то величина обратного МКЭ может увеличиться в несколько раз относительно исходного значения МКЭ тройного сплава. Ниже в таблице 1 приведены результаты исследований МКЭ в сплавах Ni-Mn-In [41].

Ni ₂ Mn _{1+x} In _{1-x} , (TA, t): (850°C, 24h.)							
x	e/a	M [μ _B /Mn] 5K, 5T	T _C /T _M /T _{CM} [K], ZFC H=0.01T	H _{ex} [T] 5K FC H=5T	ΔS _{5T} at T _C [J/kgK]	ΔS _{5T} at T _M [J/kgK]	MR _{5T} at T _M [%]
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	-	-	-	-
y/z	Ni _{2-z} Co _z Mn _{1.4-y} Co _y In _{0.6} (TA, t): (850°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 ₂ Mn _{1.4} In _{0.5} Z _{0.1} , Z=Al, Ge (TA, t): (850°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
y	Ni ₂ Mn _{1.4} In _{0.6-y} Si _y (TA, t): (850°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 _{1.68} Co _{0.32} Mn _{1.28-y} Fe _y Ga _{0.72} (TA, t): (850°C, 72h.)						
		1.6	>400/400/300	-	-	-	

Таблица 1. Сравнение МКЭ в сплавах Гейслера на основе Ni-Mn-In [41].

Подводя итог вышесказанному, отметим, что путем добавления четвертого элемента в сплав Гейслера можно управлять температурами фазовых переходов, областью существования магнитоструктурного перехода, а также существенно изменять величину МКЭ.

Недавно в работе [3] было показано, что сплав Гейслера, допированный кобальтом (Ni_{45.2}Mn_{36.7}In₁₃Co_{5.1}) демонстрирует выдающиеся показатели значения МКЭ $\Delta T = -6.2 K$ в области мартенситного перехода при комнатных температурах. Это вызывает большой интерес, так как величина адиабатического изменения температуры, наблюдающаяся в этом сплаве, больше, чем у Gd (см. Рис. 9), который на данный момент является одним из основных материалов, применяемых для магнитного

охлаждения в области комнатных температур. В более ранней статье [40] было исследовано влияние добавки Co на свойства сплава $Mn_{50}Ni_{40-x}Co_xIn_{10}$ и установлено, что допирование Co уменьшает температуру мартенситного перехода, а также значительно увеличивает намагниченность сплава в мартенситной и аустенитной фазах.

В связи с этим, одной из целей настоящей работы является изучение влияния малой добавки кобальта на магнитные и магнитокалорические свойства сплавов Гейслера состава $Ni_{50-x}Mn_{35}In_{15}Co_x$.

Во многих работах измерения МКЭ проводились косвенным методом при помощи изотермических кривых намагничивания. Поэтому МКЭ выражен через изменение энтропии образца. Работ, в которых измерения МКЭ производились прямым методом немного, однако в последнее время количество их растет. Это связано с тем, что, во-первых, измерения прямым методом могут дать лучшее понимание механизма МКЭ и, во-вторых, при прямом методе измерения величина МКЭ является более точной и максимально приближенной к той, которая будет наблюдаться в магнитном холодильнике. Экспериментально установлены следующие особенности зависимости $\Delta T(T)$ для сплавов Гейслера при измерении прямым методом:

- 1) Несовпадение значений ΔT при прямом и обратном переходе. Причины этого несовпадения до конца неясны. Предполагается, что различие связано с эндотермическим характером прямого перехода, а также с существенным вкладом в МКЭ от структурной подсистемы.
- 2) Уменьшение величины эффекта от числа N приложений магнитного поля, связанное с гистерезисным характером структурного перехода.

На Рис. 12 показана зависимость величины МКЭ от повторного приложения магнитного поля (на вставке) для сплава Гейслера $Ni_{45.2}Mn_{36.7}In_{13}Co_{5.1}$. При первом приложении магнитного поля $H = 1.9$ Тл МКЭ достигает $\Delta T = -6.2$ К. При уменьшении магнитного поля до нулевого значения, образец нагревается всего на 1.3 К до -4.9 К. После того, как магнитное поле прикладывается второй раз до величины $H = -1.9$ Тл, а затем вновь возвращается в нулевое значение, наблюдается только малое (относительно первоначального $\Delta T = -6.2$ К) циклическое изменение температуры на величину 1,3 К [3].

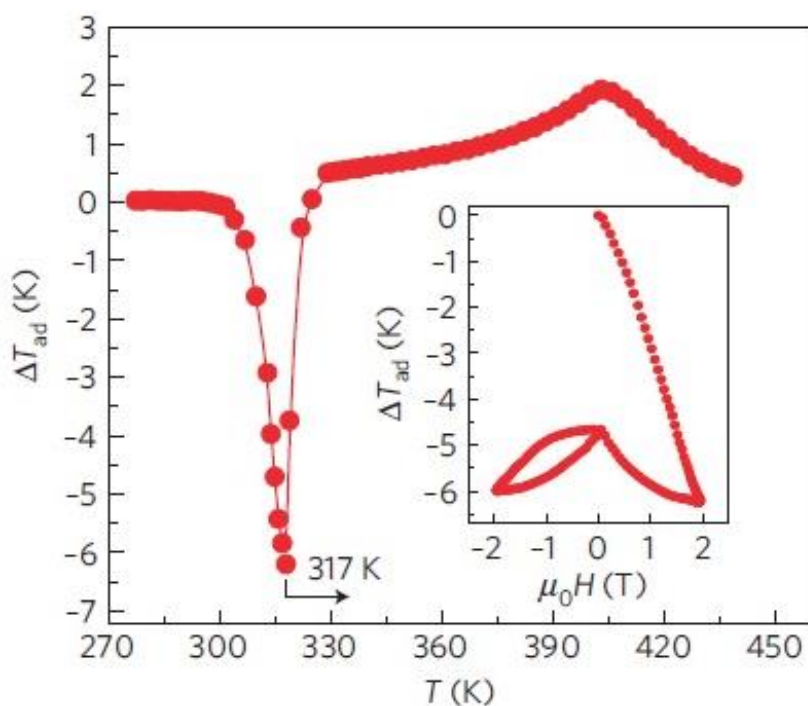


Рис. 12. Зависимость МКЭ от температуры в сплаве $\text{Ni}_{45.2}\text{Mn}_{36.7}\text{In}_{13}\text{Co}_{5.1}$, полученная в поле $\Delta H = 1,9$ Тл. Вставка показывает зависимость МКЭ от повторного приложения магнитного поля [3].

Величина адиабатического изменения температуры существенно зависит от температурной предыстории образца. При этом величины МКЭ, измеренные в режиме нагревания и охлаждения явно не соответствуют друг другу, т.е. $|\Delta T_{\text{ad}}^{\text{cooling}}| \ll |\Delta T_{\text{ad}}^{\text{heating}}|$. Эти особенности МКЭ также вызваны гистерезисным характером мартенситного перехода [42].

Взаимодействие между магнитной подсистемой и кристаллической решеткой играет существенную роль в возникновении МКЭ в сплавах Ni-Mn-In. В связи с этим отдельного рассмотрения требует задача разделения относительных вкладов в изменение энтропии при МКЭ кристаллической решетки, магнитной подсистемы, а также вклада, связанного со свободными электронами вещества. Важно понять, конкурируют ли эти вклады при фазовом переходе I-го рода или нет.

Итого можно сделать следующие выводы: основные закономерности МКЭ в тройных сплавах Гейслера уже достаточно хорошо изучены. В настоящий момент активно изучаются четырехкомпонентные сплавы Гейслера, так как, во-первых, варьируя концентрацию четвертого элемента можно управлять величиной МКЭ, температурами фазовых переходов, а также шириной температурного интервала МКЭ, что является важным для их практического использования. Во-вторых, все еще ведется поиск материалов с оптимальными параметрами, удовлетворяющими вышеописанным

требованиям, для использования в качестве хладагента в магнитных холодильниках, и имеющих резкое изменение намагниченности в области фазового перехода I-го рода. Сплав Гейслера $\text{Ni}_{45.2}\text{Mn}_{36.7}\text{In}_{13}\text{Co}_{5.1}$ обладает гигантским значением величины МКЭ $\Delta T = -6.2\text{K}$ [3], поэтому необходимо исследовать серии сплавов Гейслера, допированных различным количеством кобальта. Это позволит лучше понять природу гигантской величины МКЭ данного сплава, а также исследовать влияние малой добавки кобальта на МКЭ и магнитные свойства. Для сравнения с допированием Co представляется целесообразным использование другого добавочного элемента, не обладающего собственным магнитным моментом, как например Al. Что касается фундаментальных исследований, то в настоящий момент существует задача определения относительных вкладов в энтропию от различных подсистем – структурной, магнитной и электронной. Особенно важно определить вклад структурной подсистемы по отношению к магнитному вкладу. С точки зрения экспериментального исследования МКЭ стоит задача развития методик измерения этого явления.

В данной работе проводится экспериментальное исследование магнитных и магнитокалорических свойств сплавов на основе Ni-Mn-In, легированных Co и Al.

Основными целями данной дипломной работы являются:

- 1) Изучение влияния типа и концентрации четвертой компоненты (на примере легирования Co и Al до 2,5%) на магнитные и магнитокалорические свойства сплавов Ni-Mn-In, в частности на величину МКЭ, область его существования, а также на область наблюдения структурного перехода.
- 2) Сопоставление прямого и косвенного метода определения МКЭ при магнитоструктурном переходе.
- 3) Исследование особенностей МКЭ при прямом и обратном мартенситном переходе.

Часть 2. Образцы и методика измерений

2.1 Образцы

В данной работе исследовались следующие сплавы Гейслера: $\text{Ni}_{50-x}\text{Mn}_{35}\text{In}_{15}\text{Co}_x$ ($x = 0, 1, 1.5$ и 2.5) и $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{35}\text{In}_{13.5}\text{Al}_{1.5}$

Все образцы были изготовлены в США в лаборатории университета Южного Иллинойса методом дуговой плавки в атмосфере аргона. Отжиг производился при температуре 850 К в течение 24 часов с последующим медленным охлаждением до 300 К. На основании исследования кристаллической структуры сплавов, которое проводилось методом рентгеновской спектроскопии в университете Южного Иллинойса, установлено, что образцы являются поликристаллами.

2.2 Вибрационный магнитометр Lake Shore

Исследования магнитных свойств сплавов Гейслера были произведены на вибрационном магнитометре фирмы Lake Shore (рис. 13). 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 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 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 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*см³ (emu);
- 6) Диапазон рабочих температур: от 4.2 К до 400 К в криостате; от 293 К до 1000 К в термостате;
- 7) Взвешивание образцов производилось на аналитических весах. Точность измерения массы - $\Delta m = 10^{-4}$ г.



Рис. 13. Вибрационный магнитометр Lake Shore.

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 (ΔT), индуцируемое изменением магнитного поля (ΔH), при различных температурах и скоростях изменения магнитного поля в автоматическом и ручном режимах. Блок-схема установки приведена на рис. 14. 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 (ΔT) и управляющий компьютер.

