

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ НАУКИ
ИНСТИТУТ РАДИОТЕХНИКИ И ЭЛЕКТРОНИКИ им. В.А. КОТЕЛЬНИКОВА
РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК

На правах рукописи



ДИЛЬМИЕВА Эльвина Тимербулатовна

**СТРУКТУРА И МАГНИТОКАЛОРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СПЛАВОВ ГЕЙСЛЕРА
СЕМЕЙСТВ Ni-Mn-Z ($Z = \text{Ga, Sn, In}$) И СОЕДИНЕНИЯ MnAs В СИЛЬНЫХ
МАГНИТНЫХ ПОЛЯХ**

Специальность 01.04.07 – физика конденсированного состояния

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук

Научный руководитель

доктор физико-математических наук

Коледов Виктор Викторович

Москва – 2018

ОГЛАВЛЕНИЕ

| | |
|--|----|
| ВВЕДЕНИЕ..... | 6 |
| ГЛАВА 1. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ..... | 14 |
| 1.1 Фазовые переходы..... | 14 |
| 1.1.1 Магнитные фазовые переходы..... | 14 |
| 1.1.2 Структурные фазовые переходы..... | 15 |
| 1.1.3 Магнитоструктурные переходы..... | 17 |
| 1.2 Сплавы Гейслера..... | 18 |
| 1.2.1 Магнитоструктурный переход, кристаллическая структура и магнитные свойства сплавов Гейслера семейств Ni-Mn-Z (Z = Ga, In, Sn)..... | 19 |
| 1.2.1.1 Сплавы Гейслера семейства Ni-Mn-Ga..... | 21 |
| 1.2.1.2 Сплавы Гейслера семейства Ni-Mn-Z (Z = In, Sn)..... | 23 |
| 1.2.1.3 Сплавы Гейслера семейства Ni-Mn-In-Co..... | 24 |
| 1.2.2 Влияние магнитных полей на магнитоструктурный переход в сплавах Гейслера семейств Ni-Mn-Z (Z = Ga, In, Sn)..... | 28 |
| 1.2.3 Эволюция микроструктуры сплавов Гейслера семейств Ni-Mn-Z (Z = Ga, In, Sn) под действием температуры и магнитного поля..... | 31 |
| 1.3 Магнитоструктурный переход, кристаллическая структура и магнитные свойства MnAs..... | 37 |
| 1.4 Магнитокалорический эффект..... | 40 |
| 1.4.1 Основные термодинамические параметры магнитокалорического эффекта... | 41 |
| 1.4.2 Прямые и косвенные методы определения магнитокалорического эффекта... | 44 |
| 1.4.3 Магнитокалорический эффект в сплавах Гейслера семейств Ni-Mn-Z (Z = Ga, In, Sn)..... | 46 |
| 1.4.3.1 Изотермическое изменение энтропии..... | 46 |
| 1.4.3.2 Изотермическое поглощение/выделение тепла..... | 50 |
| 1.4.3.3 Адиабатическое изменение температуры в магнитных полях до 2 Тл..... | 52 |
| 1.4.3.4 Адиабатическое изменение температуры в высоких магнитных полях (выше 2 Тл)..... | 55 |
| 1.4.4 Магнитокалорические эффект в соединении MnAs..... | 59 |
| Выводы по главе 1..... | 60 |
| ГЛАВА 2 ОБРАЗЦЫ И МЕТОДИКИ ЭКСПЕРИМЕНТОВ..... | 63 |
| 2.1 Методики синтеза и аттестация образцов..... | 63 |

| | | |
|---------|--|-----------|
| 2.1.1 | Технология изготовления и термической обработки образцов сплавов Гейслера семейства $\text{Ni}_{43}\text{Mn}_{(50-y)}\text{In}_y\text{Co}_7$ ($12.35 \geq y \geq 12.1$)..... | 63 |
| 2.1.2 | Определение химического состава и однородности образцов сплава Гейслера семейства $\text{Ni}_{43}\text{Mn}_{(50-y)}\text{In}_y\text{Co}_7$ ($12.35 \geq y \geq 12.1$)..... | 65 |
| 2.1.3 | Образец сплава Гейслера семейства Ni-Mn-Sn..... | 67 |
| 2.1.4 | Образцы сплавов Гейслера семейства Ni-Mn-Ga..... | 67 |
| 2.1.5 | Монокристаллическое соединение MnAs..... | 68 |
| 2.2 | Методика экспериментов..... | 68 |
| 2.2.1 | Подготовка образцов для микроструктурных исследований..... | 68 |
| 2.2.2 | Синхротронная и нейтронная дифракция..... | 69 |
| 2.2.3 | Исследования магнитных свойств..... | 69 |
| 2.2.4 | Дифференциальная сканирующая калориметрия..... | 70 |
| 2.2.5 | Исследование микроструктуры под действием сильных магнитных полей в адиабатических и изотермических условиях..... | 70 |
| 2.2.5.1 | Наблюдение микроструктуры под действием магнитного поля в изотермических условиях..... | 71 |
| 2.2.5.2 | Наблюдение микроструктуры под действием магнитного поля при адиабатических условиях..... | 74 |
| 2.2.6 | Измерение магнитокалорического эффекта прямыми методами..... | 75 |
| 2.2.6.1 | Измерение адиабатического изменения температуры прямым методом..... | 75 |
| 2.2.6.2 | Измерение изотермического выделения/ поглощения тепла прямым методом..... | 77 |
| 2.2.7 | Определение магнитокалорического эффекта косвенными методами..... | 79 |
| | Выводы по главе 2 | 81 |
| | ГЛАВА 3. СТРУКТУРА И ОБРАТНЫЙ МАГНИТОКАЛОРИЧЕСКИЙ ЭФФЕКТ В СПЛАВАХ ГЕЙСЛЕРА СЕМЕЙСТВ Ni-Mn-Z (Z = In, Sn) В СИЛЬНЫХ МАГНИТНЫХ ПОЛЯХ..... | 82 |
| 3.1 | Магнитоструктурный переход в сплавах Гейслера семейства $\text{Ni}_{43}\text{Mn}_{(50-y)}\text{In}_y\text{Co}_7$ ($12.35 \geq y \geq 12.1$)..... | 82 |
| 3.2 | Кристаллическая структура и магнитное упорядочение сплавов Гейслера $\text{Ni}_{43}\text{Mn}_{(50-y)}\text{In}_y\text{Co}_7$ ($12.35 \geq y \geq 12.1$)..... | 87 |
| 3.2.1 | Кристаллическая структура сплавов Гейслера семейства Ni-Mn-In-Co..... | 87 |
| 3.2.2 | Замещение позиций атомов сплавов Гейслера семейства Ni-Mn-In-Co..... | 89 |
| 3.2.3 | Анализ фазовой доли образца сплава Гейслера $\text{Ni}_{43}\text{Mn}_{37.9}\text{In}_{12.1}\text{Co}_7$ от | |

| | | |
|-------|---|-----|
| | температуры..... | 91 |
| 3.2.4 | Магнитное упорядочение сплавов Гейслера семейства Ni-Mn-In-Co..... | 94 |
| 3.3 | Обратный магнитокалорический эффект в сплавах Гейслера семейств Ni-Mn-Z (Z = In, Sn)..... | 97 |
| 3.3.1 | Изотермическое изменение энтропии сплавов Гейслера семейства Ni-Mn-In-Co (косвенный метод) | 97 |
| 3.3.2 | Адиабатическое изменение температуры сплавов Гейслера семейства Ni-Mn-In-Co (прямой метод)..... | 100 |
| 3.3.3 | Изотермическое выделение/поглощение тепла сплавов Гейслера семейства Ni-Mn-In-Co (прямой метод)..... | 103 |
| 3.3.4 | Изотермическое выделение/поглощение тепла сплава Гейслера Ni ₄₃ Mn ₄₆ Sn ₁₁ (прямой метод)..... | 104 |
| 3.3.5 | Изотермическое изменение энтропии сплава Гейслера Ni ₄₃ Mn ₄₆ Sn ₁₁ (косвенный метод)..... | 105 |
| 3.4 | Микроструктура сплава Гейслера Ni ₄₃ Mn ₄₆ Sn ₁₁ под действием сильных магнитных полей..... | 107 |
| | Выводы по главе 3 | 116 |
| | ГЛАВА 4. МИКРОСТРУКТУРА И ПРЯМОЙ МАГНИТОКАЛОРИЧЕСКИЙ ЭФФЕКТ СПЛАВОВ ГЕЙСЛЕРА СЕМЕЙСТВА Ni-Mn-Ga И МОНОКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО СОЕДИНЕНИЯ MnAs В СИЛЬНЫХ МАГНИТНЫХ ПОЛЯХ..... | 118 |
| 4.1 | Прямой магнитокалорический эффект сплавов Гейслера семейства Ni-Mn-Ga | 118 |
| 4.1.1 | Адиабатическое изменение температуры сплавов Гейслера семейства Ni-Mn-Ga (прямой метод)..... | 119 |
| 4.1.2 | Изотермическое выделение/поглощение тепла сплавов Гейслера семейства Ni-Mn-Ga (прямой метод) | 121 |
| 4.1.3 | Изотермическое изменение энтропии сплавов Гейслера семейства Ni-Mn-Ga (косвенный метод) | 123 |
| 4.2 | Микроструктура сплавов Гейслера семейства Ni-Mn-Ga в сильных магнитных полях | 125 |
| 4.2.1 | Микроструктура поликристаллического сплава Гейслера Ni _{2,16} Mn _{0,84} Ga в изотермических условиях..... | 125 |
| 4.2.2 | Микроструктура поликристаллического сплава Гейслера Ni _{2,16} Mn _{0,84} Ga в адиабатических условиях..... | 131 |
| 4.2.3 | Качественная модель для описания процесса формирования мартенситных двойников в изотермических и адиабатических условиях под действием | |

| | |
|---|-----|
| сильных магнитных полей..... | 131 |
| 4.2.4 Микроструктура монокристаллического сплава Гейслера $\text{Ni}_{2.19}\text{Mn}_{0.81}\text{Ga}$ в изотермических условиях..... | 133 |
| 4.3 Магнитокалорический эффект монокристаллического соединения MnAs в сильных магнитных полях..... | 141 |
| 4.3.1 Намагниченность и фазовая диаграмма..... | 141 |
| 4.3.2 Адиабатическое изменение температуры (прямой метод)..... | 143 |
| 4.3.3 Изотермическое выделение/поглощение тепла (прямой метод)..... | 145 |
| 4.3.4 Изотермическое изменение энтропии (косвенный метод)..... | 146 |
| Выводы по главе 4..... | 149 |
| ЗАКЛЮЧЕНИЕ..... | 151 |
| СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ..... | 155 |
| ПУБЛИКАЦИИ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ..... | 156 |
| СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ..... | 160 |
| Благодарности..... | 180 |

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы. В настоящее время большие усилия научных групп во всем мире направлены на создание и интенсивное изучение новых функциональных материалов. Интерес к таким материалам вызван, прежде всего, поиском новых ярких физических эффектов, которые могут послужить основой для разработки современных технологий в различных отраслях. Часто физические эффекты в новых функциональных материалах связаны с проявлением различных типов фазовых переходов (ФП). Например, термоупругий мартенситный ФП, который наблюдается во многих интерметаллических соединениях, в частности, Ni-содержащих, сопровождается значительным изменением размеров и формы (эффектом памяти формы (ЭПФ)) [1]. ЭПФ обусловлен перестройкой мартенситной двойниковой структуры при термоупругом структурном ФП. Материалы, обладающие ЭПФ, нашли широкое применение в медицине и приборостроении. В Mn-содержащих сплавах, таких как сплав Гейслера Ni_2MnGa , термоупругий структурный ФП происходит в магнитоупорядоченной ферромагнитной фазе сплава [2]. На сегодняшний день одно из актуальных направлений в области физики твердого тела и материаловедения – поиск новых материалов с магнитоструктурными ФП, которые индуцируются температурой, магнитным полем и внешними упругими напряжениями [3-6]. При магнитоструктурных ФП наиболее ярко проявляется связь между кристаллической решеткой и магнитной спиновой подсистемой, что приводит к одновременному изменению структуры и магнитных свойств под действием внешних параметров (давление, магнитное поле, температура) и проявлению таких эффектов, как гигантское магнитосопротивление, магнитокалорический эффект (МКЭ) и магнитоуправляемый ЭПФ [7-10].

Особый интерес привлекает МКЭ, который заключается в адиабатическом изменении температуры (ΔT_{ad}) или изотермическом выделении/поглощении тепла (q) в магнетике при воздействии на него внешнего магнитного поля [10]. МКЭ в магнитных соединениях открывает возможность создания твердотельных магнитных холодильников и тепловых насосов. Предполагается, что они будут более экологичными, технологичными и экономичными, чем традиционные фреоновые холодильники [11]. Фундаментальное исследование МКЭ интересно, как с точки зрения физики магнетизма, так и термодинамики твердого тела [12]. МКЭ является мощным и широко используемым инструментом для исследования магнитоструктурных ФП, включая их механизмы. Как правило, МКЭ достигает максимальных значений в области магнитных ФП: вблизи точки Кюри (ФП 2-го рода) и магнитоструктурных переходов (ФП 1-го рода) [12]. В зависимости от знака адиабатического изменения температуры магнетика при включении магнитного поля выделяют прямой ($\Delta T_{ad} > 0$) и обратный ($\Delta T_{ad} < 0$) МКЭ. Для исследования МКЭ существуют косвенные и прямые методы. Прямой метод – это

непосредственное измерение ΔT_{ad} магнетика под действием магнитного поля. МКЭ косвенным методом определяют, рассчитывая по соотношениям Максвелла на основе данных намагниченности и теплоемкости, как функций температуры и магнитного поля. Косвенные методы полезны для эффективного отбора перспективных магнитных материалов, и в современных работах по изучению МКЭ они преобладают [5]. Однако, косвенные методы не свободны от потенциальных ошибок. В литературе сообщается, что погрешность рассчитанной величины МКЭ косвенным методом может достигнуть 20-30% [13]. Применение более достоверных прямых методов осложняется отсутствием стандартных методик, необходимостью создания адиабатических условий и использованием высоких магнитных полей. В работах по прямому изучению МКЭ, в основном, применяются наиболее доступные магнитные поля до 2 Тл [5,7-10]. Магнитные поля в 2 Тл можно создать магнитными системами на основе постоянных магнитов, что удобно для экспериментальных исследований и потенциальных применений. Однако, для таких перспективных материалов, как сплавы Гейслера и соединения MnAs, магнитного поля величиной в 2 Тл недостаточно для полного завершения ФП 1-го рода [5], и соответственно, для достижения максимальной величины ΔT_{ad} . Поэтому исследования МКЭ прямым методом в сильных магнитных полях в настоящее время очень актуально [12].

Кроме ΔT_{ad} , еще одной величиной, характеризующей МКЭ, является изотермическое выделение/поглощение тепла q [14]. Величина q – один из важнейших физических параметров, характеризующий максимальное количество тепла, которое может быть передано единицей массы материала от холодного резервуара к горячему в одном термодинамическом цикле. Как правило, q определяется косвенно, путем расчета на основе уравнения, вытекающего из 2-го начала термодинамики, и соотношения с использованием данных теплоемкости в магнитном поле, что влечет за собой накапливание систематических погрешностей [14]. Недавно был предложен простой метод прямого измерения q в сильных магнитных полях, позволяющий повысить достоверность измерений [П1]. Таким образом, измерение изотермического выделения/поглощения тепла в сильных магнитных полях прямым методом является актуальной задачей.

В сплавах, обладающих магнитоструктурным ФП, вклады от структурной и магнитной подсистем в МКЭ являются определяющими [5, 15]. Поэтому более детальное исследование кристаллической структуры и магнитных свойств непосредственно в процессе магнитоструктурного ФП, индуцированного магнитным полем, позволит понять природу взаимодействия подсистем твёрдого тела и их вклады в МКЭ. Структура сплавов Гейслера изучается с использованием множества стандартизованных методик: оптическая, растровая и просвечивающая электронная микроскопия, рентгеновская дифракция и др. обычно без воздействия магнитного поля [16, 17]. Поэтому создание новых методов, позволяющих изучать

микроструктуру непосредственным наблюдением (*in-situ*) в сильных магнитных полях является актуальной задачей.

Как предполагают, наилучшими кандидатами в качестве рабочего тела будущих магнитных холодильников, будут материалы с высокими значениями МКЭ при комнатной температуре. К таким материалам можно отнести сплавы Гейслера семейства Ni-Mn-Z ($Z = \text{Ga, In, Sn}$) и соединение MnAs, обладающие магнитоструктурным ФП вблизи комнатной температуры [3-6, 18]. Сплавы Гейслера семейств Ni-Mn-Sn, Ni-Mn-In-Co вызывают особый интерес, т.к. облают высокой чувствительностью температуры мартенситного ФП к внешнему полю [19] и большими значениями обратного МКЭ (в $\text{Ni}_{45.7}\text{Mn}_{36.6}\text{In}_{13.5}\text{Co}_{4.2}$ $\Delta T_{ad} = -8$ К при $\mu_0 H = 1.95$ Тл [20]). Сплавы Гейслера семейства Ni-Mn-Ga и соединение MnAs привлекают внимание, благодаря высоким значениям прямого МКЭ. Например, по оценке [18] величина ΔT_{ad} для соединения MnAs должна составлять 13 К в магнитном поле 14 Тл. Прямыми методами этот результат не был подвержен.

Целью настоящей работы являлось исследование магнитоструктурного фазового перехода и магнитокалорических свойств сплавов Гейслера семейств Ni-Mn-Ga, Ni-Mn-Sn, Ni-Mn-In-Co и монокристаллического соединения MnAs в сильных магнитных полях. Для достижения этой цели решались следующие основные задачи.

1. Синтез сплавов Гейслера семейства Ni-Mn-In-Co с температурой ФП 1-го рода близкой к комнатной температуре. Комплексное исследование кристаллической структуры, ее эволюции в зависимости от температуры, позиций замещения атомов для сплавов Гейслера семейства Ni-Mn-In-Co методами нейтронной и синхротронной дифракции. Изучение магнитных свойств и магнитного упорядочения синтезированных сплавов Гейслера семейства Ni-Mn-In-Co.

2. Экспериментальное изучение прямыми методами адиабатического изменения температуры и изотермического выделения/поглощения тепла в сплавах Гейслера семейств Ni-Mn-Z ($Z = \text{Ga, In, Sn}$) и монокристаллическом соединении MnAs в сильных магнитных полях. Исследование зависимости МКЭ от химического состава сплавов семейства Ni-Mn-In-Co. Сопоставление данных о магнитокалорических свойствах, полученных прямым методом, с результатами, полученных косвенными методами.

3. Разработка методов исследования магнитоиндуцированной мартенситной двойниковой структуры сплавов Гейслера в сильных магнитных полях в адиабатических и изотермических условиях. Исследование эволюции магнитоиндуцированной мартенситной двойниковой структуры в сильных магнитных полях с использованием разработанных методов на поли- и монокристаллических сплавах, обладающих прямым и обратным МКЭ.

Научная новизна работы определяется следующими результатами, полученными впервые.

1. Методами нейтронной и синхротронной дифракции определены параметры кристаллических решеток высоко- и низкотемпературной фаз, их эволюции в зависимости от температуры, уточнены позиции замещения атомов для сплавов $\text{Ni}_{43}\text{Mn}_{37.9}\text{In}_{12.1}\text{Co}_7$, $\text{Ni}_{43}\text{Mn}_{37.7}\text{In}_{12.3}\text{Co}_7$ и $\text{Ni}_{43}\text{Mn}_{37.65}\text{In}_{12.35}\text{Co}_7$. В сплаве $\text{Ni}_{43}\text{Mn}_{37.9}\text{In}_{12.1}\text{Co}_7$ выявлено отсутствие антиферромагнитного упорядочения в низкотемпературной фазе, определена температура перехода в спин-стекольное состояние ~ 19 К.

2. По результатам исследования МКЭ прямыми и косвенными методами в сплавах Гейслера семейства $\text{Ni}_{43}\text{Mn}_{(50-y)}\text{In}_y\text{Co}_7$ ($12.35 \geq y \geq 12.1$) определена зависимость величины МКЭ от химического состава.

3. Проведены прямым методом исследования адиабатического изменения температуры и изотермического выделения/поглощения тепла сплавов Гейслера $\text{Ni}_{2.16}\text{Mn}_{0.84}\text{Ga}$, $\text{Ni}_{43}\text{Mn}_{46}\text{Sn}_{11}$ и монокристаллического соединения MnAs в сильных магнитных полях до 14 Тл. Продемонстрированы рекордные значения МКЭ соединения MnAs .

