

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

ФИЗИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ

КАФЕДРА МАГНЕТИЗМА

МАГИСТЕРСКАЯ ДИССЕРТАЦИЯ

**МАГНИТНЫЕ, МАГНИТОКАЛОРИЧЕСКИЕ И
МАГНИТОТРАНСПОРТНЫЕ СВОЙСТВА СПЛАВОВ
Ni-Mn-In-B**

Выполнил студент
219м группы:
Блинов Михаил Ильич

Научный руководитель:
профессор Прудников
Валерий Николаевич

Допущена к защите
6 июня 2017 г.
Зав.кафедрой магнетизма
проф. Перов Н.С.

Москва
2017 г.

Оглавление

ВВЕДЕНИЕ	4
Глава 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР	8
1.1 СПЛАВЫ ГЕЙСЛЕРА	8
1.2 МАГНИТОКАЛОРИЧЕСКИЙ ЭФФЕКТ	10
1.3 ЭЛЕКТРИЧЕСКОЕ СОПРОТИВЛЕНИЕ	14
1.4 МАГНИТОСОПРОТИВЛЕНИЕ	15
1.5 ЭФФЕКТ ХОЛЛА	16
Глава 2. МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА И ОБРАЗЦЫ	19
2.1 ПРОВЕДЕНИЕ ЭКСПЕРИМЕНТА	19
2.2 ИЗГОТОВЛЕНИЕ И ПОДГОТОВКА ОБРАЗЦОВ	19
2.3 ВИБРАЦИОННЫЙ МАГНИТОМЕТР LAKE SHORE	20
2.4 УСТАНОВКА ДЛЯ ИЗМЕРЕНИЯ МАГНИТОКАЛОРИЧЕСКОГО ЭФФЕКТА MAGEQ MMS 801 . .	21
2.5 УСТАНОВКА ДЛЯ ИЗМЕРЕНИЯ ТРАНСПОРТНЫХ СВОЙСТВ «КИНЕТИКА»	22
Глава 3. РЕЗУЛЬТАТЫ	24
3.1 МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА	26
3.2 МАГНИТОКАЛОРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА	30
3.3 ЭЛЕКТРИЧЕСКОЕ СОПРОТИВЛЕНИЕ	34
3.4 МАГНИТОСОПРОТИВЛЕНИЕ	36
3.5 ЭФФЕКТ ХОЛЛА	37
3.6 АНАЛИЗ РЕЗУЛЬТАТОВ	41
ВЫВОДЫ	43

ЗАКЛЮЧЕНИЕ	44
СПИСОК ПУБЛИКАЦИЙ АВТОРА	45
3.7 СТАТЬИ	45
3.8 ТЕЗИСЫ ДОКЛАДОВ КОНФЕРЕНЦИЙ	45
СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ	48

ВВЕДЕНИЕ

Магнитокалорический эффект (МКЭ) — это явление, заключающееся в изменении температуры или энтропии образца при приложении магнитного поля. Продолжают появляться новые применения для материалов со значительным МКЭ: к идеям по применению МКЭ в холодильных установках нового типа прибавились возможности по гипертермической борьбе с раковыми тканями и адресной доставке лекарств [1].

Сплавы Гейслера, являясь одним из наиболее перспективных кандидатов для использования в новых проектах на основе МКЭ, привлекают особое внимание. В некоторых сплавах Гейслера наблюдаются магнитоструктурные фазовые переходы, поэтому для более полного понимания следует проводить комплексное изучение магнитных свойств материалов. Изучение транспортных свойств даёт представление о природе процессов, протекающих в материале вблизи температуры фазового перехода.

Сплавы и соединения, в которых структурный фазовый переход происходит в ферромагнитной матрице, - ферромагнитные сплавы с памятью формы - являются в настоящее время одними из перспективных материалов для использования в различных областях техники. Подавляющее большинство ферромагнетиков с памятью формы являются Mn-содержащие сплавы Гейслера Ni_2MnZ ($Z = Al, Ga, In, Sn, Sb$) со структурой высокотемпературной (аустенитной) фазы $L2_1$.

Интерес к ферромагнетикам с памятью формы обусловлен прежде всего тем, что в низкотемпературной мартенситной фазе они демонстрируют необычайно большие (до 10 %) деформации, индуцированные магнитным полем, что позволяет использовать их для

создания магнитоуправляемых сенсоров и актюонаторов.

Настоящая работа представляет комплексное изучение магнитных, магнитокалорических и магнитотранспортных свойств сплавов Ni-Mn-In-B. Изучение магнитных свойств дает базовое представление о материале, в то время как исследования магнитотранспортных свойств проливает свет на природу процессов, протекающих в материале, а измерение МКЭ дает оценку перспективных свойств для дальнейшего использования сплава в качестве магнитокалорического материала.

Цели и задачи исследования

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

1. выявление влияния бора на магнитные свойства сплавов Ni-Mn-In-B;
2. сравнение прямого и косвенного метода исследования МКЭ в образцах;
3. выявление влияния бора на магнитотранспортные свойства.

Достоверность результатов

Измерения проводились на современном оборудовании с применением статистических методов обработки. Достоверность полученных результатов обеспечивалась современными экспериментальными методиками, взаимодополняющими друг друга.

Положения, выносимые на защиту

1. Добавление бора в сплавы Гейслера на основе Ni-Mn-In ведет к смещению температуры магнитоструктурного фазового

перехода и слабо влияет на магнитный фазовый переход вблизи температуры Кюри;

2. скорость проведения эксперимента влияет на температуры мартенситного перехода в сплавах на основе Ni-Mn-In-B: высокая скорость измерения ведет к смещению наблюдаемого перехода в область более низких температур;
3. при допировании бором сплава Гейслера на основе Ni-Mn-In в сплаве $Ni_{50}Mn_{35}In_{14.25}B_{0.75}$ меняются эффективные носители заряда;
4. в аустенитной фазе сплава $Ni_{50}Mn_{35}In_{14.25}B_{0.75}$ наблюдается зависимость аномального коэффициента Холла от электросопротивления, близкая к квадратичной.

Научная новизна

Научная новизна работы определяется выбранными объектами исследования и новыми физическими результатами измерения эффекта Холла и сопоставлением магнитных, магнитотранспортных и магнитокалорических свойств сплавов Гейслера на основе Ni-Mn-In-B.

Исследования, проведенные в ходе работы, дают комплексное представление о процессах, протекающих в сплавах Ni-Mn-In-B вблизи температуры фазового перехода, расширяя существующие знания о природе магнетизма в четверных сплавах Гейслера.

Практическая значимость работы

Результаты работы способствуют разработке новых перспективных магнитокалорических материалов и материалов с эффектом памяти формы и гигантским магнитосопротивлением.

Личный вклад автора

Все результаты, представленные в работе, получены лично автором

(кроме структурных исследований). Сбор и анализ литературных данных проведены автором самостоятельно. Автор участвовал в подготовке научных публикаций и участвовал в апробации результатов.

Апробация работы и публикации

Основные результаты работы были представлены в виде устных и стендовых докладов на конференциях «Ломоносов-2015», «Ломоносов-2016» и стендового доклада на двадцатой конференции по магнетизму в Браселоне, Испании, в 2015 году. По материалам работы была также опубликована одна статья в зарубежном журнале.

Список публикаций автора приведён в конце диссертации.

Структура и объем диссертации

Диссертационная работа состоит из введения, трех глав, заключения и библиографического списка, включающего 24 наименования. Диссертация содержит 51 страницу печатного текста, включая 18 рисунков и 1 таблицу.

Глава 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

1.1. СПЛАВЫ ГЕЙСЛЕРА

Сплавы Гейслера — это ферромагнитные интерметаллические соединения, обладающие кубической кристаллической решеткой, составленной из двух гранецентрированных подрешеток [2]. Ферромагнитное упорядочение в этих сплавах определяется косвенным обменным взаимодействием ионов. Для сплавов на основе Ni-Mn-In в качестве данных ионов выступает марганец, на атомы которого приходится большая часть магнитного момента сплава.

Для некоторых сплавов Гейслера характерно наличие нескольких вариантов кристаллической структуры, зависящей от внешних условий. Традиционно высокотемпературная фаза именуется аустенитом, а низкотемпературная — мартенситом. При мартенситном переходе между фазами происходит деформация решетки, что сказывается на магнитных свойствах материала. Таким образом, фазы обладают различными магнитными свойствами [3]. Следует отметить, что магнитные свойства сплавов Гейслера неразрывно связаны с температурой, испытывая резкие изменения вблизи магнитоструктурного (мартенситного) перехода, а также магнитного превращения вблизи температур Кюри аустенитного и мартенситного состояний.

Магнитные свойства сплавов Гейслера, связанные с кристаллической структурой материала, определяются атомами, из которых состоит решетка. При этом свойства зависят от структур, формируемых атомами. Изменение типа структуры или деформация решетки в результате допирования оказывает значительное влияние на свойства сплава.

В сплавах Гейслера на основе Ni-Mn-In наблюдается магнитоструктурный фазовый (мартенситный) переход с сильным изменением намагниченности даже в малых магнитных полях.

Схема мартенситного перехода представлена на рис. 1.1 на примере зависимости деформации сплава от температуры. При охлаждении аустенитная фаза переходит в мартенситную. Переход начинается при температуре M_S и завершается при температуре M_F . При нагреве из мартенситной фазы, материал претерпевает превращение в аустенит по другому пути. Переход начинается при температуре A_S и завершается при A_F . Термодинамически переход является переходом первого рода - наблюдается гистерезисное поведение.

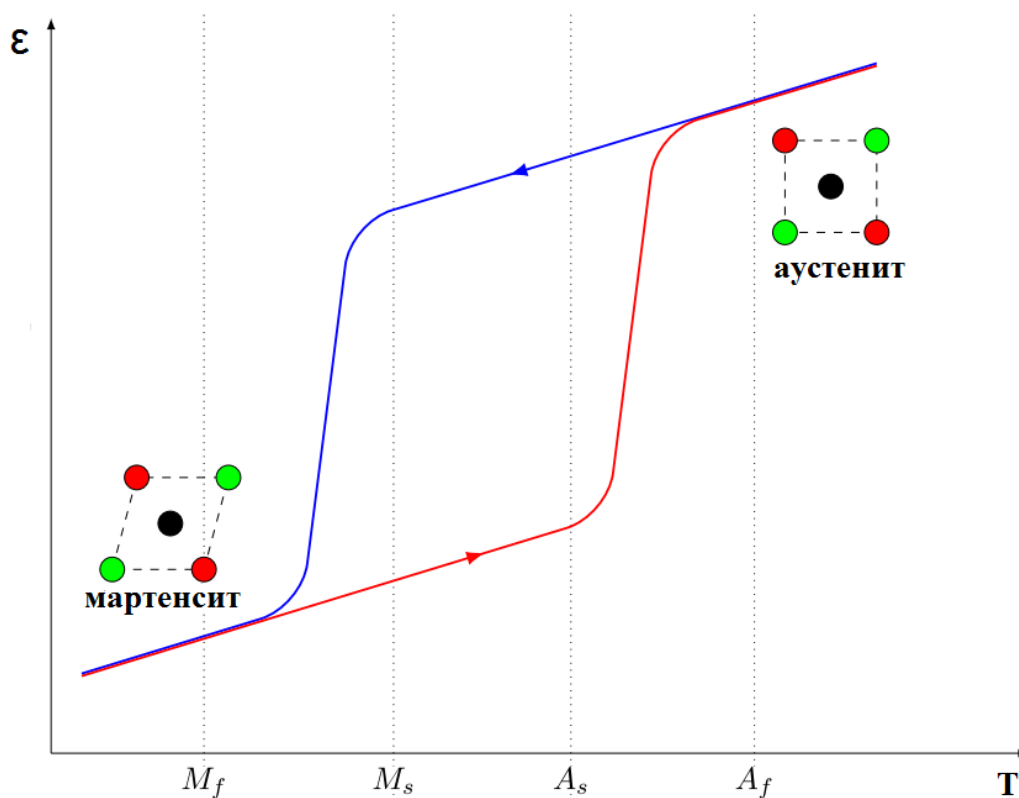


Рисунок 1.1. Схема мартенситного перехода на примере зависимости деформации ϵ от температуры T [4].