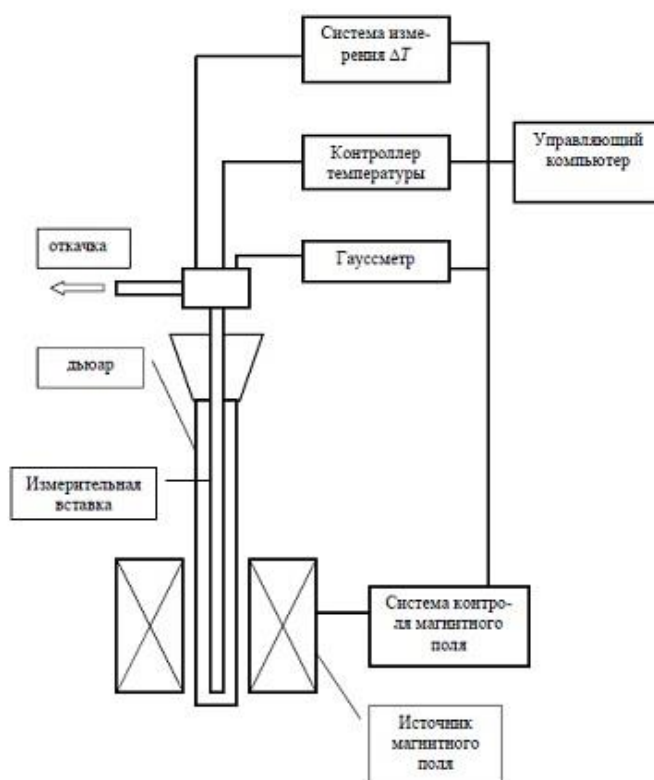


Рис. 14. Блок-схема измерительной установки MagEq MMS 801.

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, то есть 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 ΔT 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 1.8 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.

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 этих 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.

Далее образец нагревался до температур 320÷340 К и при этом проводились измерения МКЭ с переменным шагом по температуре.

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 датчика Холла и термопары, зажатой между пластинами образца, для определения МКЭ. Далее устанавливалась новая температура.

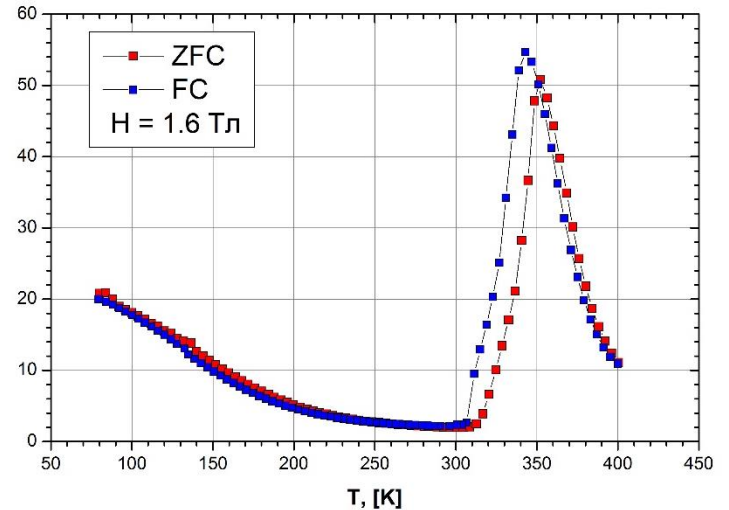
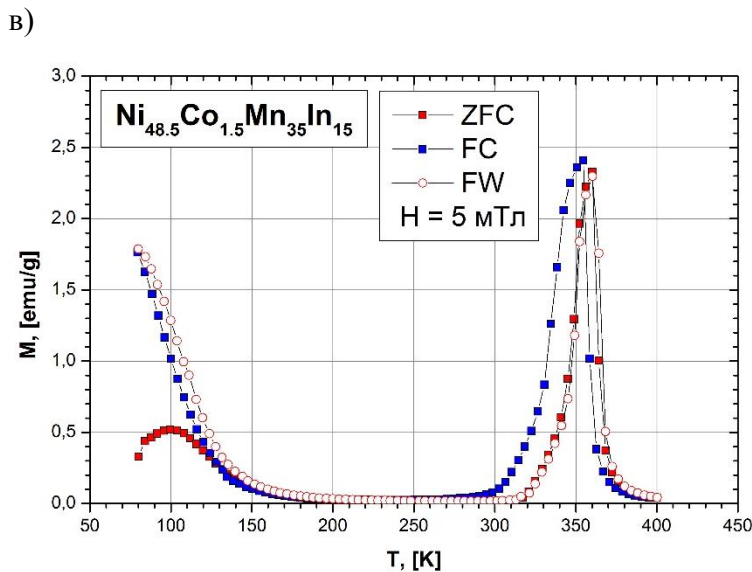
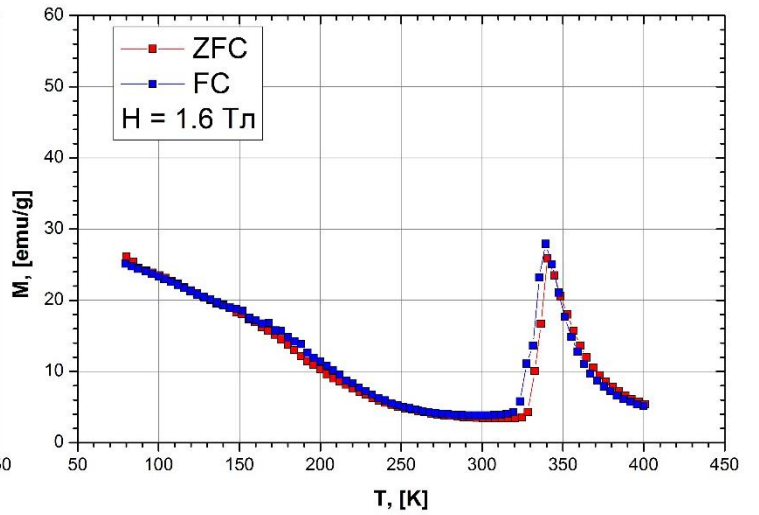
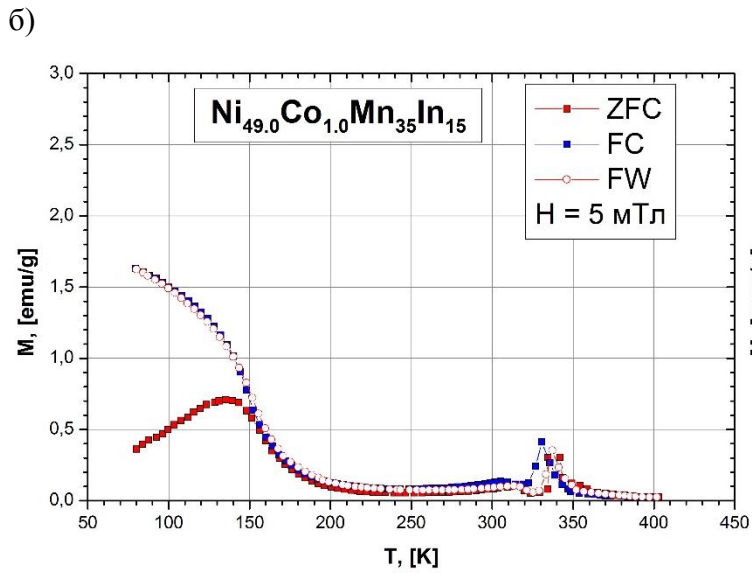
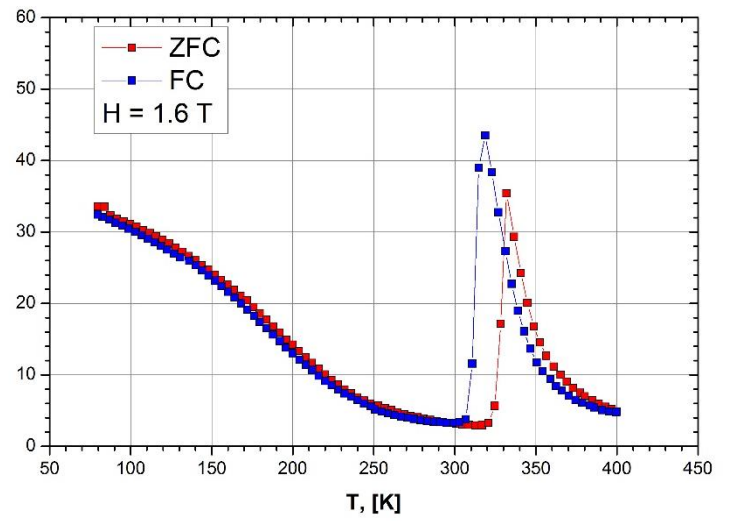
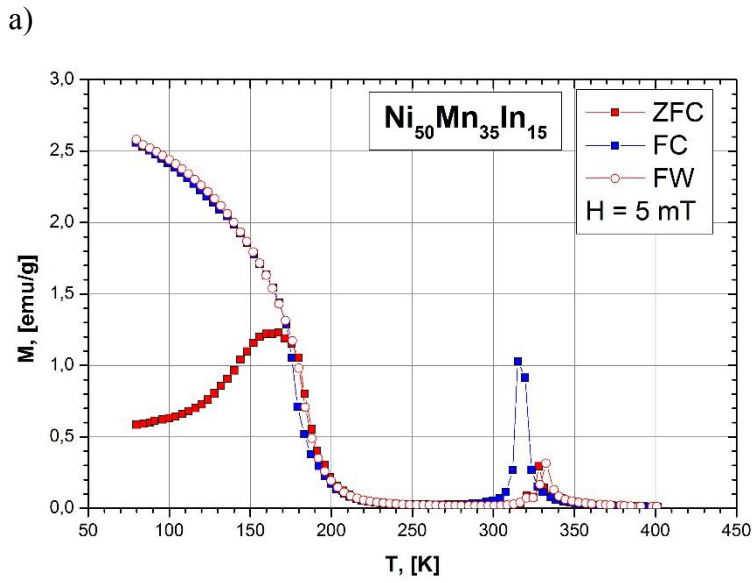
Часть 3. Экспериментальные результаты.

3.1 Магнитные свойства сплавов Гейслера $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{35}\text{In}_{15}$,

$\text{Ni}_{50-x}\text{Mn}_{35}\text{In}_{15}\text{Co}_x$ ($x=1, 1.5, 2.5$) и $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{35}\text{In}_{13.5}\text{Al}_{1.5}$.

Для определения температур фазовых переходов и выяснения природы магнетизма исследуемых сплавов Гейслера в данной работе были проведены измерения температурных зависимостей удельной намагниченности в диапазоне температур от 80 К до 400 К. Измерения проводились на вибрационном магнитометре Lake Shore в трех режимах. Первый режим заключался в охлаждении исследуемого образца от температуры 400 К до 80 К в нулевом магнитном поле. Затем в заданном магнитном поле начинались измерения магнитного момента на нагреве. Второй режим заключался в измерении магнитного момента образца в магнитном поле при охлаждении от температуры 400 К и ниже до температуры 80 К. В третьем режиме магнитный момент измерялся при нагреве от 80 К до 400 К в заданном магнитном поле. Его главное отличие от первого режима измерений в том, что предварительное охлаждение образца производилось в ненулевом магнитном поле. В англоязычной литературе первый метод называется ZFC – Zero Field Cooled («охлажденный в нулевом поле»), второй FC – Field Cooling («охлаждение в поле»), а третий FW – Field Warming («нагревание в поле») – нагревание в магнитном поле.

На рис. 15 приведены зависимости удельной намагниченности для сплавов Гейслера $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{35}\text{In}_{15}$ и $\text{Ni}_{50-x}\text{Co}_x\text{Mn}_{35}\text{In}_{15}$ ($x = 1.0, 1.5$ и 2.5), измеренные в слабом и сильном магнитном поле – 5 мТл и 1.6 Тл, соответственно (здесь и далее «слабое» и «сильное» магнитное поле определяется относительно поля насыщения рассматриваемых сплавов Гейслера, которое составляет $H_{\text{нас}} \sim 0.1$ Тл). Как нетрудно видеть, все зависимости характеризуются плавным снижением удельной намагниченности при движении из области низких температур. Далее в области комнатных температур она испытывает резкое скачкообразное изменение, связанное с магнитоструктурным переходом из слабомагнитной мартенситной фазы в ферромагнитную аустенитную фазу. Дальнейшее увеличение температуры приводит к уменьшению удельной намагниченности, связанному с приближением к температуре Кюри аустенитной фазы и переходу сплава в парамагнитное состояние.



