

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

ФИЗИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ

КАФЕДРА МАГНЕТИЗМА

БАКАЛАВРСКАЯ РАБОТА

**ОСОБЕННОСТИ МАГНИТОКАЛОРИЧЕСКОГО ЭФФЕКТА  
В СПЛАВАХ ГЕЙСЛЕРА  
НА ОСНОВЕ НИКЕЛЯ-МАРГАНЦА-ИНДИЯ-СЕРЕБРА**

Выполнил студент  
419 группы:  
Пастернак Дмитрий Григорьевич

Научный руководитель:  
Профессор Прудников  
Валерий Николаевич

Допущен к защите

---

Зав. Кафедрой магнетизма  
проф. Перов Н.С.

Москва  
2017 г.

# Оглавление

<b>Введение</b> .....	3
<b>Глава 1. Магнитокалорический эффект</b> .....	5
§1.1 Теоретическое описание МКЭ .....	6
§1.2 Методика измерения МКЭ .....	9
<b>Глава 2. Сплавы Гейслера</b> .....	11
<b>Глава 3. Влияние серебра</b> .....	13
<b>Глава 4. Экспериментальная часть</b> .....	14
§4.1 Экспериментальные методики .....	14
§4.2 Изготовление и подготовка образцов .....	14
§4.3 Экспериментальные установки .....	17
§4.3.1 Вибрационный магнитометр Lake Shore .....	17
§4.3.2 Установка для измерения магнитокалорического эффекта MagEq MMS 801 .....	18
§4.4 Экспериментальные результаты .....	20
§4.4.1 Образец $Ni_{50}Mn_{35}In_{14.9}Ag_{0.1}$ .....	21
§4.4.2 Образец $Ni_{50}Mn_{35}In_{14.8}Ag_{0.2}$ .....	25
§4.4.3 Образец $Ni_{50}Mn_{35}In_{14.5}Ag_{0.5}$ .....	26
§4.4.4 Образец $Ni_{50}Mn_{35}In_{14}Ag_1$ .....	27
§4.5 Анализ результатов .....	29
<b>Заключение</b> .....	32
<b>Список литературы</b> .....	33

## Введение

Магнитокалорическим эффектом (МКЭ) называется изменение температуры и магнитной составляющей энтропии материала при намагничивании или размагничивании. МКЭ считается одним из важнейших термодинамических эффектов, предполагаемом к использованию в различных практических приложениях.

В настоящее время ведётся поиск материалов, безвредных для окружающей среды, с целью их применения в технологиях нагрева и охлаждения. Особое внимание уделяется возможности применения исследуемого эффекта в медицинской сфере: осуществление контролируемой доставки лекарства к зараженным тканям с его последующим выделением в определённые области человеческого организма с помощью МКЭ, а также магнитной гипертермии для лечения раковых опухолей.

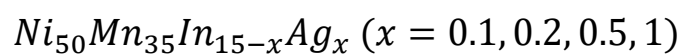
МКЭ является следствием перехода магнитной составляющей энтропии системы в её структурную часть. При этом наибольших значений эффекта следует ожидать в областях фазовых переходов первого и второго рода, сопровождающихся резким изменением магнитного порядка [1].

Наиболее интересными для изучения свойств МКЭ считаются сплавы Гейслера, в которых существуют магнитоструктурные переходы, сопровождающиеся значительным изменением намагниченности. С фундаментальной точки зрения изучение сплавов Гейслера представляет интерес в связи с наличием у них мартенситного перехода, следствием которого является целый ряд различных магнитных, термодинамических и транспортных эффектов [2-4].

В сплавах Гейслера на основе никеля, марганца и индия наблюдаются магнитоструктурные переходы, сопровождающиеся сильным изменением магнитного момента [5], что влияет на величину МКЭ в исследуемых соединениях. Допирование этих сплавов серебром вызывает интерес по ряду причин:

- добавление малого количества четвертого элемента к сплаву Гейслера может резко изменять физические свойства сплава [2],
- эффективный радиус внедряемой примеси влияет на сплав. Было показано, что небольшие изменения в составе соединения, вызванные «локальной» неоднородностью, можно рассматривать как один из ключевых факторов стабилизации температуры мартенситной и аустенитной фаз [6].

В дипломной работе изучаются сплавы Гейслера на основе никеля, марганца и индия, допированные серебром разной концентрации:



Целью данной работы является изучение магнитных и магнитокалорических свойств сплавов Гейслера, допированных серебром, а именно:

1. описание изменений магнитных и структурных свойств исследуемых сплавов, вызванных малыми заменами In на Ag;
2. определение влияния серебра на величину МКЭ и на ширину области проявления больших значений эффекта.

## Глава 1. Магнитокалорический эффект

МКЭ проявляется во всех материалах. Если теплообмен между окружающей средой и образцом практически равен нулю (процесс адиабатический), МКЭ проявляется в виде изменения температуры образца  $\Delta T_{AD}$ . Существование МКЭ в окрестности начальной температуры образца  $T_0$  (см. Рис. 1) означает, что в изотермическом процессе изменение магнитного поля приводит к изменению магнитной составляющей энтропии  $\Delta S_m = S_1 - S_0$ , а в адиабатическом процессе – к изменению температуры  $\Delta T_{AD} = T_1 - T_0$ . Изотермическое изменение  $\Delta S_m = \Delta S$  и адиабатическое изменение  $\Delta T_{AD}$  являются основными характеристиками МКЭ при заданной температуре  $T_0$ .

Рассмотрим изменение полной энтропии системы  $dS_p$  при постоянном давлении:

$$dS_p(H, T) = dS_m(H, T) + dS_r(H, T) + dS_e(H, T), \quad (1.1)$$

которая является суммой магнитной, структурной и электронной части энтропии,  $dS_m$ ,  $dS_r$ ,  $dS_e$  соответственно.

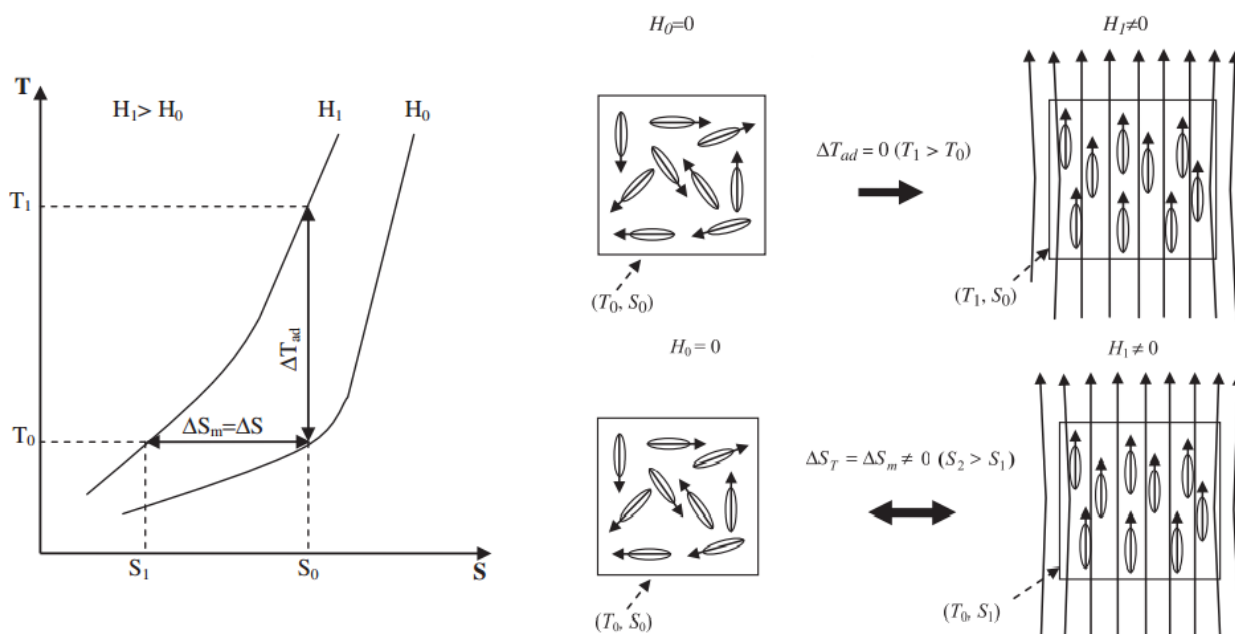


Рис. 1. МКЭ в адиабатическом и изотермическом процессах в T-S координатах [7].

Рис. 2. Поведение системы магнитных моментов при адиабатическом и изотермическом включении магнитного поля [7].

При адиабатическом намагничивании (см. Рис. 2) образца величина  $S_p$  остается постоянной, тогда как магнитная часть  $S_m$  полной энтропии уменьшается вследствие упорядочения магнитных моментов. Но, так как процесс является адиабатическим, значения структурной  $S_r$  и электронной  $S_e$  частей энтропии должны увеличиваться так, чтобы компенсировать изменение  $S_m$ . Рост  $S_r$  и  $S_e$  приводит к изменению температуры вещества  $\Delta T_{AD}$ , которое, в свою очередь, проявляет зависимость от величины приложенного магнитного поля. Аналогичным образом при уменьшении магнитного поля магнитные моменты системы разупорядочиваются и температура образца принимает исходное значение. Для анализа МКЭ необходимо рассмотреть исследуемое явление с точки зрения термодинамики.