Магнитокалорические и магнитные свойства сплава Гейслера стехиометрии $Ni_{50}Mn_{35}In_{15}$ достаточно хорошо изучены [5]. В сплаве наблюдается мартенситный переход. Величины МКЭ вблизи мартенситного перехода достигают значений порядка 1-2 К в магнитном поле 18 кЭ. Разница в

намагниченности при мартенситном переходе в магнитном поле 16 кЭ может достигать 45 етц/г. Добавлением четвертого элемента в сплав можно изменить величины МКЭ и температуры перехода. Магнитные и магнитокалорические свойства, изменяющиеся с концентрацией четвертого элемента, зависят от размеров добавляемого элемента. В настоящее время ведутся исследования четверных сплавов.

Бор широко используется как в магнитомягких так и в магнито жестких материалах для кардинального изменения магнитных свойств сплавов, а также в качестве аморфизатора в аморфных материалах. Ярким примером может служить $NdFeB$ [6].

Деформации и нарушения структуры кристаллической решетки сплавов Гейслера влияют на магнитных свойствах материала. Бор обладает малым атомарным радиусом - 98 пм [7]. Включение подобного элемента оказывает влияние на кристаллическую структуру вещества. Таким образом добавление бора в сплав может изменить подрешетки и характер мартенситных превращений, происходящих в сплаве Гейслера.

Исследования магнитных, магнитотранспортных и магнитокалорических свойств сплавов состава $Ni_{50}Mn_{35}In_{15-x}B_x$, $x = 0.5 - 2$ ат. % до начала настоящей работы не проводились.

В работе [8] на образцах $Ni_{50}Mn_{35}In_{15-x}B_x$, с содержанием бора $x = 1, 1.5, 2$ ат.% наблюдались значительные величины магнитосопротивления в области фазового перехода. Также в работе наблюдалось отличие в характере изменения свободной энергии образца при межфазном переходе при изотермическом и адиабатическом процессах.

1.2. МАГНИТОКАЛОРИЧЕСКИЙ ЭФФЕКТ

Магнитокалорический эффект (МКЭ) — это явление изменения температуры или энтропии материала в результате изменения внешнего магнитного поля. Для адиабатического процесса МКЭ описывается изменением температуры, а для изотермического —

изменением энтропии. Чтобы получить выражения для МКЭ для определения температурных зависимостей изменения температуры при адиабатическом процессе и изменения энтропии при изотермическом процессе можно использовать потенциал Гиббса и соотношения Максвелла [9].

Энергия Гиббса G (функция температуры T , давления p и напряженности магнитного поля H) – термодинамический потенциал, используемый для систем при постоянном давлении. Полный дифференциал энергии Гиббса можно записать в виде:

$$dG = -SdT + Vdp - MdH, \quad (1.1)$$

где S – энтропия, V – объем и M – намагниченность системы.

Используя энергию Гиббса G , параметры S , M и V , сопряженные с T , H и p , могут быть представлены в виде уравнений состояния:

$$S(T, p, H) = - \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_{p, H}, \quad (1.2a)$$

$$M(T, p, H) = - \left(\frac{\partial G}{\partial H} \right)_{p, T}, \quad (1.2b)$$

$$V(T, p, H) = \left(\frac{\partial G}{\partial p} \right)_{H, T}. \quad (1.2c)$$

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

$$H = \left(\frac{\partial G}{\partial M} \right)_{T, p}. \quad (1.2d)$$

Выражения, известные как соотношения Максвелла, могут быть получены из уравнений (1.2a), (1.2b) и (1.2c) совместно с уравнениями (1.2a) и (1.2d) в виде:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial H} \right)_{T, p} = \left(\frac{\partial M}{\partial T} \right)_{H, p}, \quad (1.3a)$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_{H,T} = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_{H,p}, \quad (1.3b)$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial M}\right)_{p,T} = -\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_{M,p}. \quad (1.3c)$$

Теплоемкость C_x при постоянном параметре x определяется как:

$$C_x = \left(\frac{\delta Q}{dT}\right)_x, \quad (1.4)$$

где δQ - количество тепла, затрачиваемого на изменение температуры на величину dT . Используя второе начало термодинамики в виде:

$$dS = \frac{\delta Q}{dT} \quad (1.5)$$

и выражение для теплоемкости как функцию энтропии:

$$C_x = T \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_x, \quad (1.6)$$

можно получить выражение для полного дифференциала энтропии магнитной системы, как функцию T , H и p в виде:

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_{H,p} dT + \left(\frac{\partial S}{\partial H}\right)_{T,p} dH + \left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_{H,T} dp \quad (1.7)$$

Подставляя в уравнение (1.7) уравнения (1.3a) и (1.6), получаем следующее выражение:

$$dS = \frac{C_{H,p}}{T} dT + \left(\frac{\partial M}{\partial T}\right)_{H,p} dH + \left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_{H,T} dp. \quad (1.8)$$

Для адиабатического процесса ($dS = 0$), проходящем при постоянном давлении ($dp = 0$) из (1.8) получается уравнение для изменения температуры:

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

Для изотермического процесса ($dT = 0$), проходящего при постоянном давлении ($dp = 0$), из (1.8) получается уравнение для изменения энтропии системы:

$$dS = \left(\frac{\partial M}{\partial T} \right)_{H,p} dH. \quad (1.10)$$

Выражения (1.9) и (1.10) определяют величину МКЭ. Из анализа уравнения следует, что величина эффекта возрастает при увеличении производной $\left(\frac{\partial M}{\partial T} \right)_{H,p}$, что наблюдается вблизи магнитных фазовых переходов. И, действительно, в ряде веществ вблизи магнитных фазовых переходов наблюдается так называемый «гигантский» МКЭ [10].

Существует два способа измерения МКЭ — прямой и косвенный. Прямой метод предполагает измерение изменения температуры образца при приложении или снятии магнитного поля в ходе адиабатического процесса. Косвенный метод состоит в вычислении зависимости изменения энтропии от температуры на основе анализа, например, семейства изотермических кривых намагничивания. Для вычисления МКЭ косвенным методом используется соотношение, полученное из уравнения (1.10):

$$\Delta S(\Delta T, H) = \int_0^H \left(\frac{\partial M}{\partial T} \right)_{H,p} dH. \quad (1.11)$$

На рис. 1.2 изображена зависимость энтропии S от температуры T для намагниченного и размагниченного состояний.

Переходы между двумя состояниями с различной намагниченностью описываются величинами МКЭ — ΔS и ΔT . Таким образом, можно связать две характеристики МКЭ, измеряемых разными способами, с помощью зависимости энтропии от температуры, которую качественно можно определить посредством измерения температурной зависимости теплоемкости.

Максимальные абсолютные значения $\left(\frac{\partial M}{\partial T} \right)_{H,p}$ наблюдаются вблизи магнитных фазовых переходов. Однако использование

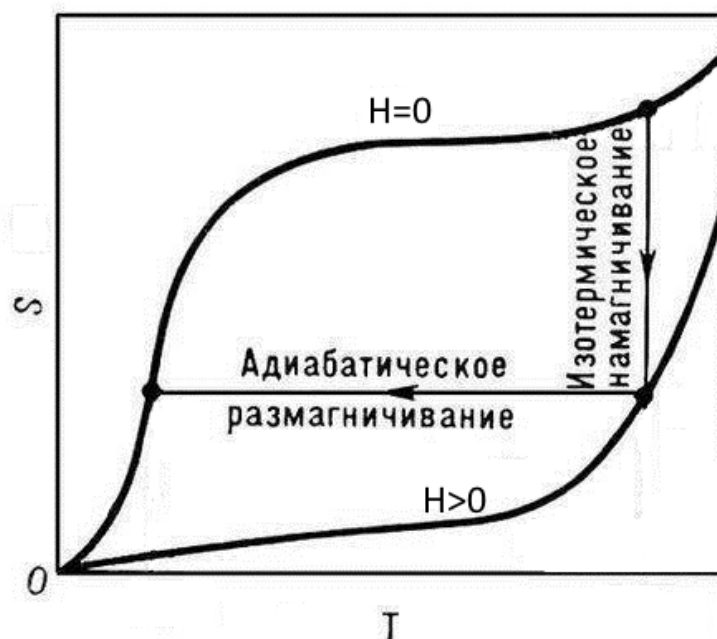


Рисунок 1.2. Зависимость энтропии S от температуры T для намагниченного и размагниченного состояний и адиабатический и изотермический переходы между ними.

термодинамических соотношений, введенных изначально для квазистационарных процессов, не является корректным для описания процессов, протекающих вблизи фазовых переходов, поэтому для косвенного метода определения МКЭ, опирающегося на соотношения Максвелла, возможно получение значения величины изменения энтропии, не соответствующие реальным изменениям, происходящих в образце.

1.3. ЭЛЕКТРИЧЕСКОЕ СОПРОТИВЛЕНИЕ

Электрическое сопротивление в сплавах Гейслера различно для аустенитной и мартенситной фаз, а температурная зависимость ведет себя аналогично зависимости намагниченности. Наблюдается гистерезис в области мартенситного перехода[11].

Причина различия между высоким сопротивлением мартенситной фазы и низким сопротивлением аустенитной фазы является

в настоящее время неразрешенной проблемой. Существует объяснение, что это различие проистекает из сильного изменения электронной структуры при мартенситном переходе. Однако ни исследования эффекта Холла, ни данные магнитооптического спектра не дают на данный момент подтверждения этой теории [12].

1.4. МАГНИТОСОПРОТИВЛЕНИЕ

Особенности магнитотранспортных свойств сплавов Гейслера обусловлены различиями в строении аустенитной и мартенситной фаз.

Магнитосопротивление $\left(\frac{\Delta\rho}{\rho_0} = \frac{\rho(H) - \rho(H=0)}{\rho(H=0)}\right)$ — изменение сопротивления материала под действием магнитного поля, является также как и МКЭ чётным по полю эффектом, следовательно возможно наличие связи между этими эффектами. Предложены две зависимости между сопротивлением (ρ) и МКЭ (ΔS) [13] и [14]:

$$\Delta S = -\alpha \int_0^H \left(\frac{\partial \ln(\rho)}{\partial T} \right)_H dH, \quad (1.12)$$

$$\rho(T, H) - \rho(T, 0) = K[S(T, H) - S(T, 0)], \quad (1.13)$$

соответственно, где α и K - эмпирические коэффициенты. Значения этих коэффициентов могут меняться вблизи переходов первого и второго рода, где и наблюдается большая величина МКЭ.

Для сплавов Гейслера характерно наличие больших значений магнитосопротивления вблизи мартенситного перехода (более 60 % в магнитном поле 50 кЭ [15]). Величина магнитосопротивления объясняется индуцированием магнитным полем структурного перехода между состояниями с сильно различающимся электрическим сопротивлением. Узость температурного диапазона, в котором наблюдается большая величина МС, требование наличия большого магнитного поля, изменение температуры и деформации образца, к сожалению, ограничивают потенциальные

применения сплавов Гейслера в качестве материалов со значительным магнитосопротивлением.

1.5. ЭФФЕКТ ХОЛЛА

Эффект Холла — это явление возникновения поперечной разности потенциалов при помещении проводника во внешнее магнитное поле, перпендикулярное линии тока в образце. Величина эффекта может быть также выражена через удельное электрическое сопротивление. Сопротивление Холла выражается следующим образом [17]:

$$R_{Hall} = R_0 B + 4\pi R_s M, \quad (1.14)$$

где R_0 и R_s - коэффициенты нормального и аномального эффекта Холла, соответственно, а B и M - индукция магнитного поля и намагниченность образца в направлении, перпендикулярном току, протекающему через образец, и направлению, в котором измеряется ЭДС Холла.