г)

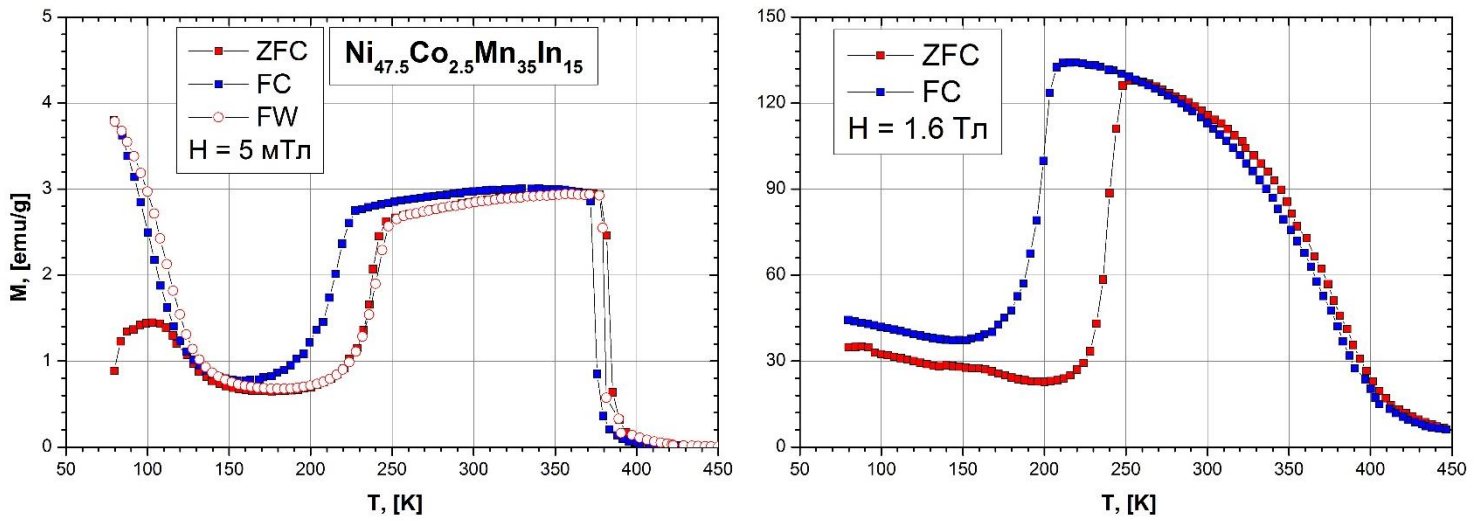


Рис. 15. Зависимости удельной намагниченности от температуры $M(T)$ для сплавов Гейслера $Ni_{50}Mn_{35}In_{15}$ (а), $Ni_{49.0}Co_{1.0}Mn_{35}In_{15}$ (б), $Ni_{48.5}Co_{1.5}Mn_{35}In_{15}$ (в) и $Ni_{47.5}Co_{2.5}Mn_{35}In_{15}$ (г), измеренные в поле 5 мТл и 1.6 Тл.

В таблице 2 приведена оценка температур прямого и обратного мартенситного перехода (T_{AM} и T_{MA}), температур Кюри для низкотемпературной мартенситной фазы (T_C^M) и высокотемпературной аустенитной фазы (T_C^A), а также величины скачка намагниченности при прямом магнитоструктурном переходе (режим FC на графиках) в сильном поле (ΔM) для сплавов, представленных на рисунке 15. Температуры фазовых переходов определялись по локальному максимуму производной dM/dT . Погрешность измерения температур таким методом составляет половину шага изменения температуры, с которым была получена соответствующая зависимость. В приведенных экспериментальных результатах шаг по температуре составляет 4 К. Поэтому погрешность измерения температур фазовых переходов составила $\Delta T = \pm 2$ К.

Таблица 2. Температуры фазовых переходов и скачок удельной намагниченности при магнитоструктурном переходе.

	T_C^M , К	T_{AM} , К	T_{MA} , К	T_C^A , К	ΔM , emu/g
$Ni_{50}Mn_{35}In_{15}$	196	312	327	332	41
$Ni_{49.0}Co_{1.0}Mn_{35}In_{15}$	173	329	338	348	23
$Ni_{48.5}Co_{1.5}Mn_{35}In_{15}$	133	338	351	368	52
$Ni_{47.5}Co_{2.5}Mn_{35}In_{15}$	129	226	244	378	98

Полученные данные по сплаву Гейслера $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{35}\text{In}_{15}$ несколько отличаются от аналогичных исследований сплава данного состава, полученных ранее. Это касается, прежде всего, температур фазовых переходов. Так в литературе можно найти следующие данные: $T_{AM} = 287 \text{ K}$, $T_{MA} = 298 \text{ K}$, $T_C^A = 318 \text{ K}$ [43]. Различие между полученными температурами фазовых переходов и литературными данными составляет $\Delta T_M \approx 25 \div 30 \text{ K}$ для температур мартенситного превращения и $\Delta T_C^A \approx 14 \text{ K}$ для температуры Кюри аустенитного состояния. Это не связано с «эффектом старения», так как несколько независимых измерений на различных образцах указанного состава, не подвергавшихся ранее магнитному воздействию, показали одинаковые результаты. Предположительно, увеличение температур фазовых переходов может быть связано либо с тем, что образец содержит некоторое количество примеси, либо с особой методикой изготовления образца – он был получен путем медленного охлаждения от 850 K до 300 K без закалки. В любом случае, для выяснения причин расхождения температур фазовых переходов требуется проведение дополнительного структурного анализа сплава. Для последующего сравнения будут использоваться полученные данные, так как исследуемые сплавы являются единой серией образцов и были получены с использованием одинаковой технологии.

Теперь рассмотрим более подробно сплавы Гейслера, допированные различным количеством кобальта. На примере образца $\text{Ni}_{49.0}\text{Co}_{1.0}\text{Mn}_{35}\text{In}_{15}$ (рис. 15б) можно заметить, что добавление кобальта в количестве одного атомного процента вызывает смещение температур прямого и обратного мартенситного перехода и температуры Кюри высокотемпературной аустенитной фазы вверх по температуре на величины $11 \div 17 \text{ K}$ по сравнению со сплавом $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{35}\text{In}_{15}$. Температура Кюри низкотемпературной мартенситной фазы, напротив, уменьшается до 173 K вместо 196 K у сплава $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{35}\text{In}_{15}$. Скачок удельной намагниченности при мартенситном превращении уменьшился с 41 emu/g до 23 emu/g . В работе [43] для сплава Гейслера с аналогичным составом температуры прямого и обратного мартенситного превращения составили, соответственно, 296 K и 302 K , что ниже полученных в данной работе на величину $\sim 35 \text{ K}$. Это свидетельствует о трудности воспроизведения ранее полученных результатов в различных лабораториях и высокой чувствительности к различным условиям измерения. Также стоит отметить достаточно низкий скачок удельной намагниченности образцов $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{35}\text{In}_{15}$ и $\text{Ni}_{49.0}\text{Co}_{1.0}\text{Mn}_{35}\text{In}_{15}$, полученных в слабом магнитном поле 5 мТл в области мартенситного превращения, что может быть вызвано метамагнетизмом сплава.

При увеличении концентрации кобальта (сплав $\text{Ni}_{48.5}\text{Co}_{1.5}\text{Mn}_{35}\text{In}_{15}$) наблюдается увеличение скачка намагниченности при мартенситном переходе до 52 emu/g (см. рис 15в). Температуры прямого и обратного мартенситного превращения увеличиваются по величине на $9 \div 13$ К по сравнению с образцом, содержащим один атомный процент кобальта и составляют, соответственно, 338 К и 351 К. Значительно сдвигается вправо температура Кюри высокотемпературной астенитной фазы на величину 30 К по сравнению со сплавом $\text{Ni}_{49.0}\text{Co}_{1.0}\text{Mn}_{35}\text{In}_{15}$ и на величину 36 К по сравнению с исходным сплавом $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{35}\text{In}_{15}$. Температура Кюри низкотемпературной мартенситной фазы так же, как и в сплаве $\text{Ni}_{49.0}\text{Co}_{1.0}\text{Mn}_{35}\text{In}_{15}$, уменьшается с увеличением добавки кобальта. Её величина составляет 133 К.

У сплава Гейслера $\text{Ni}_{47.5}\text{Co}_{2.5}\text{Mn}_{35}\text{In}_{15}$ наблюдается самый высокий скачок удельной намагниченности при прямом мартенситном переходе среди рассмотренных сплавов. Его величина более чем в два раза превосходит величину аналогичного скачка в сплаве $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{35}\text{In}_{15}$. Такое поведение удельной намагниченности хорошо согласуется с аналогичными экспериментальными данными, полученными в работе [40]. Температура Кюри высокотемпературной аустенитной фазы несколько увеличилась по сравнению с предыдущим составом и составляет 378 К. Температура Кюри низкотемпературной мартенситной фазы уменьшилась до величины 129 К. Что касается температур прямого и обратного мартенситного превращения, то здесь наблюдается картина, прямо противоположная двум предыдущим сплавам, содержащим один и полтора атомных процентов кобальта. Произошло значительное уменьшение характерных температур мартенситного перехода по сравнению со всеми тремя сплавами, - температура прямого перехода составляет 226 К, температура обратного перехода – 244 К. Стоит отметить, что в работе [40] была получена температурная зависимость удельной намагниченности для сплава, имеющего состав $\text{Ni}_{48.0}\text{Co}_{2.0}\text{Mn}_{35}\text{In}_{15}$. Путем анализа полученной зависимости с погрешностью $\Delta T = 2.5$ К были определены температуры фазовых переходов - температуры прямого и обратного мартенситного превращения, а также температура Кюри аустенитной фазы: $T_{AM} = 269$ К, $T_{MA} = 274$ К, $T_C^A = 355$ К. Отсюда следует, что увеличение концентрации кобальта в сплаве, начиная с 1.5 процентов приводит к уменьшению температур структурного перехода.

На рис. 16 представлены результаты измерений удельной намагниченности от температуры для сплава Гейслера $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{35}\text{In}_{13.5}\text{Al}_{1.5}$ в слабом и сильном магнитном поле. Этот образец был выбран для сравнения его магнитных и магнитокалорических свойств с аналогичными свойствами предыдущей серии сплавов, допированных Со (эти

две добавки имеют различные магнитные свойства: Al – парамагнетик, Co – ферромагнетик). В таблице 3 представлена оценка температур фазовых переходов и величины скачка намагниченности для сплава Гейслера $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{35}\text{In}_{13.5}\text{Al}_{1.5}$. Экспериментальные результаты, полученные для данного образца, хорошо согласуются с аналогичными результатами, полученными в работе [17].

Таблица 3. Температуры фазовых переходов и скачок удельной намагниченности при магнитоструктурном переходе для сплава Гейслера $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{35}\text{In}_{13.5}\text{Al}_{1.5}$.