4. Создана оригинальная экспериментальная установка – оптический микроскоп, работающий в сильных магнитных полях до 14 Тл в температурном диапазоне 77К - 423К, позволяющий непосредственно изучать микроструктуру мартенситных двойников сплавов под действием сильных магнитных полей в адиабатических и изотермических условиях, а также в *in-situ* режиме определять температуру образцов.

5. С помощью разработанной оптической установки изучено протекание термоупругого мартенситного перехода поли- и монокристаллических сплавов Гейслера $\text{Ni}_{2.16}\text{Mn}_{0.84}\text{Ga}$, $\text{Ni}_{43}\text{Mn}_{46}\text{Sn}_{11}$ и $\text{Ni}_{2.19}\text{Mn}_{0.81}\text{Ga}$, соответственно, под действием сильных магнитных полей до 14 Тл в адиабатическом и изотермическом режимах. Построены магнитные фазовые диаграммы для $\text{Ni}_{2.16}\text{Mn}_{0.84}\text{Ga}$, $\text{Ni}_{43}\text{Mn}_{46}\text{Sn}_{11}$ и $\text{Ni}_{2.19}\text{Mn}_{0.81}\text{Ga}$ в области ФП 1-го рода на основании наблюдения микроструктуры в магнитном поле до 14 Тл.

6. В сплаве $\text{Ni}_{2.16}\text{Mn}_{0.84}\text{Ga}$ установлены существенные отличия протекания магнитоиндуцированного термоупругого мартенситного перехода в сильных магнитных полях в адиабатических и изотермических условиях.

7. В сплаве $\text{Ni}_{43}\text{Mn}_{46}\text{Sn}_{11}$, обладающем обратным МКЭ, установлено влияние остаточной низкотемпературной фазы, сформировавшейся после первого цикла включения-выключения магнитного поля, на фазовый состав и МКЭ при последующих включениях магнитного поля.

8. В монокристаллическом сплаве $\text{Ni}_{2.19}\text{Mn}_{0.81}\text{Ga}$ установлен гетерогенный характер зарождения магнитоиндуцированной низкотемпературной фазы, из-за чего для индуцирования

низкотемпературной фазы при повторных включениях магнитного поля необходима меньшая величина поля.

Научная и практическая значимость работы. В данной работе синтезированы сплавы Гейслера с магнитоструктурным ФП 1-го рода вблизи комнатной температуры, что представляет интерес для практического применения в твердотельных холодильных устройствах. При этом созданная серия сплавов $\text{Ni}_{43}\text{Mn}_{(50-y)}\text{In}_y\text{Co}_7$, где $12.35 \geq y \geq 12.1$ с обратным МКЭ может служить прототипом рабочего тела многокаскадного холодильника. Установленные параметры кристаллической структуры, магнитного упорядочения и особенности магнитоструктурного перехода в синтезированных сплавах расширяют знания о фазовой диаграмме системы Ni-Mn-In-Co, что в свою очередь, позволяет упростить поиск перспективных составов для рабочего тела будущих магнитных холодильников.

Результаты систематического исследования адиабатического изменения температуры и изотермического поглощения/выделения тепла прямым методом в сильных магнитных полях и широком интервале температур в сплавах Гейслера и соединении MnAs позволяют спрогнозировать параметры будущих холодильников и тепловых насосов: максимальную разность температур при охлаждении, количество тепла, передаваемое за один цикл охлаждения. Определенные в работе рекордные значения МКЭ в монокристалле MnAs среди известных твердотельных магнетиков делает данное соединение одним из перспективных в качестве рабочего тела магнитного рефрижератора. Предложенная в данной работе оригинальная методика позволяет изучить оптическим методом в сильных магнитных полях при разных термодинамических условиях в интервале температур от 77 К до 423 К широкий спектр материалов и выявить фундаментальные аспекты магнитоиндуцированных ФП. Исследования формирования мартенситной структуры моно- и поликристаллических сплавов Гейслера под действием сильных магнитных полей в адиабатических и изотермических условиях, проводимые на специально разработанном оптическом микроскопе, выявили ряд особенностей протекания магнитоструктурного ФП, и его влияния на МКЭ. Экспериментально показано, что для реализации наиболее эффективных термодинамических циклов, таких, как цикл Карно в перспективных магнитных холодильниках и тепловых насосах учет этих особенностей необходим, так как выявленные отличия полевых зависимостей магнитоиндуцированных ФП в различных термодинамических режимах, влияние остаточной низкотемпературной фазы на величину МКЭ весьма существенны. Полученные экспериментальные данные должны стимулировать теоретические работы для качественного и количественного описания обнаруженных зависимостей.

Методология и методы исследования. В работе для проведения структурных исследований использовался широкий комплекс методик (рентгеноструктурный анализ,

нейтронная и синхротронная дифракция). Магнитные и термодинамические свойства изучены при использовании современных традиционных методик: исследования магнитных свойств (вибрационный магнитометр, СКВИД магнитометр, системы измерения физических свойств PPMS-9T и PPMS-14T), дифференциальная сканирующая калориметрия.

В работе, кроме стандартных, использованы оригинальные методики прямого измерения адиабатического изменения температуры и изотермического поглощения/выделения тепла в магнитных полях до 14 Тл в диапазоне температур от 4.2 К до 350 К [7]. Также применена установка, созданная автором, по наблюдению микроструктуры под действием сильных магнитных полей при адиабатических и изотермических условиях в интервале температур от 77 К до 423 К [A1].

Положения, выносимые на защиту:

1. Абсолютные максимумы (по модулю) температурных зависимостей величины адиабатического изменения температуры $\Delta T_{ad}(T)$ в магнитном поле 10 Тл сплавов Гейслера $Ni_{43}Mn_{37.65}In_{12.35}Co_7$, $Ni_{43}Mn_{37.7}In_{12.3}Co_7$, $Ni_{43}Mn_{37.8}In_{12.2}Co_7$ при постоянных значениях Ni , Co , при увеличении содержания Mn , и уменьшении In сдвигаются в область более высоких температур за счет сдвига характерных температур фазового перехода 1-го рода, при этом имеет место рост максимального значения $|\Delta T_{ad}|$.

2. Адиабатическое изменение температуры в монокристаллическом соединении $MnAs$ в магнитном поле 10 Тл при $T=311$ К равно 15 К, а изотермическое выделение/поглощение тепла составляет 9.3 кДж/кг при $T=318$ К и $\mu_0H=10$ Тл.

3. Магнитные фазовые диаграммы ($T-\mu_0H$) для поли- и монокристаллических сплавов Гейслера $Ni_{43}Mn_{46}Sn_{11}$ и $Ni_{2.19}Mn_{0.81}Ga$, соответственно, вблизи магнитоструктурных переходов, построенные на основании наблюдения микроструктуры в сильных магнитных полях до 12 Тл имеют линейный вид зависимости с соответствующими коэффициентами наклона -2.8 К/Тл и 0.5 К/Тл.

4. В сплаве Гейслера $Ni_{2.16}Mn_{0.84}Ga$ в адиабатических условиях для полного завершения магнитоиндуцированного структурного превращения из высокотемпературной фазы (аустенит) в низкотемпературную фазу (мартенсит) требуется существенно большее магнитное поле, чем в изотермических.

5. В сплаве Гейслера $Ni_{43}Mn_{46}Sn_{11}$, обладающем обратным магнитокалорическим эффектом, остаточная низкотемпературная фаза, сформировавшаяся после первого цикла включения-выключения магнитного поля, оказывает влияние на последующие циклы магнитоиндуцированного фазового перехода и уменьшает величину магнитокалорического эффекта.

Достоверность результатов, полученных в диссертации, подтверждается совпадением результатов прямых измерений с результатами, полученными другими методами, применением современных апробированных методов исследования с использованием высокочувствительной регистрирующей аппаратуры, анализом погрешностей измерений, многократной воспроизводимостью экспериментальных результатов и их согласием с литературными данными.

Апробация работы. Основные результаты докладывались на следующих всероссийских и международных конференциях и конкурсах: Moscow International Symposium on Magnetism – MISM (Москва, 2011, 2014, 2017); 11-ый, 12-ый и 13-ый Молодежный конкурс имени Ивана Анисимкина (Москва, 2014, 2015, 2016); 6th, 8th Joint European Magnetic Symposia - JEMS (Parma, Italy, 2013; Glasgow, UK, 2016); заседание секции «Магнетизм» Научного совета РАН по физике конденсированных сред (Москва, 2014, 2016); международная конференция «Сплавы с эффектом памяти формы: свойства, технологии и перспективы» (Витебск, Беларусь, 2014); 10th European Conference on Magnetic Sensors and Actuators – EMSA (Vienna, Austria, 2014); 7th International Workshop on Magnetic Wires - IWMW (Ordizia, Spain, 2015); 20th International Conference on Magnetism – ICM (Barcelona, Spain, 2015); Международная конференция «Фазовые переходы, критические и нелинейные явления в конденсированных средах» (Челябинск, 2015; Махачкала 2017); VI Euro-Asian Symposium "Trends in Magnetism" - EASTMAG (Krasnoyarsk, 2016); 7th International Conference on Magnetic Refrigeration at Room Temperature – Thermag VII (Turin, Italy, 2016); IX Международная конференция «Фазовые превращения и прочность кристаллов (Черноголовка, 2016); IEEE International Magnetics Conference – INTERMAG (Dublin, Ireland, 2017); 4th International Symposium on Advanced Magnetic Materials and Applications – ISAMMA (Phu Quoc, Vietnam, 2017).

Публикации. По материалам диссертации опубликовано 28 научных работ, в то числе 7 статей в журналах, входящих в Перечень рецензируемых научных изданий, рекомендованных ВАК, 9 публикаций в зарубежных рецензируемых журналах, входящих в Международные реферативные базы данных и системы цитирования Scopus и Web of Science, 10 публикаций в трудах всероссийских и международных конференции, 1 патент РФ.

Личный вклад. В диссертации изложены экспериментальные результаты, полученные лично автором или при его непосредственном участии. Сплавы Гейслера семейства Ni-Mn-In-Co изготовлены в со-авторстве с к.ф.-м.н. А.В. Машировым. Исследования на основе биттеревского магнита проводились при поддержке коллектива (к.ф.-м.н. Ю.С. Кошкидько, доктор Я. Цвик) Международной лаборатории сильных магнитных полей и низких температур (г. Вроцлав, Польша). Эксперименты по синхротронной и нейтронной дифракции проводились под руководством профессора Пнины Ари-Гур из Университета Западного Мичигана, США.

Объем и структура диссертации. Диссертация состоит из введения, 4-х глав, заключения, списка сокращений и условных обозначений, списка публикаций автора по теме диссертации и списка цитируемой литературы. Работа содержит 180 страниц, 99 рисунков, 14 таблиц и списка литературы, включающего 232 источника.

ГЛАВА 1. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ

1.1 Фазовые переходы

В природе различают фазовые переходы 1-го и 2-го рода. Фазовые переходы (ФП) по Эренфесту характеризуются порядком тех производных термодинамического потенциала, которые испытывают конечные изменения при превращении. Переходы, в которых скачкообразно изменяются первые производные термодинамического потенциала по температуре и давлению, и, как следствие, функции энтропии, объема и намагниченности терпят разрыв в точке перехода, относятся к ФП 1-го рода [21,22]. Примерами ФП 1-го рода являются плавление, кристаллизация, кипение, изменение кристаллической модификации, например закалка стали. К ФП 2-го рода относятся те переходы, у которых первые производные термодинамического потенциала непрерывны, но при этом имеют место скачки его второй производной, например, теплоёмкость, коэффициент объемного теплового расширения [21, 22]. В точке ФП 2-го рода энтропия, объем и намагниченность не имеют разрывов, потому что данные параметры являются первыми производными термодинамического потенциала, при этом теплоемкость – вторая производная термодинамического потенциала имеет разрыв и изменяется скачкообразно в точке ФП 2-го рода. Согласно определению Эренфеста при магнитных ФП 2-го рода в точке превращения скачком изменяется объемная магнитострикция, магнитная восприимчивость.

1.1.1 Магнитные фазовые переходы

Магнитные превращения обычно относят к ФП 2-го рода. Примерами служат точка Кюри в ферромагнетиках и точка Нееля в антиферромагнетиках. Однако, существуют и магнитные ФП 1-го рода. Основную роль в данных переходах играет изменение магнитных (обменных) взаимодействий, при этом изменение симметрии и объема кристаллической решетки являются сопутствующими эффектами [22].

Магнитные ФП 1-го рода также как и 2-го рода можно поделить на два типа: порядок-беспорядок и порядок-порядок [22]. Магнитный ФП «порядок-порядок» – переход с инверсией обменного взаимодействия. Термин «обменное взаимодействие» [23] используется для теоретического изучения магнитных ФП, которые связаны с изменением характера спинового упорядочения, возникающие, например, при переходе из ферромагнитного состояния вещества в антиферромагнитное или из сложной спиральной магнитной структуры в ферромагнитную или антиферромагнитную. Переход «порядок-беспорядок» объясняется разрушением спинового

упорядочения. Данный тип магнитного ФП 1-го рода наблюдается при переходах из ферромагнитного состояния вещества в парамагнитное или из антиферромагнитного в парамагнитное. Теоретическое изучение данного класса магнитных ФП начато Бином и Родбеллом [24]. Основным объяснением магнитного ФП 1-го рода по теории Киттеля [23], а также Бина и Родбелла [24] является сильное изменение обменных взаимодействий в зависимости от межатомного расстояния, а также связанное с этим изменение упругой энергии вещества [22]. Данный механизм магнитного ФП получил название обменно-стрикционного. В качестве примеров магнитного ФП 1-го рода можно привести следующие вещества: некоторые сплавы Гейслера, MnAs, Mn₂Ge₃, FeRh, Dy, V₂O₃, Ti₂O₃ и др. (подробнее в работе [22]).

1.1.2 Структурные фазовые переходы

Структурные фазовые переходы – фазовые переходы в кристаллических твёрдых телах, состоящие в перестройке структуры этих тел за счёт изменения взаимного расположения отдельных атомов, ионов или их групп и приводящие обычно к изменению типа симметрии кристалла [25]. Структурные переходы можно, как и магнитные, разделить на переходы порядок-порядок и порядок-беспорядок. Структурные ФП типа порядок-порядок, в свою очередь, условно делятся на протекающие по мартенситному или немартенситному типу. Также иногда немартенситные превращения называют высокотемпературными, а мартенситные – низкотемпературными. Данное разграничение принципиально отражает черты обоих типов превращения, но при этом не исключает возможных комбинированных ситуаций.

Мартенситное превращение (МП) в сплавах – это структурный ФП бездиффузионного кооперативного типа, который характеризуется согласованными смещениями соседних атомов на расстояния меньше межатомных и строгой кристаллической связью между решетками исходной и конечной фаз [26, 27]. МП обладают большой ряд материалов: чистые металлы (Ti, Co, Na, Fe, Tl, Li и др), сплавы на основе этих металлов и других (Fe-Mn, Fe-Ni, Ti-Ni, Ti-Mo, Ti-Fe. Cu-Al, Au-Cd, In-Tl), отдельные неорганические и органические соединения, некоторые сплавы Гейслера [28, 29]. Список материалов, обладающих МП непрерывно расширяется.

МП имеет следующие характерные особенности [26-31]. Механизм МП носит сдвиговый характер. В процессе превращения атомы смещаются друг относительно друга на расстояния, не превышающие межатомные, при этом соседи в высокотемпературной фазе остаются соседями мартенситной фазе. Несмотря на то, что относительные перемещения атомов малы, абсолютные смещения атомов при МП могут достигать макроскопических размеров (при этом происходит изменение формы превращенного объема высокотемпературной фазы), что

является следствием сдвигового механизма превращения и приводит к образованию на поверхности полированного шлифа образца характерного рельефа [32, 33].

МП являются ФП 1-рода, их принято характеризовать температурами начала и конца прямого и обратного превращений. Переход из высокотемпературной фазы в низкотемпературную (мартенсит) характеризуется температурой M_s («мартенсит старт»), при которой появляются зародыши мартенситной фазы в матрице высокотемпературной фазы, и температурой M_f («мартенсит финиш») – завершение формирования мартенсита. Такой переход принято называть прямым. При обратном превращении из мартенситной фазы в высокотемпературную фазу температуры начала и конца обозначают символами A_s («аустенит старт») и A_f («аустенит финиш»), т.к. высокотемпературная фаза условно носит название «аустенит» [26] (рис.1.1). Также необходимо отметить следующие особенности МП: МП сильно зависит от химического состава сплава; часто даже при низких температурах скорость МП очень велика, т.е. процесс часто атермический (зарождение и рост кристаллов новой фазы от температуры не зависят); скорость роста кристаллов мартенсита во многих случаях близка к скорости звука; развитие МП происходит главным образом за счет образования новых кристаллов, а не в результате увеличения размеров ранее возникших; при термоупругом МП увеличение количества мартенситной фазы может происходить за счет подрастания уже имеющихся кристаллов; МП может быть обратимыми и необратимыми [26-27].

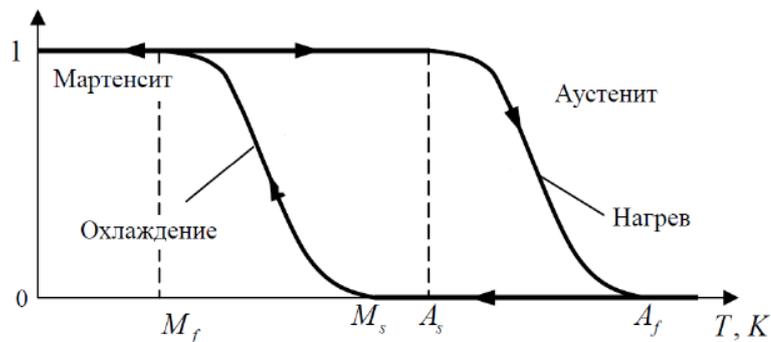


Рисунок 1.1 – Температурная зависимость объемной доли мартенсита в кристалле [26-27]

Рождение кристалла новой фазы внутри родительской, аустенитной матрицы сопровождается появлением поверхностной и упругой энергий. Превращение может быть обратимым, в случае, если кристаллические решетки фаз мало отличаются, и аккомодация кристаллов новой фазы и матрицы не сопровождается необратимой пластической деформацией. В данном случае гистерезис между прямым и обратными переходами будет небольшим и, следовательно, при превращении может быть полностью обратимым. Данному превращению с обратимым характером способствует высокий предел прочности фаз и низкий модуль

упругости, что обеспечивает упругую аккомодацию собственной деформации превращения. Мартенситные превращения подобного типа называются термоупругими [26]. Обратимый характер превращения является необходимым условием для появления обратимых эффектов при внешнем нагружении: сверхупругость, высокое демпфирование, эффекта памяти формы, магнитная память формы, магнитокалорический эффект [26].

В случае, когда мартенситная фаза является ферромагнитной, ее можно индуцировать магнитным полем [26]. Механизм перестройки мартенситных двойников магнитным полем схематично показан на рис. 1.2 [26, 34]. При охлаждении сплавов, обладающих МП, ниже M_f имеет место самоаккомодирующий мартенсит (рис.1.2 а). В данном случае границы ферромагнитных доменов будут совпадать с границами мартенситных вариантов. Магнитное поле H при некоторых условиях может приводить к росту мартенситных вариантов, магнитный момент которых выгодно ориентирован по отношению к магнитному полю H (рис.1.2 б). При некотором критическом значении магнитного поля H_c все мартенситные варианты выстраиваются вдоль направления магнитного поля (рис.1.2в). Подобная картина наблюдалась с помощью оптического метода в монокристаллическом сплаве Гейслера $Ni_{53,8}Mn_{23,7}Ga_{22,5}$ [35].