Нормальный эффект Холла (НЭХ) связан с действием силы Лоренца на носители зарядов. Поэтому знак коэффициента НЭХ R_0 определяется знаком эффективных носителей заряда. Отрицательный коэффициент связывается с электронной проводимостью, а положительный — с дырочной проводимостью.

Коэффициент НЭХ выражается через плотность заряда n и эффективный заряд носителей e следующим образом:

$$R_0 = \frac{1}{ne}. \quad (1.15)$$

Природа аномального эффекта Холла (АЭХ) связана со спин - орбитальным взаимодействием, но механизм, описывающий поведение АЭХ до конца не ясен. Существуют три основных механизма, предлагаемых для теоретического описания АЭХ [18]:

1. собственное рассеяние в электрическом поле (intrinsic);

2. асимметричное рассеяние на дефектах и примесях (skew);
3. прыжковое смещение при рассеянии носителей заряда на дефектах (side-jump).

Теория предсказывает степенную зависимость коэффициента АЭХ R_S от электрического сопротивления материала, с показателями степени, зависящими от механизма, описывающего природу АЭХ. Так для механизма собственного рассеяния в электрическом поле коэффициент АЭХ R_S^{int} пропорционален квадрату электрического сопротивления:

$$R_S^{int} \propto \rho^2 \quad (1.16)$$

и не зависит от концентрации примесей и величины потенциала рассеяния. Этот механизм связан с появлением аномальной добавки к групповой скорости электронов в твердом теле, где наблюдается периодическое спин-орбитальное взаимодействие, при помещении во внешнее электрическое поле. Добавка направлена перпендикулярно внешнему электрическому полю.

Механизм асимметричного рассеяния на примесных центрах R_S^{skew} основывается на асимметрии вероятностей рассеяния носителей заряда на неоднородностях под действием спин-орбитального взаимодействия. При рассмотрении такого механизма в низшем порядке по концентрации примесей получается линейная зависимость:

$$R_S^{skew} \propto \rho. \quad (1.17)$$

Однако более высокий порядок предполагает добавку квадратичной зависимости от сопротивления, что осложняет разделение вкладов от разных механизмов.

Механизм прыжкового смещения R_S^{sj} определяется скачкообразным боковым смещением носителя заряда от изначальной траектории при столкновении с неоднородностью. Данный механизм также обладает

квадратичной зависимостью от электрического сопротивления, что также усложняет разделение вкладов:

$$R_S^{sj} \propto \rho^2. \quad (1.18)$$

Аномальный эффект Холла в ферромагнетиках является одним из наиболее важных магнитотранспортных явлений, так как предоставляет информацию об электронной структуре и внутреннем рассеянии, а связь аномального и спинового эффектов Холла представляет интерес для спинтроники.

Наличие мартенситного перехода в сплавах Гейслера позволяет исследовать эффект Холла в одном материале в двух состояниях с разным сопротивлением и вблизи фазового превращения.

Глава 2. МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА И ОБРАЗЦЫ

2.1. ПРОВЕДЕНИЕ ЭКСПЕРИМЕНТА

Исследования на сплавах Гейслера состава $Ni_{50}Mn_{35}In_{15-x}B_x$, $x = 0.5, 0.75, 1, 1.1, 1.5, 2$ ат.%. Для серии образцов были проведены измерения кривых намагниченности и петель гистерезиса, магнитосопротивления и сопротивления Холла от внешнего магнитного поля при различных температурах, а также температурных зависимостей сопротивления. По полученным данным магнитных свойств строились температурные зависимости МКЭ. Намагниченность измерялась в поле величиной до 16 кЭ в диапазоне температур 80 - 400 К. Магнитотранспортные свойства измерялись в поле до 22 кЭ в диапазоне температур 80 - 273 К.

2.2. ИЗГОТОВЛЕНИЕ И ПОДГОТОВКА ОБРАЗЦОВ

Изготовление образцов проводилось в Университете Южного Иллинойса (США), в лаборатории Игоря Сергеевича Дубенко (I. S. Dubenko). Исследуемые объемные поликристаллические образцы были получены путем плавления высокочистых (99.999 %) компонентов методом дуговой плавки в атмосфере аргона. После чего образцы, в танталовой фольге, отжигались в вакууме при температуре 1123 К в течении 48 часов и отпускались до температуры 300 К со скоростью 4 К/мин. Из полученных образцов, массой около 3 г, вырезались путем искровой резки небольшой кусок, массой порядка 0.01 г, для измерения температурных зависимостей намагниченности, а также три пластинки, размером $(0,4-0,7) \times (5-7) \times (2-3)$ мм³, для исследования магнитотранспортных и магнитокалорических свойств.

В лаборатории Университета Южного Иллинойса были проведены структурные исследования при помощи рентгеноструктурного анализа при температуре 300 К. Рентгенограмма для некоторых образцов представлена на рис. 2.1.

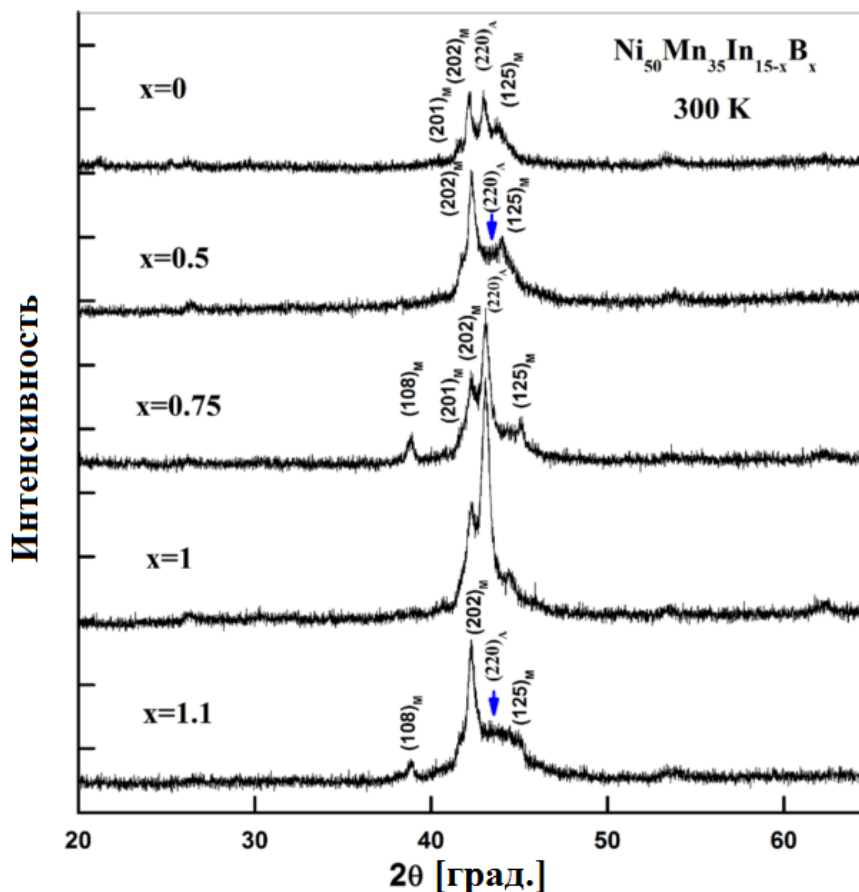


Рисунок 2.1. Рентгенограмма сплавов $Ni_{50}Mn_{35}In_{15-x}B_x$ [19]

Индексом А обозначены пики, соответствующие аустенитной фазе, индексом М — соответствующие мартенситной фазе. Наличие пиков обеих фаз на одной диаграмме указывает на то, что сплавы при температуре 300 К находятся в смешанном состоянии кубической-аустенитной, и орторомбической-мартенситной фаз.

2.3. ВИБРАЦИОННЫЙ МАГНИТОМЕТР LAKE SHORE

Исследования магнитных свойств сплавов Гейслера были произведены на вибрационном магнитометре фирмы Lake Shore.

Данная установка обеспечивает высокую стабилизацию температуры и магнитного поля.

Установка является полностью автоматизированной. Образец крепится на кварцевый штوك, который позволяет работать в широких диапазонах температур. Для получения достоверных результатов измерений образец должен располагаться между полюсными наконечниками, равноудаленно от каждого из них.

Для проведения низкотемпературных измерений установка имеет специальную низкотемпературную вставку. Принцип действия вставки основан на продуве хладагента (жидкого 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 4.2 К до 400 К. Основные параметры установки [20]:

1. максимальное поле, достижимое на установке: 16 кЭ;
2. дискретность изменения поля: 10 Э;
3. точность измерения поля: 0.5 Э;
4. стабилизация температуры: 0.1 К;
5. точность измерения величины магнитного момента: 10^{-7} Гс·см³ (emu);
6. диапазон рабочих температур: от 4.2 К до 400 К в криостате, от 293 К до 1000 К в термостате.

2.4. УСТАНОВКА ДЛЯ ИЗМЕРЕНИЯ МАГНИТОКАЛОРИЧЕСКОГО ЭФФЕКТА MAGEQ MMS 801

Для измерения МКЭ прямым методом использовалась установка MagEq MMS 801. Возможности установки позволяют

проводить измерения адиабатического изменения температуры (ΔT) образца при различных температурах. Измерения можно проводить в автоматическом и ручном режимах.

Характеристики установки MagEq MMS 801 представлены ниже[22]:

1. изменение магнитного поля: $\Delta H = \Delta H_{max} = 18$ кЭ;
2. скорость измерения магнитного поля: $(\frac{\partial H}{\partial t}) = 0.5, 2.5, 10$ и 15 кЭ/с;
3. интервал измеряемых температур: 200-370 К;
4. шаг изменения температуры: от 0.5 до 10 К;
5. точность стабилизации температуры: 0.1 К;

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

2.5. УСТАНОВКА ДЛЯ ИЗМЕРЕНИЯ ТРАНСПОРТНЫХ СВОЙСТВ «КИНЕТИКА»

Исследования магнитотранспортных свойств проводились на измерительном комплексе «Кинетика». Установка позволяет проводить измерения магнитосопротивления и эффекта Холла в широком диапазоне температур и магнитных полей. Система стабилизации температуры была изготовлена фирмой RTI г. Черноголовки.

Образец представлял собой пластинку (рис. 2.2). Для измерения магнитосопротивления и ЭДС Холла использовалась 6-ти контактная методика. К торцам образца путем искровой сварки прикреплялись токовые контакты (1-2). Контакты, с которых снималось напряжение Холла, приваривались симметрично к серединам длинных сторон

образца (3-4), а оба контакта для измерения магнитосопротивления к одной длинной стороне (5-6), симметрично относительно контакта для измерения эффекта Холла.



Рисунок 2.2. Образец с контактами для измерения магнитотранспортных свойств. 1-2 - токовые контакты, 3-4 - контакты для измерения ЭДС Холла, 5-6 - контакты для измерения электросопротивления

Образец размещался внутри продувного криостата на держателе образцов. Криостат помещался в поле электромагнита так, что поле электромагнита было перпендикулярно плоскости образца.

Основные параметры установки [21]:

1. максимальное магнитное поле: $H_{max} = 21$ кЭ;
2. точность измерения поля: 0.5 Э;
3. интервал измеряемых электрических сопротивлений: $10^{-6} - 10^9$ Ом;
4. интервал стабилизируемых температур: 80-273 К;
5. точность стабилизации температуры: 0.2 К;

Глава 3. РЕЗУЛЬТАТЫ

В данной главе описаны результаты исследований магнитных, магнитокалорических и транспортных свойств сплавов Ni-Mn-In-B. Для всех образцов проведены эксперименты по определению зависимостей намагниченности от магнитного поля и температуры, определены величины МКЭ прямым и косвенным методами. Измерены температурные и полевые зависимости электрического сопротивления и эффекта Холла для образца $Ni_{50}Mn_{35}In_{14.25}B_{0.75}$.