	T_C^M, K	T_{AM}, K	T_{MA}, K	T_C^A, K	$\Delta M, \text{emu/g}$
$\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{35}\text{In}_{13.5}\text{Al}_{1.5}$	210	294	307	325	40

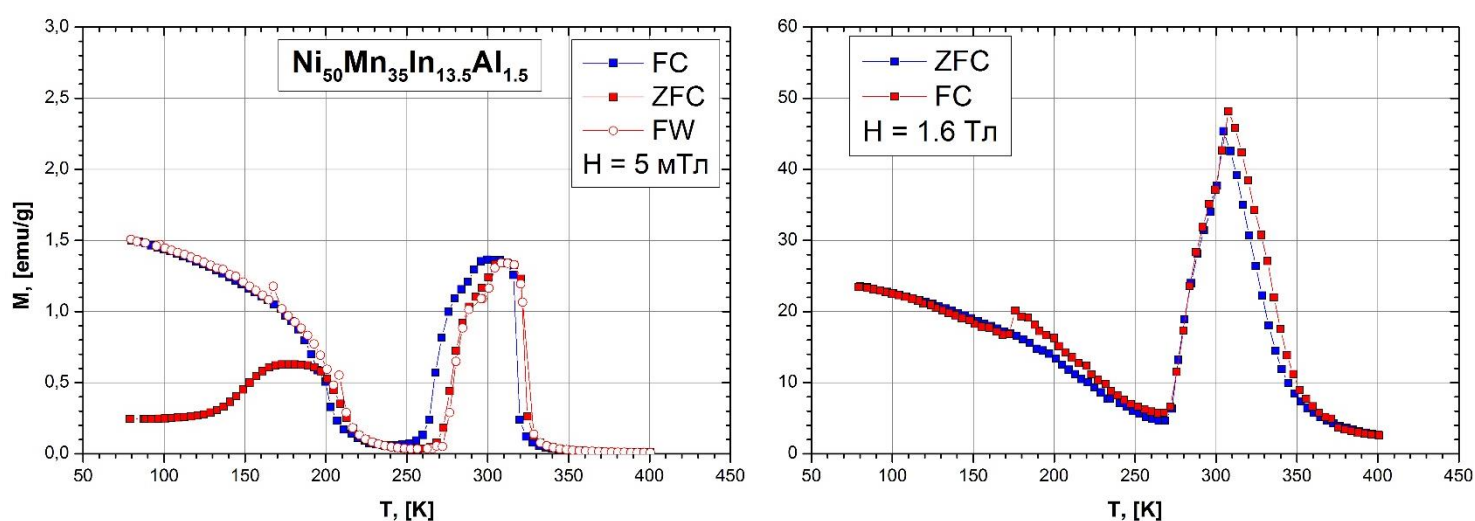


Рис. 16. Зависимости удельной намагниченности от температуры для сплава Гейслера $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{35}\text{In}_{13.5}\text{Al}_{1.5}$, измеренные в магнитных полях 5 мТл и 1.6 Тл.

Таким образом, легирование сплавов Гейслера четвертым элементом, замещающим Ni (в случае добавления Co) либо In (при добавлении Al) существенно влияет на их магнитные свойства. Так, например, скачок намагниченности при магнитоструктурном переходе увеличивается при концентрации кобальта в сплаве равной или более полутора атомных процентов (см. Рис. 17). Также добавление кобальта в сплав влияет на температуры фазовых переходов – в случае одного и полутора атомных процентов кобальта в образце температуры прямого и обратного мартенситного превращения сдвигаются вверх по температуре. В случае же образцов, содержащих два [43] и два с половиной атомных процента кобальта, температуры прямого и обратного мартенситного превращения значительно уменьшаются относительно исходного состава $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{35}\text{In}_{15}$. Также было выяснено, что добавка кобальта увеличивает температуру Кюри аустенитной фазы и уменьшает температуру

Кюри ферромагнитной мартенситной фазы. На рис. 17 приведены полученные зависимости температур начала прямого и конца обратного мартенситного перехода, а также ширины температурного гистерезиса от процентного содержания кобальта в сплаве Гейслера на основе Ni-Mn-In.

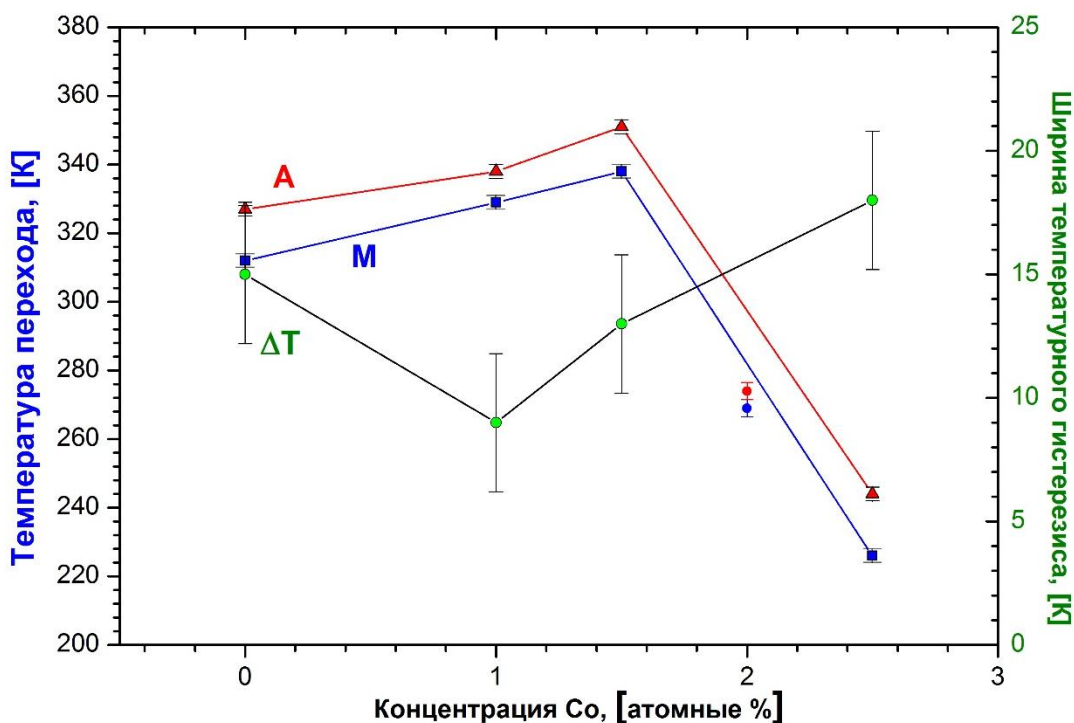


Рис. 17. Зависимость температур прямого M и обратного A мартенситного перехода и ширины температурного гистерезиса ΔT от процентной концентрации кобальта. Также из работы [43] на графике показаны две температуры прямого и обратного мартенситного превращения при концентрации Co величиной 2 атомных процента.

Полученный результат согласуется с выводами работы [40], где было исследовано влияние добавки кобальта на магнитные свойства серии сплавов $Mn_{50}Ni_{40-x}Co_xIn_{10}$. Результаты, полученные авторами этой работы приведены на рис. 18.

Полученные в настоящей работе результаты подтверждаются выводами из работы [40], что при концентрации Co в сплаве Гейслера Ni-Mn-In более 1.5 атомных процентов температуры мартенситного превращения значительно уменьшаются. Также при этом происходит увеличение температурного гистерезиса (см. рис. 17 и рис. 18). При меньших концентрациях Co полученные результаты относительно температур переходов в данной дипломной работе и в работе [40] различаются. Предполагается, что это связано с различными стехиометрическими составами сплавов.

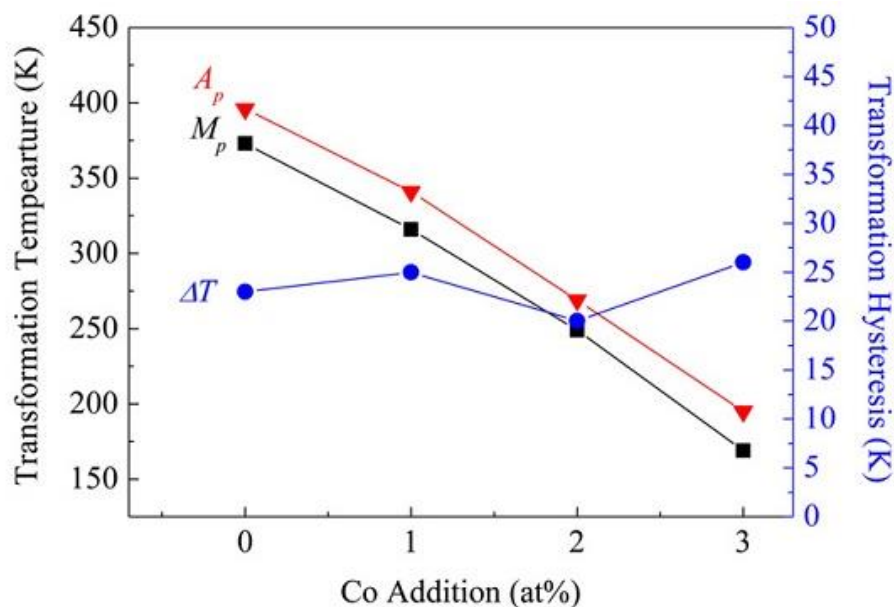


Рис. 18. Влияние добавления Co на температуры мартенситного превращения и на величину температурного гистерезиса в сплавах Гейслера $Mn_{50}Ni_{40-x}Co_xIn_{10}$ (при $x = 0,1,2,3$) [40].

Добавление алюминия также позволяет сдвигать температуры фазовых переходов и изменять величину температурного гистерезиса. Величина скачка удельной намагниченности при этом не изменилась. Что касается температур переходов, то у сплава Гейслера $Ni_{50}Mn_{35}In_{13.5}Al_{1.5}$ наблюдается уменьшение температур прямого и обратного мартенситного превращения (относительно аналогичных температур для состава $Ni_{50}Mn_{35}In_{15}$).

Для дальнейшей интерпретации полученных результатов необходимо провести дополнительный структурный анализ образцов, а также выяснить влияние метода изготовления сплавов на температуры фазовых переходов.

3.2 Магнитокалорические свойства сплавов $Ni_{50}Mn_{35}In_{15}$, $Ni_{50-x}Mn_{35}In_{15}Co_x$ ($x=1, 1.5, 2.5$) и $Ni_{50}Mn_{35}In_{13.5}Al_{1.5}$

На основании данных, полученных из анализа температурных зависимостей удельной намагниченности, были проведены измерения МКЭ в температурном диапазоне от 200 К до 360 К. Наибольших значений величины МКЭ, как было показано выше, следует ожидать вблизи фазовых переходов I-го и II-го рода.

Ниже на рис. 19 представлены температурные зависимости удельной намагниченности, МКЭ и изменения магнитной части энтропии для сплава Гейслера $Ni_{50}Mn_{35}In_{15}$. Температурная зависимость изменения магнитной части энтропии ΔS была получена при помощи соотношения (10) путем обработки семейства

изотермических кривых намагничивания. Как следует из соотношения Максвелла $(\frac{\partial S}{\partial H})_{T,p} = (\frac{\partial M}{\partial T})_{H,p}$ и формулы (5) величина ΔS прямо пропорциональна МКЭ, взятому с обратным знаком.