### §1.1. Теоретическое описание МКЭ

Для описания МКЭ в магнитных материалах используются следующие термодинамические потенциалы: внутренняя энергия  $U$ , свободная энергия  $F$  и потенциал Гиббса  $G$  [8].

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

$$U = U(S, V, H), \quad (1.2a)$$

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

$$U = U(S, V, M). \quad (1.2b)$$

Следовательно, полный дифференциал внутренней энергии  $U$  выглядит следующим образом:

$$dU = TdS - pdV - MdH, \quad (1.3a)$$

или

$$dU = TdS - pdV - HdM, \quad (1.3b)$$

где  $p$  – давление, а  $T$  – абсолютная температура.

Напряжённость магнитного поля  $H$  может быть использована как внешний параметр для свободной энергии  $F$  или для потенциала Гиббса  $G$ .

Свободная энергия  $F$ , как функция  $T$ ,  $V$  и  $H$ , применяется для систем с постоянным объёмом и определяется как:

$$F = U - TS. \quad (1.4)$$

Её полный дифференциал:

$$dF = -SdT - pdV - MdH. \quad (1.5)$$

Потенциал Гиббса  $G$ , как функция  $T$ ,  $p$  и  $H$ , применяется для систем с постоянным давлением:

$$G = U - TS + pV - MH, \quad (1.6)$$

с полным дифференциалом:

$$dG = Vdp - SdT - MdH. \quad (1.7)$$

Для свободной энергии  $F$  внутренние параметры  $S$ ,  $p$  и  $M$ , сопряженные с внешними переменными  $T$ ,  $V$  и  $H$ , могут быть определены через следующие уравнения состояния:

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

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

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

Для потенциала Гиббса могут быть получены следующие уравнения:

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

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

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

Если магнитный момент  $M$  выбран для потенциала Гиббса  $G$  в качестве внешней изменяемой переменной вместо магнитного поля  $H$ :

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

то, так называемые, соотношения Максвелла могут быть получены из уравнений (1.9a) и (1.9b), уравнений (1.9a) и (1.9c) и уравнений (1.9a) и (1.9d):

$$\left( \frac{\partial S}{\partial H} \right)_{T,p} = \left( \frac{\partial M}{\partial T} \right)_{H,p}, \quad (1.10a)$$

$$\left( \frac{\partial S}{\partial p} \right)_{H,T} = - \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_{H,p}, \quad (1.10b)$$

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

При постоянном параметре  $x$  теплоёмкость  $C_x$  определяется как

$$C_x = \left( \frac{\delta Q}{\delta T} \right)_x, \quad (1.11)$$

где  $\delta Q$  – количество теплоты, затрачиваемого на изменение температуры на  $dT$ . Используя второе начало термодинамики для равновесных процессов:

$$dS = \frac{\delta Q}{T}, \quad (1.12)$$

получено выражение для теплоёмкости как функции энтропии:

$$C_x = T \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_x. \quad (1.13)$$

Используя (1.13), можно получить полный дифференциал для полной энтропии магнитной системы, представленной как функция  $T$ ,  $H$  и  $p$ :

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



Подставляя в уравнение (1.13) уравнения (1.9а), (1.12), можно получить следующее выражение:

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

В адиабатическо-изобарическом процессе ( $dS=0$  и  $dp=0$ ) температура системы изменяется с изменением магнитного поля:

$$\Delta T_{AD} = - \int \frac{T}{C_{H,p}} \left( \frac{\partial M}{\partial T} \right)_{H,p} dH. \quad (1.16)$$

Для процесса, проходящего с постоянной температурой ( $dT=0$ ) и постоянным давлением ( $dp=0$ ), из уравнения (1.15) получено выражение для изменения энтропии:

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

Из анализа основного выражения для исследования МКЭ (1.16) следует, что изменение температуры образца прямо пропорционально производной намагниченности по температуре при постоянном магнитном поле и постоянном давлении  $\left( \frac{\partial M}{\partial T} \right)_{H,p}$ . Максимальных величин МКЭ следует ожидать в материалах, где существуют фазовые переходы первого и второго рода, сопровождающиеся резким изменением магнитного порядка в системе.

## §1.2. Методика измерения МКЭ

МКЭ может быть определён прямым или косвенным (непрямым) методами. Прямой метод состоит в измерении изменения температуры образца при приложении магнитного поля в адиабатическом процессе. Косвенный метод основан на обработке семейства изотермических кривых намагничивания. При использовании косвенного метода рассчитывается изменение энтропии между двумя кривыми намагничивания, полученными при разных температурах, по уравнению, выведенному из соотношений Максвелла:

$$\Delta S(T, \Delta H) = \int_0^H \left( \frac{\partial M}{\partial T} \right)_{H,p} dH. \quad (1.18)$$

Наибольшие изменения температуры и магнитной составляющей энтропии наблюдаются при максимальных значениях производной намагниченности по температуре  $\left( \frac{\partial M}{\partial T} \right)_{H,p}$ , в окрестностях магнитных фазовых переходов.

В статье [9] для сплавов Гейслера на основе Ni-Co-Mn-Ga проводились измерения МКЭ прямым и косвенным методами. Было показано, что обе методики измерения давали сопоставимый результат в пределах экспериментальной погрешности.

## Глава 2. Сплавы Гейслера

Сплавы Гейслера – это тройные интерметаллические соединения, обладающие кубической кристаллической решёткой [2]. Сплавы со стехиометрией типа  $X_2YZ$  называются полными, со стехиометрией  $XYZ$  – полусплавы. В качестве  $X$  и  $Y$  обычно выступают переходные материалы, в качестве  $Z$  – элементы основной группы, причём в некоторых соединениях  $Y$  замещается редкоземельным элементом (см. Рис.3).

$X_2YZ$

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

Рис. 3. Элементы, входящие в сплавы Гейслера стехиометрии  $X_2YZ$  [2]

Существуют также нестехиометрические сплавы, состав которых отличается от полных количеством составных элементов и их отношением.

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

В некоторых сплавах Гейслера наблюдается переход между фазами, отличающимися типами решётки, что влияет на магнитные свойства вещества. Эти фазы, получившие названия мартенсит и аустенит, проявляют различные магнитные свойства [4]. Обе фазы могут претерпевать переход в парамагнитное состояние, их магнитные свойства сильно зависят от температуры.

Аустенитное состояние является более высокотемпературной фазой, которая в процессе деформации решётки переходит в мартенситное состояние. Следует отметить, что, претерпевая те же деформации в другом направлении, материал возвращается в исходную фазу [10]. Данное превращение именуется мартенситным переходом, для которого характерен температурный гистерезис удельного магнитного момента. Такой переход может быть вызван как изменением температуры, так и другими внешними факторами, например, магнитным полем.

Температурная зависимость деформации сплава при мартенситном переходе представлена на Рис. 4. При охлаждении аустенитная фаза переходит в мартенситную. Переход начинается при температуре  $M_s$  и завершается при температуре  $M_f$ . При нагреве из мартенситной фазы соединение претерпевает превращение в аустенит по другому пути: переход начинается при температуре  $A_s$  и завершается при  $A_f$ .

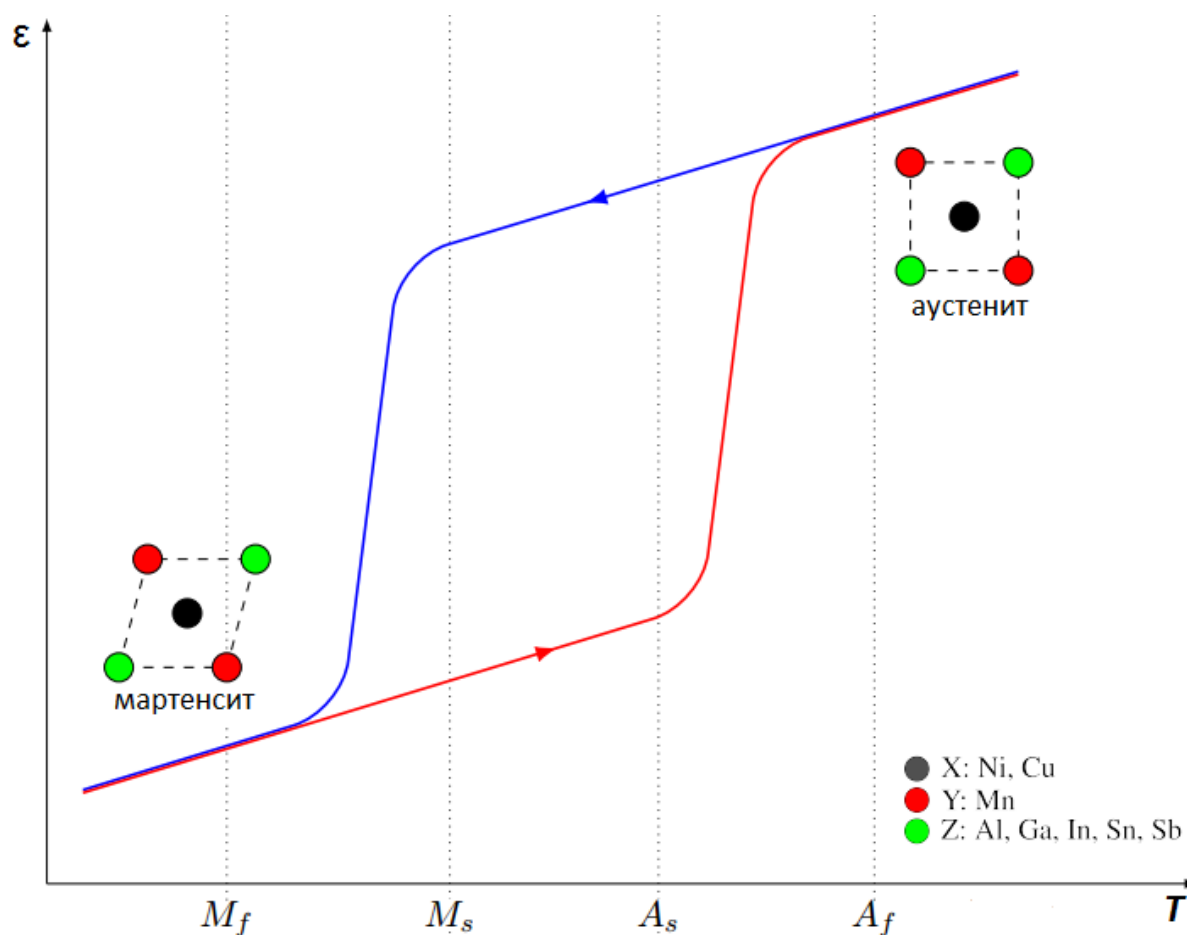


Рис. 4. Схема мартенситного перехода на примере температурной зависимости деформации сплава [11]