В представленной ниже таблице 3.1 приводятся сводные данные, полученные в ходе экспериментов, обсуждаемых далее. В таблице представлены температуры мартенситного перехода A_S и A_F , M_S и M_F , полученные из данных по измерениям температурных зависимостей намагниченности в магнитном поле 16 кЭ при охлаждении и нагреве. В таблице также отображены величины экстремумов МКЭ, измеренные прямым методом в магнитном поле 18 кЭ, при мартенситном переходе (ΔT_M) и переходе вблизи температуры Кюри аустенитной фазы (ΔT_C).

Таблица 3.1. Магнитные и магнитокалорические свойства сплавов $Ni_{50}Mn_{35}In_{15-x}B_x$, $x = 0.5, 0.75, 1, 1.1, 1.5, 2$ ат. %.

Состав	Нагрев			Охлаждение		
	A_S , [K]	A_F , [K]	ΔT_M , [K]	M_S , [K]	M_F , [K]	ΔT_C , [K]
$Ni_{50}Mn_{35}In_{14.5}B_{0.5}$	305	333	-2.49	325	292	1.68
$Ni_{50}Mn_{35}In_{14.25}B_{0.75}$	232	271	-1.42	251	212	1.55
$Ni_{50}Mn_{35}In_{14}B_1$	300	316	-1.89	307	282	1.44
$Ni_{50}Mn_{35}In_{13.9}B_{1.1}$	320	334	-0.23	327	304	0.54
$Ni_{50}Mn_{35}In_{13.5}B_{1.5}$	321	333	-1.05	323	307	1.37
$Ni_{50}Mn_{35}In_{13}B_2$	325	341	-0.43	331	310	0.78

На рис. 3.1 представлены зависимости температур мартенситного перехода и перехода между парамагнитным и ферромагнитным состояниями аустенитной фазы.

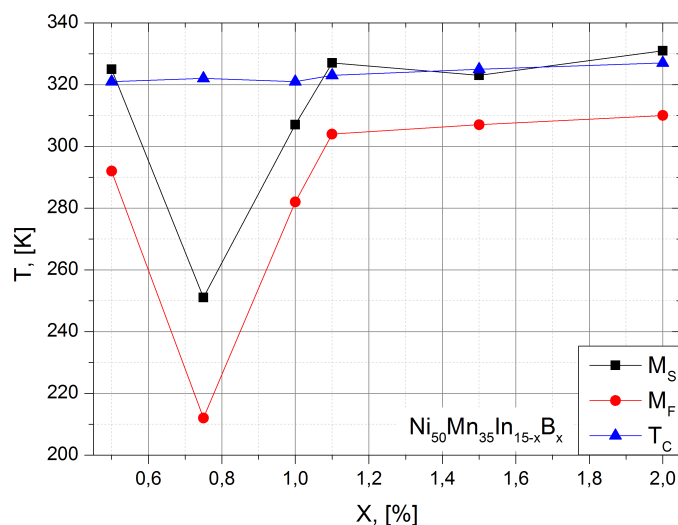


Рисунок 3.1. Зависимости температур мартенситного перехода M_S , M_F и температуры максимума МКЭ вблизи температуры Кюри аустенитной фазы от концентрации бора в сплавах $Ni_{50}Mn_{35}In_{15-x}B_x$ ат. %.

Температуры мартенситного перехода изменяются немонотонно с увеличением концентрации бора в сплаве, достигая минимума в диапазоне концентраций бора $x = 0,5 - 1$ ат.%. На температуры перехода аустенитной фазы из ферромагнитного состояния в парамагнитное бор не оказывает значительного влияния.

Мартенситное превращение наблюдается на всех образцах, однако только для одного образца переход полностью находится в области рабочих температур установки для исследования магнитотранспортных свойств, поэтому исследования эффекта Холла и магнитосопротивления в окрестности мартенситного перехода проводились только для образца $Ni_{50}Mn_{35}In_{14,25}B_{0,75}$.

3.1. МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА

На рис. 3.2 изображены температурные зависимости намагниченности в различных режимах измерения: при охлаждении и нагреве в поле 16 кЭ (сверху) и при охлаждении и нагреве в поле 50 Э из размагниченного и намагниченного состояний (снизу).

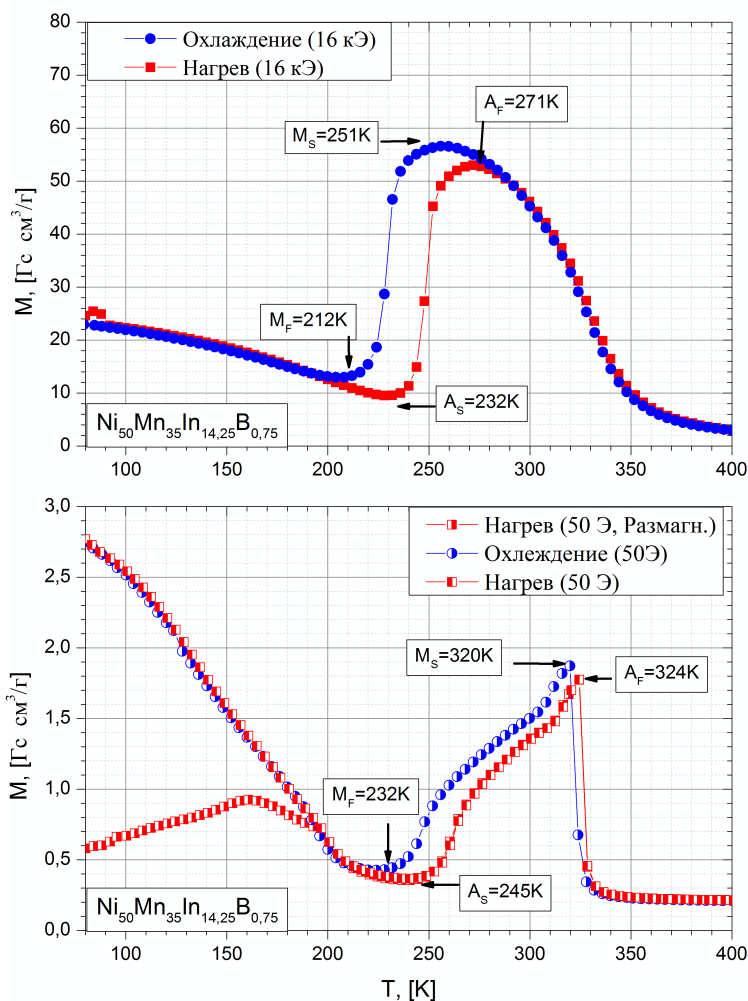


Рисунок 3.2. Зависимость намагниченности M от температуры T при нагреве и охлаждении сплава $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{35}\text{In}_{14.25}\text{B}_{0.75}$.

Высокотемпературная, аустенитная, фаза обладает большей намагниченностью, чем низкотемпературная, мартенситная. Участки с убывающей намагниченностью соответствуют переходу между ферромагнитным и парамагнитным состоянием, а участок возрастания

намагниченности - мартенситному переходу. Температуры M_S и M_F , A_S и A_F - температуры начала и конца мартенситного перехода при охлаждении и нагреве соответственно - находятся в экстремумах зависимости намагниченности от температуры.

Анализируя полученные температурные зависимости намагниченности, можно сделать следующие выводы для образца $Ni_{50}Mn_{35}In_{14.25}B_{0.75}$ в магнитном поле 16 кЭ:

1. выше температуры $A_F = 271K$ образец находится в аустенитной фазе;
2. наличие пологого участка при температурах 260-285 К указывает на наличие завершеного перехода в ферромагнитное состояние аустенитной фазы;
3. при температуре ниже $M_F = 212K$ образец находится в мартенситной фазе, и с уменьшением температуры наблюдается монотонный рост намагниченности.

Следовательно для изучения полевых зависимостей намагниченности фаз нужно выбирать температуры ниже 228 К для изучения мартенситного состояния и около 300 К для исследования свойств аустенитной фазы.

На рис. 3.3 и 3.4 изображены петли гистерезиса для аустенитной и мартенситной фаз соответственно. Для эксперимента выбраны температуры 200 К и 300 К.

По результатам измерений зависимостей намагниченности от поля были определены коэрцитивные силы H_c . Для температуры 300 К, при которой образец находится в ферромагнитном состоянии аустенитной фазы, коэрцитивная сила: $H_c = 20 \pm 5$ Э.

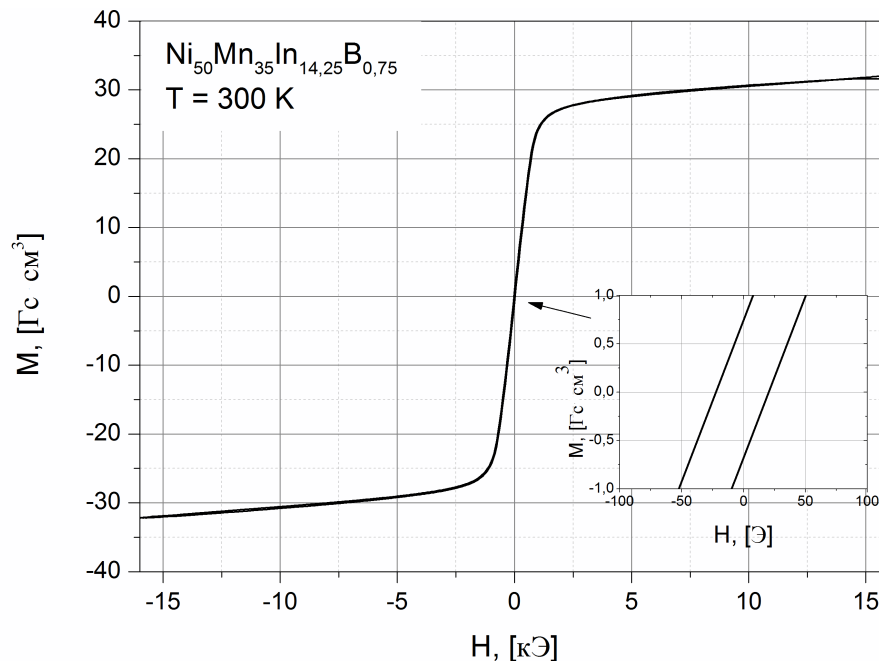


Рисунок 3.3. Зависимость намагниченности M от напряженности магнитного поля H для $Ni_{50}Mn_{35}In_{14.25}B_{0.75}$ при температуре $T=300 \text{ K}$.

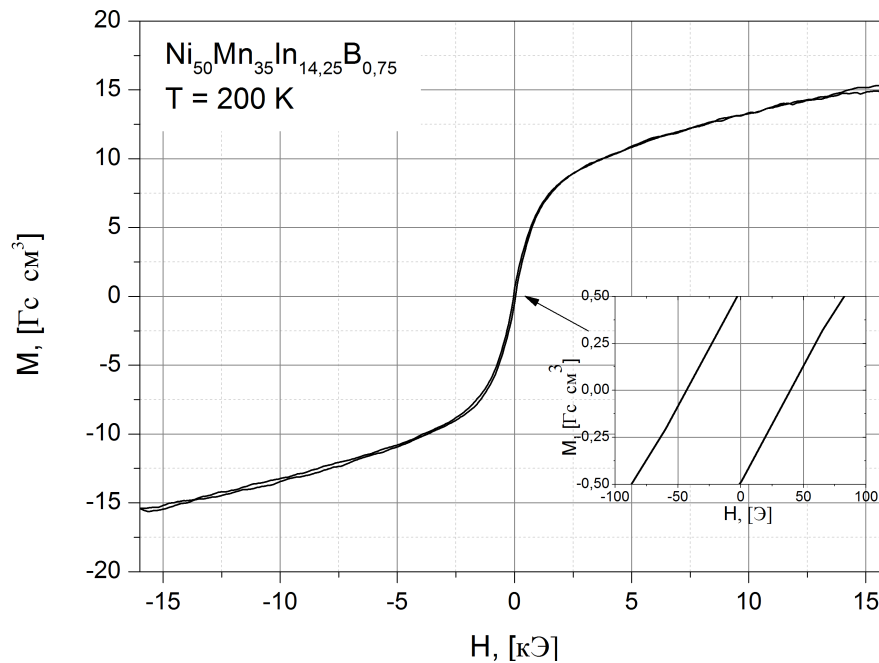


Рисунок 3.4. Зависимость намагниченности M от напряженности магнитного поля H для $Ni_{50}Mn_{35}In_{14.25}B_{0.75}$ при температуре $T=200 \text{ K}$.