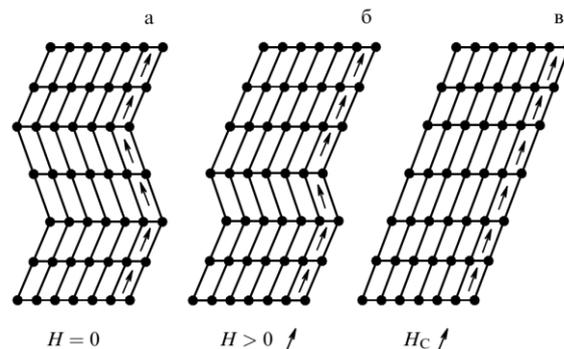


Рисунок 1.2 – Перераспределение мартенситных вариантов в магнитном поле [26, 34]

1.1.3 Магнитоструктурные фазовые переходы

Особый интерес представляют материалы, которые имеют сильное взаимодействие между кристаллической решеткой и магнитными степенями свободы [36], приводящее к термодинамическому магнитному ФП 1-го рода. Такие ФП, при в которых существует сильная связь между атомами кристаллической решетки и магнитной спиновой системой, приводят к одновременному изменению магнитных и структурных свойств, и называются магнитоструктурными [36]. Магнитоструктурным ФП можно управлять температурой, магнитными полями или давлением. В магнитоструктурном ФП связь магнитного и структурного переходов, приводит к появлению различных эффектов, таких как гигантское

магнитосопротивление [37], магнитокалорический эффект [38, 39], магнитоуправляемый ЭПФ и магнитострикция [40]. Из известных на данный момент материалов с магнитоструктурным ФП сплавы Гейслера и соединение MnAs вызывают большой интерес, т.к. имеют температуры магнитоструктурного ФП вблизи комнатных, что увеличивает прикладное значение, особенно в области магнитного твердотельного охлаждения. Соответственно, ниже рассмотрены основы магнитного охлаждения и нагрева, методы определения магнитокалорического эффекта и проведен анализ современных научных работ, посвященных магнитоструктурному переходу и магнитокалорическому эффекту в сплавах Гейслера и соединении MnAs.

1.2 Сплавы Гейслера

История одного из самых интересных классов материалов восходит к 1903 году, когда Фриц Гейслер обнаружил, что сплав Cu_2MnAl ведет себя как ферромагнетик, хотя входящие в его состав элементы сами по себе не являются магнитными [41,42]. В настоящее время данный сплав и родственные ему композиции представляют обширную коллекцию из более чем 1000 соединений, которые теперь известны как сплавы Гейслера. Сплавы Гейслеры представляют собой тройные интерметаллические соединения с общими стехиометрическими формулами XYZ (полугейслеровы сплавы) или X_2YZ (полные сплавы Гейслера, в дальнейшем сплавы Гейслера), где X и Y - переходные металлы, а Z - элемент 3, 4, 5 группы таблицы Менделеева [41, 42]. На рисунке 1.3 с помощью цвета показаны химические элементы, из которых возможны комбинации сплавов Гейслера.

Позже в сплавах Гейслера обнаружили целый ряд уникальных физических свойств и явлений. Например, в 1980 году в некоторых сплавах Гейслера открыли полуметаллическое поведение, которое приводит к высокой спиновой поляризации носителей тока [43], а в системе Ni_2MnGa – мартенситный переход и связанные с ним деформации образца (до 10%) в магнитном поле [44]. В дальнейшем мартенситный переход обнаружен у семейства сплавов Ni-Mn-Z (где $Z = \text{In, Sn}$) с нестехиометрическими составами [45-47]. Сильная зависимость структурных и магнитных свойств сплавов Гейслера от внешних параметров, наличие мартенситного перехода, приводит к появлению целого ряда эффектов: полуметаллический ферромагнетик (Co_2FeSi , NiMnSb и т.д.), магнитооптический эффект (MnPtSb и т.д.), сверхпроводимость (YbPd_2Sn , Ni_2ZrSn , и т.д.), эффект памяти формы (Ni_2MnGa , Mn_2NiGa и т. д.), топологические изоляторы (REPtBi , $\text{RE} =$ редкоземельные элементы и т. д.), магнитокалорические и магнитоструктурные свойства (NiMnIn , NiMnSb и т. д.) [48-53]. Все эти свойства указывают на то, что сплавы Гейслера являются потенциальными кандидатами для применения в спинтронике, солнечных элементах, фотоэмиссии высоких энергий,

сверхпроводимости, термоэлектрических преобразователях и альтернативной энергетике [54]. Однако, большинство данных эффектов требуют более детального изучения. В частности, существует множество открытых фундаментальных вопросов в области магнитоструктурного перехода и сопутствующего магнитокалорического эффекта в сплавах Гейслера.

X₂YZ Сплавы Гейслера

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

Рисунок 1.3 – Периодическая таблица химических элементов. Огромное количество сплавов Гейслера может быть сформировано комбинацией различных элементов в соответствии с цветовой схемой [42, 54]

1.2.1 Магнитоструктурный переход, кристаллическая структура и магнитные свойства сплавов Гейслера семейств Ni-Mn-Z (Z = Ga, In, Sn)

Впервые термоупругое мартенситное превращение в сплавах Гейслера было продемонстрировано в 1984 году в стехиометрическом образце Ni₂MnGa учеными Webster и др. [2]. Ранее, в 1960 году в сплаве Ni₂MnGa были обнаружены ферромагнитные свойства [55], и высокоупорядоченная структура L2₁ подтверждена нейтронографическими измерениями [2, 56]. С тех пор количество работ по изучению мартенситного превращения в сплавах Гейслера растет экспоненциально.

В современной литературе под термоупругим мартенситным переходом в сплавах Гейслера понимается магнитоструктурный ФП 1-го рода из высокосимметричной (часто кубической) высокотемпературной фазы в низкосимметричную низкотемпературную (например, тетрагональную), при этом высокотемпературную фазу принято называть «аустенитная фаза» и низкотемпературную - «мартенситная фаза» [26]. На данный момент известно, что мартенситным переходом обладают сплавы Гейслера со стехиометрическим

составом Ni_2MnGa [2], нестехиометрическими составами семейств Ni-Mn-Z ($Z = \text{Ga, In, Sn, Sb}$) [3, 19, 45, 56]. И также доказано, что добавление четвертого легирующего элемента позволяет влиять на магнитные свойства и сохранять наличие магнитоструктурного перехода, например, сплавы семейства Ni-Mn-In-Co [19].

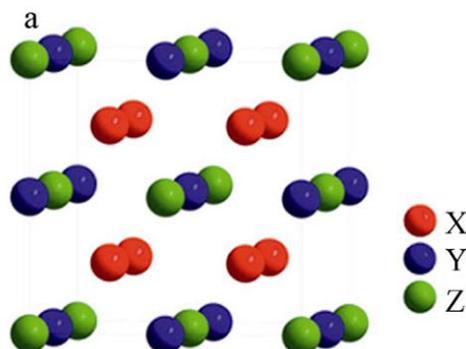


Рисунок 1.4 – Кристаллическая структура сплавов Гейслера X_2YZ (тип структуры $L2_1$) [57]

Сплавы Гейслера, обладающие мартенситным ФП, в высокотемпературной аустенитной фазе имеют кубическую структуру типа $L2_1$ (пространственная группа $Fm\bar{3}m$) [54, 56-58] (рис. 1.4). Данная структура представляет собой четыре взаимопроникающие ГЦК подрешетки, где атомы X располагается в позициях $8c$, $Y - 4b$, $Z - 4a$ [54, 59-62]. В низкотемпературной мартенситной фазе структура сплавов Гейслера зависит от химического состава и технологии получения [57, 63, 64].

Сплавы Гейслера обладают интересными магнитными свойствами. В одном и том же семействе сплавов можно исследовать ряд разнообразных магнитных явлений [3,19]. Из работ [55-56] известно, что в сплавах Гейслера семейства Ni-Mn-X основной вклад в намагниченность определяют атомы Mn , при этом атомы Ni обладают меньшим магнитным моментом [55-56]. В сплавах Гейслера семейства Ni-Mn-Ga на основе зонной теории рассчитано, что $3d$ -состояния Mn со спином вверх являются практически полностью заполненными, а со спинами вниз почти незаполненными. $3d$ -волновые функции атомов Mn перекрываются с $3d$ волновыми функциями атомов элемента X . В сплаве Гейслера Ni_2MnGa магнитный момент в основном локализован на атомах Mn ($\mu_{Mn} \approx 4.17\mu_B$), а на магнитный момент Ni приходится $\mu_{Ni} \leq 0.3\mu_B$ [2]. В стехиометрическом составе сплава Ni_2MnIn с кубической структурой типа $L2_1$ известно, что магнитный момент атома Ni равен $\mu_{Ni} \approx 0.28\mu_B$, атома $Mn - \mu_{Mn} \approx 3.72\mu_B$, атома $In - \mu_{In} \approx 0.07\mu_B$ [67].

Исследования обменного интеграла в системах Ni-Mn-Z ($Z = \text{Ga, In, Sn}$) показали, что обмен между магнитными моментами в сплавах Гейслера осуществляется посредством

взаимодействия Рудермана-Киттеля-Касуя-Иосиды (РККИ) [68]. Выявлено, что обменный интеграл имеет осциллирующий характер поведения и обладает дальнедействием. Зависимости обменного интеграла от выбранного элемента Z , демонстрируют наличие связи между количеством свободных электронов и обменным взаимодействием. Наличие такого вида зависимости обменного взаимодействия от электронной структуры даёт возможность контролировать магнитный порядок и магнитную структуру сплава путём изменения стехиометрии, либо путём замещения Ni , Mn или Z -компоненты в сплавах на основе Ni-Mn-Z [69-70].

Сплавы Гейслера, обладающие магнитоструктурным ФП, отличаются разнообразием возможных структурных и магнитных свойств. Рассмотрим подробнее семейства сплавов Гейслера, такие как, Ni-Mn-Ga, Ni-Mn-In, Ni-Mn-Sn и Ni-Mn-In-Co.

1.2.1.1 Сплавы Гейслера семейства Ni-Mn-Ga

Структура стехиометрического сплава Ni_2MnGa в высокотемпературной аустенитной фазе является кубической типа $L2_1$ (пространственная группа $Fm\bar{3}m$) с параметром решетки $a = 0.5825$ нм. При комнатной температуре в аустенитной фазе сплав Ni_2MnGa является ферромагнитным, а температура Кюри равна $T_c=376$ К [71]. При охлаждении сплава, высокотемпературная кубическая фаза переходит в квази-кубическую модулированную фазу ($T_p \approx 265$ К, предмартенситная фаза) с периодом модуляции $3M$, равным трем атомным плоскостям. При дальнейшем охлаждении сплава происходит структурный переход из квази-кубической фазы $3M$ в тетрагональную ферромагнитную мартенситную фазу с периодом модуляции $5M$, равным пять атомным плоскостям при температуре мартенситного превращения около 200 К ($c/a \approx 0.94$) [2]. Дальнейшее увеличение давления вдоль оси $[001]$ приводит к переходу тетрагональной фазы $5M$ в орторомбическую фазу $7M$ (рис.1.5) [72].

В сплавах Гейслера семейства Ni-Mn-Ga характерные температуры мартенситного перехода T_M и точки Кюри T_C варьируются в зависимости от стехиометрического состава. В последние годы были проведены систематические эксперименты и теоретические исследования нестехиометрических ферромагнитных сплавов $Ni_{2+x}Mn_{1-x}Ga$. Подтверждено, что магнитные и структурные переходы происходят не только в стехиометрическом сплаве, но также и в сплавах со значительными отклонениями от стехиометрии [3, 73-76]. Фазовая диаграмма в координатах $T(x)$, $T(e/a)$ (где, x – концентрация атомов Ni , e/a – концентрация валентных электронов) показана на рисунке 1.6 [72].

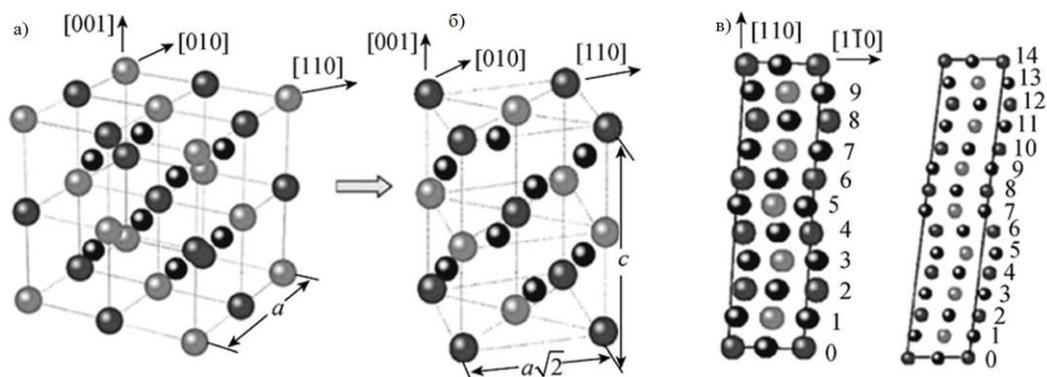


Рисунок 1.5 – Кристаллическая структура сплава Ni_2MnGa : (а) – структурный переход из фазы с кубической решеткой типа $L2_1$ в фазу с тетрагональной структурой типа $L1_0$; (б), (в) – искажения решетки в фазах $5M$ и $7M$, соответственно (схематически) [72]

Из приведённой фазовой диаграммы видно, что различные комбинации структурных и магнитных переходов сплавах семейства $Ni_{2+x}Mn_{1-x}Ga$ можно условно разбить на три группы. Первая группа сплавов ($x < 0.17$, $T_M < T_C$) – температура мартенситного перехода ниже температуры Кюри, при этом структурное превращение происходит в ферромагнитном состоянии. Во второй группе ($0.17 < x < 0.26$, $T_M \approx T_C$) имеет место слияние переходов в единый магнитоструктурный ФП 1-го рода из парамагнитного аустенита в ферромагнитный мартенсит (магнитоструктурный ФП). И в третьей группе ($x > 0.26$, $T_M > T_C$) – мартенситный переход происходит в парамагнитном состоянии при температурах, значительно выше температуры ферромагнитного упорядочения [3, 76]. В частности, в сплаве Гейслера $Ni_{2.16}Mn_{0.84}Ga$ наблюдается последовательность взаимодействующих фазовых переходов: магнитного перехода 2-го рода парамагнетик-ферромагнетик и термоупругого мартенситного структурного ФП 1-го рода из кубической фазы (аустенита) в низкотемпературную низкосимметричную фазу (мартенсит) [3,76-79] (рис. 1.7 а, б). Поликристаллический сплав нестехиометрического состава $Ni_{2.19}Mn_{0.81}Ga$ имеет слившийся магнитоструктурный переход (парамагнитный аустенит в ферромагнитный мартенсит) с ФП 2-го рода (точка Кюри) [3, 4, 76, 79] (см. рис. 1.7 а-в).

Влияние отклонений от стехиометрии на магнитные свойства в сплавах Гейслера семейства $Ni_{2+x}Mn_{1-x}Ga$ были исследованы в работах [3, 74, 80]. Выявлено, что при замене атомов Mn атомами Ni намагничённость и температура Кюри T_C уменьшаются за счет уменьшения числа атомов носителей магнитного момента (рис. 1.8). Но в то же время, температура структурного ФП увеличивается, т.к. увеличивается число электронов проводимости. Атомы Ni на d -оболочке имеют на 3 электрона больше, чем атомы Mn . При замещении атомов Mn атомами Ni происходит увеличение площади поверхности Ферми, что

ведет к росту температуры мартенситного перехода. При этом необходимо отметить, что структурный переход исчезнет, если атомы *Mn* заменить атомами других элементов.

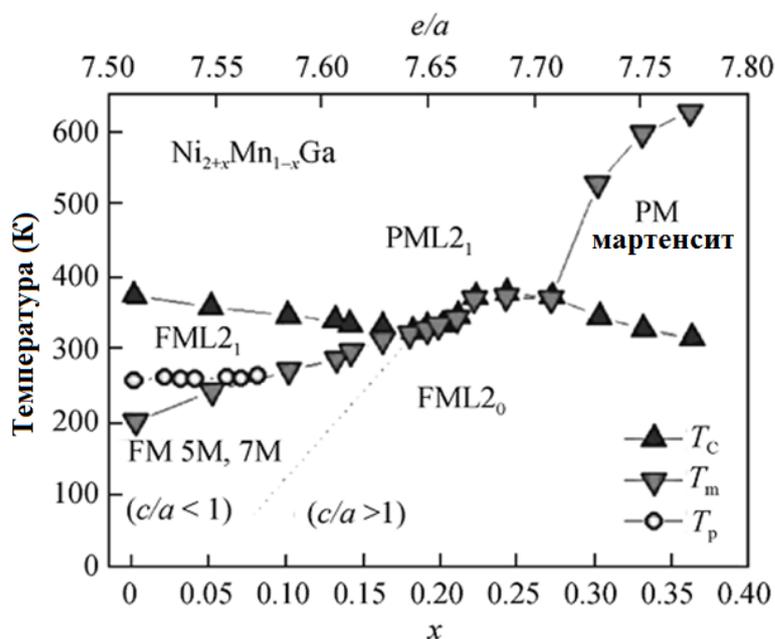


Рисунок 1.6 – Фазовая диаграмма сплавов семейства $\text{Ni}_{2+x}\text{Mn}_{1-x}\text{Ga}$, в координатах T (температура), x (концентрация атомов *Ni*), e/a (число валентных электронов на атом), при этом T_M – температура структурного перехода, T_C – температура магнитного перехода, T_P – температура предмартенситного перехода, PM – парамагнитное состояние, FM – ферромагнитное состояние [3, 76]

1.2.1.2 Сплавы Гейслера семейства Ni-Mn-Z (Z=In, Sn)

Подобно Ni_2MnGa , сплавы семейства Ni_2MnZ , где ($Z = \text{In}, \text{Sn}$) также в высокотемпературной фазе кристаллизуются в упорядоченную структуру $L2_1$ и при этом наблюдаются различные особенности магнитных свойств, особенно для нестехиометрических композиций [81-86]. В нестехиометрических композициях при понижении температуры, сплавы испытывают мартенситный переход, и низкотемпературная фаза показывает разнообразие структур в зависимости от состава и процесса получения, такие как тетрагональная структура $L1_0$ и $5M/7M$ модулированных структур (рис. 1.9). Уменьшение структурной симметрии существенно влияет на магнитное поведение материала, и, таким образом, мартенситное состояние, в большинстве случаев, демонстрирует магнитные свойства, сильно отличающиеся от аустенитной фазы.

Экспериментальные исследования показывают, что сплавы $\text{Ni}_2\text{Mn}_{1+x}\text{Z}_{1-x}$ ($Z = \text{In}, \text{Sn}$) близкие к стехиометрии ($x < 0.3$) имеют кубическую структуру типа $L2_1$ [72]. Сплавы семейства $\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{0.5-x}\text{In}_x$ испытывают мартенситное превращение в диапазоне $0.05 \leq x \leq 0.16$, в то время, как в диапазоне $0.16 \leq x \leq 0.25$, сплавы находятся в кубической фазе. При $x = 0.16$ имеет место магнитоиндуцированное структурное превращение и температура мартенситного перехода сдвигается на 42 К в поле 5 Тл [47]. В сплавах Гейслера семейства $\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{0.5-x}\text{Sn}_x$ структура мартенсита – $10M$, $14M$ или $L1_0$ формируется в зависимости от состава, в то время, как аустенитная фаза имеет кубическую структуру типа $L2_1$. Установлено, что в сплавах семейства $\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{0.5-x}\text{Sn}_x$ обе фазы и аустенитная, и мартенситная ферромагнитны. При этом ферромагнетизм обеих фаз различной природы характеризуется с помощью отдельной температуры магнитного перехода [47]. В частности, сплав Гейслера $\text{Ni}_{43}\text{Mn}_{46}\text{Sn}_{11}$ [86, 87] имеет магнитоструктурный ФП в области низких температур (< 200 К), при этом при комнатной температуре (аустенитная фаза) сплав имеет кубическую решетку $L2_1$ с параметром решетки $a = 5.993(1)$ Å (рис. 1.10). Фазовые диаграммы сплавов Ni-Mn-Z ($Z = \text{In}, \text{Sn}$) систематически изучались в работах [47, 81-83].