### Глава 3. Влияние серебра на сплав

Серебро обладает наибольшим радиусом атома по сравнению с никелем и марганцем (см. Табл. 1) и меньшим по сравнению с индием, следовательно атомы серебра должны повлиять на взаимодействие магнитных подрешёток, что является одной из причин исследования сплавов Гейслера, допированных серебром. В данной работе изучаются сплавы с концентрацией серебра около 1%.

Атом	Ni	Mn	Ag	In
Радиус, Å	1.24	1.27	1.44	1.66

**Табл.1. Атомные радиусы элементов, входящих в состав исследуемой серии сплавов Гейслера**

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 К в магнитном поле 18 кЭ. Разница в намагниченности мартенситной и аустенитной фаз в магнитном поле 18 кЭ может достигать 45 етл/г. Добавляя четвёртый элемент к сплаву, можно изменить величину МКЭ и диапазон температур, в котором наблюдается этот эффект, а также можно изменять температуру перехода [12].

## Глава 4. Экспериментальная часть

### §4.1. Экспериментальные методики

В рамках данной работы были изучены образцы сплавов Гейслера с составом  $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{35}\text{In}_{15-x}\text{Ag}_x$ ,  $x=0.1, 0.2, 0.5, 1$ . Для них были проведены измерения температурных зависимостей удельного магнитного момента и величины МКЭ при охлаждении и нагреве. Удельный магнитный момент измерялся в сильном (16 кЭ) и слабом (50 Э) магнитных полях в температурном диапазоне 80-400 К. Температуры фазовых переходов определялись по температурной зависимости удельного магнитного момента. Измерения величины МКЭ проводились прямым и косвенным методами в полях до 16 кЭ в температурных диапазонах, охватывающих мартенситный переход и переход из ферромагнитного состояния аустенитной фазы в парамагнитное состояние.

### §4.2. Изготовление и подготовка образцов

Поликристаллические образцы были изготовлены в США в лаборатории Университета Южного Иллинойса (SIU) путем плавления металлов высокой степени чистоты методом дуговой плавки в атмосфере аргона. Образцы переплавили четыре раза для достижения однородности, при этом общие потери массы не превышали 1%. Предполагается, что однопроцентное уменьшение массы образца обусловлено «улетучиванием» атомов марганца [13]. Для достижения системой состояния однородности образцы отжигались в вакууме при температуре 850 С° в течение 24 часов, после чего медленно отпускались до температуры 300 К. Полученные «капли» сплава массой около 4 г были разрезаны алмазным диском. Автором дипломной работы для измерения величины МКЭ были вырезаны две плоские пластинки и небольшой кусочек для измерения температурных зависимостей удельного магнитного момента электроискровым способом.

В лаборатории SIU было проведено исследование кристаллической структуры вблизи комнатной температуры (300К) методом рассеяния рентгеновских лучей (XRD) при помощи дифрактометра, использующего  $\text{Cu-K}\alpha$  излучение. Рентгенограмма для образцов представлена на Рис. 5. Индексом А обозначены пики, соответствующие аустенитной фазе, индексом М – соответствующие мартенситной фазе. Из анализа рентгенограммы можно сделать выводы:

- сплавы при 300 К находятся в смешанном состоянии кубической (аустенитной) и тетрагональной (мартенситной) фаз;

- различия относительных интенсивностей главных пиков связаны с изменением количества кубической и тетрагональной фаз при комнатной температуре.

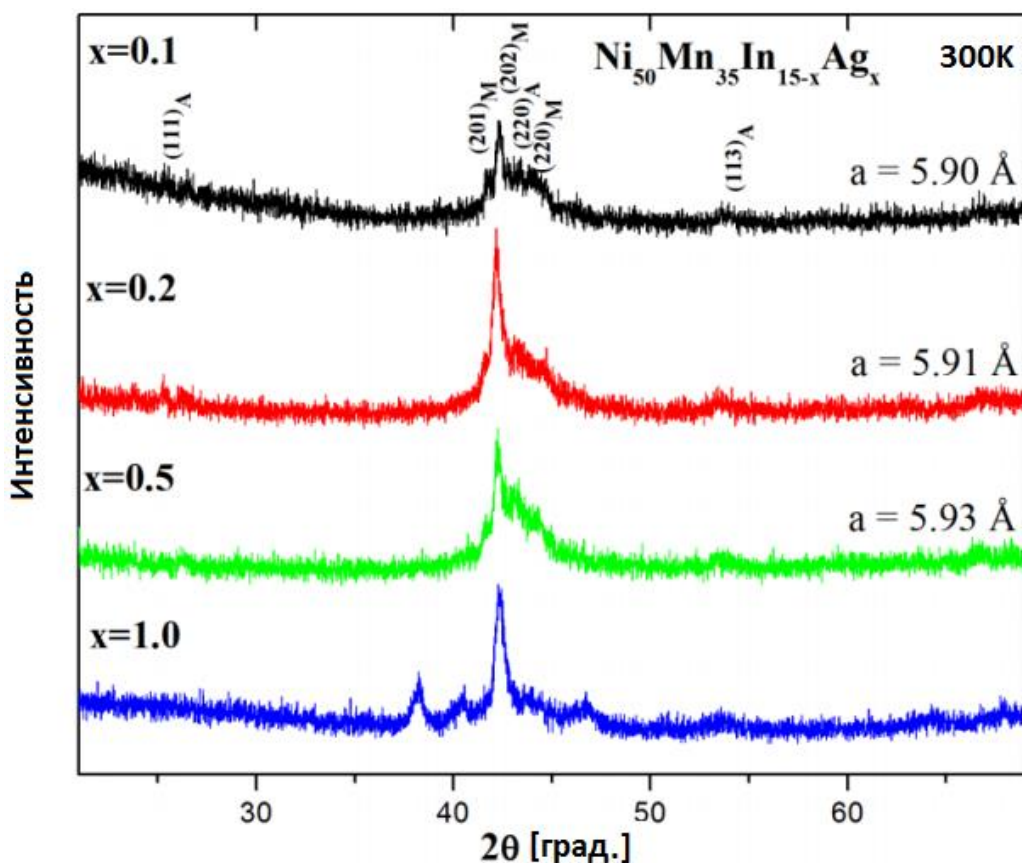
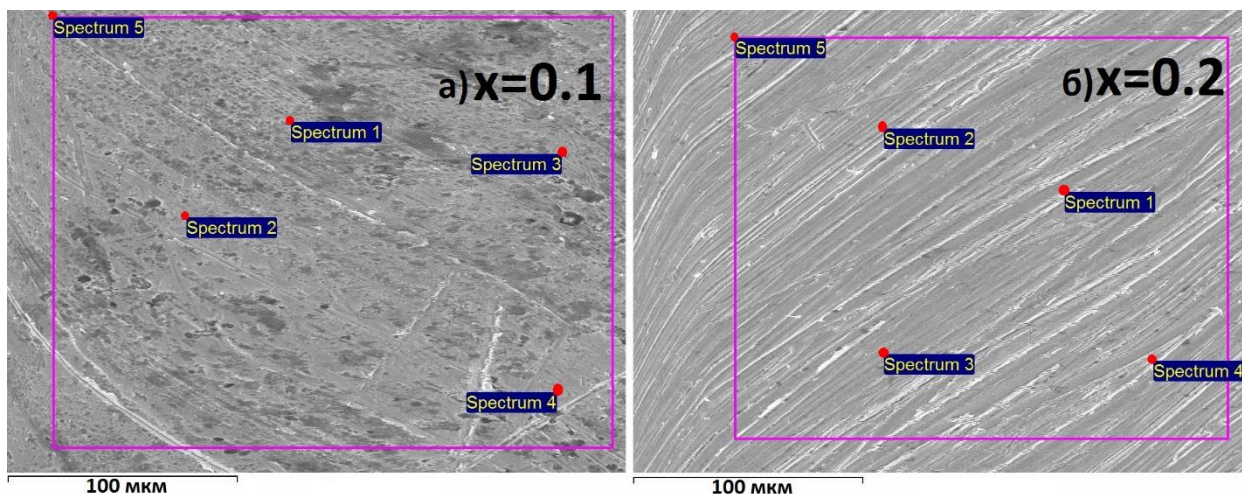


Рис. 5. Рентгенограмма для сплавов  $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{35}\text{In}_{15-x}\text{Ag}_x$  [13]

На химическом факультете МГУ им. М. В. Ломоносова в присутствии автора методом энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (EDX) с помощью электронного микроскопа был определен атомный и массовый состав для трёх сплавов серии с концентрацией серебра 0.1%, 0.2% и 0.5% (см. Табл. 2). С помощью пучка электронов атомы исследуемого образца возбуждаются, испуская характерное для каждого химического элемента излучение. Результатом работы EDX является анализ спектра излучения в пяти областях поверхности образца (на Рис.6 они обозначены как «Spectrum»).