Для мартенситной фазы при температуре 200 K была определена коэрцитивная сила: $H_c = 40 \pm 5 \text{ Э}$. Магнитная восприимчивость обеих

мартенситной и аустенитной фаз обладает максимумом в магнитном поле, меньшем 5 кЭ.

Важным замечанием является то, что в магнитном поле, большем 5 кЭ, восприимчивость мартенситной фазы значительно выше, чем у аустенита. Это, вероятно, связано с появлением дополнительного нескомпенсированного магнитного момента, что может являться следствием изменения электронной структуры образца, что подтверждается исследованиями эффекта Холла.

Наличие включений с неферромагнитными состояниями может также оказывать влияние на полученные зависимости. Например, в литературе в ряде исследований сплавов Гейслера других составов в мартенситной фазе наблюдалось антиферромагнитное обменное смещение ([23]).

Для других образцов серии Ni-Mn-In-B были проведены аналогичные исследования, результаты которых отражены в табл.3.1 и на рис. 3.5.

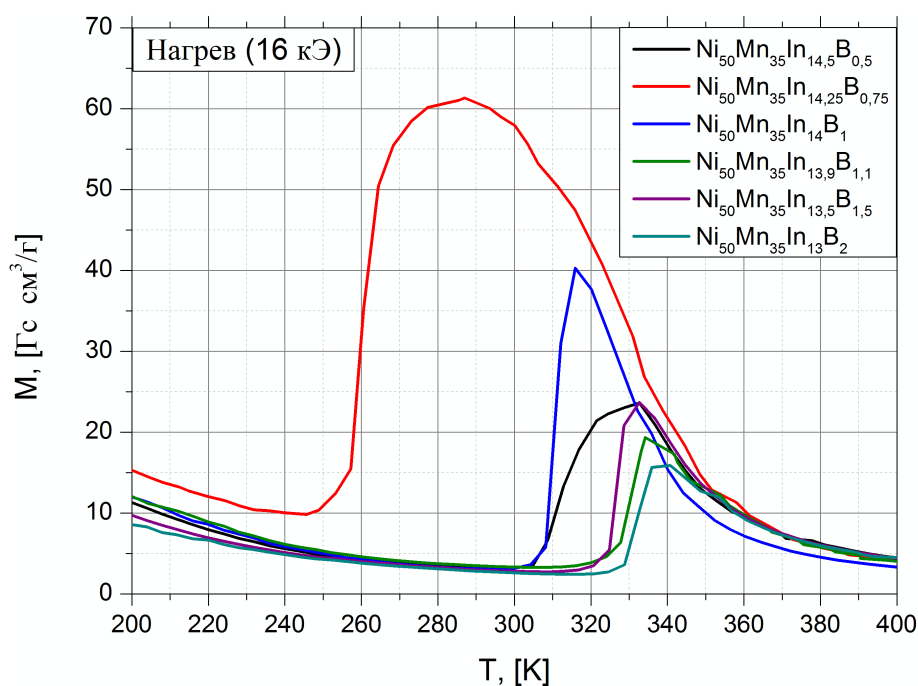


Рисунок 3.5. Зависимость намагниченности M от температуры T при нагреве в магнитном поле $H = 16$ кЭ для различных составов $Ni_{50}Mn_{35}In_{15-x}B_x$, $x = 0.5, 0.75, 1, 1.1, 1.5, 2$ ат. %.

На графике представлены температурные зависимости намагниченности в магнитном поле 16 кЭ при нагреве в интервале

200-400 К. Зависимости для разных образцов ведут себя аналогичным образом при переходе из парамагнитного состояния аустенитной фазы, но отличаются как температурами мартенситного перехода так и скоростью перехода ($\frac{dM}{dT}$).

3.2. МАГНИТОКАЛОРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

В ходе выполнения работы были проведены исследования МКЭ как прямым так и косвенным методом. Это позволяет составить полную картину о магнитокалорических свойствах образцов. Измерения проведены для всех образцов серии, как видно из таблицы 3.1, в которой представлены основные результаты. Образцы с концентрацией бора 0.75, 1 и 1.5 ат. % были отобраны для подробного исследования.

В начале рассмотрим образец сплава $Ni_{50}Mn_{35}In_{14.25}B_{0.75}$. Результаты измерений представлены на рис.3.6. На графике отображены зависимости МКЭ от температуры.

Красным цветом отображены измерения, проведенные при нагреве, а синим при охлаждении. Хорошо заметно различие в области температур мартенситного перехода, связанное с наличием гистерезисного поведения вблизи перехода первого рода - мартенситного превращения.

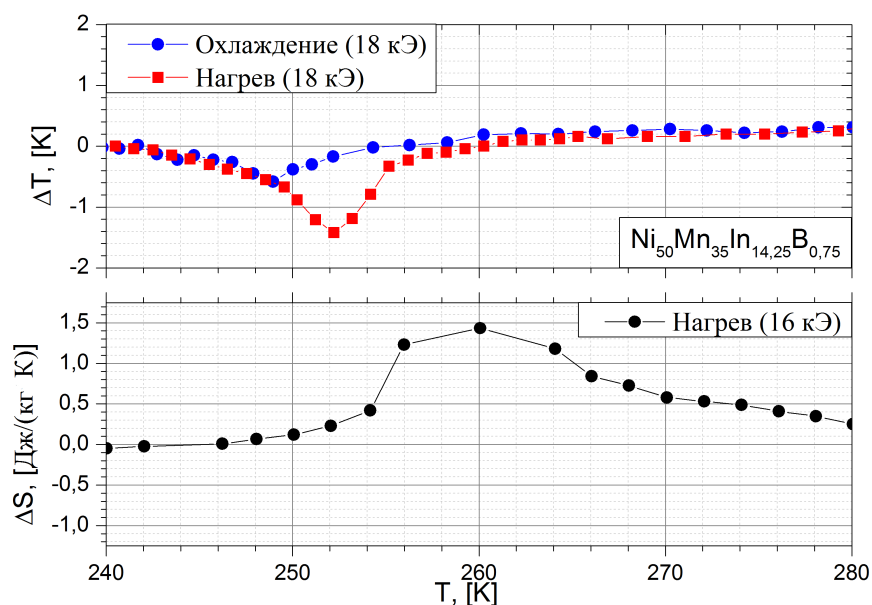


Рисунок 3.6. Зависимости магнитокалорического эффекта ΔT и ΔS от температуры T для $Ni_{50}Mn_{35}In_{14.25}B_{0.75}$.

При охлаждении из аустенитной фазы до температуры 240 К зависимость МКЭ от температуры ведет себя более монотонно. При нагреве из мартенситной фазы температура максимума ($T = 252$ К) абсолютной величины МКЭ ΔT соответствует середине мартенситного перехода ($A_S = 232$ К, $A_F = 271$ К).

Следует отметить, что температуры экстремумов отличаются для прямого и косвенного методов измерений. Аналогичное поведение зависимостей МКЭ и различие в температурах экстремумов наблюдается и для образцов других составов. На рис. 3.7 представлены температурные зависимости МКЭ для сплава $Ni_{50}Mn_{35}In_{14}B_1$.

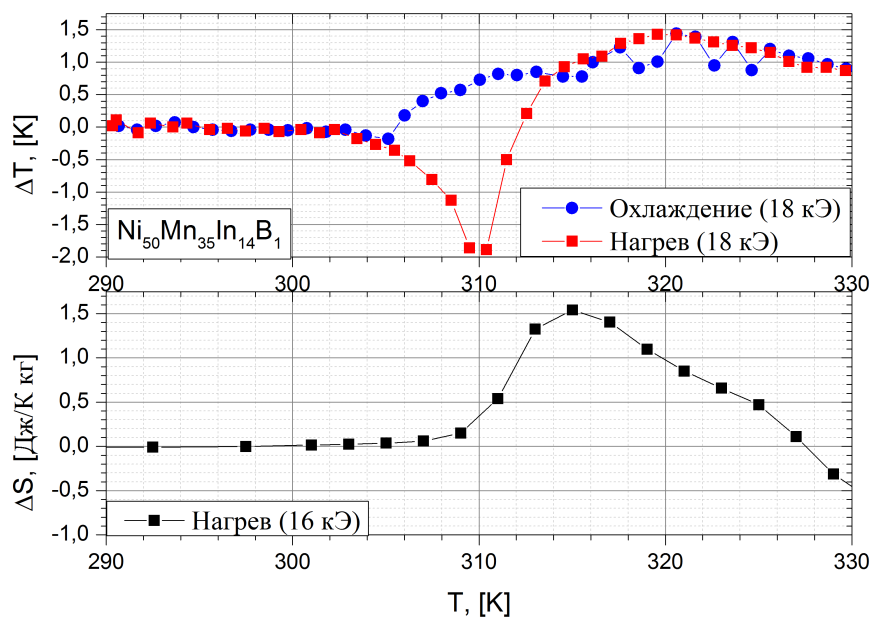


Рисунок 3.7. Температурные зависимости магнитокалорического эффекта ΔT и ΔS для $Ni_{50}Mn_{35}In_{14}B_1$ при нагреве в магнитном поле 16 кЭ.

Температурные зависимости МКЭ и намагниченности при нагреве в поле 16 кЭ для $Ni_{50}Mn_{35}In_{13.5}B_{1.5}$ представлены на рис. 3.8. Пунктирными прямыми выделены температуры экстремумов для двух методов определения МКЭ, соответствующих мартенситному переходу. Из теории, изложенной в разделе 1.2, следует, что температуры пиков должны наблюдаться при максимуме производной намагниченности по температуре - $\frac{dM}{dT}$. Однако оба экстремума находятся в небольшом удалении от температуры, при которой достигается максимальный наклон температурной зависимости намагниченности.