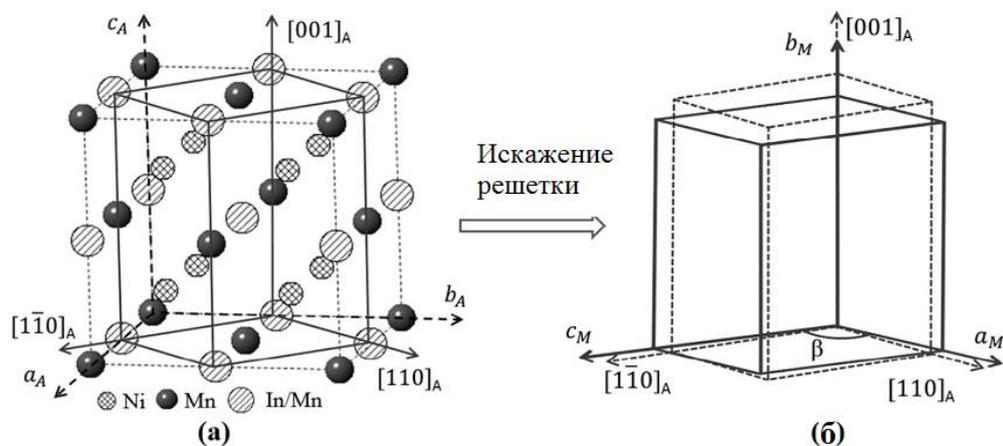


Рисунок 1.9 – Иллюстрация соответствия решеток сплава Ni-Mn-Ga между (а) кубической структурой $L2_1$ аустенита и (б) моноклинной структурой мартенсита, определенной в символике Бравэ. Индексы «А» и «М» обозначают аустенит и мартенсит, соответственно [64]

1.2.1.3 Сплавы Гейслера семейства Ni-Mn-In-Co

В сплавах Ni-Mn-Ga сдвиг характерных температур мартенситного перехода, индуцированных магнитным полем, составляет всего от 0.8 до 1.6 К под воздействием магнитного поля 2 Тл [13]. Разность в величине намагниченности между мартенситной и аустенитной фазами в области температур магнитоструктурного превращения мала, т.к. имеет

место ФП из ферро- или парамагнитного аустенитной фазы в ферромагнитную мартенситную фазу [87]. Это означает, что большая величина магнитного поля требуется для магнитоиндуцированного мартенситного перехода в сплавах Ni-Mn-Ga. Поэтому с целью увеличения чувствительности мартенситного перехода к магнитному полю были предложены сплавы Гейслера семейств Ni-Mn-In, [88] Ni-Co-Mn-In, [19, 61] и Ni-Co-Mn-Sn [89], демонстрирующие магнитоструктурный переход из ферромагнитной аустенитной фазы в антиферро- или парамагнитную мартенситную фазу.

Систематическому изучению магнитных и структурных свойств сплавов Гейслера семейства Ni-Mn-In-Co посвящено множество работ [5, 15, 19-20, 61, 90-91]. Из данных работ известно, что четверной сплав Гейслера Ni-Co-Mn-In, демонстрирует при охлаждении магнитструктурное превращение из ферромагнитной аустенитной фазы в слабомагнитную мартенситную фазу [5, 61]. Необходимо отметить, что магнитное упорядочение слабомагнитной мартенситной фазы сплавов Гейслера семейства Ni-Mn-In-Co малоизучено. Предполагается, что данные сплавы в низкотемпературной фазе могут иметь антиферромагнитное упорядочение [19]. В работе [92] сообщается, что методом ферромагнитного резонанса [93] в области низких температур вплоть до 50 К в сплаве Гейслера $Ni_{45}Mn_{37}In_{13}Co_5$ найдена смешанная фаза антиферромагнитного и ферромагнитного упорядочения. Предполагается, что данное явление относится к спин-стекольному состоянию фрустрированных магнитных моментов атомов *Mn*. Для более высоких температур в фазе мартенсита методом ферромагнитного резонанса [93] определено слабое, но явное ферромагнитное упорядочение [92]. Тип магнитного упорядочения слабомагнитной мартенситной фазы непосредственно влияет на величину вклада магнитной подсистемы в МКЭ, поэтому более детальное изучение данного вопроса является актуальной задачей.

Температурные зависимости намагниченности в сплавах семейств Ni-Mn-In-Co изучались в работах [5, 19]. На рис. 1.11 показаны кривые температурной зависимости намагниченности сплава $Ni_{45}Mn_{36.5}In_{13.5}Co_5$ в магнитном поле $\mu_0H=2$ Тл и $\mu_0H=0.05$ Тл. Видно, что намагниченность мартенситной фазы в образце $Ni_{45}Mn_{36.5}In_{13.5}Co_5$ значительно меньше, чем в аустенитной фазе, при этом включение магнитного поля 2 Тл резко снижает температуру превращения аустенит-мартенсит. Точка Кюри в сплаве $Ni_{45}Mn_{36.5}In_{13.5}Co_5$ составляет более 340 К. В монокристаллическом образце $Ni_{45}Co_5Mn_{36.6}In_{13}$ при охлаждении при определенной температуре T_M происходит структурный фазовый переход, сопровождающийся большим изменением намагниченности. В работе [19] сообщается, что максимальное значение изменения намагниченность в результате ФП 1-го рода под действием магнитного поля 3 Тл в монокристалле Гейслера $Ni_{45}Co_5Mn_{36.6}In_{13}$ составляет $115 \text{ A}\cdot\text{m}^2/\text{кг}$. При этом монокристалл $Ni_{45}Co_5Mn_{36.6}In_{13}$ в аустенитной фазе имеет кубической структуры $L2_1$ с параметром решетки $a =$

0.5978 нм [94]. Мартенситная структура представляет собой $14M$ модулированную структуру с параметрами кристаллической решетки $a=0.4349$ нм, $b=0.2811$ нм, $c=2.9892$ нм и $\beta=93.24^\circ$ [94] (рис. 1.12).

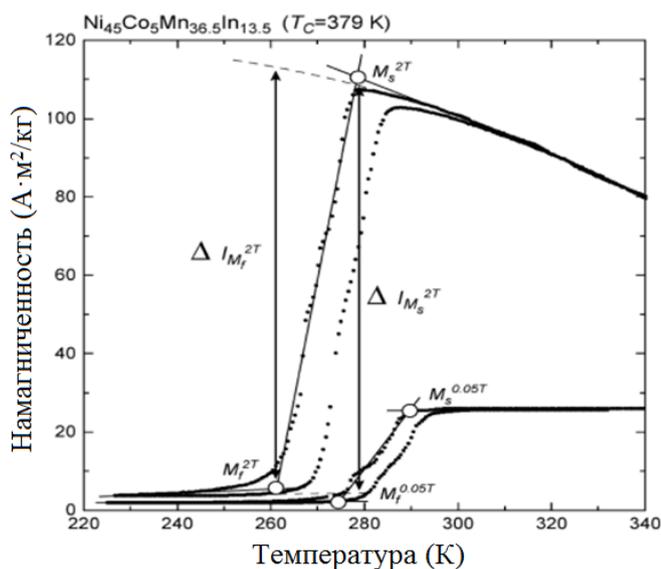


Рисунок 1.11 – Кривые зависимости намагниченности от температуры в полях 2 Тл и 0.05 Тл для сплава $\text{Ni}_{45}\text{Mn}_{36.5}\text{In}_{13.5}\text{Co}_5$ [19]

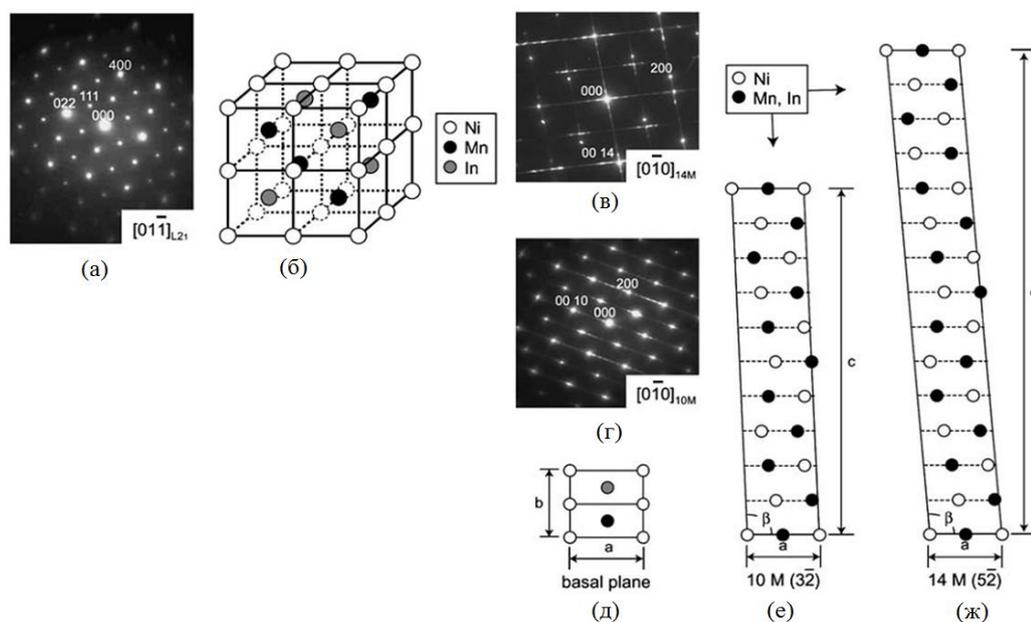


Рисунок 1.12 – Выбранные дифракционные области для (а) аустенитной фазы и (в), (г) для мартенситной фазы в сплаве $\text{Ni}_{45}\text{Co}_5\text{Mn}_{36.7}\text{In}_{13.3}$ (б) – модель кристаллической структуры для аустенитной фазы $L2_1$ и ее базисная плоскость $\{220\} L2_1$ (д), (е) – $10M$, (ж) – $14M$ модель кристаллической структуры для мартенситных фаз [19]

Сплавы системы Ni-Mn-In-Co демонстрируют эффект сильной зависимости температуры мартенситного превращения T_M от химического состава. Данные о ФП сплавов, полученные методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК), и температуры M_s и T_C приведены в виде функции от концентрации In на рисунке 1.13, где также для сравнения показаны данные сплавов, в которых отсутствует Co [81]. Из рисунка 1.11б видно, что температура M_s уменьшается с увеличением концентрации In в составе, в то время как T_C аустенитной фазы практически не зависит от концентрации In в каждой серии сплавов. С другой стороны, добавление Co приводит к уменьшению M_s и повышению T_C .

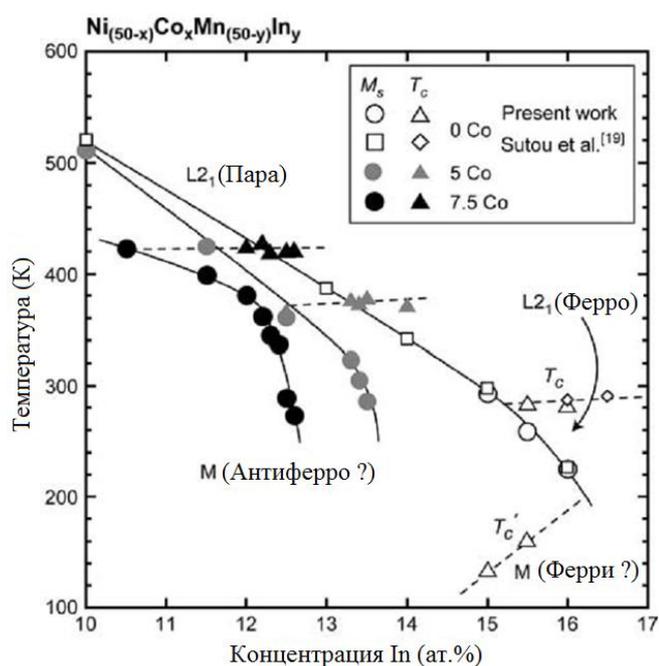


Рисунок 1.13 – Зависимость температур мартенситного перехода M_s и точки Кюри T_C от содержания In сплавов $Ni_{50}MnIn$, $Ni_{45}Co_5MnIn$ и $Ni_{42.5}Co_{7.5}MnIn$ [19]

Необходимо отметить работу [5], в которой изучалась зависимость магнитных свойств сплавов Гейслера семейства Ni-Mn-In-Co от химического состава. На рисунке 1.14 представлены температурные зависимости намагниченности сплавов семейства Ni-Mn-In-Co. Видно, что образец, обладающий более низкими температурами ФП 1-го рода, имеет большую ширину петли гистерезиса и более высокие значения намагниченности. Авторы работы [5] рассматривают эти явления в рамках модели Гейзенберга. Исходя из этого, авторы [5] утверждают, что с уменьшением характерных температур ФП 1-го рода будет наблюдаться широкий гистерезис в связи с растущим влиянием изменения энтропии магнитной подсистемы и увеличением сдвига температуры перехода в магнитном поле.

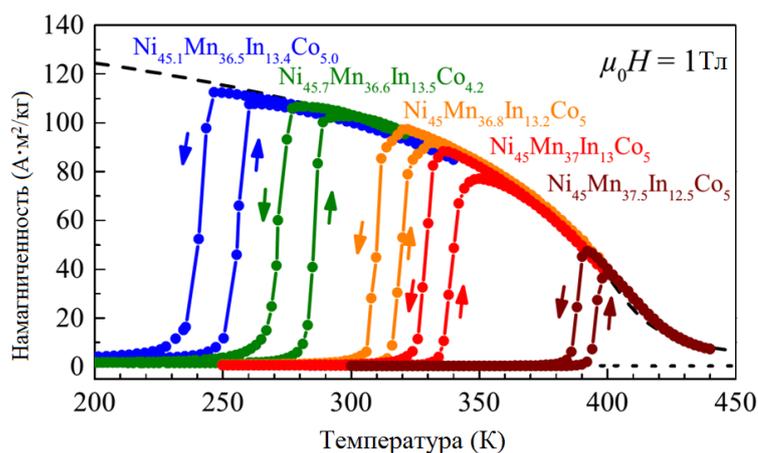


Рисунок 1.14 – Температурная зависимость намагниченности сплавов Гейслера семейства Ni-Mn-In-Co, измеренных при $\mu_0 H = 1$ Тл, как для нагрева, так и для охлаждения. Верхняя и нижняя пунктирные линии являются расчетными кривыми намагниченность насыщения при 1 Тл для аустенита и мартенсита, соответственно [5]

1.2.2 Влияние магнитного поля на магнитоструктурный переход сплавов Гейслера семейств Ni-Mn-Z (Z = Ga, In, Sn)

Исследования влияния магнитного поля на мартенситный переход сплавов Гейслера проводятся с применением широкого спектра экспериментальных методов. Одним, из которых является метод дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) при разных магнитных полях [95-100].

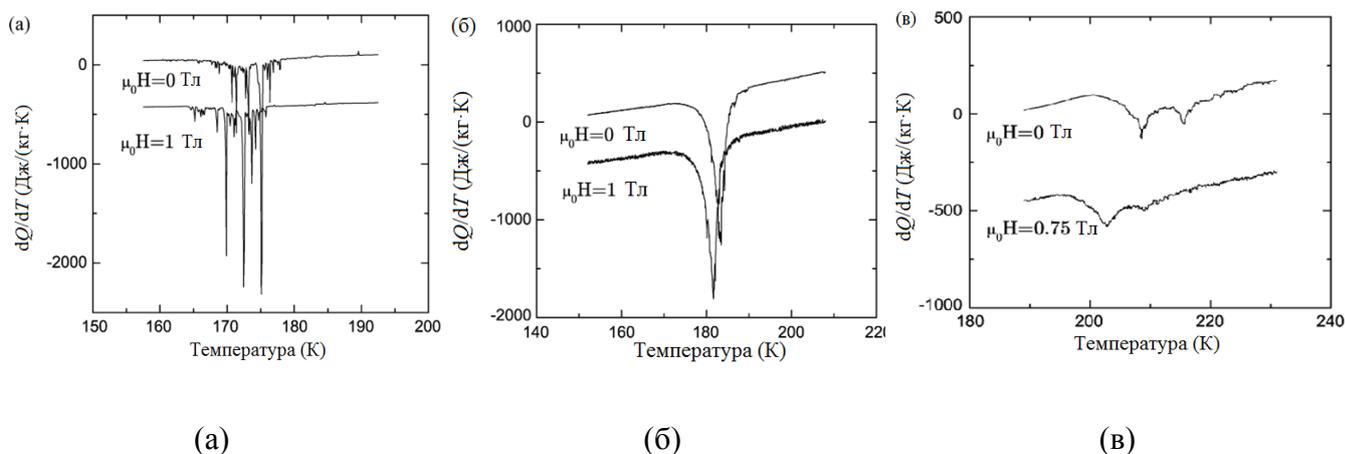


Рисунок 1.15 – Температурные зависимости ДСК-сигнала для сплавов Гейслера (а) $\text{Ni}_{49.5}\text{Mn}_{25.4}\text{Ga}_{25.1}$, (б) $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{35}\text{Sn}_{15}$, (в) $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{34}\text{In}_{16}$ [101]

Рисунок 1.15 иллюстрирует результаты ДСК при различных магнитных полях для сплавов Гейслера Ni_2MnGa , $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{35}\text{Sn}_{15}$, $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{34}\text{In}_{16}$. Для сплавов семейства Ni-Mn-Sn и Ni-Mn-In формы кривых dQ/dT не сильно изменяются, и переход монотонно сдвигается к более низким температурам при увеличении магнитного поля. Некоторые различия в кинетике перехода наблюдаются для Ni_2MnGa . Сплав Ni_2MnGa демонстрирует немонотонное уменьшение температуры перехода для низких полей, при этом максимальный сдвиг происходит при магнитном поле ~ 1 Тл. Для нестехиометрических сплавов семейства Ni-Mn-Ga с более высокой концентрацией атомов Ni, температура перехода сдвигается к более высоким значениям температуры под действием магнитного поля (рис. 1.16 а, б). На рисунке 1.16 (в) представлена зависимость сдвига температуры мартенситного перехода от магнитного поля для сплавов Гейслера семейств Ni-Mn-Ga, Ni-Mn-Sn и Ni-Mn-In. Также на графике представлены данные для Ni_2MnGa . Приведенная зависимость сдвига температуры мартенситного перехода от магнитного поля $\Delta T(\mu_0 H)$ является ожидаемым результатом, полученным из измерений намагниченности [101], т.е. магнитное поле стабилизирует фазу с более высокой намагниченностью.

Зависимость температуры перехода от магнитного поля может быть проанализировано с помощью уравнения Клаузиуса-Клапейрона [1, 19, 102], которое справедливо для равновесных ФП 1-го рода:

$$\frac{dT}{dH} = - \frac{\Delta M}{\Delta S} \quad (1.1)$$

где dT – смещение характерной температуры ФП 1-го рода при изменении магнитного поля на величину dH , ΔM – изменение магнитного момента образца при переходе из одной фазы в другую, ΔS – общее изменение энтропии при фазовом переходе. Проведенные ДСК измерения в магнитном поле показали, что ΔS слабо зависит от магнитного поля [102]. Следовательно, зависимость температуры перехода от магнитного поля контролируется изменениями намагниченности при фазовом переходе.

В работе [5] также рассматривался вопрос влияния сильных магнитных полей на ФП 1-го рода, в том числе и на ширину петли гистерезиса. На рисунке 1.17 (а) представлена зависимость намагниченности сплава $\text{Ni}_{45.7}\text{Mn}_{36.6}\text{In}_{13.5}\text{Co}_{4.2}$ от температуры в сильных магнитных полях до 14 Тл, на рис. 1.17 (б) – смещение температур ФП 1-го рода сплавов семейств Ni-Mn-In и Ni-Mn-In-Co в магнитных полях 0 и 2 Тл. Из графика $M(T)$ видно, что в небольших магнитных полях $\mu_0 H = 0.1$ Тл ширина перехода $\text{Ni}_{45.7}\text{Mn}_{36.6}\text{In}_{13.5}\text{Co}_{4.2}$ находится в пределах 10 К. Распределение температуры перехода по образцу, в основном, обусловлено

химическими неоднородностями [5]. Учитывая форму кривой $dT_t/\mu_0 dH$ (рис. 1.17 б) получается, что те части образца, которые трансформируются при более низких температурах, испытывают большее изменение температуры перехода, чем части с более высокой температурой перехода. Этот разброс увеличивается с ростом магнитного поля, вызывая расширение области температур структурного перехода. Данная идея может быть применена и для объяснения возрастающего гистерезиса. Из рисунка рисунке 1. 17 (а) видно, что температурный гистерезис $Ni_{45.7}Mn_{36.6}In_{13.5}Co_{4.2}$ составляет 10 К в небольших полях $\mu_0 H=0.1$ Тл. Расхождение $dT_t/\mu_0 dH$ для этого диапазона температур довольно мало. Дальнейшее увеличение магнитного поля вызывает рост расхождения. Поэтому мартенситная [охлаждающая ветвь $M(T)$], по-видимому, сдвигается больше, чем аустенитная [нагревательная ветвь $M(T)$].