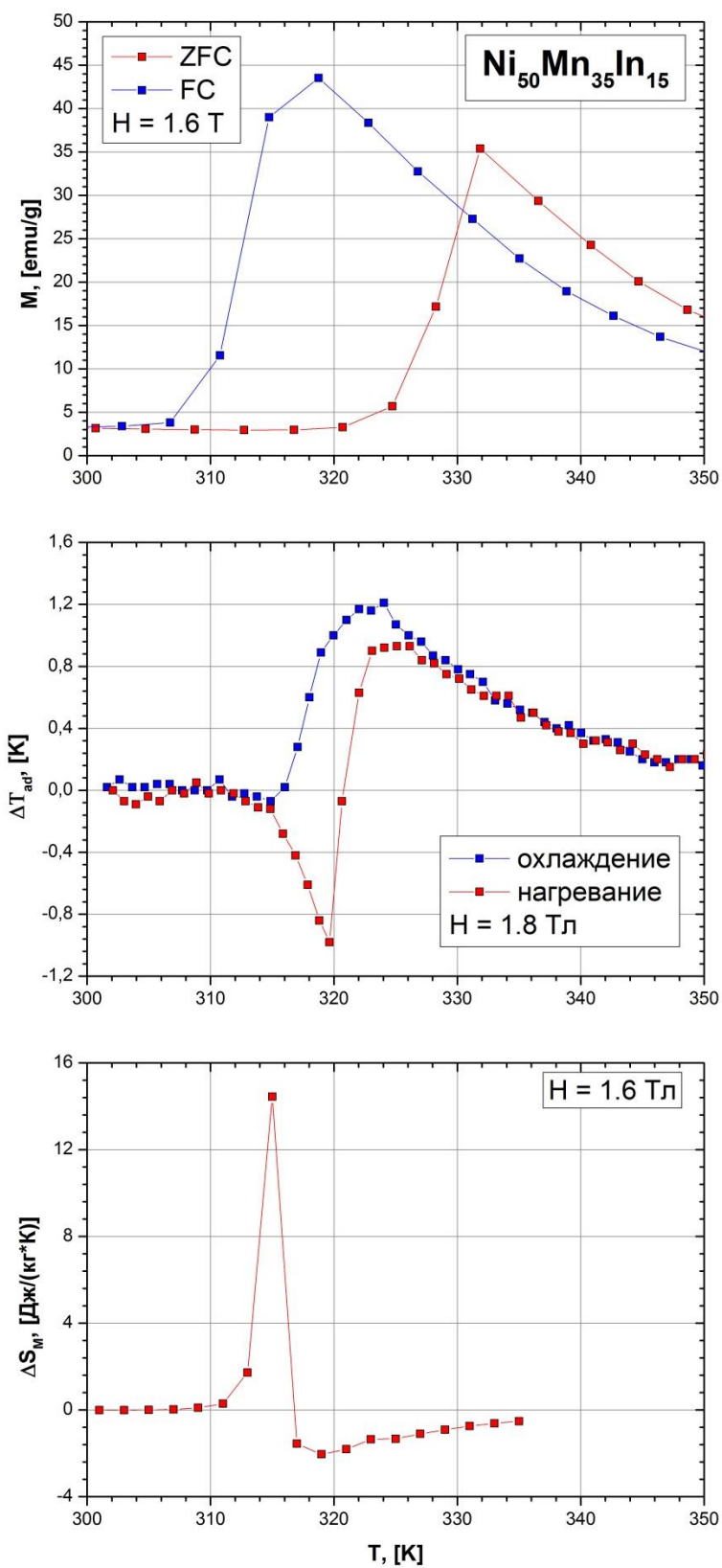


Рис. 19. Температурные зависимости удельной намагниченности, МКЭ и изменения магнитной части энтропии для сплава Гейслера $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{35}\text{In}_{15}$.

Измерения на вибрационном магнитометре Lake Shore проводились в магнитном поле $H = 1.6$ Тл, а на установке для измерения МКЭ в магнитном поле $H = 1.8$ Тл. Основные результаты по образцу представлены в таблицах 4 и 5. Здесь $T_M^{\text{обр}}$ – это температура, при которой достигается максимальной отрицательной величины инверсный МКЭ в области мартенситного превращения; T_C – температура Кюри; ΔT_M^{max} – максимальное отрицательное значение величины МКЭ в области мартенситного перехода; ΔT_C^{max} – максимальная величина МКЭ в области фазового перехода II-го рода; ΔS_M^{max} – максимальное изменение магнитной части энтропии сплава в области мартенситного перехода; ΔS_C^{max} – максимальное изменение магнитной части энтропии сплава в области фазового перехода II-го рода. В режиме нагревания МКЭ достигает максимальной отрицательной величины $\Delta T = -1$ К при температуре 320 К. После этого следует резкое изменение знака МКЭ при температуре ~ 323 К. При охлаждении образца наблюдается только положительная величина МКЭ при температуре порядка 324 К, знакопеременное поведение эффекта отсутствует. Как следует из данных по МКЭ, структурный и магнитный переходы расположены очень близко по температуре. Зависимость изменения магнитной части энтропии от температуры испытывает резкий скачок при 315 К с последующим уменьшением до отрицательных значений. С учетом того, что измерения проводились на разных установках в различное время, полученный результат можно считать удовлетворительным.

Таблица 4. Температуры фазовых переходов и максимальная величина МКЭ для сплава Гейслера $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{35}\text{In}_{15}$.

	$T_M^{\text{обр}}, \text{К}$	$T_C, \text{К}$	$\Delta T_M^{\text{max}}, \text{К}$	$\Delta T_C^{\text{max}}, \text{К}$
$\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{35}\text{In}_{15}$	323	326	-1	1.2

Таблица 5. Температуры фазовых переходов и максимальная величина изменения магнитной части энтропии для сплава Гейслера $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{35}\text{In}_{15}$.

	$T_M^{\text{обр}}, \text{К}$	$T_C, \text{К}$	$\Delta S_M^{\text{max}},$ Дж/(кг*К)	$\Delta S_C^{\text{max}},$ Дж/(кг*К)
$\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{35}\text{In}_{15}$	315	319	14.4	-2

На рис. 20 представлены результаты измерений удельной намагниченности, МКЭ и изменения магнитной части энтропии от температуры для состава $\text{Ni}_{49.0}\text{Co}_{1.0}\text{Mn}_{35}\text{In}_{15}$. Основные результаты измерений приведены в таблицах 6 и 7.

При нагревании максимального значения достигает обратный МКЭ при температурах $\sim 326\div 328$ К. Также как и в сплаве $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{35}\text{In}_{15}$, отсутствует обратный МКЭ при измерении в режиме охлаждения образца. Кроме того, после добавления кобальта величина МКЭ уменьшилась.

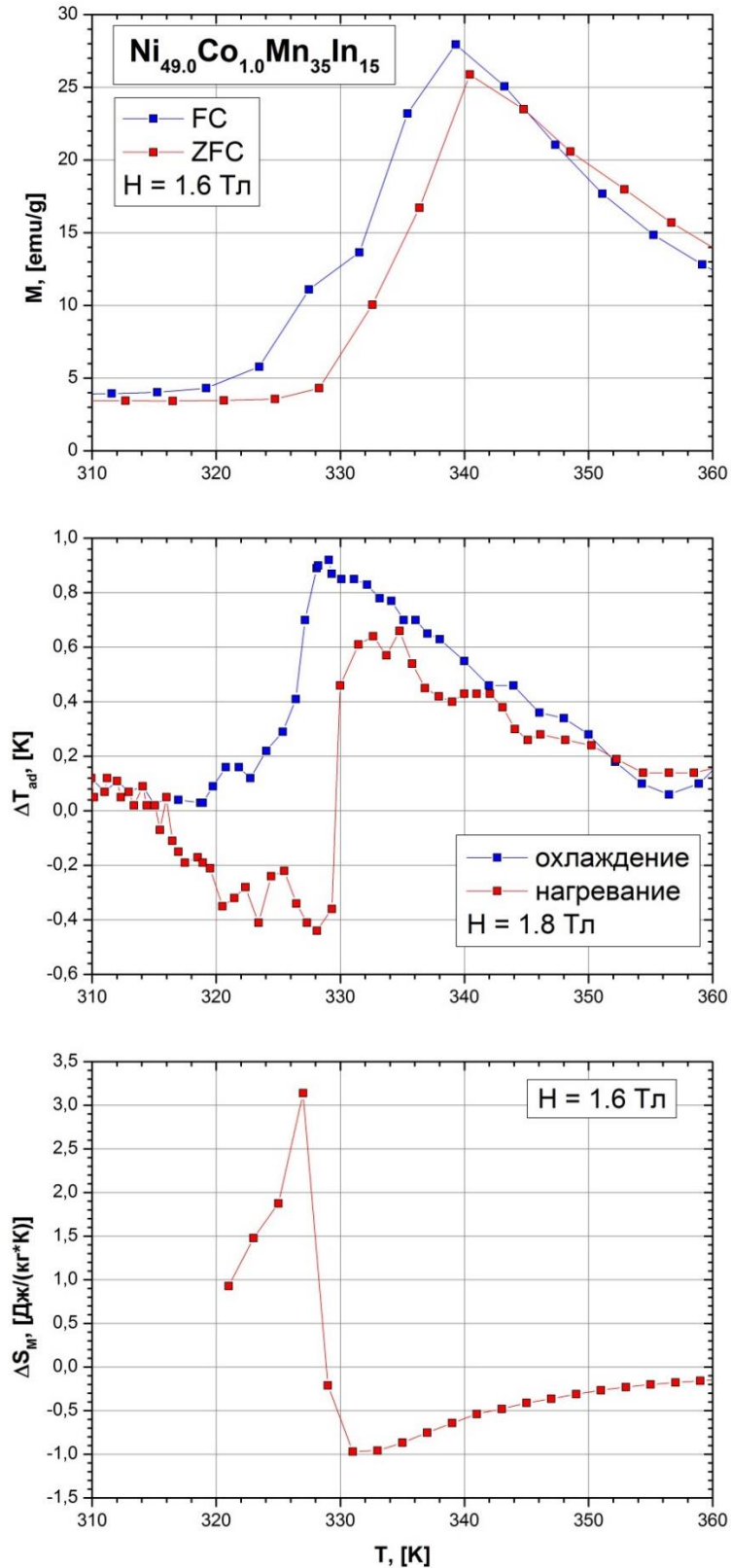


Рис. 20. Температурные зависимости удельной намагниченности, МКЭ и изменения магнитной части энтропии для сплава Гейслера $\text{Ni}_{49.0}\text{Co}_{1.0}\text{Mn}_{35}\text{In}_{15}$

Таблица 6. Температуры фазовых переходов и максимальная величина МКЭ для сплава Гейслера $\text{Ni}_{49.0}\text{Co}_{1.0}\text{Mn}_{35}\text{In}_{15}$.

	$T_M^{\text{обр}}, \text{K}$	T_C, K	$\Delta T_M^{\text{max}}, \text{K}$	$\Delta T_C^{\text{max}}, \text{K}$
$\text{Ni}_{49.0}\text{Co}_{1.0}\text{Mn}_{35}\text{In}_{15}$	327	336	-0.5	0.9

Таблица 7. Температуры фазовых переходов и максимальная величина изменения магнитной части энтропии для сплава Гейслера $\text{Ni}_{49.0}\text{Co}_{1.0}\text{Mn}_{35}\text{In}_{15}$.

	$T_M^{\text{обр}}, \text{K}$	T_C, K	$\Delta S_M^{\text{max}}, \text{Дж}/(\text{кг}\cdot\text{K})$	$\Delta S_C^{\text{max}}, \text{Дж}/(\text{кг}\cdot\text{K})$
$\text{Ni}_{49.0}\text{Co}_{1.0}\text{Mn}_{35}\text{In}_{15}$	327	331	3.1	-1.0

На рис. 21 представлены температурные зависимости удельной намагниченности и МКЭ для образца $\text{Ni}_{47.5}\text{Co}_{2.5}\text{Mn}_{35}\text{In}_{15}$. Температурную зависимость изменения магнитной части энтропии получить удалось в связи с ограничениями по температурным измерениям с криостатом на вибрационном магнитометре Lake Shore, так как фазовый переход II-го рода находится при температурах $\sim 400 \text{ K}$.