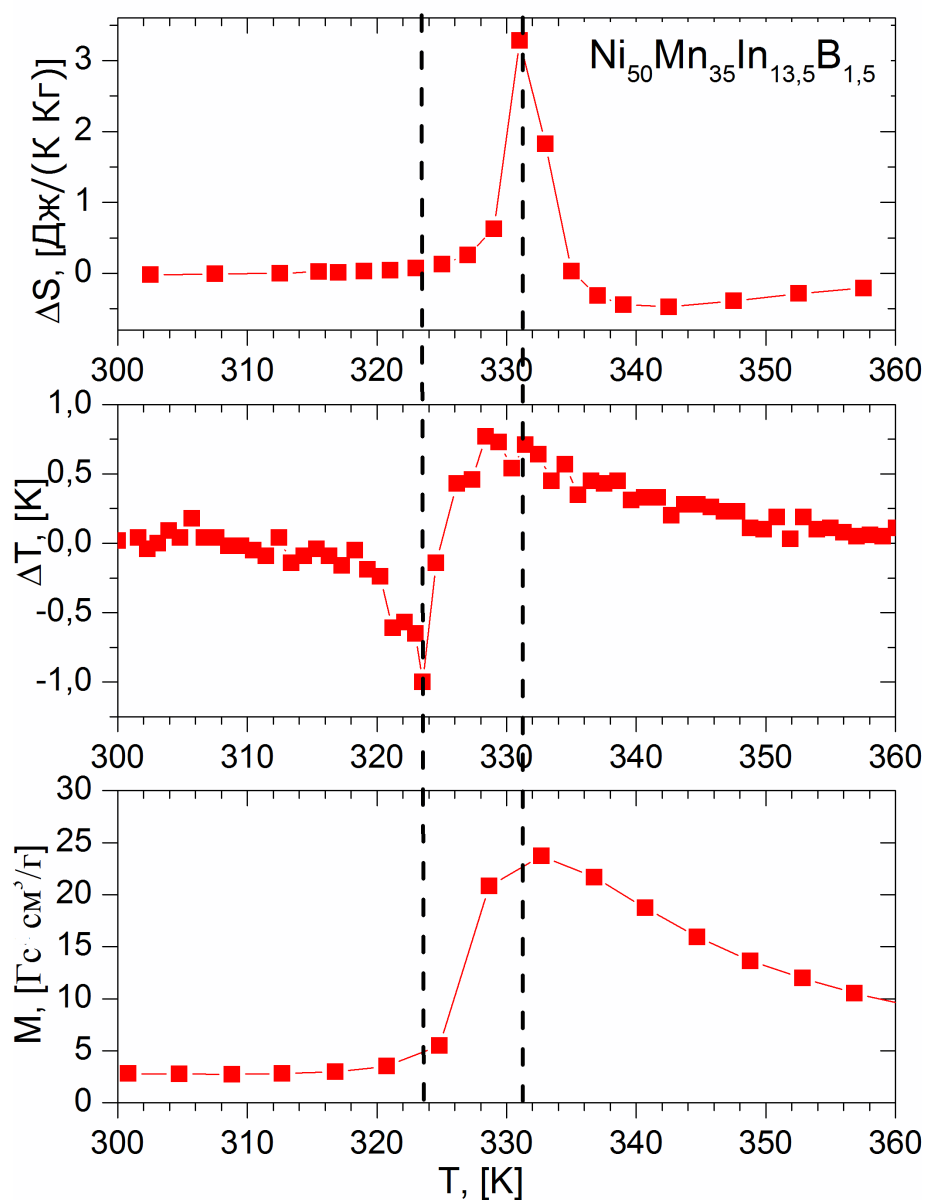


Рисунок 3.8. Температурные зависимости магнитокалорического эффекта ΔS и ΔT и намагниченности M сплава $Ni_{50}Mn_{35}In_{13.5}B_{1.5}$ при нагреве в магнитном поле 16 кЭ.

Все три зависимости приведены в поле 16 кЭ и получены при нагреве образца, тем не менее скорость проведения измерения МКЭ или намагниченности для каждой температуры разительно отличаются: для

адиабатического измерения ΔT , требующего большой скорости изменения поля, время измерения менее 10 секунд, а для изотермического определения ΔS требуется проводить несколько измерений кривых намагниченности, требующих десятки минут. Таким образом измерения намагниченности и МКЭ разными методами проводятся в разных режимах изменения температуры, что оказывает влияние на расположение температур экстремумов эффекта, определенных разными методами. Однако для исследуемых образцов отклонение температур экстремумов не составляет 5-8 К, а относительное отклонение (отношение отклонения к текущей температуре) не превышает 2-3 %, то есть не смотря на различия в методике эксперимента определение МКЭ косвенным и прямым методами соответствуют друг другу.

3.3. ЭЛЕКТРИЧЕСКОЕ СОПРОТИВЛЕНИЕ

Исследования магнитотранспортных свойств проводились на образце сплава $Ni_{50}Mn_{35}In_{14.25}B_{0.75}$. Этот образец был отобран, так как только у сплава данного состава мартенситный переход полностью находится в диапазоне рабочих температур экспериментальной установки. Исследования, проведенные для одного образца, тем не менее могут многое рассказать о свойствах фаз и особенностях мартенситного перехода сплавов сходных составов.

На рис. 3.9 изображена зависимость удельного электрического сопротивления сплава $Ni_{50}Mn_{35}In_{14.25}B_{0.75}$ от температуры при нагреве и охлаждении. Наблюдается температурный гистерезис электрического сопротивления вблизи мартенситного перехода.

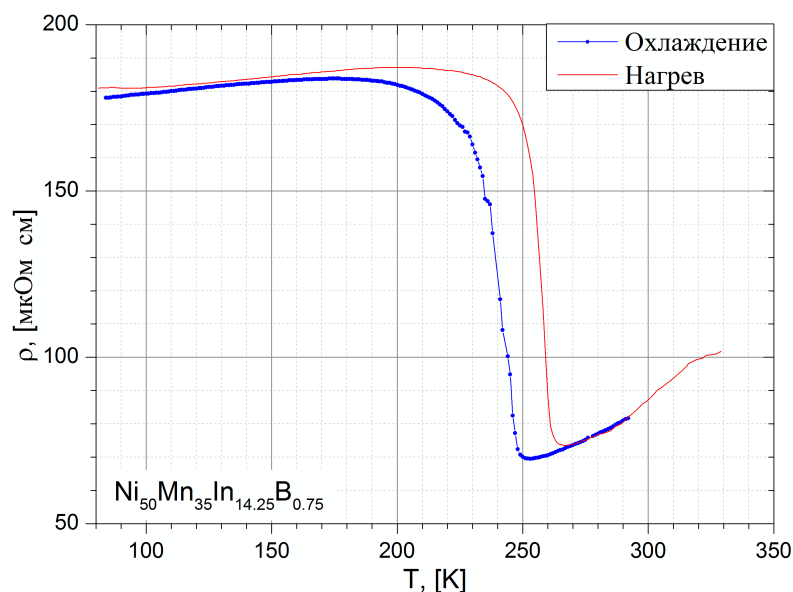


Рисунок 3.9. Зависимость сопротивления ρ $Ni_{50}Mn_{35}In_{14.25}B_{0.75}$ от температуры T при нагреве и охлаждении в магнитном поле $H=0$.

Для обеих мартенситной и аустенитной фаз производная сопротивления по температуре $\frac{d\rho}{dT}$ обладает положительным знаком вне зоны перехода. Для мартенсита, обладающего большим сопротивлением, производная $\frac{d\rho}{dT}$ существенно меньше, чем для аустенита.

Значения сопротивления мартенситной и аустенитной фаз отличаются более, чем в два раза. Различие в сопротивлениях фаз может быть связано как с изменением рассеяния электронов на новой кристаллической структуре решетки, так и с изменением электронной структуры.

В случае индуцирования мартенситного превращения магнитным полем можно ожидать максимальной величины магнитосопротивления, пропорционального разнице между сопротивлениями мартенситной (ρ_M) и аустенитной (ρ_A) фаз, то есть $\frac{\rho(H) - \rho(H=0)}{\rho(H=0)} = \frac{\rho_M - \rho_A}{\rho_M} = -60\%$. В работе [8] наблюдались значения магнитосопротивления при индуцированном сильным магнитным полем (50 кЭ) мартенситном переходе около 50 % для сплавов

$Ni_{50}Mn_{35}In_{15-x}B_x$ с концентрацией бора $x = 1, 1.5, 2$ ат. %, что близко к полученной в данной работе оценке.

3.4. МАГНИТОСОПРОТИВЛЕНИЕ

Экспериментальные результаты исследования магнитосопротивления $\frac{\Delta\rho}{\rho_0} = \frac{\rho(H) - \rho(H=0)}{\rho(H=0)}$ сплава $Ni_{50}Mn_{35}In_{14.25}B_{0.75}$ представлены на рис. 3.10 для трёх значений магнитного поля. Магнитосопротивление отрицательно и достигает минимума в окрестности мартенситного перехода, что объясняется переходом, индуцированным магнитным полем, в аустенитную фазу с меньшим электросопротивлением, являющуюся более энергетически выгодной в большом магнитном поле из-за большего магнитного момента. Величина магнитосопротивления достигает 10 % в магнитном поле 20 кЭ.

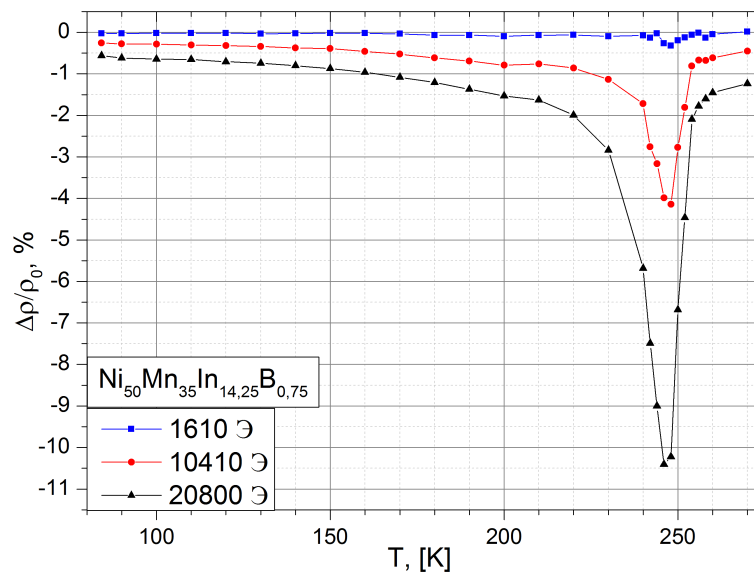


Рисунок 3.10. Зависимость магнитосопротивления $\frac{\Delta\rho}{\rho_0}$ $Ni_{50}Mn_{35}In_{14.25}B_{0.75}$ от температуры T в полях 1.6, 10.4 и 20.8 кЭ при охлаждении.

Характер изменения магнитосопротивления в сильном поле также позволяет определять температуры фазовых переходов: максимальные значения абсолютной величины магнитосопротивления достигается

при температуре $T=248$ К, вблизи температуры начала мартенситного перехода $M_S = 251$ К в магнитном поле 16 кЭ.

Абсолютная величина магнитосопротивления растет с увеличением магнитного поля, а экстремум незначительно смещается в область более низких температур, отражая тенденцию смещения температур перехода в область низких температур с ростом поля, как и на рис. 3.2.

Большее магнитное поле способно стимулировать ускоренное завершение мартенситного перехода, индуцированного температурой при более низких температурах, чем магнитное поле малой величины. Смещение экстремума составило 2 К при увеличении магнитного поля с 1.6 кЭ до 20 кЭ. В то время как увеличение поля с 50 Э до 16 кЭ вызвало смещение температур перехода более чем на 10 К (рис. 3.2).

Полноценный мартенситный переход, индуцированный температурой происходит в интервале температур 232-320 К в слабом магнитном поле. Зависимость температуры мартенситного перехода от напряженности магнитного поля носит нелинейный характер [16]. Тем не менее, исходя из малого смещения температуры экстремума при повышении величины поля на порядок, можно сделать вывод, что для полноценного мартенситного перехода индуцированного только магнитным полем в данном образце потребуется поле на порядок большей величины.

3.5. ЭФФЕКТ ХОЛЛА

На образце сплава $Ni_{50}Mn_{35}In_{14.25}B_{0.75}$ для более полного изучения магнитотранспортных свойств были проведены исследования эффекта Холла при охлаждении.

Для разделения коэффициентов нормального (НЭХ) и аномального (АЭХ) эффекта Холла традиционно используется аппроксимация прямыми линиями отдельных участков зависимости сопротивления Холла, при которой на одном участке пренебрегают НЭХ, считая его вклад пренебрежимо малым, а на другом - АЭХ.

В данной работе использовалась аппроксимация полного

сопротивления Холла магнитным полем и намагниченностью, как функцией поля, полученной из полевых зависимостей намагниченности, в соответствии с уравнением (1.14). Данный метод является более трудоемким, однако позволяет не пренебрегать отдельными вкладами на разных участках. Примеры использования данной обработки представлены на рис. 3.11 и рис. 3.12 для аустенитной и мартенситной фаз сплава $Ni_{50}Mn_{35}In_{14.25}B_{0.75}$, при температурах $T = 240$ К и $T = 170$ К соответственно. Использование данного метода особенно актуально для мартенситной фазы в виду специфичности полевой зависимости намагниченности, о чем говорилось в разделе 3.1.