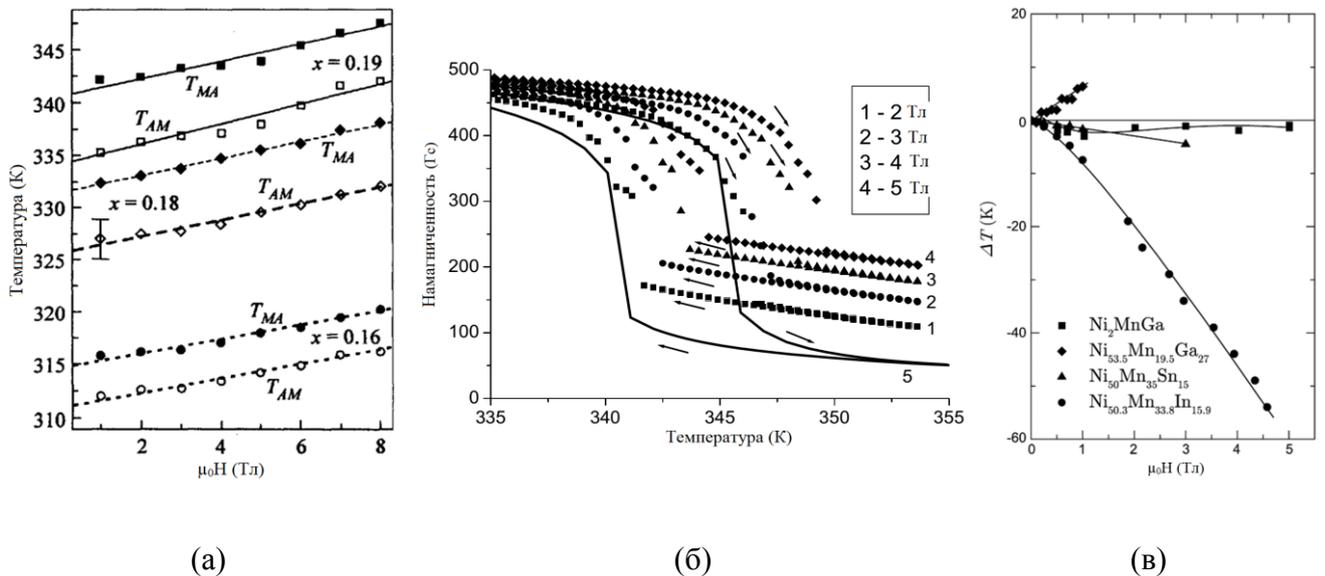


Рисунок 1.16 – (а) Зависимости температур прямого T_{MA} и обратного T_{MA} магнитоструктурного фазового перехода сплавов Гейслера семейства $Ni_{2+x}Mn_{1-x}Ga$ ($x=0.16, 0.18, 0.19$) от магнитного поля (до 8 Тл) [103]; (б) – Температурные зависимости намагниченность для поликристаллического сплава Гейслера $Ni_{2.19}Mn_{0.81}Ga$ под действием магнитных полей 2, 3, 4, 5 Тл [104]; (в) – сдвиг температуры мартенситного перехода в зависимости от магнитного поля (до 5 Тл) для сплавов Гейслера Ni_2MnGa , $Ni_{53.5}Mn_{19.5}Ga_{27}$, $Ni_{50}Mn_{35}Sn_{15}$ и $Ni_{50.3}Mn_{33.8}In_{15.9}$ [101]

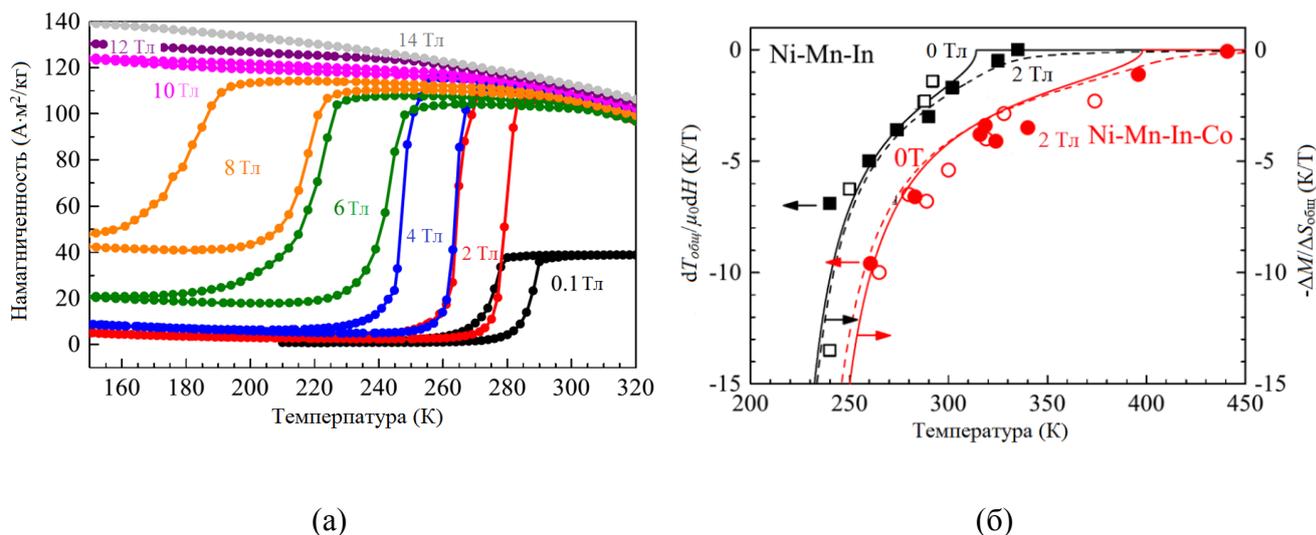


Рисунок 1.17 – (а) Температурная зависимость намагниченности сплава Гейслера $\text{Ni}_{45.7}\text{Mn}_{36.6}\text{In}_{13.5}\text{Co}_{4.2}$ в магнитных полях до 14 Тл; (б) – Смещение температур структурного перехода в сплавах семейств Ni-Mn-In (квадрат) и Ni-Mn-In-Co (круг), определенные экспериментальным путем. Пунктирные и сплошные линии представляют собой расчетные кривые $\Delta M/\Delta S_i(T)$, которые были определены на основе уравнения Клаперона-Клаузиуса в магнитных полях 0 и 2 Тл соответственно [5]

1.2.3 Эволюция микроструктуры сплавов Гейслера семейств Ni-Mn-Z (Z = Ga, In, Sn) под действием температуры и магнитных поля

Структура сплавов Гейслера изучается с использованием множества методов: оптической, растровой электронной, просвечивающей электронной, атомной силовой и фотоэмиссионной электронной микроскопии, рентгеновской и нейтронной дифракции [16, 47, 105-110] (рис. 1.18). Данные методы позволяют изучать особенности структуры сплавов Гейслера. В частности, зависимость микроструктуры от химического состава (рис. 1.19) [47], наблюдение индивидуальных мартенситных пластин, идентификация кристаллической структуры сплавов [106], определение влияния микроструктуры на механизм деформации в результате многократных циркулирующих мартенситных переходов и соответствующий контроль разрушения [108], определение размеров мартенситных пластин [16], установление кристаллографии мартенсита, определение параметров двойникования [17]. Исследователи применяют также теоретические методы для описания мартенситного перехода. В работе [111] авторы используют концепцию модифицируемого мартенсита: все модулированные фазы представляются в виде нанотрубчатых микроструктур. Для того, чтобы показать

геометрическое обоснование данной концепции с использованием аналитических уравнений, основанных на феноменологической теории мартенсита в качестве объектов были выбраны сплавы Гейслера на основе Ni-Mn. Авторы демонстрируют точные соотношения между различными элементарными ячейками, характер границ двойников высокого порядка и зависимость параметров решетки от разных типов модуляции (рис. 1.20).

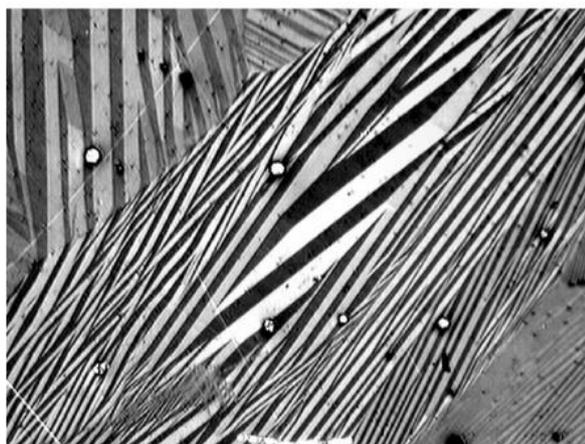


Рисунок 1.18 – Мартенситная структура поликристаллического сплава Гейслера $\text{Ni}_{2.16}\text{Mn}_{0.84}\text{Ga}$, определенная с помощью поляризованной световой микроскопии на механически полированной поверхности образца [105]

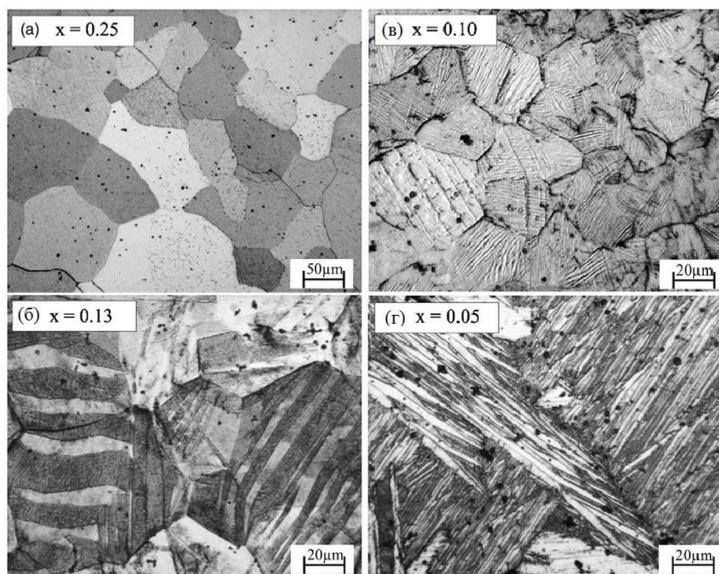


Рисунок 1.19 – Изображения микроструктуры, полученные оптическим методом для сплавов Гейслера семейства $\text{Ni}_{0.50}\text{Mn}_{0.50-x}\text{Sn}_x$, где $x = 0.25$ (L_{21}); $x = 0.13$ ($10M$); $x = 0.10$ ($14M$); $x = 0.05$ (L_{10}) [47]

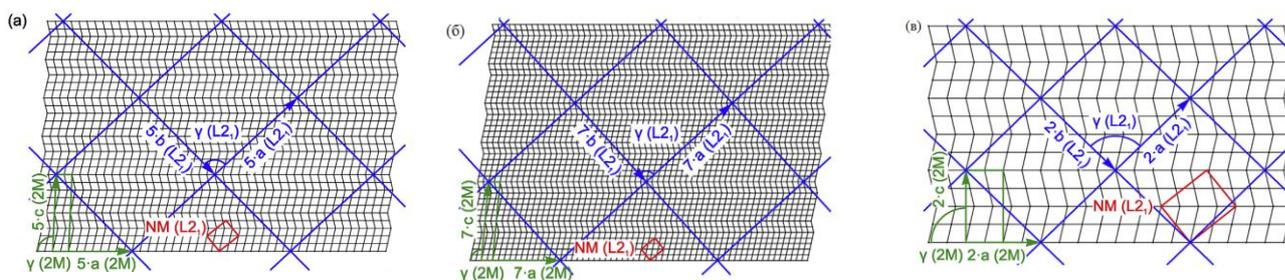


Рисунок 1.20 – Решетки (а) $10M$ (б) $14M$ и (в) $4O$ в реальном пространстве для высокой немодулированной тетрагональности при $(c/a) = 1.25$ (красный прямоугольник). Показаны моноклинная элементарная ячейка на основе $2M$ (зеленый) модулированного мартенсита наряду с элементарной ячейкой $L2_1$ (синяя), включая их параметры моноклинной решетки

[111]

Особенностью изучаемых сплавов Гейслера является, то, что структурный фазовый переход индуцируется, как температурой, так и магнитным полем. Поэтому изучение эволюции микроструктуры при магнитоструктурном переходе под действием температуры и магнитного поля представляет большой интерес для исследователей [20, 112-115]. Эволюцию мартенситного перехода под действием внешних факторов фиксируют либо на видеозапись, либо на серию фотографий.

Работа [112] посвящена изучению движения границ структурного перехода в сплаве Гейслера $Ni_{2.12}Mn_{0.88}Ga$ под действием температуры. На рис. 1.21 показано движение границы фаз аустенит/мартенсит (A/M) справа налево (см. стрелку) под действием регулируемого градиента температуры, создаваемого дифференциальными парами элементов Пельтье. Замечено, что при прохождении первоначально рифленой границы A/M через образец оставляет нерифленую поверхность. Этот процесс является многократно обратимым.

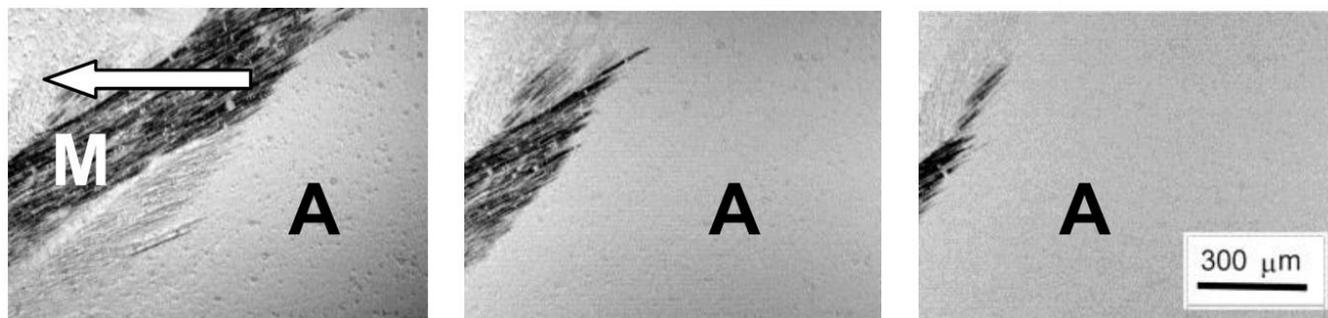


Рисунок 1.21 – Видеопоследовательность, показывающая движение фазовой границы на поверхности сплава Гейслера $Ni_{2.12}Mn_{0.88}Ga$ под действием температурного градиента [112]

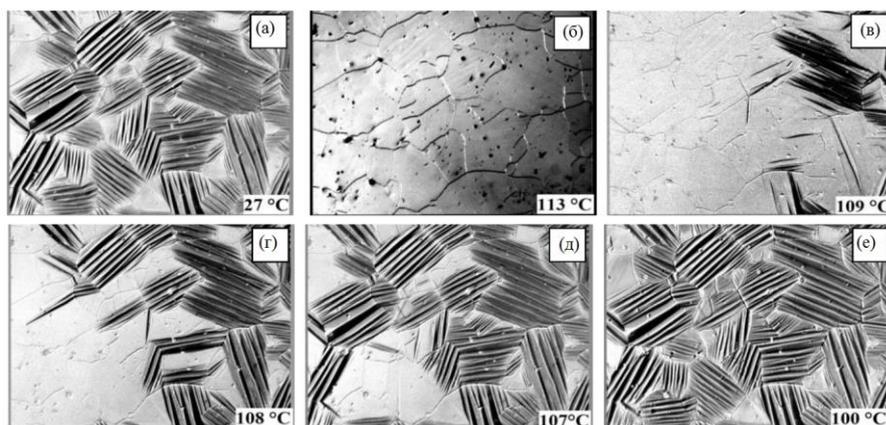


Рисунок 1.22 – Динамика мартенситных превращений тонкой пленки сплава Гейслера $\text{Co}_{48}\text{Ni}_{22}\text{Ga}_{30}$, (а) – начальное состояние при комнатной температуре (100% мартенсит); (б) – 100% аустенитное состояние при 386 К; (в), (г) и (д) - промежуточные состояния; (е) – возврат к 100% мартенситу [112]

На рисунке 1.22 показан прямой и обратный процесс перехода мартенсит-аустенит в тонкой пленке $\text{Co}_{48}\text{Ni}_{22}\text{Ga}_{30}$ (толщина ~ 10 мкм). Сравнение показывает, что окончательная мартенситная структура совпадает с исходной. Авторы, предполагают, что это может быть объяснено ограничением степеней свободы, налагаемое большим отношением размер зерна/толщина пленки (> 10). Однако, в работе [20] наблюдается обратная ситуация. После каждого полностью преобразованного структурного перехода мартенсит в сплаве Гейслера $\text{Ni}_{45.7}\text{Mn}_{36.6}\text{In}_{13.5}\text{Co}_{4.2}$ показывает совершенно разную конфигурацию (рис. 1.23 в, г). По мнению авторов, это связано с тем, что зародыши мартенсита имеют некоторый произвольный характер в положении и ориентации. В зависимости от характера положения и ориентации зародышей мартенсита низкотемпературная фаза развивается по-разному. В работе [20] также приводятся результаты визуализации мартенсита после дополнительного нагрева (рис. 1.24 а). В данном случае наблюдается идентичная с исходной, конфигурация мартенсита. Авторы анализируют зависимость доли аустенита от температуры, построенную из оптической визуализации термоиндуцированного мартенситного перехода и температурных зависимостей намагниченности в слабом магнитном поле (рис. 1.24 б). Таким образом, в работе [20] показано, что отрицательное влияние теплового гистерезиса может быть уменьшено в сплавах Гейслера, если использовать неполную петлю гистерезиса вместо полного преобразования материала из мартенсита в аустенит. Это связано с частичным прекращением зарождения мартенсита в смешанной области ($M+A$) из-за неполной пели гистерезиса. При полной петле гистерезиса потребовалось бы больше энергии, чем простое движение границы фазы при неполной петле гистерезиса.

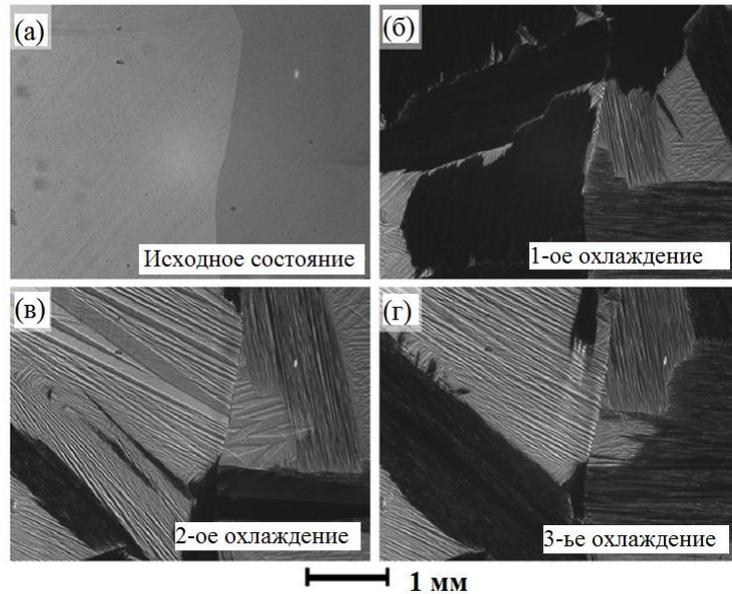


Рисунок 1.23 – Изображения микроструктуры сплава Гейслера $\text{Ni}_{45.7}\text{Mn}_{36.6}\text{In}_{13.5}\text{Co}_{4.2}$, полученные с помощью оптической микроскопии при (а) – исходном состоянии образца в аустенитном состоянии при комнатной температуре, (б) - при низкой температуре в чистом мартенситном состоянии после первого охлаждения, (в) – после второго охлаждения, (г) – после третьего охлаждения [20]