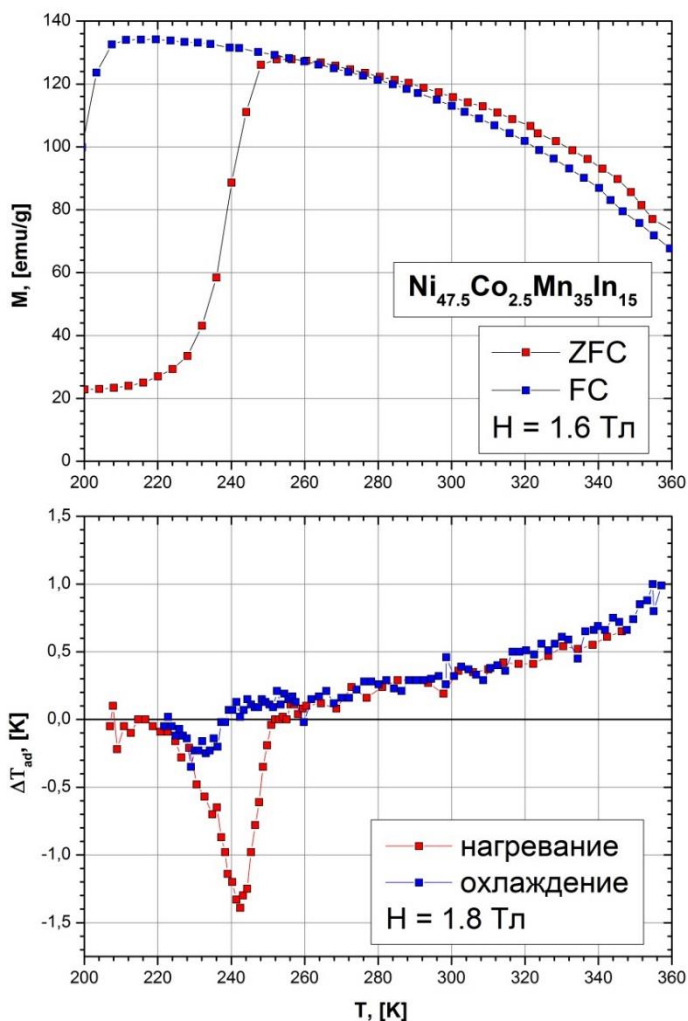


Рис. 21. Температурные зависимости удельной намагниченности и МКЭ для сплава Гейслера $\text{Ni}_{47.5}\text{Co}_{2.5}\text{Mn}_{35}\text{In}_{15}$.

У данного сплава наблюдается значительная величина обратного МКЭ, полученная при измерениях в режиме нагревания образца. Небольшой обратный МКЭ также наблюдался и при измерениях в режиме охлаждения. На температурном диапазоне от 250 К до 360 К происходит плавное увеличение величины МКЭ. При этом данные, полученные в двух режимах измерения, хорошо согласуются друг с другом. Из данных по намагниченности следует, что этот рост величины МКЭ происходит вблизи магнитного перехода аустенитной фазы из ферромагнитного в парамагнитное состояние. Основные результаты по образцу приведены в таблице 8.

Таблица 8. Температуры фазовых переходов и максимальная величина МКЭ для сплава Гейслера $\text{Ni}_{47.5}\text{Co}_{2.5}\text{Mn}_{35}\text{In}_{15}$.

	$T_M^{\text{обр}}, \text{К}$	$T_C, \text{К}$	$\Delta T_M^{\text{max}}, \text{К}$	$\Delta T_C^{\text{max}}, \text{К}$
$\text{Ni}_{47.5}\text{Co}_{2.5}\text{Mn}_{35}\text{In}_{15}$	243	-	-1.5	-

На рис. 22 приведены результаты измерений температурной зависимости удельной намагниченности, МКЭ и изменения магнитной части энтропии для сплава Гейслера $\text{Ni}_{48.5}\text{Co}_{1.5}\text{Mn}_{35}\text{In}_{15}$. Этот образец интересен тем, что в нем при измерении МКЭ в режиме нагревания наблюдается два последовательных обратных МКЭ при температурах 329 К и 342 К. Их величины одинаковы и составляют -0.7 К. Такое поведение температурной зависимости МКЭ в области структурного перехода является крайне необычным, т.к. при фазовом переходе I-го рода, как правило, наблюдается один узкий пик. Анализ температурной зависимости изменения магнитной части энтропии показывает, что появление второго пика инверсного МКЭ может быть связано с вкладом магнитной подрешетки.

Выше температур мартенситного перехода наблюдается смена знака МКЭ, максимальное значение которого составляет 1.6 К. Стоит отметить, что в режиме охлаждения образца обратного МКЭ практически не наблюдается. В таблицах 9 и 10 приведены основные результаты измерений для состава $\text{Ni}_{48.5}\text{Co}_{1.5}\text{Mn}_{35}\text{In}_{15}$. Здесь $T_M^{\text{аном}}$ – это температура, при которой аномальный МКЭ достигает максимальной величины в области мартенситного перехода; $\Delta T_M^{\text{аном}}$ – максимальная величина аномального МКЭ в области мартенситного перехода; $\Delta S_M^{\text{аном}}$ – максимальная величина изменения магнитной части энтропии при мартенситном переходе, соответствующая аномальному пику МКЭ.

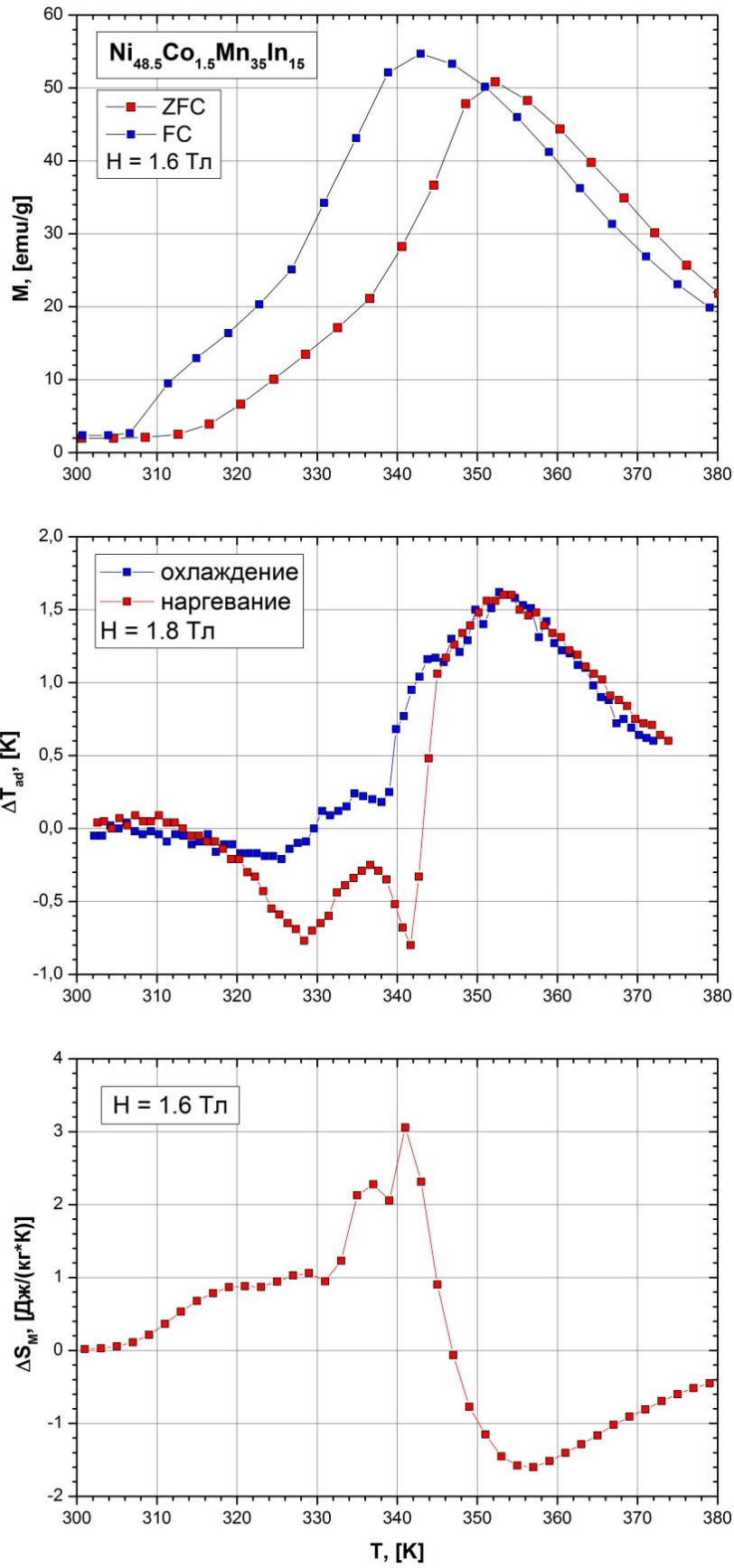


Рис. 22. Зависимости удельной намагниченности, МКЭ и изменения магнитной части энтропии от температуры для сплава $\text{Ni}_{48.5}\text{Co}_{1.5}\text{Mn}_{35}\text{In}_{15}$.

Таблица 9. Температуры фазовых переходов и максимальная величина МКЭ для сплава Гейслера $\text{Ni}_{48.5}\text{Co}_{1.5}\text{Mn}_{35}\text{In}_{15}$.

	$T_M^{\text{аном}}, \text{К}$	$T_M^{\text{обр}}, \text{К}$	$T_C, \text{К}$	$\Delta T_M^{\text{аном}}, \text{К}$	$\Delta T_M^{\text{max}}, \text{К}$	$\Delta T_C^{\text{max}}, \text{К}$
$\text{Ni}_{48.5}\text{Co}_{1.5}\text{Mn}_{35}\text{In}_{15}$	329	342	355	-0.7	-0.7	1.6

Таблица 10. Температуры фазовых переходов и максимальные величины изменения магнитной части энтропии для сплава Гейслера $\text{Ni}_{48.5}\text{Co}_{1.5}\text{Mn}_{35}\text{In}_{15}$.

	$T_M^{\text{аном}}, \text{К}$	$T_M^{\text{обр}}, \text{К}$	$T_C, \text{К}$	$\Delta S_M^{\text{аном}}, \text{Дж}/(\text{кг}\cdot\text{К})$	$\Delta S_M, \text{Дж}/(\text{кг}\cdot\text{К})$	$\Delta S_C, \text{Дж}/(\text{кг}\cdot\text{К})$
$\text{Ni}_{48.5}\text{Co}_{1.5}\text{Mn}_{35}\text{In}_{15}$	329	341	356	1	3.2	-1.7

Похожее поведение МКЭ наблюдалось также в образце $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{35}\text{In}_{13.5}\text{Al}_{1.5}$. На рис. 23 представлены температурные зависимости удельной намагниченности, МКЭ и изменения магнитной части энтропии. Как видно из графика температурной зависимости МКЭ, в режиме нагревания образца наблюдаются два пика обратного МКЭ при температурах 283 К и 300 К. Их величина составляет -0.5 К. В режиме охлаждения, в отличие от сплава $\text{Ni}_{48.5}\text{Co}_{1.5}\text{Mn}_{35}\text{In}_{15}$, также наблюдаются два небольших пика обратного МКЭ. Аномальный пик наблюдается и на температурной зависимости изменения магнитной части энтропии как в режиме нагревания, так и режиме охлаждения. Это означает, что возникновение второго пика связано с вкладом магнитной подсистемы.

В таблицах 11 и 12 приведены основные результаты измерений МКЭ и изменения магнитной части энтропии в сплаве $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{35}\text{In}_{13.5}\text{Al}_{1.5}$.

Таблица 11. Температуры фазовых переходов и максимальная величина МКЭ для сплава Гейслера $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{35}\text{In}_{13.5}\text{Al}_{1.5}$.