**Рис. 6. Фотографии поверхности сплавов  $Ni_{50}Mn_{35}In_{15-x}Ag_x$ , а)  $x = 0.1$ , б)  $x = 0.2$**

Из Рис.6 видно, что поверхность образцов плохо отполирована. Наличие дефектов может отрицательно влиять на результат EDX.

		а) Атомная доля элемента в сплаве, %							
Концентрация серебра, %		Ni	Mn	In	Ag	C	O	Na	Cl
0.1		27,63	19,72	8,03	0	37,28	7,33	0	0
0.2		32,68	23,23	9,85	0	29,34	4,91	0	0
0.5		5,86	4,42	1,76	0	82,81	5,03	0,11	0,02
		б) Массовая доля элемента в сплаве, %							
Концентрация серебра, %		Ni	Mn	In	Ag	C	O	Na	Cl
0.1		38,64	25,81	21,96	0	10,74	2,85	0	0
0.2		40,29	26,81	23,72	0	7,5	1,68	0	0
0.5		17,55	12,47	10,46	0	54,2	5,11	0,17	0,05

**Табл. 2. Результат EDX для сплавов  $Ni_{50}Mn_{35}In_{15-x}Ag_x$**

Обнаружение во всех исследуемых образцах С и О и соли NaCl в образце с 0.5% содержанием серебра может быть следствием наличия этих элементов на поверхности образца, данные с которой обрабатывает специальный датчик электронного микроскопа. В процессе анализа результатов измерений затруднительно выделить спектр атомов серебра из шума: пик этого элемента нельзя считать полноценным, что вносит поправки в конечный результат EDX. Оценка массового соотношения для Ni: Mn: In без учёта кислорода, углерода и соли:



- для 0.1% Ag соответственно 45 - 30 - 25;
- для 0.2% Ag соответственно 44 - 30 - 26;
- для 0.5% Ag соответственно 44 - 31 - 25.

Оценка атомного соотношения для Ni: Mn: In без учёта кислорода, углерода и соли:

- для 0.1% Ag соответственно 49,89 - 35,61 - 14,51;
- для 0.2% Ag соответственно 49,69 - 35,33 - 14,98;
- для 0.5% Ag соответственно 48,67 - 36,69 - 14,64.

Из анализа результата EDX следует, что концентрация серебра на поверхности исследуемых образцов равна нулю.

В присутствии автора на химическом факультете МГУ им. М.В. Ломоносова была проделана реакция в среде азотной кислоты на обнаружение серебра для образца  $Ni_{50}Mn_{35}In_{14,9}Ag_{0,1}$ , давшая положительный результат: в исследуемом образце имеются атомы серебра.

### **§4.3. Экспериментальные установки**

#### **§4.3.1. 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 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, преобразуется 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.

Электрическое 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 (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 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 программой 0,001 – 1 К (точность определяется из соотношения: необходимая точность/длительность измерений);
5. Точность измерения величины магнитного момента:  $10^{-5}$  emu;
6. Диапазон рабочих температур: от 4.2 К до 400 К в криостате; от 293 К до 1000 К в термостате.

#### **§4.3.2. Установка для измерения магнитокалорического эффекта MagEq MMS 801**

Установка MagEq MMS 801 предназначена для измерения магнитокалорического эффекта (МКЭ) прямым методом. Установка позволяет измерять адиабатическое изменение температуры образца ( $\Delta T_{AD}$ ), индуцируемое изменением магнитного поля ( $\Delta H$ ), при различных температурах и скоростях изменения магнитного поля в автоматическом и ручном режимах. Установка состоит из следующих основных частей:

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

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

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

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

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

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

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

- изменение магнитного поля:  $\Delta H = \Delta H_{\max} = 1,8$  Тл;
- скорость измерения магнитного поля:  $\frac{\partial H}{\partial t} = 0.05, 0.25, 11.5$  Тл/с;
- интервал измеряемых температур: 200-370 К;
- шаг изменения температуры: от 0.5 до 10 К;
- точность стабилизации температуры: 0,1 К.

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

#### **§4.4. Экспериментальные результаты**

Для каждого сплава представлены температурные зависимости удельного магнитного момента, а также их анализ и сравнение. Для образца с концентрацией серебра 0.1% измерен МКЭ прямым методом и проведена оценка МКЭ косвенным методом.

Измерения зависимости удельного магнитного момента от температуры для всей серии образцов проводились в интервале температур от 80-400 К в слабом поле (50 Э) и сильном поле (16 кЭ). Образец сначала охлаждался в нулевом магнитном поле до 80 К, затем производился нагрев до 400 К в слабом магнитном поле: режим ZFC (Zero Field Cooled – нагревание

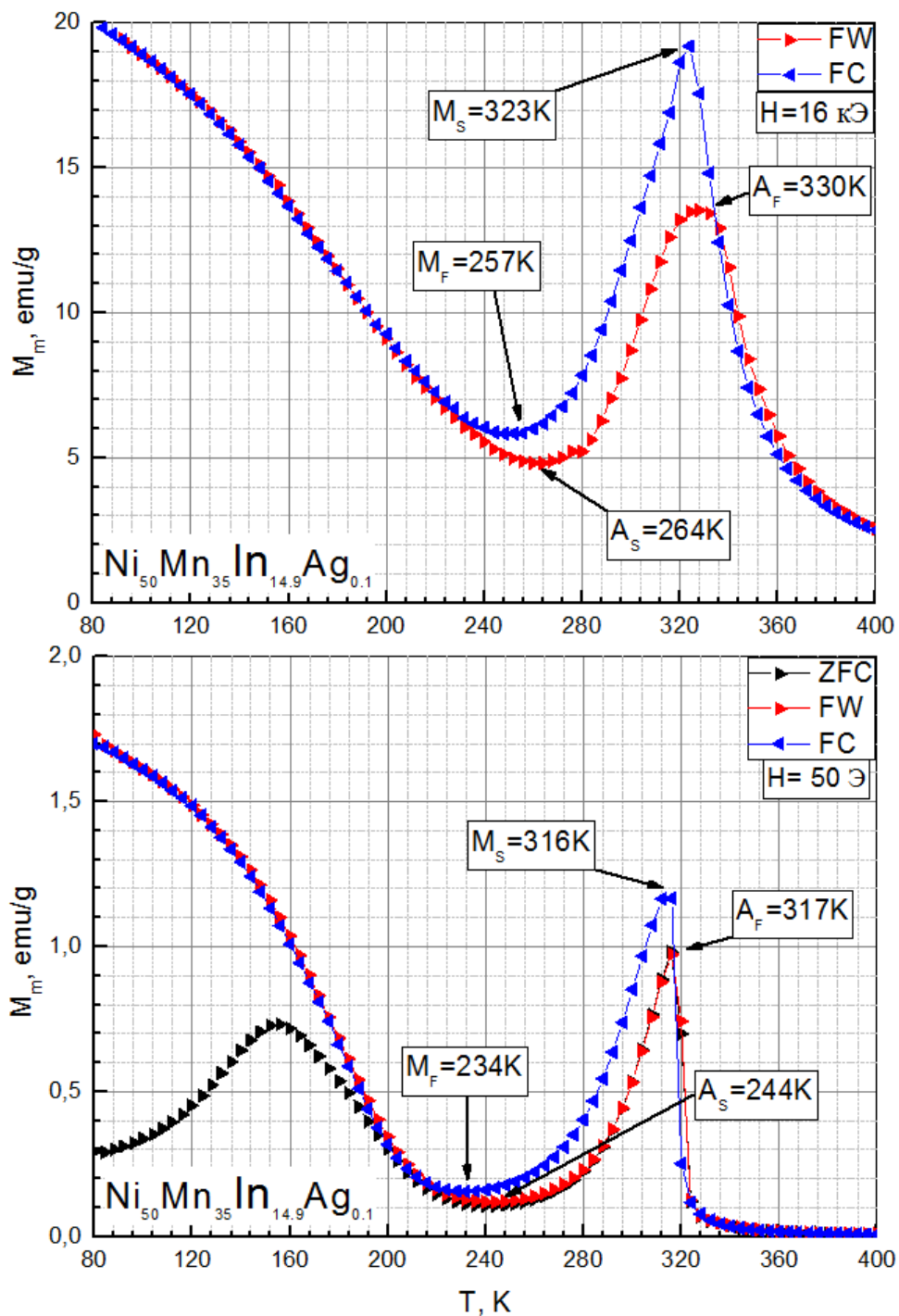
образца, предварительно охлажденного в нулевом магнитном поле). Далее в слабом магнитном поле осуществлялось охлаждение образца в режиме FC (Field Cooling – охлаждение в поле) до температуры 80 К, а затем осуществлялся нагрев в режиме FW (Field Warming – нагрев в поле) до 400 К. Далее включалось сильное магнитное поле и последовательно производились измерения зависимости удельного магнитного момента от температуры при FC и FW.