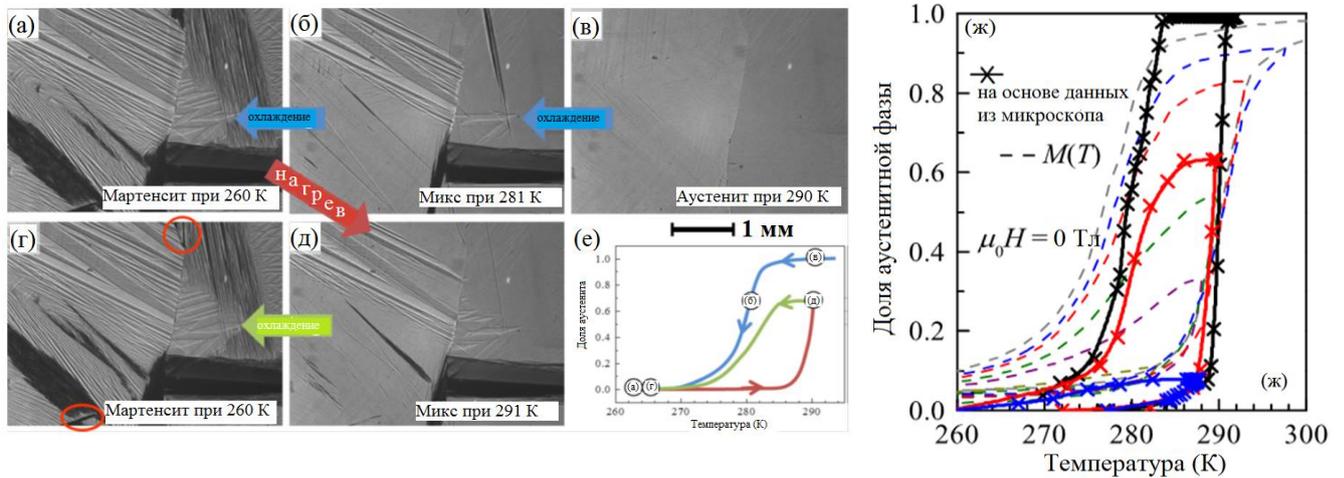


Рисунок 1.24 – (а) Микроструктура образца $\text{Ni}_{45.7}\text{Mn}_{36.6}\text{In}_{13.5}\text{Co}_{4.2}$, приведенная относительно положения на петли гистерезиса (е): после первоначального охлаждения из чистого аустенита (в) через смешанное состояние (б) переход в мартенситное состояние (а). Из-за большой ширины петли гистерезиса проводился нагрев образца до 290К (д) и повторное охлаждение до низких температур (г); (ж)– зависимости фазовой доли аустенита в сплаве от температуры (без магнитного поля) построенные на основе данных магнитных измерений и оптической микроскопия [20]

Результаты изучения мартенситного перехода под действием магнитного поля представлены в работах [113-115]. Известно, что для полного завершения структурного превращения в сплавах Гейслера необходимы высокие магнитные поля [5]. Поэтому в работах [113, 115] используют импульсные магнитные поля до 35.5 Тл, при этом считается, что условия эксперимента адиабатические из-за короткого времени воздействия импульса поля. В работе [155] с помощью *in-situ* метода проводились микроскопические наблюдения мартенсита в сплаве Гейслера $\text{Ni}_{44.3}\text{Co}_{5.1}\text{Mn}_{31.4}\text{Al}_{19.2}$ в диапазоне температур от 9 до 150 К и магнитным поле до 35.5 Тл. В результате в сплаве $\text{Ni}_{44.3}\text{Co}_{5.1}\text{Mn}_{31.4}\text{Al}_{19.2}$ было подтверждено магнитоиндуцированное мартенситное превращение (рис.1.25). В работе [113] также проводились эксперименты по оптической визуализации магнитоиндуцированного структурного перехода в сплаве Гейслера $\text{Ni}_{45}\text{Co}_5\text{Mn}_{36.7}\text{In}_{13.3}$ (рис.1.26). На основе полученных результатов оптического наблюдения за мартенситным переходом под действием импульсных магнитных полей до 31 Тл [113] и данных из кривых намагниченности построена фазовая диаграмма от магнитного поля для сплава Гейслера $\text{Ni}_{45}\text{Co}_5\text{Mn}_{36.7}\text{In}_{13.3}$ (рис.1.27). Выше было отмечено, что в представленных работах изучение микроструктуры сплавов Гейслера в сильных магнитных полях проводились в адиабатических условиях. Однако, необходимо учесть, что при изотермических условиях превращение мартенсита в магнитных полях будет происходить иначе. На данный момент, работы по изучению структурного превращения в сплавах Гейслера в высоких магнитных полях в изотермических условиях неизвестны.

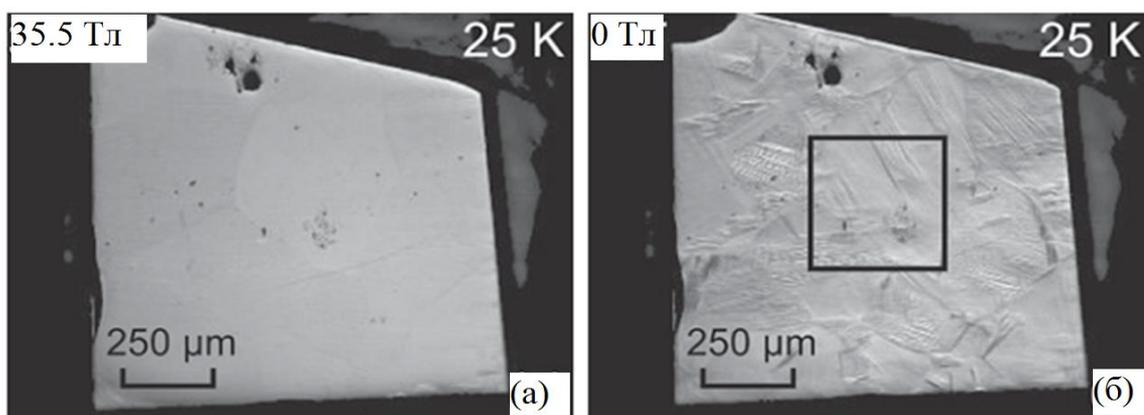


Рисунок 1.25 – Фотографии микроструктуры сплава Гейслера $\text{Ni}_{44.3}\text{Co}_{5.1}\text{Mn}_{31.4}\text{Al}_{19.2}$ под действием импульсного магнитного поля при постоянной температуре 25К, (а) – аустенитная фаза, индуцированная магнитным полем $\mu_0H = 35.5$ Тл, (б) – мартенситная фаза, при уменьшении магнитного поля до 0 Тл [115]

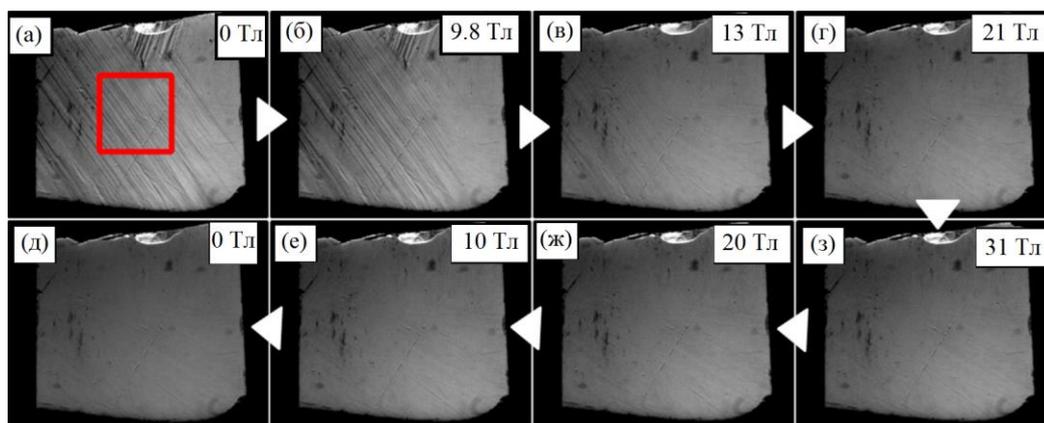


Рисунок 1.26 – Микроструктура сплава Гейслера $\text{Ni}_{45}\text{Co}_5\text{Mn}_0\text{In}_{13.3}$ в импульсном магнитном поле до 31 Тл: (а)-(г) – включение магнитного поля, (д)-(е) – выключение [113]

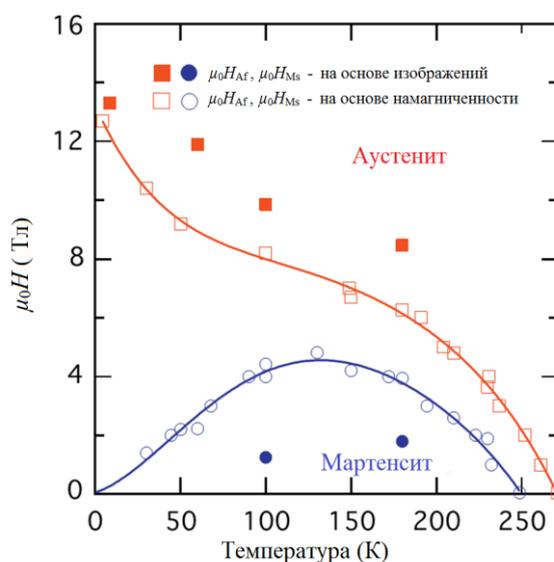


Рисунок 1.27 – Магнитная фазовая диаграмма сплава Гейслера $\text{Ni}_{45}\text{Co}_5\text{Mn}_{36.7}\text{In}_{13.3}$, построенная на основе оптических наблюдений (закрытые символы) и магнитных измерений (открытые символы). Квадратами отмечены значения поля аустенит финиш ($\mu_0 H_{Af}$), кругами отмечены значения поля мартенсит старт ($\mu_0 H_{Ms}$) [113]

1.3 Магнитоструктурный переход, кристаллическая структура и магнитные свойства соединения MnAs

При комнатной температуре соединение MnAs имеет гексагональную структуру типа $B8_1$ (α -фаза, группа симметрии $R63/mmc$), которая преобразуется в орторомбическую структуру типа $B3_1$ (β -фаза, группа симметрии $Rnma$) при температуре $T_C=317$ К [116]. При этом

структурный переход связан с изменением магнитных свойств из ферромагнитного (α -фаза) в парамагнитное состояние (β -фаза). Такой переход в соединении MnAs называют магнитоструктурным ФП 1-го рода ($\alpha \rightarrow \beta$), который сопровождается гигантской магнитострикцией ($\sim 2\%$) и выделением большой скрытой теплоты перехода [24]. Дальнейшее увеличение температуры до 394 К приводит к структурному переходу второго рода типа смещения и восстановлению фазы с гексагональной симметрией (γ -фаза), которая является парамагнитной [117-120] (рис. 1.28). В работе [121] с помощью рентгеновской дифракции определены параметры кристаллических решеток соединения MnAs. В случае гексагональной фазы параметры решетки: $a = 3.730(3) \text{ \AA}$ и $c = 5.700(1) \text{ \AA}$. Рентгеноструктурный анализ образца MnAs в области температур ФП 1-го рода ($T = 317 \text{ K}$) показал сосуществование обеих фаз: 56.1 (7)% гексагональной и 43.9 (7%) орторомбической. Орторомбическая фаза имеет следующие параметры решетки: $a = 5,720(1) \text{ \AA}$; $b = 3.691(9) \text{ \AA}$; и $c = 6.35(9)$.

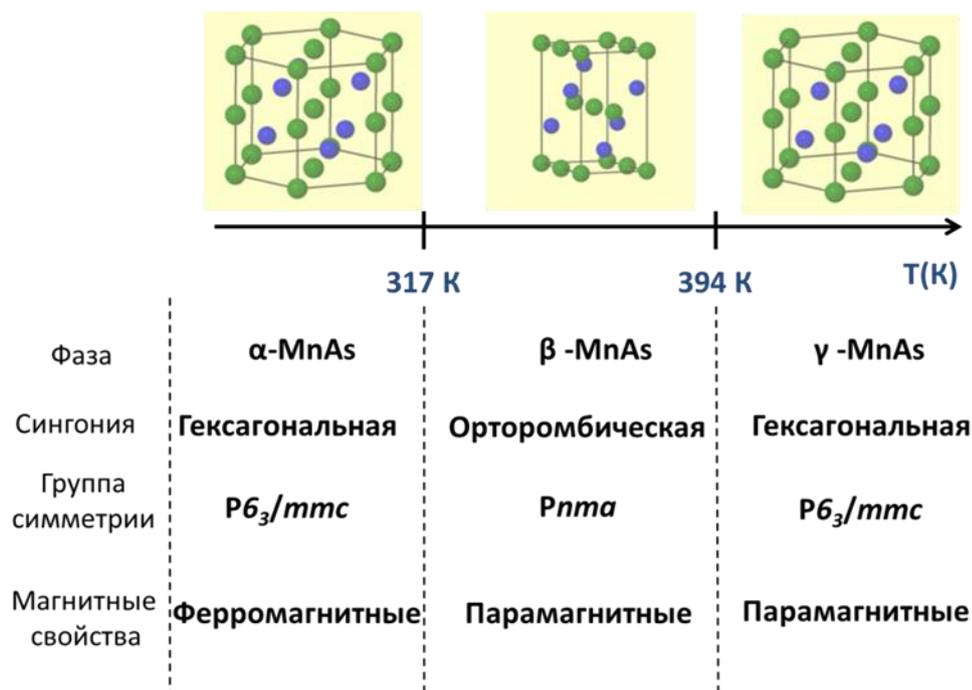


Рисунок 1.28 – Структурные и магнитные свойства соединения MnAs

В соединении MnAs в области магнитоструктурного ФП 1-го порядка ($\alpha \rightarrow \beta$) наблюдается ряд эффектов: гигантский МКЭ [39], высокое магнитосопротивление [122] и магнитоупругий эффект [123]. Первая феноменологическая модель перехода $\alpha \rightarrow \beta$ предложена Бином и Родбелом [24], которые предполагали явную зависимость критической температуры ФП 1-го рода от объема кристаллической решетки. Goodenough и др. предложили механизм, основанный на высокоспиновом переходе к низкоспиновому, который индуцируется

искажением кристаллической решетки [124]. Оба ФП изучались в пределах теории Ландау с двумя связанными параметрами порядка: искажение решетки и намагниченность [118, 125-126]. Эта модель успешно описывает сложную фазовую диаграмму с сосуществующими линиями переходов 1-го и 2-го порядков, включая влияние магнитного поля. Фазовый переход второго рода ($\beta \rightarrow \gamma$) объяснялся, как эффект стабилизации гексагональной фазы при большем объеме кристаллической решетки из-за теплового расширения [127]. Эти исследования ясно указывают на важность искажения решеток в обоих фазовых переходах и значительную спин-решеточную связь в соединении MnAs.

Магнитная фазовая диаграмма соединения MnAs исследована в ряде работ [117-118, 127, 128]. Наиболее полная фазовая диаграмма в стационарном магнитном поле показана в работах [117-118]. На рисунке 1.29 представлена магнитная фазовая диаграмма MnAs [118], построенная на данных намагниченности и объемного эффекта [117, 128]. Как показано на рис. 1.29 области орторомбической и парамагнитной фаз имеют ограниченную область в плоскости $(T, \mu_0 H)$ для полей ниже ~ 9 Тл. Фазовая граница состоит из линии ФП 1-го рода, начиная с температуры ФП 1-го рода при $\mu_0 H = 0$ Тл и линии перехода 2-го порядка, начиная с температуры ФП 2-го рода при $\mu_0 H = 0$ Тл. Эти две линии встречаются друг с другом в трикритической точке при ~ 370 К [118].

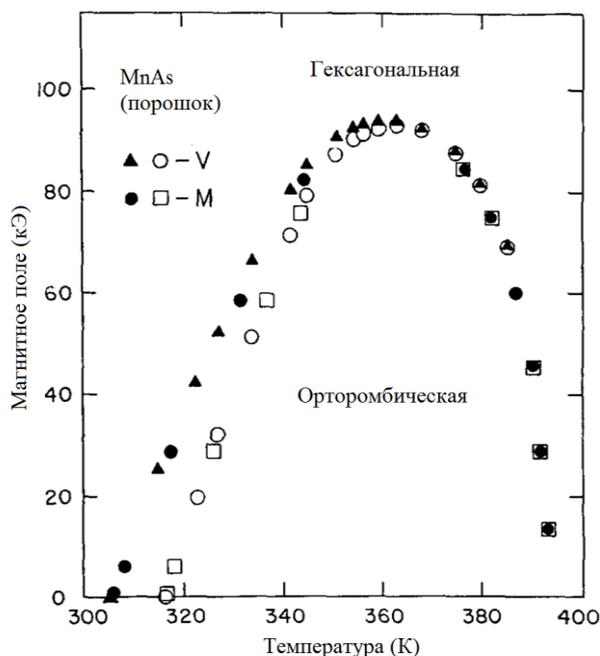


Рисунок 1.29 – Магнитная фазовая диаграмма MnAs в стационарном магнитном поле, построенная из экспериментальных данных намагничивания M (символы \square , \bullet) и объема кристаллической решетки V (символы \blacktriangle , \circ) [129]. Закрашенные символы соответствуют переходам от орторомбической к гексагональной структуре, а открытые – обратному переходу

1.4 Магнитокалорический эффект

Магнитокалорический эффект (МКЭ) заключается в обратимом изменении температуры магнетика, находящегося в адиабатических условиях, при воздействии на него внешнего магнитного поля [130]. МКЭ характеризуется адиабатическим изменением температуры ΔT_{ad} и изотермическим изменением энтропии ΔS_m [130-131].

МКЭ был открыт Эмилем Габриэлем Варбургом в 1881 году [132]. Однако, его использование в процессах охлаждения было впервые продемонстрировано в 1933 году учеными Джиоком и Мак Дуглом [133], когда они достигли 0.25 К (в то время рекордно низкая температура) путем адиабатического размагничивания сульфата гадолиния. В 1976 году Браун продемонстрировал, что при комнатной температуре разница температур между горячим и холодным концами магнитного холодильника может достигать 47 К. Для этого он проводил до 50 последовательных циклов намагничивания-размагничивания металлического образца Gd в магнитных полях от 0 до 7.5 Тл [134-135]. Данный температурный интервал в три раза больше, чем ΔT_{ad} гадолиния при однократном изменении магнитного поля до 7.5 Тл. Этого удалось достичь с применением, так называемого, цикла “advanced magnetic regenerator” (AMR). Следующим важным шагом в изучении МКЭ стало открытие в 1997 году гигантского магнитокалорического эффекта в образце $Gd_5Si_2Ge_2$, связанного с ФП 1-го рода [38]. Впоследствии, гигантский МКЭ наблюдался в других магнитных материалах, таких как: $La(Fe_{11.4}Si_{1.6})$ [136], MnAs [39], $MnFeP_{0.45}As_{0.55}$ [137], $La(Fe_{11.5}Si_{1.5})H_y$ [138], сплавы Гейслера различных семейств [139-141] и $MnCoGeBx$ [142] и т.д.

За последние 30 лет интерес к изучению МКЭ сильно вырос из-за возможности его практического применения в магнитных холодильниках, работающих при комнатной температуре. Также МКЭ дает возможности исследовать фундаментальные свойства новых магнитных материалов [11]. Материалы, обладающие высокими значениями МКЭ, являются перспективными магнитными хладагентами для твердотельного энергосберегающего охлаждения. На сегодняшний момент большое потребление электроэнергии связано с процессами получения искусственного холода и кондиционирования воздуха. Повышение эффективности данных процессов посредством использования магнитных технологий привело бы к значительному сокращению потребления энергии. Предполагается, что магнитные холодильники могут заменить обычные холодильники, поскольку они являются более экономичными и экологически безопасными. Фундаментальное исследование МКЭ интересно с точки зрения физики магнетизма и термодинамики твердого тела [12]. Следует также отметить, что МКЭ является широко используемым инструментом для исследования магнитных,

магнитоструктурных фазовых переходов и их механизмов. Как правило, МКЭ достигает максимальных значений в области магнитных фазовых переходов.

В настоящее время поиск материалов с высокими значениями МКЭ при комнатной температуре в относительно невысоких – «средних» магнитных полях до ~ 2 Тл продолжается. Поэтому сплавы Гейслера и соединение MnAs, обладающие магнитоструктурным переходом вблизи комнатных температур и высокой чувствительностью магнитоструктурного перехода к магнитному полю, являются перспективными кандидатами для рабочего тела перспективного магнитного холодильника.

1.4.1 Основные термодинамические параметры магнитокалорического эффекта

Как было сказано выше, МКЭ можно охарактеризовать посредством термодинамических параметров: адиабатического изменения температуры $\Delta T_{ад}$ и изотермического изменения энтропии ΔS_M . Данные параметры МКЭ являются функциями температуры T и изменения внешнего магнитного поля $\Delta H = H_F - H_S$, где H_F и H_S конечное и начальное значения магнитного поля, соответственно.

В случае изотермических условий при воздействии магнитного поля температура магнетика будет постоянной, а общая энтропия будет изменяться [72]:

$$\Delta S_M(T)_{\Delta H} = (S(T)_{H_F} - S(T)_{H_S}). \quad (1.2)$$

При этом $\Delta S_M(T)_{\Delta H}$ называют изотермическим изменением энтропии. Данный параметр является важной характеристикой материала рабочего тела магнитного холодильника. Например, изотермическое изменение энтропии магнетика позволяет определить параметр удельной хладоемкости магнитного хладагента $Q_{хл}$ [134].

$$Q_{хл} = - \int_{T_1}^{T_2} \Delta S_M(T)_{\Delta H} dT. \quad (1.3)$$

При адиабатических условиях материал находится в тепловой изоляции от окружающей среды. Под действием магнитного поля общая энтропия магнетика остается постоянной, а температура магнетика будет изменяться:

$$\Delta T_{ад}(T)_{\Delta H} = (T(S)_{H_F} - T(S)_{H_S})_S, \quad (1.4)$$

где $\Delta T_{\text{ад}}(T)_{\Delta H}$ – адиабатическое изменение температуры магнетика. Параметр $\Delta T_{\text{ад}}(T)_{\Delta H}$ в значительной степени, определяет разность температур между холодным и горячим концами холодильника и является одним из важных параметров магнитного рефрижератора.