	$T_M^{\text{аном}}, \text{К}$	$T_M^{\text{обр}}, \text{К}$	$T_C, \text{К}$	$\Delta T_M^{\text{аном}}, \text{К}$	$\Delta T_M^{\text{max}}, \text{К}$	$\Delta T_C^{\text{max}}, \text{К}$
$\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{35}\text{In}_{13.5}\text{Al}_{1.5}$	283	300	320	-0.5	-0.5	1.5

Таблица 12. Температуры фазовых переходов и максимальные величины изменения магнитной части энтропии для сплава Гейслера $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{35}\text{In}_{13.5}\text{Al}_{1.5}$.

	$T_M^{\text{аном}}, \text{К}$	$T_M^{\text{обр}}, \text{К}$	$T_C, \text{К}$	$\Delta S_M^{\text{аном}}, \text{Дж}/(\text{кг}\cdot\text{К})$	$\Delta S_M, \text{Дж}/(\text{кг}\cdot\text{К})$	$\Delta S_C, \text{Дж}/(\text{кг}\cdot\text{К})$
$\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{35}\text{In}_{13.5}\text{Al}_{1.5}$	282	296	320	4.2	1.6	-1.6

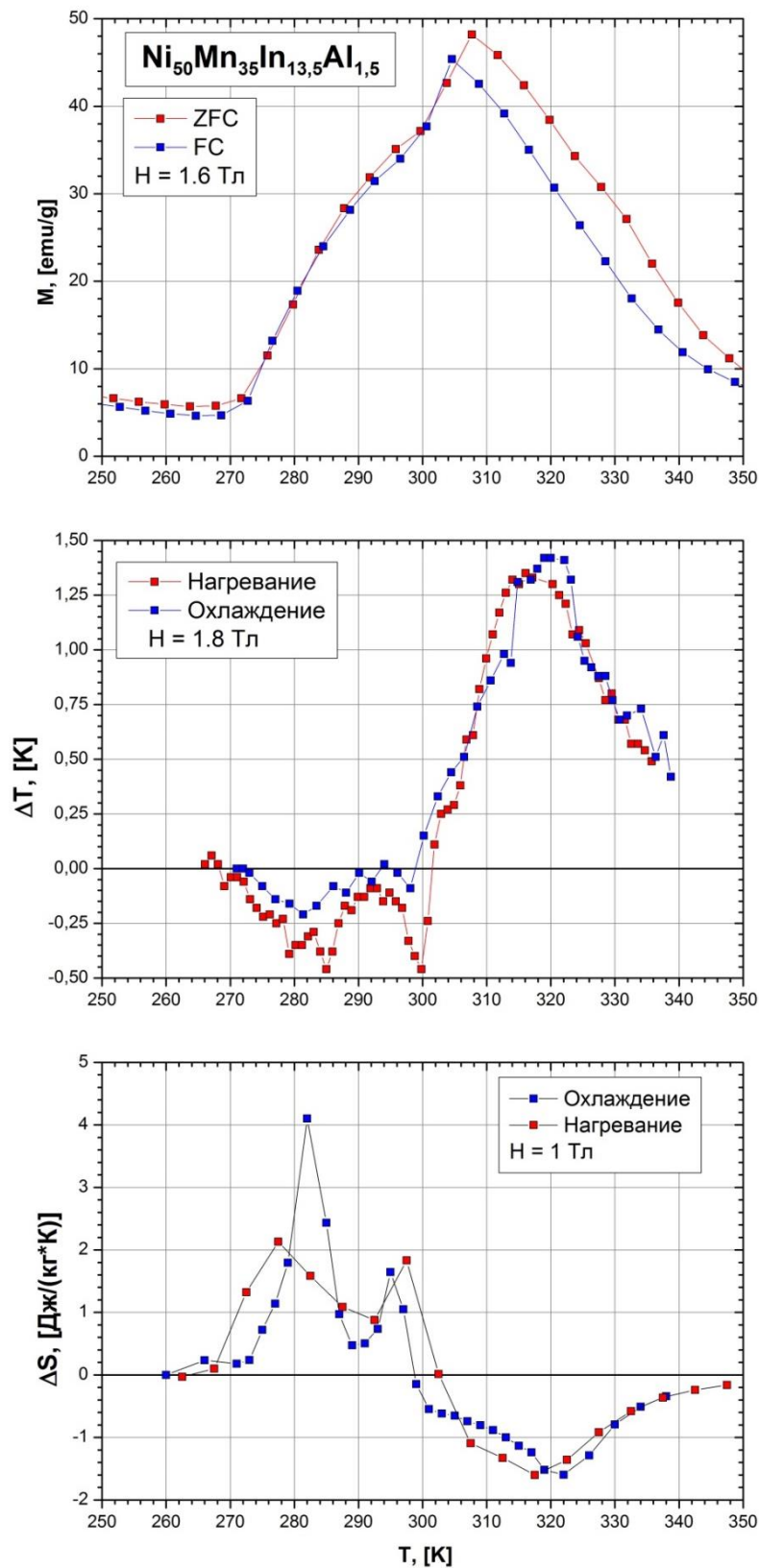


Рис. 23. Зависимости удельной намагниченности, МКЭ и изменения магнитной части энтропии от температуры для сплава $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{35}\text{In}_{13.5}\text{Al}_{1.5}$.

Такое поведение МКЭ в сплавах $\text{Ni}_{48.5}\text{Co}_{1.5}\text{Mn}_{35}\text{In}_{15}$, и $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{35}\text{In}_{13.5}\text{Al}_{1.5}$ до конца не ясно и требует дальнейших исследований. Предполагается, что возникновение

аномальных пиков инверсного МКЭ связано с особой технологией приготовления образцов - сплавы были получены путем медленного охлаждения от температуры 850 К до 300 К без закалки.

В сводной таблице 13 показаны результаты, полученные при измерении МКЭ для всех образцов.

Таблица 13. Основные результаты измерения МКЭ.

	$T_M^{\text{аном}}, \text{К}$	$T_M^{\text{обр}}, \text{К}$	$T_C, \text{К}$	$\Delta T_M^{\text{аном}}, \text{К}$	$\Delta T_M^{\text{max}}, \text{К}$	$\Delta T_C^{\text{max}}, \text{К}$
Ni₅₀Mn₃₅In₁₅	-	323	326	-	-1	1.2
Ni_{49.0}Co_{1.0}Mn₃₅In₁₅	-	327	336	-	-0.5	0.9
Ni_{48.5}Co_{1.5}Mn₃₅In₁₅	329	342	355	-0.7	-0.7	1.6
Ni_{47.5}Co_{2.5}Mn₃₅In₁₅	-	243	-	-	-1.5	-
Ni₅₀Mn₃₅In_{13.5}Al_{1.5}	283	300	320	-0.5	-0.5	1.5

Как видно из таблицы 13 результаты, полученные при измерении МКЭ, подтверждают выводы, сделанные на основании данных по намагниченности. Хорошо просматривается тенденция увеличения температур мартенситного превращения и температуры Кюри аустенитной фазы при концентрации кобальта в сплаве до 1.5 атомных процентов. Кроме того, для сплава Ni_{47.5}Co_{2.5}Mn₃₅In₁₅ наблюдается значительное уменьшение температуры мартенситного превращения.

Максимальной величины обратный МКЭ достигает в образце, содержащем 2.5 атомных процентов Co, минимальной в сплавах, содержащих 1 атомный процент Co и 1.5 атомных процентов Al. Полученные результаты меньше тех, которые были опубликованы в статье [3], где обратный МКЭ достигает величины $\Delta T = -6.2 \text{ К}$, что говорит о сложности воспроизведения одних и тех же результатов в различных лабораториях. Но несмотря на это удельная величина МКЭ (адиабатическое изменение температуры, приходящееся на единицу изменения магнитного поля) в исследованных образцах находится на уровне значений лучших магнитокалорических материалов (см. рис 9). Кроме того, исследованные образцы удовлетворяют как минимум двум основным требованиям, предъявляемым к магнитным материалам, которые планируется использовать в магнитных охладителях:

- 1) МКЭ наблюдается в области комнатных температур,
- 2) удельный МКЭ $\frac{\Delta T}{\Delta H} \sim 1 \text{ К/Тл}$.

Эти обстоятельства, а также относительная дешевизна рассмотренных сплавов, позволяют говорить, что они являются одними из основных претендентов на замену Gd и его соединений для использования в качестве хладагентов. Дальнейшее исследование сплавов будет предполагать проверку обратимости МКЭ при многократном приложении магнитного поля.

Полученные экспериментальные данные относительно магнитных и магнитокалорических свойств ряда четверных сплавов Гейслера на основе Ni-Mn-In свидетельствуют о том, что магнитокалорический эффект в этих сплавах может достигать в окрестности комнатной температуры гигантских значений, сравнимых с рекордными значениями лучших магнитокалорических материалов. Характерная область температур, амплитуда магнитокалорического эффекта как при нагреве, так и охлаждении образцов чрезвычайно чувствительна как к составу, так и способу приготовления образцов и предыстории измерений. С одной стороны это позволяет легко варьировать требуемый интервал температур для магнитного охлаждения, но с другой стороны предъявляет жесткие требования к технологии.

Основные результаты и выводы

- 1) Исследовано влияние концентрации Co на МКЭ в сплавах Гейслера $Ni_{50-x}Mn_{35}In_{15}Co_x$ при $0 \leq x \leq 2.5$. Обнаружена сильная немонотонная зависимость температур прямого и обратного мартенситных переходов. Было показано, что допирование Co в малых концентрациях до 1.5 атомных процентов увеличивает температуры прямого и обратного мартенситного превращения (сплавы $Ni_{49.0}Co_{1.0}Mn_{35}In_{15}$ и $Ni_{48.5}Co_{1.5}Mn_{35}In_{15}$). При увеличении концентрации кобальта в образце до 2.5 атомных процентов (сплав $Ni_{47.5}Co_{2.5}Mn_{35}In_{15}$) температуры прямого и обратного мартенситного превращения существенно уменьшаются. Температура Кюри низкотемпературной мартенситной фазы монотонно уменьшается с ростом концентрации Co в образце, а температура Кюри аустенитной фазы, наоборот, возрастает во всем интервале концентраций Co. Также добавление Co в концентрациях от 1.5 атомных процентов увеличивает магнитный момент сплава, что приводит к большему скачку по намагниченности в области мартенситного перехода. Исследовано влияние допирования Al на МКЭ в сплавах Гейслера на основе Ni-Mn-In. Было установлено, что добавление Al уменьшает температуры прямого и обратного мартенситного превращения, не влияя при этом на величину скачка удельной намагниченности. Кроме того, установлено, что МКЭ в исследованных образцах наблюдается в области комнатных температур и его величина находится на уровне лучших магнитокалорических материалов.
- 2) В сплавах $Ni_{48.5}Co_{1.5}Mn_{35}In_{15}$ и $Ni_{50}Mn_{35}In_{13.5}Al_{1.5}$ в области мартенситного перехода были обнаружены два пика инверсного МКЭ примерно одинаковой амплитуды. Высказано предположение, что они связаны с вкладом магнитной подрешетки в МКЭ и могут определяться межмартенситными переходами.
- 3) Экспериментально подтверждено, что прямой и косвенный методы хорошо согласуются при определении температур фазовых переходов, а также экстремумов МКЭ в режиме нагревания образцов. Однако при охлаждении образцов отрицательные значения изменения адиабатической температуры в ряде сплавов не наблюдаются, что свидетельствует о неэквивалентности прямого и косвенного методов.