#### §4.4.1. Образец $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{35}\text{In}_{14.9}\text{Ag}_{0.1}$

Температурные зависимости удельного магнитного момента  $M_m(T)$  для образца состава  $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{35}\text{In}_{14.9}\text{Ag}_{0.1}$  представлены на Рис. 5 для слабого и сильного магнитных полей. На графики нанесены характерные температуры: начала перехода из мартенситной фазы в аустенитную -  $A_S$  и его завершения -  $A_F$ , начала перехода из аустенитной фазы в мартенситную -  $M_S$  и его завершения -  $M_F$ .

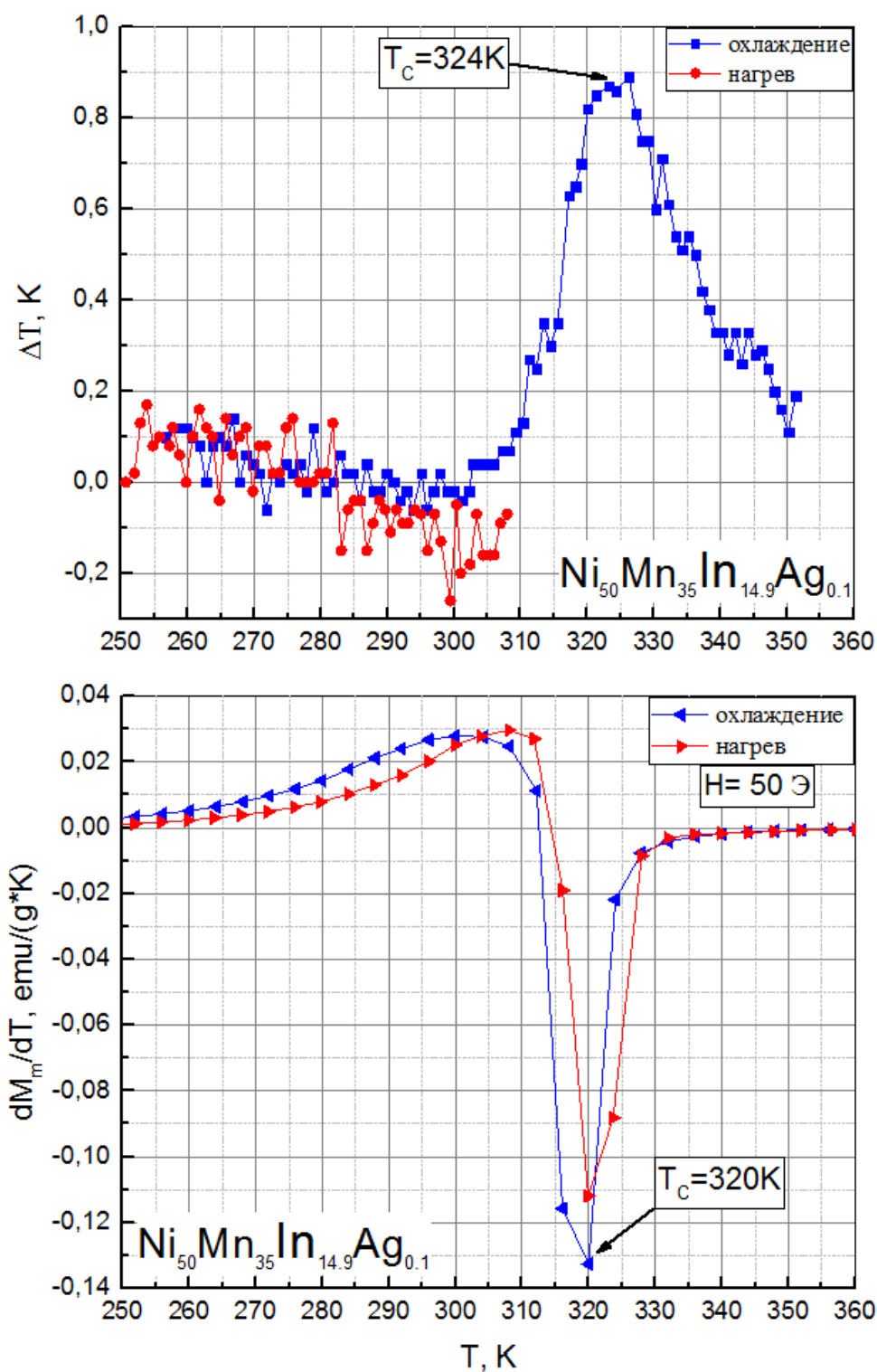
По величине удельного магнитного момента  $M_m$  и температурной зависимости при температуре выше  $M_S$  при охлаждении и  $A_F$  при нагреве можно сделать вывод о том, что сплав проявляет ферромагнитные свойства, наблюдается переход в парамагнитное состояние для аустенитной фазы после температуры  $A_F$  при нагреве в сильном поле. Из Рис. 7 видно, что при приложении как сильного магнитного поля, так и слабого магнитного поля, происходит мартенситный переход с гистерезисом удельного магнитного момента: температуры начала и конца мартенситного перехода при нагреве и охлаждении различны.

В слабом магнитном поле температурная зависимость удельного магнитного момента вблизи  $M_S$  и  $A_F$  при нагреве и охлаждении схожа с зависимостью для сильного магнитного поля.



**Рис. 7. Температурная зависимость удельного магнитного момента  $M_m$  сплава при охлаждении и нагреве в сильном и слабом магнитных полях**

На Рис. 8 изображена зависимость величины МКЭ, измеренная прямым методом, от температуры при нагреве и охлаждении. В процессе эксперимента был определён максимум абсолютной величины МКЭ при охлаждении в точке  $T_C=324$  К при переходе сплава в ферромагнитное состояние, равный 0,9 К. Из Рис. 8 видно, что максимальные абсолютные значения МКЭ  $\Delta T_{AD}$  находятся в диапазоне температур 320-327 К.

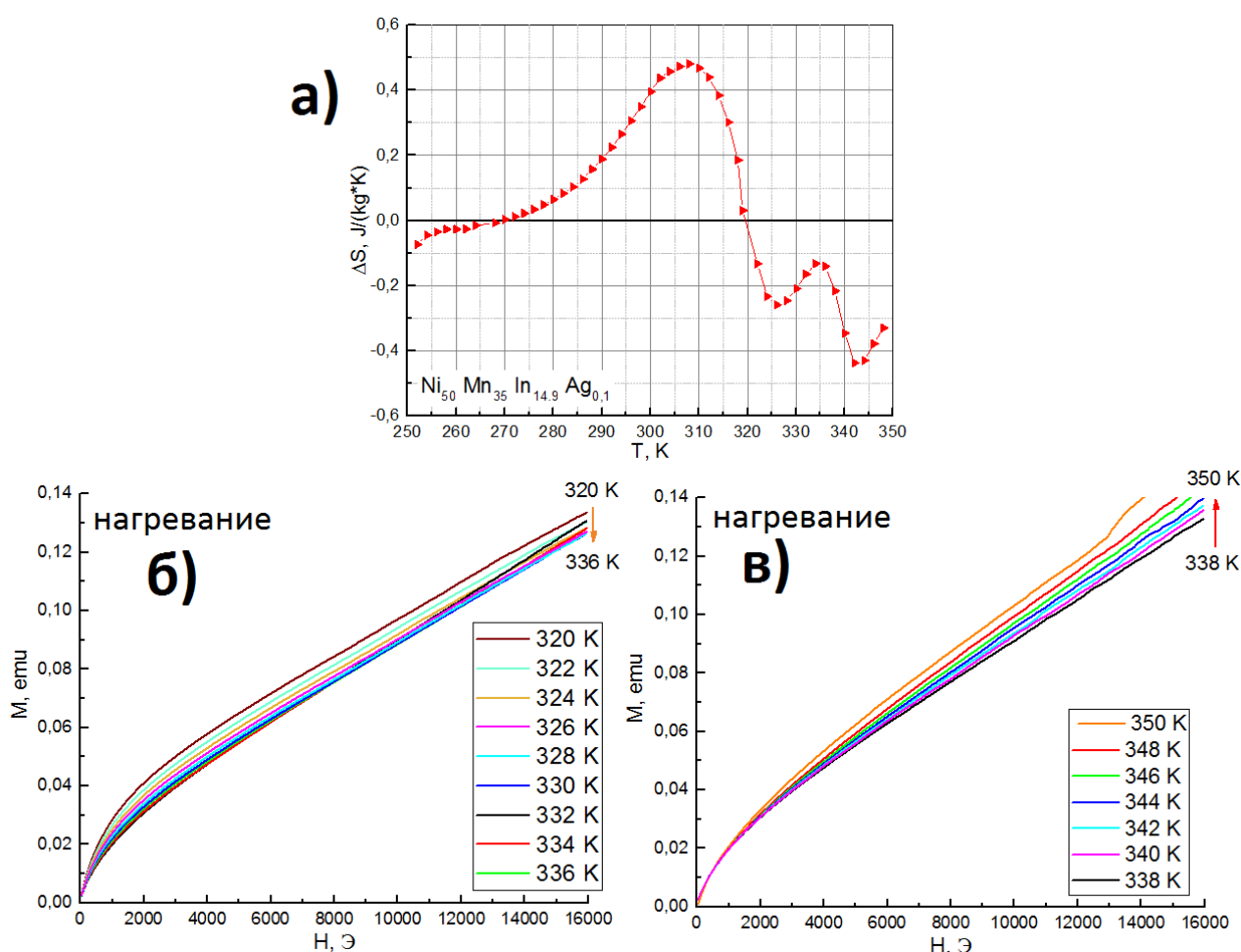


**Рис. 8. Температурные зависимости производной удельного магнитного момента по температуре  $dM_m/dT$  сплава в слабом поле и величины МКЭ  $\Delta T_{AD}$  при охлаждении и нагреве**