Магнитная энтропия является функцией температуры T , магнитного поля H и давления P , соответственно, полный дифференциал магнитной энтропии имеет следующий вид [72]:

$$dS_M = \left(\frac{\partial S_M}{\partial T}\right)_{H,P} dT + \left(\frac{\partial S_M}{\partial H}\right)_{T,P} dH + \left(\frac{\partial S_M}{\partial P}\right)_{H,T} dP. \quad (1.5)$$

При использовании известных соотношений Максвелла [11]:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial H}\right)_{T,P} = \left(\frac{\partial M}{\partial T}\right)_{H,P}, \quad \left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_{T,H} = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_{H,P}, \quad \left(\frac{\partial S}{\partial M}\right)_{T,P} = \left(\frac{\partial T}{\partial M}\right)_{M,P} \quad (1.6)$$

бесконечно малая величина изобарно-изотермического магнитного изменения энтропии может быть связана с намагниченностью (M), напряжённостью магнитного поля (H) и абсолютной температурой (T) следующим уравнением:

$$\left(\frac{\partial S_M(T,H)}{\partial H}\right)_T = \left(\frac{\partial M(T,H)}{\partial T}\right)_H. \quad (1.7)$$

Соответственно, для определения магнитного изменения температуры необходимо проинтегрировать по величине магнитного поля H выражение (1.7):

$$\Delta S_M(T)_{\Delta H} = \int_{H_S}^{H_F} dS_M(T,H)_T = \int_{H_S}^{H_F} \left(\frac{\partial M(T,H)}{\partial T}\right)_H dH. \quad (1.8)$$

Путем комбинирования равенств (1.7) и следующих соотношений (1.9) и (1.10):

$$\left(\frac{\partial S_M(T,H)}{\partial H}\right)_T = \left(\frac{C(T,H)}{T}\right)_H, \quad (1.9)$$

$$TdS = T \left(\frac{\partial S_M(T,H)}{\partial H}\right)_T dT + \left(\frac{\partial S(T,H)}{\partial H}\right)_H, \quad (1.10)$$

получается:

$$dT(T,H) = -\left(\frac{T}{C(T,H)}\right)_H \left(\frac{\partial M(T,H)}{\partial T}\right)_H dH, \quad (1.11)$$

где $C(T,H)$ – функция теплоемкости от температуры и магнитного поля при постоянном давлении. Путем интегрирования уравнения (1.11) по величине магнитного поля H получаем выражение для $\Delta T_{ад}$:

$$\Delta T_{ад}(T)_{\Delta H} = \int_{H_S}^{H_F} dT(T, H) = - \int_{H_S}^{H_F} \left(\frac{T}{C(T,H)} \right)_H \left(\frac{\partial M(T,H)}{\partial T} \right)_H dH. \quad (1.12)$$

Оба параметра $\Delta T_{ад}(T)_{\Delta H}$ и $\Delta S_M(T)_{\Delta H}$ зависят от температуры и магнитного поля (уравнения (1.8) и (1.12), соответственно) и обычно исследуются, как функции температуры для данного значения магнитного поля или как функция магнитного поля для данной температуры. Поведение обоих параметров магнитокалорического эффекта $\Delta T_{ад}(T)_{\Delta H}$ и $\Delta S_M(T)_{\Delta H}$ зависят от физических свойств материалов, поэтому преимущественным является их экспериментальное определение.

В случае адиабатического намагничивания магнитного материала, МКЭ обусловлен действием внешнего магнитного поля на атомные магнитные моменты. Физический смысл МКЭ в том, что при изменении магнитного поля происходит перераспределение внутренней энергии между структурной и магнитной подсистемами магнетика. В результате магнетик охлаждается или нагревается в зависимости от природы магнитного материала. В случае ферромагнетика или парамагнетика, увеличение величины воздействующего магнитного поля приводит к увеличению числа параллельных магнитных моментов (уменьшение магнитной энтропии) и, соответственно, влечет уменьшение внутренней энергии из-за дополнительной отрицательной энергии внешнего магнитного поля. Поскольку энтропия магнетика представляет собой сумму энтропий ее кристаллической решетки (колебания атомов) и магнитной части (спиновая подсистемой) то, уменьшение магнитной части энтропии должно быть компенсировано из-за условий адиабатичности, увеличением энтропии кристаллической решетки. Увеличение энтропии кристаллической решетки достигается увеличением интенсивности теплового движения, т.е. путем нагрева структурной подсистемы. Такое проявление магнитоиндуцированных свойств относят к прямому МКЭ. В случае антиферромагнетика, который, к примеру, имеет две антипараллельные подрешетки, полная энтропия также может быть представлена в виде суммы энтропий магнитной подсистемы и энтропии кристаллической решетки. Если, например, внешнее магнитное поле направлено вдоль направления магнитного момента первой подрешетки, то оно будет вращать магнитные моменты второй подрешетки к направлению магнитных моментов атомов первой подрешетки, тем самым нарушая существующий порядок. Это приводит к увеличению магнитной части энтропии второй подрешетки. Поскольку магнитная энтропия первой подрешетки остается неизменной, то, в силу адиабатических условий возникает уменьшение энтропии

кристаллической решетки, приводящее к охлаждению системы, т.е. к обратному МКЭ [11]. Таким образом, определяют два типа магнитокалорического эффекта: прямой и обратный [72]. Тип (прямой или обратный) и величина МКЭ зависят от знака и величины производной намагниченности по температуре при постоянном магнитном поле, соответственно (см. уравнение 1.12) [11, 72].

Если материал обладает ФП 2-го рода ферро-парамагнетик, то в точке Кюри производная намагниченности по температуре будет иметь отрицательный знак и, согласно (9) - прямой МКЭ ($\Delta S_M < 0$, $\Delta T_{ad} > 0$) (рис. 1.30 а). Если же ФП типа антиферро – ферромагнетик, то в точке метамагнитного перехода будет наблюдаться обратный МКЭ ($\Delta S_M > 0$, $\Delta T_{ad} < 0$), т.к. знак производной намагниченности по температуре положительный (рис. 1.30 б). К материалам с прямым МКЭ относятся: $Mn(As_{1-x}Sb_x)$ [143], $Gd_5(Si_{1-x}Ge_x)_4$ [144], $MnFe(P_{1-x}As_x)$ [145], $La(Fe_{13-x}Si_x)$ [146], $Ni_{2+x}Mn_{1-x}Ga$ [147], а также другие. Обратный МКЭ можно наблюдать в сплавах $R_{1-x}M_xMnO_3$ (R – редкоземельные металлы, $M = Ca, Sr, Ba$), $Fe_{0.49}Rh_{0.51}$ [148], $Ni_2Mn_{1+x}X_{1-x}$ ($X = In, Sn, Sb$) [149] и др.

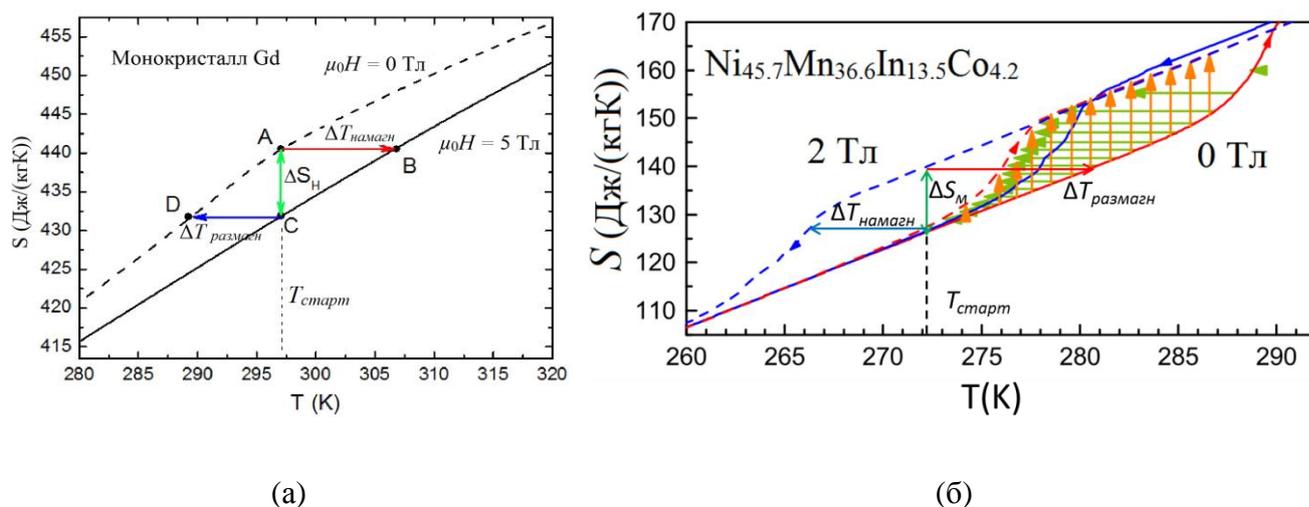


Рисунок 1.30 – (а) Температурная зависимость энтропии монокристалла Gd при 0 Тл (штриховая линия) и 5 Тл (сплошная линия) [12]; (б) – Температурная зависимость энтропии сплава Гейслера $Ni_{45.7}Mn_{36.6}In_{13.5}Co_{4.2}$ при 0 Тл (красная сплошная линия) и 2 Тл (синяя штриховая линия) [150]

1.4.2 Прямые и косвенные методы определения магнитокалорического эффекта

Магнитокалорический эффект можно измерять прямым и/или рассчитывать косвенным методами. Прямой метод – это непосредственное измерение адиабатического изменения температуры твердого тела под действием магнитного поля. МКЭ косвенным методом

определяют по соотношению Максвелла (см. ф. 1.8) на основе измеренных зависимостей намагниченности или теплоемкости, как функций температуры и магнитного поля. Прямые и косвенные методы имеют определенные преимущества и недостатки.

Прямой метод измерения МКЭ реализуется путем измерения изменение температуры магнетика в адиабатических условиях с помощью датчика температуры расположенном в непосредственном тепловом контакте с образцом. Адиабатическое изменение $\Delta T_{ad}(T)_{\Delta H}$ определяется как разность температур магнетика в начале и в конце намагничивания (см. ф. 1.4). Результаты прямого измерения МКЭ сообщаются, как функция начальной температуры намагничивания магнетика для данного магнитного поля [12]. Исследования МКЭ прямым методом обычно выполняются контактным способом, когда температурный датчик находится непосредственно в прямом тепловом контакте с образцом [12, 151-154]. Однако, в литературе известны работы, в которых эксперименты по прямому определению МКЭ проводятся бесконтактным способом с помощью пирометрического волоконно-оптического датчика температуры [148].

Для выполнения адиабатических условий при прямом методе обычно используют быструю развёртку магнитного поля по времени, чтобы избежать теплообмена с окружающей средой. Для данных целей применяют импульсные [155] или стационарные [12] магнитные поля высокой напряженности. В случае стационарных магнитных полей высокой напряженности, как правило, используется экстракционная методика эксперимента [12]. Точность прямых экспериментальных методов зависит от ошибок в измерении температуры, точности измерения магнитного поля, степени адиабатичности условий эксперимента. Из литературных данных известно, что погрешность измерения МКЭ прямым методом обычно составляет 5-10% [12, 148, 151-154].

В отличие от прямых измерений МКЭ, которые дают информацию только об адиабатическом изменении температуры, косвенные эксперименты позволяют вычислять как $\Delta T_{ad}(T)_{\Delta H}$, так и $\Delta S_M(T)_{\Delta H}$ по экспериментальным данным температурной и полевой зависимостям намагниченности и теплоемкости. Косвенные методы связаны со сложными математическими вычислениями, однако, являются полезной методикой для эффективного отбора перспективных магнитных материалов хладагента. Косвенные методы вычисления МКЭ также не являются свободными от наличия погрешностей, связанных с методами чаленного расчета. Кроме того, погрешность расчета $\Delta S_M(T)_{\Delta H}$ складывается из погрешности измерения температуры, магнитного момента и магнитного поля. В литературе сообщается, что погрешность рассчитанной величины $\Delta S_M(T)_{\Delta H}$ может достигать 20-30% [156]. Следует также отметить, что косвенные методы не свободны от принципиальных трудностей, так как формулы термодинамики, в случае необратимых процессов, не являются строго применимыми. Особенно

это относится к ФП 1-го рода. Таким образом, сопоставление результатов прямых измерений и расчетов по косвенным данным МКЭ является необходимым, особенно, для магнитных материалов с фазовыми переходами 1-го рода.

1.4.3 Магнитокалорический эффект в сплавах Гейслера семейств Ni-Mn-Z (Z = Ga, In, Sn)

1.4.3.1 Изотермическое изменение энтропии

Изучению МКЭ в сплавах Гейслера семейств Ni-Mn-Z (Z = Ga, In, Sb) посвящено множество экспериментальных [157, 159-168] и теоретических [104, 158] работ. Магнитокалорические свойства сплавов Гейслера изучаются в основном косвенными методами [159-165]. На рисунке 1.31 показана зависимость общего изменения энтропии для сплавов Гейслера семейства $Ni_{2+x}Mn_{1-x}Ga$ от содержания Ni в сплаве, определенного из измерений методом ДСК [157]. В стехиометрическом сплаве Ni_2MnGa величина общего изменения энтропии достаточна малая $\Delta S \approx 6.5$ Дж / кг К. При замене Mn на Ni величина полного изменения энтропии возрастает до $\Delta S \approx 27.6$ Дж/кгК (сплав $Ni_{2.19}Mn_{0.81}Ga$), а затем постепенно уменьшается с увеличением x . Так как в $Ni_{2+x}Mn_{1-x}Ga$ при $x < 0.19$ характерные температуры мартенситного превращения приближаются к температуре Кюри T_C , в [151, 169] было предложено, что увеличение ΔS обусловлено главным образом вкладом от магнитной подсистемы. Уменьшение величины ΔS , наблюдаемое в композициях с $x > 0.20$, предположительно, происходит из-за ослабления вклада магнитной подсистемы (температура мартенситного перехода выше температуры Кюри). Из рисунка 1.31 видно, что полное изменение энтропии в сплавах семейства $Ni_{2+x}Mn_{1-x}Ga$ при $0.18 \leq x \leq 0.27$, которые подвергаются ФП 1-го рода, не превышает 28 Дж/(кгК). Это согласуется с результатами для родственных композиций, например, $Ni_{55.4}Mn_{20.0}Ga_{24.6}$ ($\Delta S \approx 23$ Дж/кгК) [166] и $Ni_{54.8}Mn_{20.3}Ga_{24.9}$ ($\Delta S \approx 22.3$ Дж/кгК) [167]. В Ga-дефицитных сплавах общее изменение энтропии при магнитоструктурном фазовом переходе составило ≈ 19.4 Дж/кгК в $Ni_{53.1}Mn_{26.6}Ga_{20.3}$ [168] ≈ 16.6 Дж/кгК в $Ni_{50}Mn_{30}Ga_{20}$ [59].

Одна из первых работ посвященная МКЭ в сплавах Гейслера семейства Ni-Mn-Sn вышла в 2005 году [159], и с тех пор их количество растет [85-86, 159, 170-174]. В таблице 1.1 на основе работ [85-86, 159, 170, 173, 174] обобщены основные результаты изучения МКЭ в сплавах семейства Ni-Mn-Sn в области ФП 1-го рода за последние годы. Авторы в большинстве случаев используют косвенный метод расчета магнитного изменения энтропии ΔS_m на основе уравнения Максвелла. В частности, рассчитанное на основе соотношения Максвелла и

изотермических кривых намагниченности магнитное изменение энтропии в образце сплава Гейслера $\text{Ni}_{43}\text{Mn}_{46}\text{Sn}_{11}$ равняется $\Delta S_M = 10.4$ Дж/кг К в магнитном поле $\mu_0 H = 1$ Тл [85].

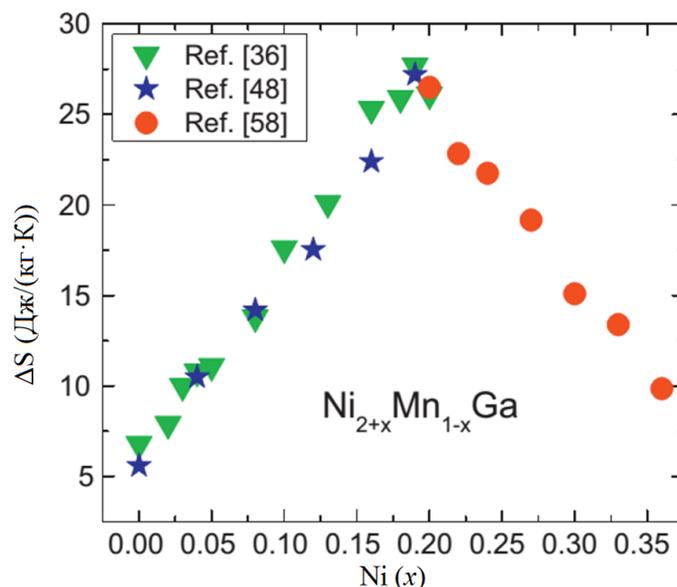


Рисунок 1.31 – Общее изменение энтропии ΔS в сплавах Гейслера семейства как функция от содержания Ni [157, 169]

Таблица 1.1 – Литературные данные о МКЭ сплавов Гейслера семейства Ni-Mn-Sn, ΔS_M – величина магнитного изменения энтропии, T_{max} и $\mu_0 H$ – температура и магнитное поле, соответственно, при которых наблюдается данное значение МКЭ

| Сплав | $ \Delta S_M $ [Дж/кгК] | T_{max} [К] | $\mu_0 H$ [Тл] | Лит-ра |
|--|-------------------------|---------------|----------------|---------|
| Монокристалл $\text{Ni}_{49.4}\text{Mn}_{38.5}\text{Sn}_{12.1}$ | 3.4 | 280 | 5 | [170] |
| $\text{Ni}_{0.50}\text{Mn}_{0.35}\text{Sn}_{0.15}$ | 15 | 190 | 5 | [159] |
| $\text{Ni}_{0.50}\text{Mn}_{0.37}\text{Sn}_{0.13}$ | 18 | 300 | 5 | [159] |
| $\text{Ni}_{43}\text{Mn}_{46}\text{Sn}_{11}$ | 10.4 | 200 | 1 | [85,86] |
| $\text{Ni}_{44}\text{Mn}_{45}\text{Sn}_{11}$ | 10.1 | 245 | 1 | [85] |
| $\text{Ni}_{45}\text{Mn}_{44}\text{Sn}_{11}$ | 6.8 | 270 | 1 | [85] |
| $\text{Ni}_{44}\text{Mn}_{45}\text{Sn}_{11}$ | 31.2 | 245 | 5 | [173] |

Авторы работы [169] проводят анализ имеющихся экспериментальных данных по изменению энтропии в сплавах Гейслера семейств Ni-Mn-Z ($Z = \text{Ga}, \text{In}, \text{Sn}$) [19, 175-177] и

делают вывод о том, что общее изменение энтропии ΔS в данных материалах обычно не превышает 30 Дж/(кгК) (рис. 1.32). Также авторы, опираясь на работы [176, 178], предполагают, что не следует ожидать более высокой величины изменения энтропии, вызванное изотермическим изменением магнитного поля, чем значения общего изменения энтропии, т.е. для ферромагнетиков семейств Ni-Mn-Z ($Z = \text{Ga}, \text{In}, \text{Sn}$) магнитное изменение энтропии ограничено величиной 30 Дж/кгК. При этом делается вывод, что данная оценка справедлива и для сильных магнитных полей (обычно выше 5 Тл), которые достаточны для полного завершения магнитоструктурного перехода, индуцированного магнитным полем и полного преобразования структурного состояния системы. Однако, работ по изучению МКЭ в сильных магнитных полях мало, что указывает на актуальность данного направления исследований.