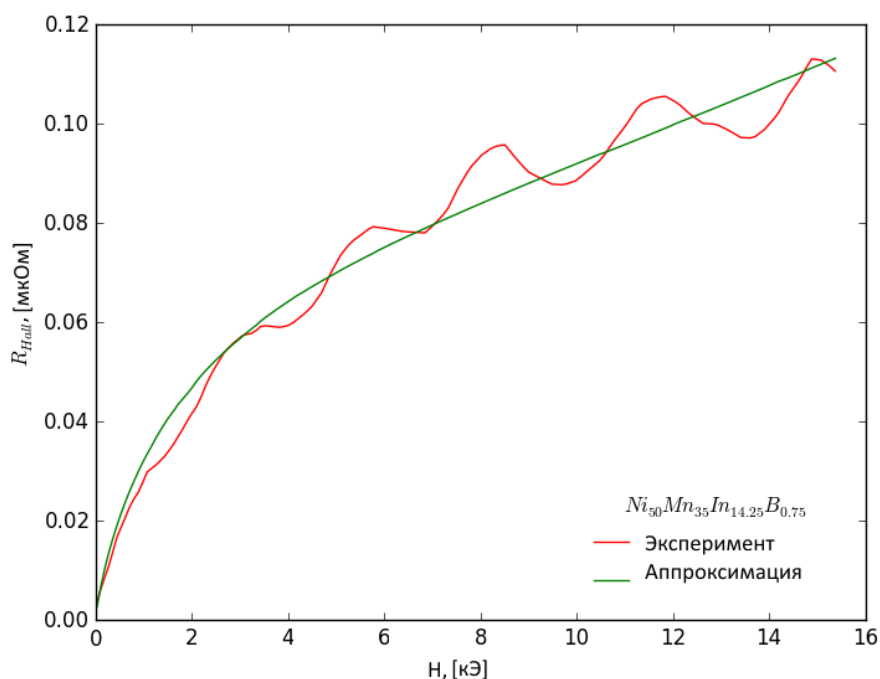


Рисунок 3.11. Зависимость сопротивления Холла R_{Hall} $Ni_{50}Mn_{35}In_{14.25}B_{0.75}$ от напряженности магнитного поля H , аппроксимированная полевой зависимостью намагниченности при температуре 240 К.

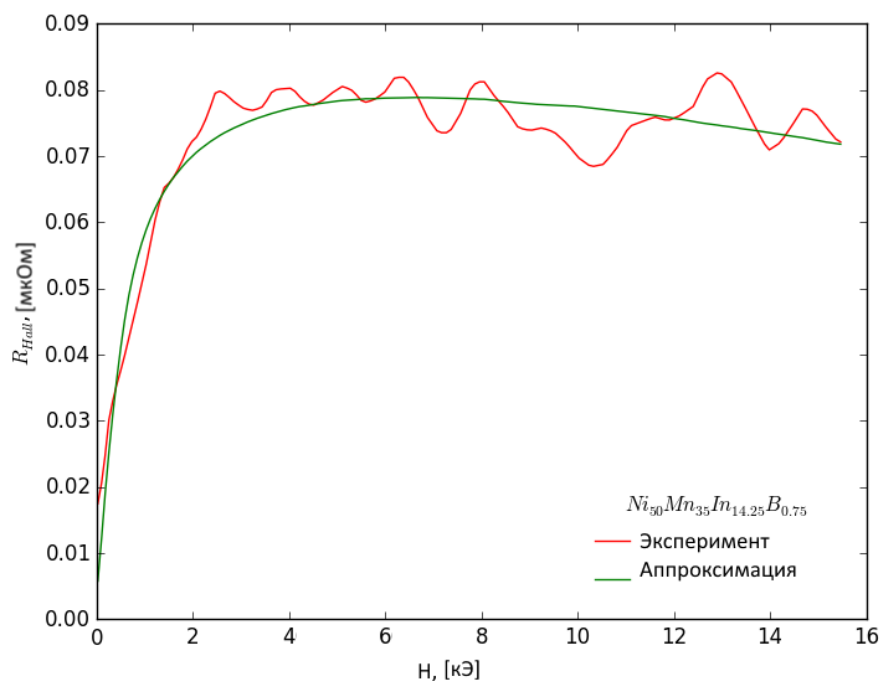


Рисунок 3.12. Зависимость сопротивления Холла R_{Hall} $Ni_{50}Mn_{35}In_{14.25}B_{0.75}$ от напряженности магнитного поля H , аппроксимированная полевой зависимостью намагниченности при температуре 170 К.

Наличие эффектов памяти предыдущего состояния в сплавах Гейслера, а также отклонений при стабилизации температуры во время проведения эксперимента оказывают негативное влияние на результаты измерений, поэтому для каждой температуры проводились серии измерений. Следует отметить, что поскольку в мартенситной фазе в больших магнитных полях производная $\frac{d\rho_{xy}}{dH}$ мала, то для некоторых измерений при близких температурах в случае применения традиционного метода может привести к знакопеременности коэффициента НЭХ для мартенсита. При использовании метода, описанного выше, не исключая вклада в больших полях от АЭХ были получены знакопостоянные значения коэффициента АЭХ для каждой из фаз, что указывает на корректность использования метода для данного сплава.

На рис. 3.13 отображены зависимости коэффициентов НЭХ (R_0) и АЭХ (R_S) от температуры.

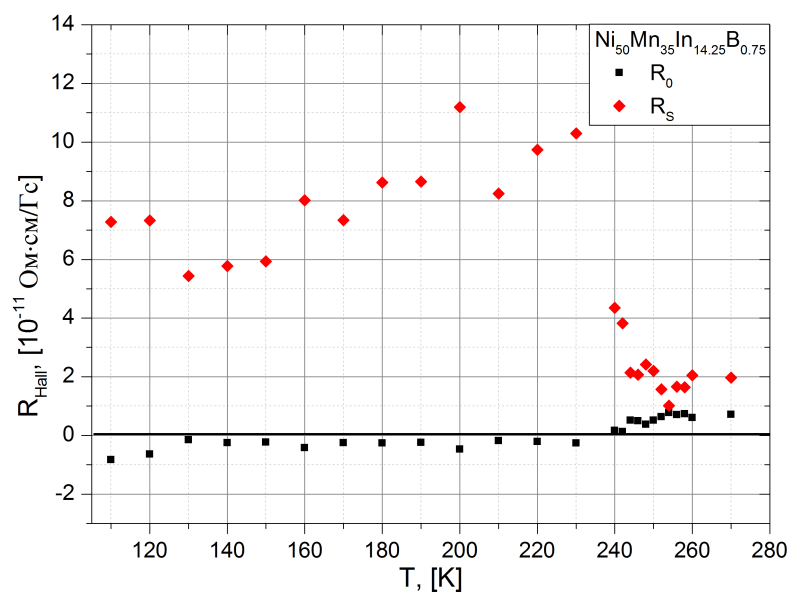


Рисунок 3.13. Зависимость коэффициентов АЭХ R_S и НЭХ R_0 $Ni_{50}Mn_{35}In_{14.25}B_{0.75}$ от температуры T .

Коэффициент НЭХ, R_0 , меняет знак при температуре $T=230-240$ К, что указывает на смену носителей заряда при мартенситном переходе при охлаждении. В мартенситной фазе ключевую роль играют электроны, а в аустенитной фазе проявляется дырочная проводимость. Коэффициент R_S скачкообразно изменяет как величину так и характер поведения вблизи температуры мартенситного перехода.

В разделе 3.5 обсуждались разные механизмы, описывающие поведение АЭХ и связанные с ними зависимости АЭХ от электросопротивления. Логарифмируя зависимость $R_S \propto \rho^\alpha$ можно получить уравнение:

$$\ln R_S = \alpha \ln \rho + C, \tag{3.1}$$

где C - некоторая константа. Уравнение (3.1) позволяет однозначно определять показатель степени по наклону линейной зависимости натурального логарифма коэффициента АЭХ от логарифма электрического сопротивления. Результаты данной процедуры для аустенитной фазы приведены на рис. 3.14.

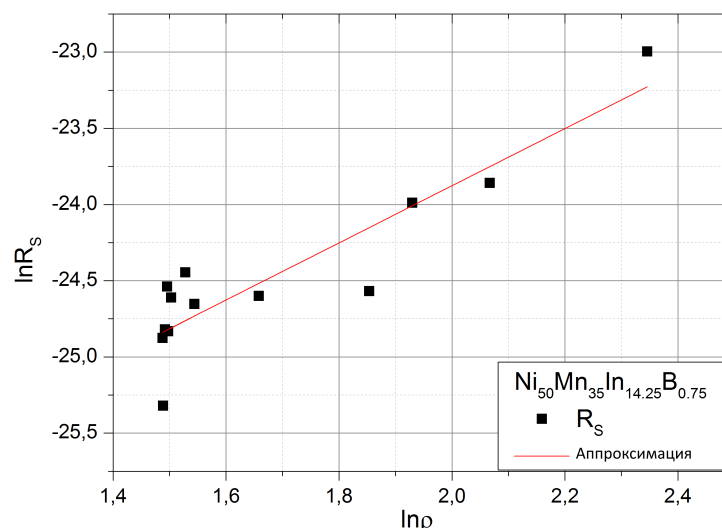


Рисунок 3.14. Зависимость коэффициентов АЭХ R_s аустенитной фазы $Ni_{50}Mn_{35}In_{14.25}B_{0.75}$ от сопротивления ρ .

Определяя производную зависимости, отображенной на рис. 3.14, можно получить показатель степени $\alpha = 1.9 \pm 0.1$. Полученное значение близко к $\alpha = 2$, что соответствует теории механизмов собственного рассеяния в электрическом поле и прыжкового смещения.

Показатель α для мартенсита зависит от выбора точек и представляет величину нестабильную по отношению к входным данным, то есть, вероятно, коэффициент АЭХ и сопротивление для мартенситной фазы сплава $Ni_{50}Mn_{35}In_{14.25}B_{0.75}$ являются независимыми величинами.

3.6. АНАЛИЗ РЕЗУЛЬТАТОВ

Исходя из полученных данных для сплава $Ni_{50}Mn_{35}In_{14.25}B_{0.75}$, можно сделать несколько выводов о поведении АЭХ и мартенситных превращениях в сплавах Ni-Mn-In при допировании бором.

Результаты для НЭХ и АЭХ принципиально отличаются от данных для сплавов допированных кремнием [24], в которых не наблюдалось изменения знака коэффициента НЭХ в области мартенситного перехода, а коэффициент АЭХ для аустенитной фазы слабо отличался от мартенситной несмотря на падение сопротивления при мартенситном переходе, подобное наблюдаемому на образце с бором.

Коэффициент НЭХ отрицателен в мартенситном состоянии и меняет знак в окрестности мартенситного перехода, то есть доминирующими носителями заряда в мартенситной фазе являются электроны, а в аустенитной фазе преобладает дырочная проводимость. При мартенситном переходе происходят изменения в электронной структуре. Учитывая изменение электрического сопротивления в два с половиной раза (рис. 3.9), не следует считать изменения плотности состояний на уровне Ферми единственной причиной резкого падения сопротивления. Однако при допировании бором сплава на основе Ni-Mn-In действительно происходят изменения электронной структуры, что может приводить как к дополнительному (ранее не рассматривавшемся) электронному вкладу в МКЭ так и к изменениям электронной теплоемкости, а также оптических и магнитооптических свойств, что может быть проверено экспериментально в будущих исследованиях.

Коэффициент АЭХ в аустенитной фазе растет с температурой и подчиняется закономерностям для ферромагнитных сплавов с сопротивлением, меньшим 100 мкОм·см, - линейно-квадратичная функция сопротивления или близкая к квадратичной.

Сопротивление мартенситной фазы медленно растет с увеличением температуры, а корреляции коэффициента АЭХ и температуры не выявлены, что делает пока невозможным установление связи поведения АЭХ в мартенситной фазе с каким-либо из известных механизмов.

Коэффициент АЭХ изменяется почти в 5 раз и не меняет знак при мартенситном переходе, можно предположить, что при легировании сплава бором, элементом малого радиуса, сильно изменяется параметр кристаллической решетки, что приводит к изменениям электронной структуры и перераспределению носителей с разной поляризацией спинов, что сказывается на поведении АЭХ даже вдали от мартенситного перехода.