Для точного определения температуры Кюри построена температурная зависимость производной удельного магнитного момента по температуре  $dM_m/dT$  в слабом поле при нагреве и охлаждении (см. Рис. 8), из анализа

этой зависимости следует, что максимум абсолютной величины производной  $dM_m/dT$  находится вблизи точки  $T_C=320$ . Температура  $T_C$  близка к температуре Кюри, так как при данной температуре согласно выражению (1.16) наблюдается максимум производной магнитного момента по температуре  $\left(\frac{\partial M}{\partial T}\right)_{H,p}$ . Из Рис. 8 видно, что наибольшие значения величины МКЭ наблюдаются в области фазовых переходов, сопровождающихся резким изменением магнитного момента, что соответствует теоретическим выкладкам, полученным в параграфе 1.1.

На Рис. 9 (а) представлены результаты косвенных измерений МКЭ, рассчитанные с помощью соотношений Максвелла для значений магнитной энтропии  $\Delta S$ .



**Рис. 9. а) Зависимость изменения магнитной части энтропии  $\Delta S$  сплава от температуры при нагреве и магнитного момента  $M$  от напряжённости магнитного поля при нагреве для различных температур в диапазоне б) 320-336К, в) 338-350К**



Для наблюдения корреляции между магнитными и магнитокалорическими свойствами сравним температурную зависимость удельного магнитного момента  $M_m$  образца при нагреве в сильном магнитном поле (см. Рис. 6) с температурной зависимостью магнитной составляющей энтропии  $\Delta S$ . В области температур 270-310К наблюдается резкий рост значений  $M_m$ , которому соответствует рост  $\Delta S$ , что согласуется с (1.18): изменение магнитной части энтропии  $\Delta S$  прямо пропорционально производной намагниченности по температуре  $\left(\frac{\partial M}{\partial T}\right)_{H, p}$ . Таким образом, еще одним следствием мартенситного перехода является значительное изменение магнитной составляющей энтропии. Из анализа Рис. 9 (а) следует, что в области температур 320-350К существуют два локальных максимума значений магнитной составляющей энтропии в температурных диапазонах 320-336К и 338-350К. Двум локальным пикам изменения магнитной составляющей энтропии соответствуют характерные изотермические зависимости магнитного момента  $M$  образца от величины напряжённости магнитного поля  $H$ . Из Рис. 9 (б) видно, что магнитный момента сплава в диапазоне температур 320-336К монотонно убывает уменьшением температуры: каждая последующая кривая зависимости  $M(H)$  находится «ниже» предыдущей. Из Рис. 9 (в) следует, что, начиная с температуры 338К, значения магнитного момента сплава начинают увеличиваться: каждая последующая кривая  $M(H)$  находится «выше» предыдущей. Этот рост величины удельного магнитного момента образца приводит к появлению локального минимума температурной зависимости величины изменения магнитной составляющей энтропии  $\Delta S(T)$ , который разделяет один большой пик зависимости  $\Delta S(T)$  в окрестности температуры Кюри  $T_C=320$  аустенитной фазы на два небольших пика.

#### §4.4.2. Образец $Ni_{50}Mn_{35}In_{14.8}Ag_{0.2}$

Зависимость удельного магнитного момента от температуры для сплава состава  $Ni_{50}Mn_{35}In_{14.8}Ag_{0.2}$  представлена на Рис. 10. В температурном диапазоне 220-400К при охлаждении и нагревании в слабом поле 50 Э удельный магнитный момент образца практически равна нулю, при этом температурные зависимости совпадают, температурный гистерезис и мартенситный переход не наблюдается. Следовательно энергии магнитного поля напряженности 50 Э недостаточно для индуцирования ферромагнитного состояния аустенитной фазы. В сильном поле у данного образца наблюдается мартенситный переход в области 320-380 К. Намагниченность аустенитной фазы в пять раз меньше, чем у образца с 0.1% концентрацией серебра.

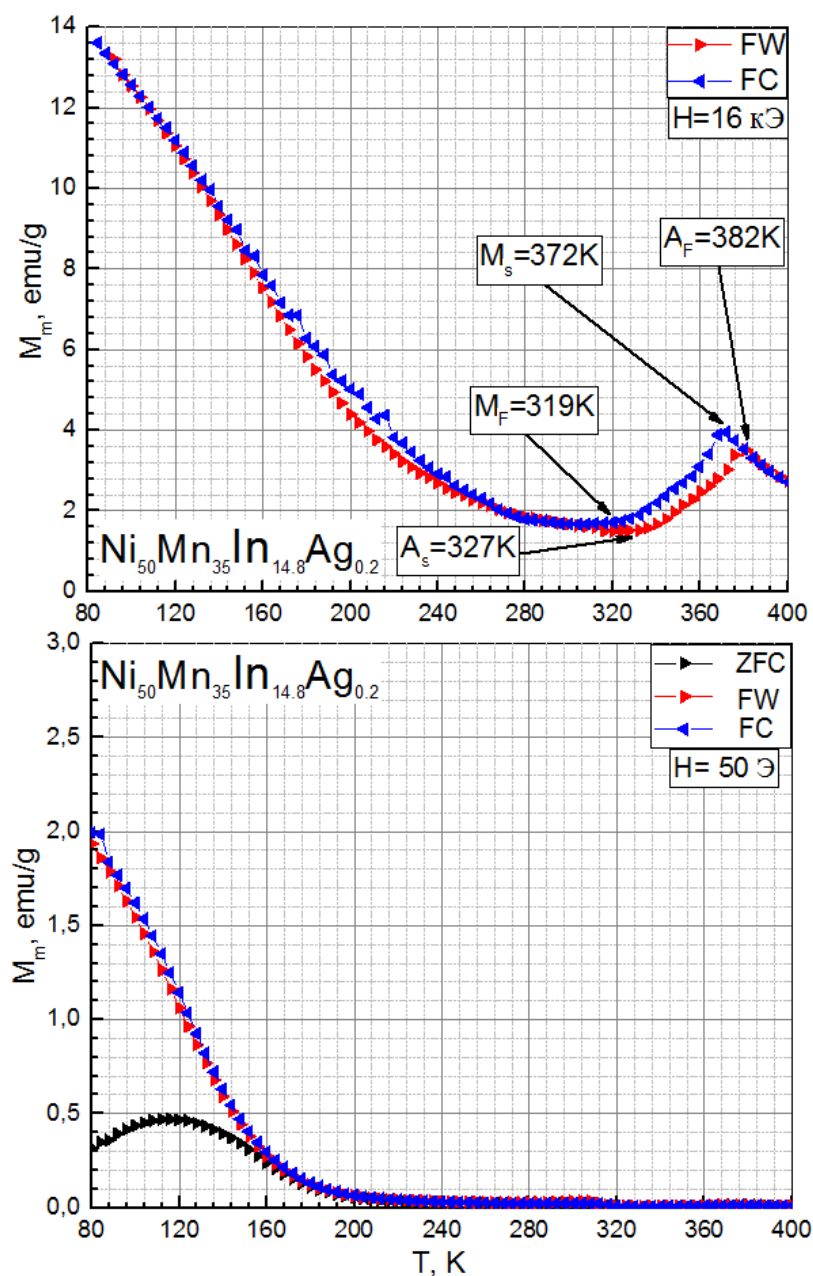


Рис. 10. Температурная зависимость удельного магнитного момента  $M_m$  сплава при охлаждении и нагреве в сильном и слабом магнитных полях

#### §4.4.3. Образец $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{35}\text{In}_{14.5}\text{Ag}_{0.5}$

Для сплава состава  $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{35}\text{In}_{14.5}\text{Ag}_{0.5}$  на Рис.11 отображены зависимости удельного магнитного момента от температуры для сильного и слабого магнитных полей. Величина удельного магнитного момента аустенитной фазы в сильном магнитном поле в два раза выше, чем у образца с 0.2% концентрацией серебра. В слабом магнитном поле переход в ферромагнитное состояние аустенитной фазы не наблюдается. В диапазоне температур

330-360K в сильном магнитном поле наблюдается плавный переход в парамагнитное состояние, причём величины удельного магнитного момента при нагреве и охлаждении совпадают.