Литература

I. Цитируемая литература

- [1] C.Zimm, A.Jastrab, A.Sternberg, V.Pecharsky, K.Gschneidner,Jr., M.Osborne and I.Anderson «Description and performance of a near-room temperature magnetic refrigerator», *Advances in Cryogenic Engineering*, V. 43, P. 1759-1766, 1998
- [2] M.Acet, L.Manosa, and A.Planes «Magnetic-Field-Induced Effects in Martensitic Heusler-Based Magnetic Shape Memory Alloys», *Handbook of Magnetic Materials*, V. 19, P. 231 – 289, 2011
- [3] J.Liu, T.Gottschall, K.P.Skokov, J.D.Moore and O.Gutfleisch «Giant magnetocaloric effect driven by structural transitions», *Nature Materials*, V. 11, P. 620-626, 2012
- [4] F.Heusler «Uber die magnetische manganlegierungen», *Verhandlungen der Deutschen physikalischen Gesellschaft*, 5:219, 1903
- [5] T.Graf, C.Felser and S.S.P.Parkin «Simple rules for understanding of Heusler compounds», *Progress in Solid State Chemistry*, V. 39, P. 1-50, 2011
- [6] R.A.de Groot, F.M.Mueller, P.G.van Engen and K.H.J.Buschow «New Class of Materials: Half-Metallic Ferromagnets», *Phys. Rev. Lett.*, V.50, P.2024-2027, 1983
- [7] K.Ullakko, J.K.Huang, C.Kantner, R.C.O’Handley and V.V.Kokorin «Large magnetic-field-induced strains in Ni₂MnGa single crystals», *Appl. Phys. Lett.*, V.69, P.1966-1968, 1996
- [8] M.Acet, L.Manosa, A.Planes «Magnetic-Field-Induced Effects in Martensitic Heusler-Based Magnetic Shape Memory Alloys», *Handbook of Magnetic Materials*, V.19, P.231-289, 2011
- [9] В.М.Счастливец, Ю.В.Калетина, Е.А.Фокина «Мартенситное превращение в магнитном поле», Екатеринбург: УрО РАН, 486 стр., 2007
- [10] Б.А.Вилби, И.В.Христиан «Мартенситные превращения», *УФН*, т. 70, №3, стр. 515-564, 1960
- [11] А.Н.Васильев, В.Д.Бучельников, Т.Такаги, В.В.Ховайло и Э.И.Эстрин «Ферромагнетики с памятью формы», *УФН*, т. 173, №6, стр. 577 – 608, 2003
- [12] T.Krenke, M.Acet, E.F.Wassermann, X.Moya, L.Manosa and A.Planes «Ferromagnetism in the austenitic and martensitic states of Ni-Mn-In alloys», *Phys. Rev. B*, V. 73, P. 174413-10, 2006
- [13] Y.Sutou, Y.Imano, N.Koeda, T.Omori, R.Kainuma, K.Ishida and K.Oikawa «Magnetic and martensitic transformations of NiMnX (X=In, Sn, Sb) ferromagnetic shape memory alloys», *Appl. Phys. Lett.*, V. 85, P. 4358 – 4360, 2004

- [14] V.D.Buchelnikov, V.V.Sokolovskiy and S.V.Taskaev «Theoretical modeling of magnetocaloric effect in Heusler Ni-Mn-In alloy by Monte Carlo study», Materials Science Forum, V.635, P. 137-142, 2010
- [15] 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
- [16] D.Comtesse, M.E.Gruner, V.V.Sokolovskiy, V.D.Buchelnikov, A.Grunebohm, R.Arroyave, N.Singh, T.Gottschall, O.Gutfleisch, V.Chernenko, F.Albertini, S.Fahler and P.Entel «First-principles calculation of the instability leading to giant inverse magnetocaloric effects», Phys. Rev. B, V. 89, P. 184403, 2014
- [17] И.Д.Родионов «Прямой и инверсный магнитокалорический эффект в нестехиометрических сплавах Гейслера на основе никеля, марганца и индия», Дипломная работа, МГУ им. М. В. Ломоносова, 2013
- [18] D.Brown, M.D.Crapper, K.H.Bedwell, M.T.Butterfield, S.J.Guilfoyle, A.E.R.Malins and M.Petty «Photoelectron spectroscopy of manganese-based Heusler alloys», Phys. Rev. B, P. 1563 – 1571, 1998
- [19] A.Kimura, S.Suga, T.Shishidou, S.Imada, T.Muro, S.Y.Park, T.Miyahara, T.Kaneko and T.Kanomata «Magnetic circular dichroism in the soft-x-ray absorption spectra of Mn-based magnetic intermetallic compounds», Phys. Rev. B, P. 6021 – 6030, 1997
- [20] P.J.Webster, K.R.A.Ziebeck, S.L.Town and M.S.Peak «Magnetic order and phase transformation in Ni₂MnGa», Philosophical Magazine Part B, V. 49, P. 295 – 310, 1984
- [21] V.H.Ersoy «First-principles study of the exchange interactions», Dissertation zur Erlangung des akademischen Grades Dr. Per. Nat., 2006
- [22] V.K.Sharma, M.K.Chattopadhyay and S.B.Roy «Kinetic arrest of the first order austenite to martensite phase transition in Ni₅₀Mn₃₄In₁₆: dc magnetization studies», Phys. Rev. B, V. 76, P. 140401(R)-4, 2007
- [23] P.J.Brown, A.P.Grandy, K.Ishida, R.Kainuma, T.Kanomata, K.Neumann, K.Oikawa, B.Ouladdiaf, A.Sheikh and K.R.A.Ziebeck «The magnetic and structural properties of the magnetic shape memory compounds Ni₂Mn_{1.48}Sb_{0.52}», Journal of Physics: Condensed Matter, V. 22, P. 096002-096010, 2010
- [24] R.Y.Umetsu, R.Kainuma, Y.Amako, Y.Taniguchi, T.Kanomata, K.Fukushima, A.Fujita, K.Oikawa and K.Ishida «Mossbauer study on martensite phase in Ni₅₀Mn_{36.5}⁵⁷Fe_{0.5}Sn₁₃ metamagnetic shape memory alloy», Appl. Phys. Lett., V. 93, P. 042509-3, 2008

- [25] V.V.Khovaylo, T.Kanomata, T.Tanaka, T.Nakashima, Y.Amako, R.Kainuma, R.Y.Umetsu, H.Morito and H.Miki «Magnetic properties of $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{34.8}\text{In}_{15.2}$ probed by Mossbauer spectroscopy», *Phys. Rev. B*, V. 80, P. 144409-7, 2009
- [26] Ю.И.Спичкин, А.М.Тишин «Магнитокалорический эффект», *Большая Российская Энциклопедия*, Т. 18, С. 391 – 392, 2011
- [27] S.A.Nikitin, G.Myalikguliev, A.M.Tishin, M.P.Annaorazov, K.A.Asatryan, A.L.Tyurin «The magnetocaloric effect in $\text{Fe}_{49}\text{Rh}_{51}$ compound», *Phys. Lett. A*, V.148, №6-7, P.363-366, 1990
- [28] V.I.Zverev, A.M.Tishin and M.D.Kuz'min «The maximum possible magnetocaloric ΔT effect», *Journal of Appl. Rhys.*, V. 107, 043907, 2010
- [29] V.K.Pecharsky, K.A.Gschneider Jr., A.O.Pecharsky and A.M.Tishin «Thermodynamics of the magnetocaloric effect», *Phys. Rev. B*, V. 64, P. 144406-13, 2001
- [30] А.С.Андреев, К.П.Белов, С.И.Никитин, А.М.Тишин «Магнитокалорические эффекты в редкоземельных магнетиках», *УФН*, т.158, вып.4, стр.553-579, 1989
- [31] К.П.Белов «Упругие, тепловые и электрические явления в ферромагнетиках», *Гос. Изд-во технико-теоретической литературы*, 279 стр., 1957
- [32] А.М.Tishin, Y.I.Spichkin «The magnetocaloric effect and it's applications», *Bristol, Philadelphia: Inst. Of Physics Publishing*, 475 p., 2003
- [33] T.Mukherjee, S.Michalski, R.Skomski, D.J.Sellmyer, and C.Binek «Overcoming the spin-multiplicity limit of entropy by means of lattice degrees of freedom: A minimal model», *Phys. Rev. B*, V. 83, P. 214413, 2011
- [34] G.Porcary, F.Cugini, S.Fabbrici, C.Padnechele, F.Albertini, M.Buzzi, M.Mangia and M.Solzi «Convergence of direct and indirect methods in the magnetocaloric study of first order transformations: the case of Ni-Co-Mn-Ga Heusler alloys», *Phys. Rev. B*, V. 86, P. 104432, 2012
- [35] X.Moya, L.Manosa, A.Planes, S.Aksoy, M.Acet, E.F.Wassermann, and T.Krenke «Cooling and heating by adiabatic magnetization in the $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{34}\text{In}_{14}$ magnetic shape memory alloy», *Phys. Rev. B*, V. 75, P. 184412-184415, 2007
- [36] X.Moya, L.Manosa, A.Planes, T.Krenke, M.Acet and E.F.Wassermann «Martensitic transitions and magnetic properties in Ni-Mn-X alloys», *Materials Science and Engineering*, V. 438-440, P. 911 – 915, 2006
- [37] A.K.Pathak, M.Khan, I.Dubenko, S.Stadler and N.Ali «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

- [38] A.K.Pathak, I.Dubenko, S.Stadler and N.Ali «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, P. 202004-6, 2008
- [39] V.V.Sokolovsky, V.D.Buchelnikov, S.V.Taskaev, V.V.Khovaylo, M.Ogura and P.Entel «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
- [40] Z.Wu, Z.Liu, H.Yang, Y. Liu and G.Wu «Effect of Co addition on martensitic phase transformation and magnetic properties of $\text{Mn}_{50}\text{Ni}_{40-x}\text{In}_{10}\text{Co}_x$ polycrystalline alloys», Intermetallics, V.19, P. 1839 – 1848, 2011
- [41] I.Dubenko, T.Samanta, A.K.Pathak, A.Kazakov, V.Prudnikov, S.Stadler, A.Granovsky and A.Zhukov «Magnetocaloric effect and multifunctional properties of Mn-based heusler alloys», Journal of Magnetism and Magnetic Materials, V. 324(21), P. 3530-3534, 2011
- [42] V.V.Khovaylo, K.P.Skokov, O.Gutfleisch, H.Miki, T.Takagi, T.Kanomata, V.V.Koledov, V.G.Shavrov, G.Wang, E.Palacios, J.Bartolome and R.Burriel «Peculiarities of the magnetocaloric properties in Ni-Mn-Sn ferromagnetic shape memory alloys», Phys. Rev. B, V. 81, P. 214406, 2010
- [43] А.П.Казаков «Тепловые, магнитные и магнитотранспортные свойства сплавов Гейслера на основе Ni-Mn-In», Диссертация на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук, МГУ им. М. В. Ломоносова, 2012

II. Список публикаций по теме дипломной работы

1) Тезисы конференций

1. **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
2. **Павлочев С. Ю.**, Родионов И. Д., Исследование магнитокалорического эффекта в сплаве Гейслера $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{35}\text{In}_{13,5}\text{Al}_{1,5}$. Научная конференция «ЛОМОНОСОВ», сборник тезисов докладов, секция «Физика», стр. 250 – 251, 2014
3. **Pavlochev S. Y.**, Rodionov I. D., Dubenko I. S., Granovsky A. B., «Anomalous peak of inverse magnetocaloric effect in Heusler alloy $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{35}\text{In}_{13,5}\text{Al}_{1,5}$ », Moscow International Symposium on Magnetism: Abstracts, p. 502, 2014

Благодарности

В заключение автор выражает благодарность своему научному руководителю Прудникову Валерию Николаевичу за выбор темы дипломной работы и чуткое руководство; Грановскому Александру Борисовичу за ценные советы и замечания по работе, а также за помощь в интерпретации полученных результатов; Радковской Анне Александровне за внимательное прочтение работы и ценные замечания; Родионову Игорю Дмитриевичу и Титову Ивану Сергеевичу за помощь в получении экспериментальных результатов; Дубенко Игорю Сергеевичу за предоставленные образцы.