ВЫВОДЫ

1. В результате проведенных исследований температурных зависимостей намагниченности и магнитокалорического эффекта определено влияние бора на магнитные фазовые переходы в сплавах Гейслера $Ni_{50}Mn_{35}In_{15-x}B_x$, $x = 0.5, 0.75, 1, 1.1, 1.5, 2$ ат. %: добавление бора немонотонно смещает температуру мартенситного перехода. Минимальные температуры перехода достигаются в диапазоне концентраций бора от 0,5 до 1 ат. %. На магнитные и магнитокалорические свойства вблизи температуры Кюри бор оказывает слабое влияние.
2. Показано, что режимы измерения с разными характерными скоростями приводят к смещению экстремальных значений магнитокалорического эффекта: измерения в режимах с высокой скоростью обладают экстремумами при более низких температурах. Тем не менее относительные различия температур не превышают 2 %, что указывает на соответствие методик определения МКЭ.
3. Обнаружено, что в сплаве $Ni_{50}Mn_{35}In_{14.25}B_{0.75}$ наблюдается изменение знака коэффициента нормального эффекта Холла при мартенситном переходе, что свидетельствует о смене типа носителей заряда.
4. Для аустенитной фазы сплава $Ni_{50}Mn_{35}In_{14.25}B_{0.75}$ обнаружено, что коэффициент аномального эффекта Холла проявляет зависимость от электросопротивления, близкую к квадратичной. Для мартенситной фазы корреляций между электросопротивлением и коэффициентом аномального эффекта Холла не выявлено.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе исследованы магнитные, магнитокалорические и магнитотранспортные свойства сплавов Гейслера состава $Ni_{50}Mn_{35}In_{15-x}B_x$, $x = 0.5 - 2$ ат. %. Определено влияние бора на магнитные свойства, проведен сравнительный анализ для измерений МКЭ прямым и косвенным методами, получены магнитотранспортные зависимости для сплава $Ni_{50}Mn_{35}In_{14.25}B_{0.75}$.

Благодаря значительным величинам магнитосопротивления (10 % в магнитном поле 20 кЭ) и магнитокалорического эффекта (более 2 К) исследованные сплавы могут быть рекомендованы в качестве материалов для спинтроники и рабочих тел холодильных установок нового типа.

СПИСОК ПУБЛИКАЦИЙ АВТОРА

3.7. СТАТЬИ

1. Magnetic, transport, and magnetocaloric properties of boron doped Ni-Mn-In alloys / S. Pandey, A. Quetz, I.D. Rodionov, A. Aryal, **M.I. Blinov**, I.S. Titov, V.N. Prudnikov, A.B. Granovsky, I. Dubenko, S. Stadler, N. Ali, Journal of Applied Physics, 2015, 117, 183905-6
2. Магнитокалорический эффект в сплаве Гейслера Ni₅₀Mn₃₅In₁₅ в слабых и сильных полях / И.Д. Родионов, Ю.С. Кошкидько, Я. Цвик, А. Кюитц, С. Пандей, А. Арял, И.С. Дубенко, Ш. Стадлер, Н. Али, И.С. Титов, **М. Блинов**, М.В. Прудникова, В.Н. Прудников, Э. Ладеранта, А.Б. Грановский, Письма в «Журнал экспериментальной и теоретической физик», 2015, 101, 6, 417-421
3. Peculiarities of giant magnetocaloric effect in Ni₅₀Mn₃₅In₁₅ alloys in the vicinity of martensitic transition / I. D. Rodionov, Y. S. Koshkid'ko, J. Cwik, A. Quetz, S. Pandey, A. Aryala, I. S. Dubenko, S. Stadler, N. Ali, I. S. Titov, **M. Blinov**, V. N. Prudnikov, E. Lahderanta, I. Zakharchuk, A. B. Granovsky, Physics Procedia, 2015, 75, 1353-1359
4. Giant field - induced adiabatic temperature changes in In-based off-stoichiometric Heusler alloys / S. Pandey, A. Quetz, A. Aryal, I. S. Dubenko, **M. Blinov**, I. Rodionov, V. Prudnikov, D. Mazumdar, A. B. Granovsky, S. Stadler, N. Ali, Journal of Applied Physics, принято в 2017

3.8. ТЕЗИСЫ ДОКЛАДОВ КОНФЕРЕНЦИЙ

1. Magnetocaloric effect in quaternary Heusler Alloys Ni-Mn-In-Z (Z= Co, Cu, Al, B, Cr, Si) / V.N. Prudnikov, I.D. Rodionov, I.S. Titov, **M.I. Blinov**,

- A.I. Novikov, E.A. Gan'shina, A. Sokolov, I. Zakharchuk, E. Lähderanta, A.B. Granovsky, Book of abstracts of the 20th International Conference on Magnetism, Barcelona, Spain, 2015, Th.C-P40
2. Peculiarities of giant magnetocaloric effect in Ni₅₀Mn₃₅In₁₅ alloys in the vicinity of martensitic transition, Barcelona, July, Spain, book of abstracts / Rodionov I.D., Koshkid'ko Yu S., Cwik J., Quetz A., Pandey S., Aryal A., Dubenko I.S., Stadler S., Ali N., Titov I.S., **Blinov M.**, Prudnikov V.N., Lähderanta E., Zakharchuk I., Granovsky A.B., Book of abstracts of the 20th International Conference on Magnetism, Barcelona, Spain, 2015, Mo.L-P03
 3. Effects Of Partial Substitution Of Ni By Cr On The Transport, Magnetic Entropy, And Adiabatic Temperature Changes Of Ni₅₀Mn₃₇In₁₃ / Pandey S., Quetz A., Aryal A., Samanta T., **Blinov M.**, Rodionov I., Dubenko I., Mazumdar D., Granovsky A., Prudnikov V., Stadler S., Ali N., 61st Annual Conference on Magnetism and Magnetic Materials - Abstracts, New Orleans, LA, USA, 2016, 327
 4. Инверсный магнитокалорический эффект в сплавах Гейслера на основе Ni-Mn-In / А.Б. Грановский, Ю.С. Кошкидько, J. Cwik, В.Н. Прудников, Е.А. Ганьшина, И.Д. Родионов, **М.И. Блинов**, Материалы 21-го международного симпозиума «Нанозфизика и Нанозлектроника», Нижний Новгород, Россия 2017
 5. Инверсный магнитокалорический эффект и магнитоструктурный мартенситный переход в сплавах Гейслера на основе Ni-Mn-In / И.Д. Родионов, **М.И. Блинов**, Ю.С. Кошкидько, В.Н. Прудников, М.Н. Прудникова, Е.А. Ганьшина, А.Б. Грановский, Тезисы докладов Восемнадцатой ежегодной научной конференции ИТПЭ РАН, Москва, Россия 2017, 1, 165-166
 6. High field magnetoresistance of nanocomposites $(Co_{84}Nb_{14}Ta_2)_x(Al_2O_3)_{100-x}$ near the percolation threshold / **M. I. Blinov**, MISM-2017, Moscow, Russia 2017
 7. Особенности магнитокалорического эффекта в сплавах Гейслера,

допированных бором / **М.И. Блинов**, Конференция «Ломоносов - 2015», Москва, Россия, 2015

8. Изменение магнитной энтропии в сплавах Гейслера, допированных бором вблизи фазовых переходов / **М.И. Блинов** Конференция «Ломоносов - 2016», Москва, Россия, 2016

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

- [1] A review and new perspectives for the magnetocaloric effect: New materials and local heating and cooling inside the human body / A. M. Tishin et al., International Journal of Refrigeration, 68, 177-186, 2016
- [2] Simple rules for the understanding of Heusler compounds / T. Graf, C. Felser, S.S.P. Parkin, Progress in solid state chemistry, 39, 1-50, 2011
- [3] Phase transitions, magnetotransport and magnetocaloric effects in a new family of quaternary Ni-Mn-In-Z heusler alloys / A.P. Kazakov et al., Journal of Nanoscience and Nanotechnology, 12(9), 7426-7431, 2012
- [4] Influence of magnetism on the martensitic transitions and related magnetocaloric effect in NiMn-based Heusler alloys / I.S. Titov, Duisburg, 2014
- [5] Магнитокалорический эффект в сплаве Гейслера Ni₅₀Mn₃₅In₁₅ в слабых и сильных полях / И. Д. Родионов и др., Письма в "Журнал экспериментальной и теоретической физики" 101, 6, 417-421, 2015
- [6] Handbook of Modern Sensors: Physics, Designs, and Applications / Jacob Fraden, Springer Science & Business Media, 73, 2010
- [7] The Crystal Chemistry and Physics of Metals and Alloys / W. B. Pearson, Wiley-Interscience, New York, 1972
- [8] Asymmetric switchinglike behavior in the magnetoresistance at low fields in bulk metamagnetic Heusler alloys / T. Samanta et al., Phys. Rev. B 90, 064412, 2014
- [9] The Magnetocaloric Effect and its Applications / A. M. Tishin, Y. I. Spichkin, IOP Publishing Ltd., 4-7, 2003

- [10] Магнитокалорические эффекты в редкоземельных магнетиках / А.С. Андреев и др., Успехи физ. наук. Т. 158, № 4., 553–579., 1989
- [11] Magnetic, Magnetocaloric, Magnetotransport, and Magneto-optical Properties of Ni–Mn–In-Based Heusler Alloys: Bulk, Ribbons, and Microwires / I. Dubenko et al., Novel Functional Magnetic Materials Fundamentals and Applications - Springer International Publishing, 41-82, 2016
- [12] On the electronic origin of the inverse magnetocaloric effect in Ni–Co–Mn–In Heusler alloys / A. N. Vasiliev et al., J. Phys. D. Appl. Phys. 43, 055004–055011, 2010
- [13] Relation Between Magnetic Entropy and Resistivity in $La_{0.67}Ca_{0.33}MnO_3$ / C. M. Xiong et al., IEEE Transactions On Magnetics, 41, 1, 122-124, 2005
- [14] Proportional relation between magnetoresistance and entropy suppression due to magnetic field in metallic ferromagnets / N. Sakamoto et al., Phys. Rev. B, 69, 092401, 2004
- [15] Large magnetoresistance in Ni₅₀Mn₃₄In₁₆ alloy / V.K. Sharma et al., APL, 89, 2225093, 2006
- [16] Heat-induced and isothermal martensitic transformations from kinetically arrested parent phase in NiCoMnIn metamagnetic shape memory alloy / W. Ito et al., Scripta Materialia 63, 73–76, 2010
- [17] Hall e.m.f. and Intensity of Magnetization / E. M. Pugh, T. W. Lippert, Phys. Rev., 42, 709–713, 1932
- [18] Anomalous Hall effect / N. Nagaosa et al., Rev. Mod. Phys. 82, 1539, 2010
- [19] Magnetic, transport, and magnetocaloric properties of boron doped Ni-Mn-In alloys / S. Pandey et al., J. Appl. Phys. 117, 183905, 2015
- [20] Hardware Reference Manual 7400 Series VSM System / LakeShore, 2009
- [21] Гальваномагнитные явления в ферромагнитных металлах и сплавах - Специальный физический практикум / В. Н. Прудников и др., 2012

- [22] Установка для измерения магнитокалорического эффекта MagEq MMS 801 Руководство пользователя / MagEq, 2008
- [23] Antiferromagnetic Exchange Interactions in $Ni_2Mn_{1.4}In_{0.6}$ ferromagnetic Heusler alloy / K. R. Priolkar et al., Phys. Rev. B, Condensed matter, 87, 144412, 2013
- [24] Determination of the Normal and Anomalous Hall Effect Coefficients in Ferromagnetic $Ni_{50}Mn_{35}In_{15-x}Si_x$ Heusler Alloys at the Martensitic Transformation / A. B. Granovskii et al. Journal of Experimental and Theoretical Physics 115, 805-814, 2012

БЛАГОДАРНОСТИ

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