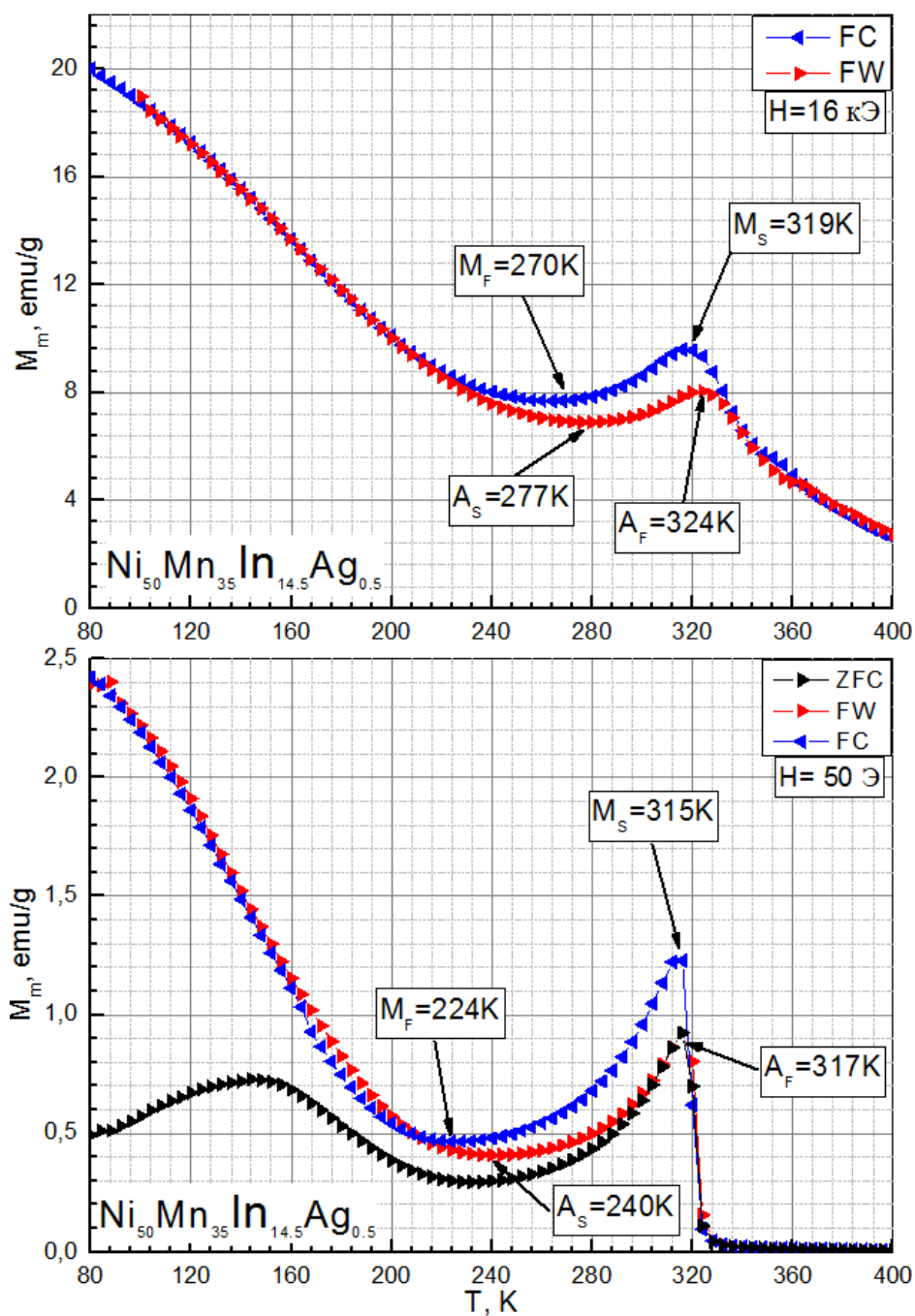


Рис. 11. Температурная зависимость удельного магнитного момента  $M_m$  сплава при охлаждении и нагреве в сильном и слабом магнитных полях

#### §4.4.4. Образец $Ni_{50}Mn_{35}In_{14}Ag_1$

На Рис. 12 показана зависимость удельного магнитного момента  $M_m$  от температуры  $T$  для сплава с наибольшей концентрацией серебра в серии

образцов  $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{35}\text{In}_{14}\text{Ag}_1$ . Данная зависимость интересна тем, что в сильном магнитном поле напряженностью 16 кЭ не наблюдается мартенситного фазового перехода. При этом зависимости  $M_m(T)$  свойственен монотонный характер.

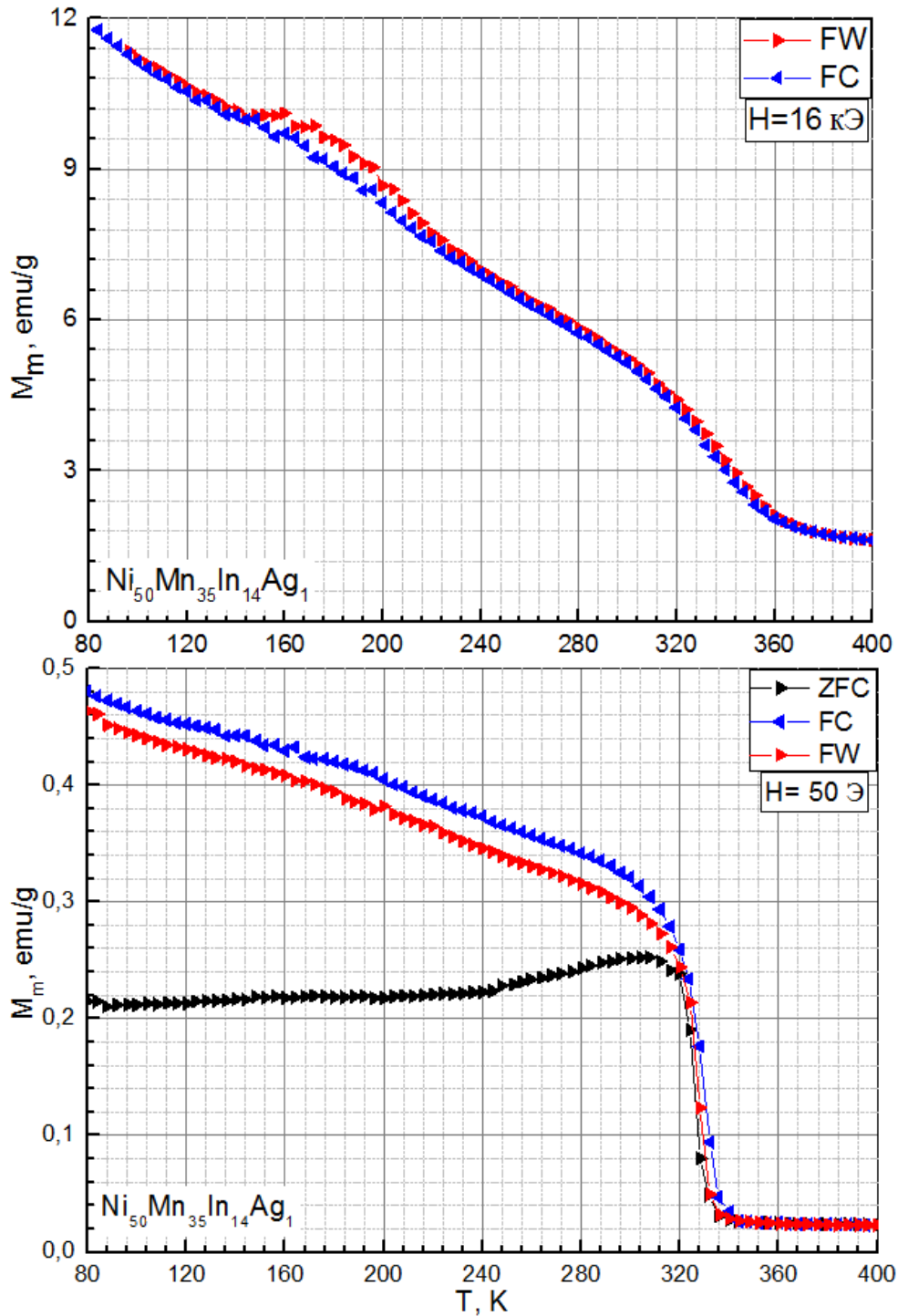


Рис. 12. Температурная зависимость удельного магнитного момента  $M_m$  сплава при охлаждении и нагреве в сильном и слабом магнитных полях

Из анализа зависимости удельного магнитного момента от температуры для слабого магнитного поля можно обнаружить, что вблизи температуры 320К намагниченность сплава резко уменьшается до 0,03 ему/г – наблюдается переход в парамагнитное состояние.

#### §4.5. Анализ результатов

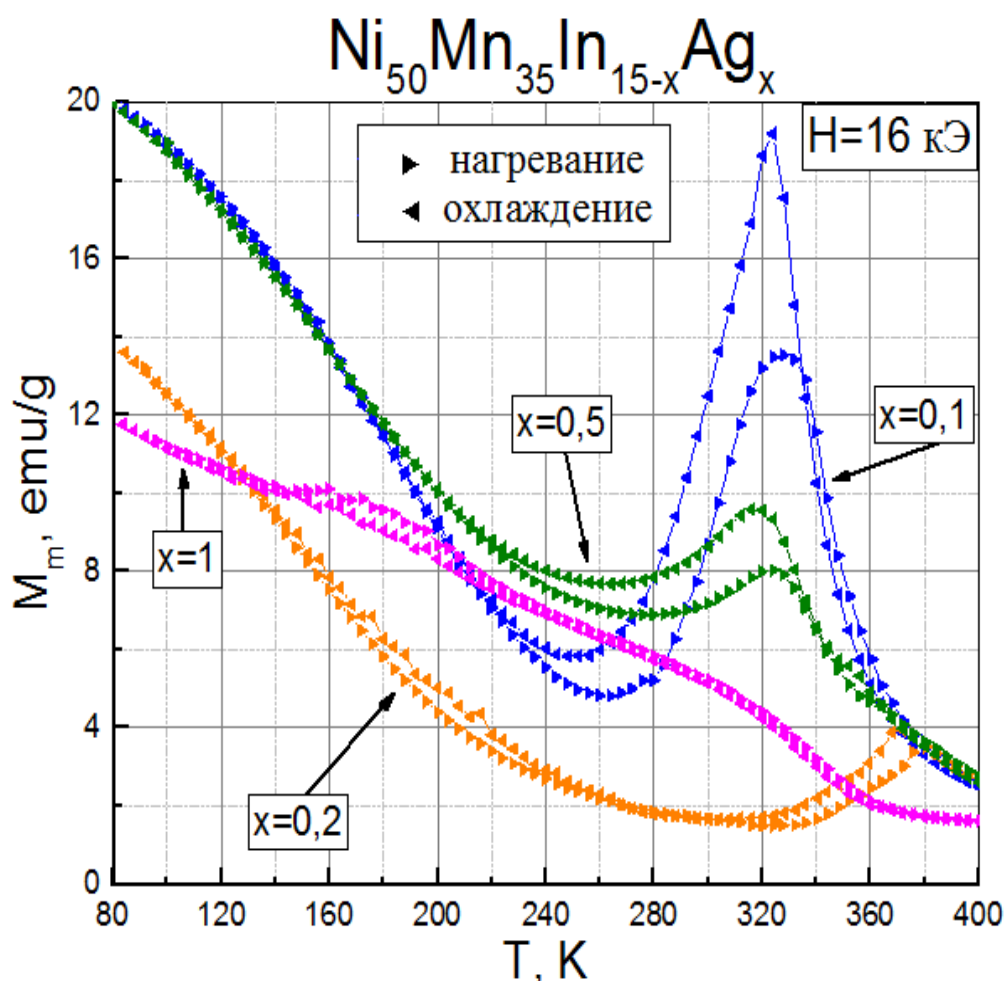
В Табл. 3 отображены экспериментальные данные по магнитным свойствам серии сплавов, где представлены характерные температуры: начала перехода из мартенситной фазы в аустенитную -  $A_S$  и его завершения -  $A_F$ , начала перехода из аустенитной фазы в мартенситную -  $M_S$  и его завершения -  $M_F$ ;  $T_c$  – температура Кюри.

Состав	Нагрев		Охлаждение		$T_c$ , К
	$A_S$ , К	$A_F$ , К	$M_S$ , К	$M_F$ , К	
$Ni_{50}Mn_{35}In_{14,9}Ag_{0,1}$	264	330	323	257	320
$Ni_{50}Mn_{35}In_{14,8}Ag_{0,2}$	327	382	372	319	316
$Ni_{50}Mn_{35}In_{14,5}Ag_{0,5}$	277	324	319	270	320
$Ni_{50}Mn_{35}In_{14}Ag_1$	Не уд. опред.	Не уд. опред.	Не уд. опред.	Не уд. опред.	328

**Табл. 3. Магнитные свойства сплавов**

Сравнивая результаты для разных составов, можно выявить немонотонную зависимость смещения температур мартенситного перехода и температур Кюри от концентрации серебра в сплавах. Из полученных экспериментальных данных можно сделать вывод, что немонотонная зависимость смещения температур мартенситного перехода имеет относительный максимум для сплава с концентрацией атомов серебра 0.2%. Увеличение концентрации серебра до 1% ведёт к полному исчезновению мартенситного перехода.

На Рис. 13 показано сравнение температурных зависимостей удельного магнитного момента для различных составов. Данные получены при нагреве и охлаждении в сильном магнитном поле напряжённостью 16 кЭ.



**Рис. 13. Зависимость удельного магнитного момента от температуры при охлаждении и нагреве в магнитном поле напряженностью 16 кЭ для различных составов:  $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{35}\text{In}_{14-x}\text{Ag}_x$**

Из Рис.13 видно, что добавление серебра не влияет на величину удельного магнитного момента в аустенитной фазе для образцов с  $x = 0.1, 0.2, 0.5$  в температурном интервале 370-400К, так как у всех трёх образцов она совпадает. Также видно, что сплав с наименьшим количеством серебра (0,2%) обладает наибольшей производной удельного магнитного момента по температуре в диапазоне температур 260-380 К.

При замене одного слабомагнитного элемента (индия) на другой (серебро) изменяется период кристаллической решетки, что ведет к неравномерному падению величины удельного магнитного момента с увеличением концентрации четвертого компонента (серебра). Следует отметить, что добавление 0.1 % серебра уменьшает величину удельного магнитного

момента аустенитной фазы в 2 раза, тогда как увеличение четвертой компоненты в сплаве до 1% приводит к исчезновению мартенситного перехода.

## Заключение

Итогом работы являются результаты изучения температурной зависимости величины удельного магнитного момента в сильном (16 кЭ) и слабом (50 Э) магнитном полях для серии сплавов Гейслера состава  $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{35}\text{In}_{15-x}\text{Ag}_x$  с концентрациями серебра  $x=0.1, 0.2, 0.5, 1$ . По итогам работы по изучению сплавов Гейслера на основе никеля, марганца и индия, допированных серебром определённых концентраций, можно сделать вывод:

1. выявлена нелинейная зависимость смещения температур мартенситного перехода от концентрации серебра во всей серии исследуемых сплавов, причём такая зависимость имеет минимум для двух сплавов с концентрацией атомов серебра 0.1% и 0.5%. А увеличение концентрации серебра до 1% ведёт к полному исчезновению мартенситного перехода;
2. для образца с наименьшей концентрацией серебра  $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{35}\text{In}_{14.9}\text{Ag}_{0.1}$  был измерен МКЭ прямым методом и дана оценка МКЭ косвенным методом. Наибольшие абсолютные значения МКЭ  $\Delta T_{AD}$  находятся в диапазоне температур 320-327К. Максимальное значение  $\Delta T_{AD} = 0.9\text{К}$ .



## Список литературы

- [1] Liu, J. Giant magnetocaloric effect driven by structural transitions / J. Liu [et al.] - Nature Materials, 2012 11 p. 620-626
- [2] Graf, T. Simple rules for the understanding of Heusler compounds / T. Graf, C. Felser, S.S.P. Parkin - Progress in solid state chemistry, 2011 p. 1-50
- [3] Granovskii, A. Determination of the Normal and Anomalous Hall Effect Coefficients in Ferromagnetic Ni<sub>50</sub>Mn<sub>35</sub>In<sub>15-x</sub>Si<sub>x</sub> Heusler Alloys at the Martensitic Transformation / A. Granovskii [et al.] - JETP, 2012 p. 115 (5)
- [4] Kazakov, A. P. Phase Transitions, Magnetotransport and Magnetocaloric Effects in a New Family of Quaternary Ni–Mn–In–Z Heusler Alloys / A.P. Kazakov [et al.] - Journal of Nanoscience and Nanotechnology 2012 p. 7426-7431
- [5] Родионов И. Д. Магнитокалорический эффект в сплаве Гейслера Ni<sub>50</sub>Mn<sub>35</sub>In<sub>15</sub> в слабых и сильных полях / И. Д. Родионов [и др.] - Письма в «Журнал экспериментальной и теоретической физики» 2015 101, 6, с. 417-421
- [6] Quetz, A. Giant reversible magnetocaloric effects in Ni<sub>50</sub>Mn<sub>35</sub>In<sub>15</sub> Heusler alloys / A. Quetz [et al.] – Journal of Alloys and Compounds 2016
- [7] Gomez, J. Magnetocaloric effect: A review of the thermodynamic cycles magnetic refrigeration / J. Gomez [et al.] - Renewable and Sustainable Energy Reviews 2013 V. 17 P. 74-8
- [8] Tishin, A. M. The Magnetocaloric Effect and its Applications /A. M. Tishin, Y. I. Spichkin – IOP Publishing Ltd. 2003 p. 4-7
- [9] Porcari, G. Convergence of direct and indirect methods in the magnetocaloric study of first order transformations: The case of Ni-Co-Mn-Ga Heusler alloys / G. Porcari [et al.] - Physical Review 2012 B 86, 104432
- [10] Wayman, C.M. Shape memory alloys / C.M. Wayman [et al.] - MRS Bulletin 1993 18(4) p. 49-56.
- [11] Titov, I.S. Influence of magnetism on the martensitic transitions and related magnetocaloric effect in NiMn-based Heusler alloys / I.S. Titov - Duisburg 2014
- [12] Dubenko, I Multifunctional properties related to magnetostructural transitions in ternary and quaternary Heusler alloys / I. Dubenko [et al.] - Journal of Magnetism and Magnetic Materials 2015 p. 186–189

- [13] Pandey, S. The effects of substituting Ag for In on the magnetoresistance and magnetocaloric properties of Ni-Mn-In Heusler alloys / S. Pandey [et al] - AIP ADVANCES 2016 6, 056213

## **Благодарности**

Автор работы 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 студенту Блинову Михаилу Ильичу за помощь в написании работы, проведении эксперимента и за полезные комментарии, к. ф. м. н. Дубенко Игорю Сергеевичу за предоставленные образцы.