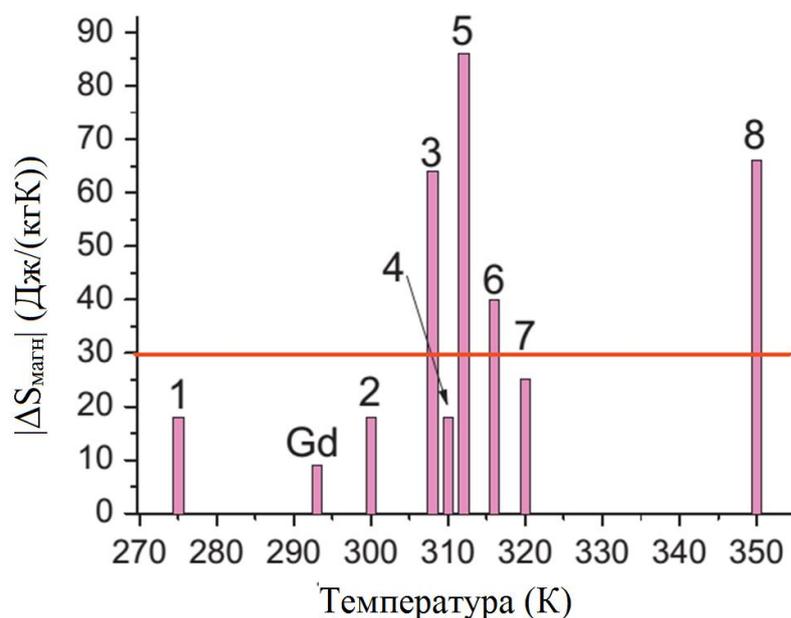


Рисунок 1.32 – Литературные данные значений магнитоиндуцированного изменения энтропии ΔS_m при изменении магнитного поля $\mu_0 \Delta H = 5 \text{ Тл}$ в материалах, испытывающих ФП 1-го рода: 1 – $\text{Gd}_5(\text{Si}_2\text{Ge}_2)$ [38], 2 – $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{37}\text{Sn}_{13}$ (ат.%) [159], 3 – $\text{Ni}_2\text{Mn}_{0.75}\text{Cu}_{0.25}\text{Ga}$ [179], 4 – $\text{MnFeP}_{0.45}\text{As}_{0.55}$ [137], 5 – $\text{Ni}_{55.4}\text{Mn}_{20}\text{Ga}_{24.6}$ (ат.%) [166], 6 – MnAs [39], 7 – $\text{La}(\text{Fe}_{0.88}\text{Si}_{0.12})_{13}\text{H}_{1.5}$ [180], 8 – $\text{Ni}_{2.19}\text{Mn}_{0.18}\text{Ga}$ [181]. ΔS_m гадолиния, в который наблюдается магнитный ФП 2-го рода, показан для сравнения [134]. Горизонтальная линия условно показывает максимальное значение общего изменения энтропии при магнитоструктурном ФП 1-го рода в сплавах Гейслера семейства Ni-Mn-Z ($Z = \text{Ga}, \text{In}, \text{Sn}, \text{Sb}$) [169]

Работы по исследованию МКЭ косвенным методом позволяют изучить не только величину эффекта, но и определить температурную зависимость изменения энтропии $\Delta S(T)$ в сплавах Гейслера, обладающих обратным МКЭ. Наглядные температурные зависимости

магнитокалорических свойств сплавов Гейслера семейства Ni-Mn-In-Co представлены в работах [5, 182] (рис. 1.33 а,б). В подобных материалах магнитный и структурный вклады в общее изменение энтропии конкурируют друг с другом [15, 155, 183-185]. Авторы работы [155, 182] приводят следующие выводы своих исследований. В сплавах с обратным МКЭ электронный вклад пренебрежимо мал, доминирующую роль играет изменение энтропии структурной подсистемы. При этом магнитная подсистема имеет два разных вклада: увеличение магнитного момента (положительное изменение энтропии) и спиновое упорядочение (отрицательное изменение энтропии). Кроме того, магнитный вклад определяет зависимость полного изменения энтропии ($\Delta S_{\text{общ}}$) от химического состава сплава при мартенситном превращении, когда температура структурного перехода и температура Кюри (T_C) аустенитной фазы близки друг к другу. Однако данная модель не может объяснить композиционную зависимость $\Delta S_{\text{общ}}$, когда температуры мартенситного перехода и T_C находятся далеко друг от друга. Прояснить происхождение обратного МКЭ для всего температурного диапазона позволят подробные эксперименты по определению типа магнитного упорядочения мартенситной фазы.

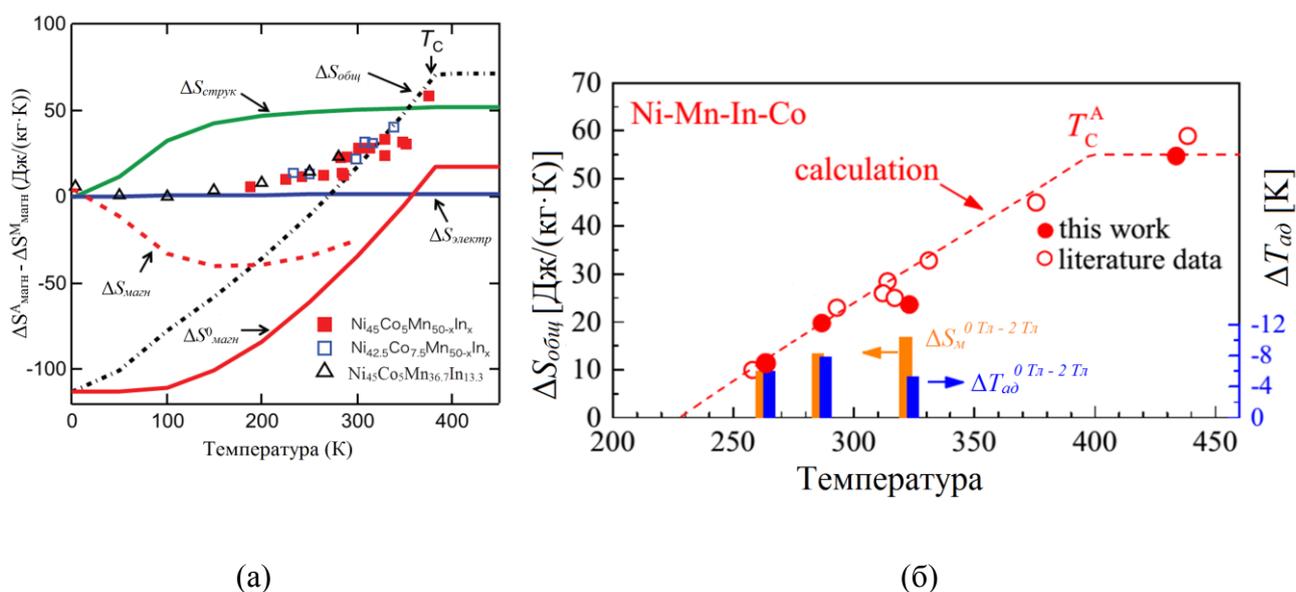


Рисунок 1.33 – (а) Изменения энтропий, рассчитанные из кривых температурной зависимости намагниченности, как функции температуры мартенситного перехода ($\Delta S_{\text{электр}}$, $\Delta S_{\text{струк}}$, $\Delta S_{\text{магн}}$ и $\Delta S_{\text{общ}}$) [155]. ■, □ – символы обозначают экспериментально полученные данные $\Delta S_{\text{общ}}$ [19, 20]. Символ Δ – результаты $\Delta S_{\text{общ}}$, оцененные из кривых $M(T)$ [182]; (б) Температурная зависимость изменения энтропии (из данных ДСК) сплавов Ni-Mn-In-Co (красная линия). Оранжевые столбцы – значения изотермического изменения энтропии ΔS_M и синие столбцы – адиабатическое изменение температур ΔT_{ad} при изменении магнитного поля до 2 Тл [5]

Как видно на рисунке 1.33(б) кривая температурной зависимости общего изменения энтропии $\Delta S_{общ}(T)$ при $T=398$ К имеет изгиб. Это связано с соответствующей температурой Кюри T_C . При понижении температур ФП 1-го рода, величина изменения общей энтропии уменьшается, т.к. из-за увеличения намагниченности насыщения аустенита магнитный вклад в МКЭ конкурирует с изменением энтропии от структурной подсистемы. Также из рисунка 1.33(б) видно, что изменение энтропии $\Delta S_{общ}$ при определенной температуре обращается в ноль. В этой особой точке (температура компенсации $T_{комп}$) магнитный и решеточный вклады компенсируют друг друга. Для сплавов Гейслера семейства Ni-Mn-In-Co $T_{комп}=228$ К при нулевом магнитном поле. При температуре ниже $T_{комп}$ общее изменение энтропии $\Delta S_{общ}$ изменит знак и обратный магнитокалорический эффект мартенситного превращения станет прямым [184-188]. Также на рис 1.33 (б) наглядно можно сравнить величины изменения общей энтропии $\Delta S_{общ}$ с изотермическим изменением энтропии ΔS_M в магнитном поле 2 Тл. Например, при $T=320$ К общее изменение энтропии $\Delta S_{общ} \approx 30$ Дж/(кг·К), а в магнитном поле 2 Тл доступна только половина этого значения $\Delta S_M \approx 15$ Дж/(кг·К). При этом $\Delta T_{ад}$ в поле 2 Тл не демонстрирует явной зависимости от температуры магнитоструктурного перехода и химического состава сплава. Причина этого заключается в том, что сдвиг температур фазового перехода в магнитных полях слишком мал, чтобы полностью трансформировать структуру в поле 2 Тл. Следовательно, для достижения максимальных значений МКЭ в области магнитоструктурного перехода исследования прямым методом необходимо выполнять в достаточно высоких магнитных полях.

1.4.3.2 Изотермическое поглощение/выделение тепла

Как было указано в гл. 1.4 магнитокалорическим эффектом (МКЭ) называют адиабатическое изменение температуры $\Delta T_{ад}$ или изотермическое изменение энтропии ΔS_M магнетика в процессе его намагничивания. В тоже время, при магнитоструктурном переходе 1-го рода, происходит выделение/поглощения тепла ΔQ [154]. С позиции рабочего тела магнитного холодильника, величина ΔQ является важным параметром, т.к. позволяет определять максимальное количество теплоты, которое передает (забирает) рабочее тело в результате одного идеального цикла намагничивания (размагничивания) [154].

Как правило, выделение/поглощение тепла магнитного материала ΔQ определяют косвенным путем. С помощью соотношения из второго начала термодинамики:

$$\delta Q = T \cdot dS, \quad (1.13)$$

где, δQ – элементарное количество теплоты, T – термодинамическая температура, dS – изменение энтропии [21]. Следовательно, наибольшие значения ΔQ можно наблюдать в материалах демонстрирующих высокие ΔS_M .

Также выделение/поглощение тепла при ФП можно определить на основе уравнения (2.3):

$$\delta Q = C_H \cdot dT, \quad (1.14)$$

где C_H – удельная теплоемкость в магнитном поле, dT – адиабатическое изменение температуры, вызванное магнитным полем H . При этом для расчета ΔQ через уравнение 1.14 необходимо знать значения теплоёмкости в магнитном поле C_H . Однако известно, что исследование теплоёмкости в магнитном поле относится к сложным прецизионным исследованиям. Кроме того, для расчета необходимо знать значение адиабатического изменения температуры. Оба используемых метода на основе уравнения (1.13), вытекающего из 2-го начала термодинамики и соотношения (1.14) с использованием данных теплоемкости в магнитном поле относятся к косвенным методам определения выделения/поглощения тепла при ФП 1-го рода, что влечет за собой накапливание систематических погрешностей (см. гл. 1.4.2).

Также к недостаткам косвенного метода определения ΔQ можно отнести то, что применимость термодинамических соотношений для неравновесных процессов вблизи ФП 1-го рода неочевидна (ф. 1.13). Формулы термодинамики для связи энтропии и потока тепла при необратимых процессах имеют характер неравенств, и смысл равенства приобретают только при обратимых процессах. При таком подходе не учитываются «внутренние» степени свободы. В случае ФП 1-го рода — это границы магнитоструктурных фаз с разной кристаллической структурой и магнитными свойствами в области промежуточного состояния. Отметим, что способы прямого измерения энтропии, в настоящее время неизвестны [46, 99, 102, 157, 175, 181].

В работе [14] представлены данные по выделению/поглощению тепла при ФП для материалов, как с прямым, так и с обратным МКЭ (табл. 1.3). При анализе методов определения ΔQ из таблицы 1.2 видно, что практически всегда используются косвенные методы. При этом данные ΔQ для сплавов Гейслера представлены в магнитных поля 2 и 5 Тл, которых обычно недостаточны для полного завершения ФП 1-го рода. Поэтому изучение величины выделения/поглощения тепла при ФП 1-го рода в сплавах Гейслера прямым методом в сильных магнитных полях является актуальной задачей.

Таблица 1.2 – Магнитокалорический эффект материалов с фазовыми переходами вблизи комнатной температуры. $|\Delta S_m|$ – изотермическое изменение энтропии, $|\Delta T_{ad}|$ – адиабатическое изменение температуры, $|\Delta Q|$ – выделение тепла при начальной температуре T и под действием магнитного поля $\mu_0 \Delta H$. Для всех данных $\Delta Q = T \Delta S$. i – данные, полученные из косвенных измерений; q – данные, полученные из квази-прямых измерений; d – данные, полученные из прямых измерений; c – данные, полученные с использованием значений теплоемкости в нулевом магнитном поле [14]

| Материал с МКЭ | T (К) | $ \Delta S_m $ (Дж/(кгК)) | $ \Delta T_{ad} $ (К) | $ \Delta Q $ (кДж/кг) | $\mu_0 \Delta H $ (Тл) |
|--|---------|---------------------------|-----------------------|-----------------------|-------------------------|
| Прямой МКЭ | | | | | |
| Gd | 294 | 11 ⁱ | 13 ^d | 3.2 ⁱ | 5 |
| Gd ₅ Si ₂ Ge ₂ | 280 | 19 ⁱ | 15 ^q | 5.1 ⁱ | 5 |
| MnAs | 317 | 34 ⁱ | 13 ^c | 11 ⁱ | 5 |
| MnFe _{0.45} PaS _{0.55} | 308 | 18 ⁱ | 9.8 ^c | 5.5 ⁱ | 5 |
| Mn _{1.24} Fe _{0.71} P _{0.46} Si _{0.54} | 320 | 12 ⁱ | 3.0 ^q | 3.9 ⁱ | 1 |
| MnCoGeB _{0.05} | 277 | 47 ⁱ | 24 ^c | 13 ⁱ | 5 |
| LaFe _{11.57} Si _{1.43} H _{1.3} | 291 | 28 ⁱ | 13 ^q | 8.1 ⁱ | 5 |
| Ni _{52.6} Mn _{23.1} Ga _{24.3} | 300 | 18 ⁱ | 12 ^c | 5.4 ⁱ | 5 |
| Ni ₅₅ Mn ₂₀ Ga ₂₅ | 311 | 29 ⁱ | 2.2 ^d | 9.0 ⁱ | 5 |
| Обратный МКЭ | | | | | |
| Ni ₅₀ Mn ₃₇ Sn ₁₃ | 299 | 18 ⁱ | 12 ^c | 5.4 ⁱ | 5 |
| Ni ₅₀ Mn ₃₈ Sb ₁₂ | 297 | 19 ⁱ | 12 ^c | 5.6 ⁱ | 5 |
| Ni ₅₀ Mn ₃₄ In ₁₄ Ga ₂ | 260 | 9.0 ⁱ | 2.0 ^d | 2.3 ⁱ | 5 |
| Ni _{45.2} Mn _{36.7} In ₁₃ Co _{5.1} | 317 | 18 ⁱ | 6.2 ^d | 5.7 ⁱ | 2 |
| CoMnSi | 250 | 6.5 ⁱ | 1.7 ^d | 1.6 ⁱ | 5 |
| Fe ₄₉ Rh ₅₁ | 308 | 20 ^c | 13 ^d | 6.1 ^c | 2 |
| Fe ₄₉ Rh ₅₁ | 308 | 13 ^q | 8.3 ^d | 3.9 ^q | 2.5 |

1.4.3.3 Адиабатическое изменение температуры в магнитных полях до 2 Тл

Прямым методом систематически магнитокалорические свойства сплавов Гейслера семейства Ni_{2+x}Mn_{1-x}Ga изучены в магнитных полях до 2 Тл в [10, 131, 158, 189]. На рисунке 1.34 приведены экспериментальные результаты измерения адиабатического изменения

температуры ΔT_{ad} сплавов Гейслера семейства $Ni_{2+x}Mn_{1-x}Ga$ при $x = 0.18 \div 0.27$ при изменении магнитного поля до 1.85 Тл. В данных образцах величина ΔT_{ad} , измеренная в процессе охлаждения, существенно превышает величину ΔT_{ad} , определенную при нагревании. При этом максимум МКЭ, определённый в процессе охлаждения, смещается в область более низких температур. Данный эффект связан с температурным гистерезисом, который также можно наблюдать, например, и в температурной зависимости намагниченности [76, 190]. Необходимо отметить, что, как и в случае результатов косвенного определения МКЭ, в сплавах Гейслера составов $Ni_{2+x}Mn_{1-x}Ga$ при $x = 0.18 \div 0.27$, величина МКЭ уменьшается при увеличении содержания Ni . Это связано с тем, что температура мартенситного перехода выше температуры Кюри. В этом случае вклад магнитной подсистемы уменьшается, при увеличении содержания Ni , т.к. это приводит к увеличению температурной дистанции между T_C и температурой структурного превращения.

В работе [131] при исследованиях прямым методом в магнитных полях до 2 Тл выявлено, что величина МКЭ, измеренная при заданных значениях температуры и величины магнитного поля, уменьшается при каждом последующем включении магнитного поля (рис. 1.35 а). Данный эффект носит название «эффекта первого измерения». Суть данного явления – необратимое изменение температуры при первом включении магнитного поля. Предполагается [20, 131], что эффект первого измерения связан с необратимыми изменениями структуры магнетика, (обладающего магнитоструктурным переходом) при первом включении магнитного поля. Также необходимо отметить анизотропные свойства МКЭ сплавов Гейслера. В работах [10, 131] сообщается, что анизотропия МКЭ в монокристалле $Ni_{2.19}Mn_{0.81}Ga$ не обнаружена (рис. 1.35 б). Причиной этого является то, что сплавы Гейслера обладают невысокими значениями величины константы магнитной кристаллографической анизотропии ($K_1 \sim 10^5$ Дж/м³) [191-192].

Влияние дополнительного легирования в сплавах Гейслера $Ni-Mn-Ga-Z$ ($Z = Fe, V$) на магнитокалорические свойства изучены прямым методом в магнитных полях до 2 Тл в работах [10, 193-195]. Допирование малыми концентрациями железа сплавов $Ni-Mn-Ga$ влечет за собой незначительное понижение максимальной величины МКЭ и сдвиг пика МКЭ ближе к комнатным температурам. Добавление ванадия вместо Mn в сплав $Ni_{2.18}Mn_{0.82}Ga$ разрушает связанный магнитоструктурный фазовый переход и сдвигает структурный и магнитный переходы в сторону низких температур, что значительно понижает значение МКЭ ($\Delta T_{ad} = \sim 0.5$ К). С точки зрения практического применения дополнительное легирование сплавов Гейслера $Ni-Mn-Ga-Z$ ванадием [193-195] не подходит, т.к. величина ΔT_{ad} в этом случае не высокая по сравнению с другими материалами. В свою очередь легирование железом существенно улучшает механические свойства материала [196].

Анализируя работы по прямому измерению МКЭ в магнитных полях до 2 Тл в сплавах Гейслера семейства Ni-Mn-Ga, можно сделать вывод, что величина ΔT_{ad} не превышает 2 К. Тем не менее, высокие значения МКЭ достигнуты в образце $Ni_{45.7}Mn_{36.6}In_{13.5}Co_{4.2}$ [20]. Адиабатическое изменение температуры при $\mu_0 H = 1.95$ Тл равно -8К (рис. 1.36 а). При этом на рис. 1.36 (а) наглядно показано, что максимум кривой $\Delta T_{ad}(T)$ зависит от первого или последующего включения магнитного поля, т.е. данный эффект является необратимым. Однако, при сравнении результатов измерения ΔT_{ad} сплавов Гейслера семейства Ni-Mn-In-Co, в магнитных полях 2 Тл, видно, что данные сплавы способны конкурировать с представителями других классов материалов обратимым МКЭ (рис. 1.36 б). Также в настоящее время ведутся работы по изучению обратимости МКЭ в сплавах Гейслера, в частности, в сплаве $Ni_{45.7}Mn_{36.6}In_{13.5}Co_{4.2}$ в магнитном поле 2 Тл [150]. В работе [150] показано, что при определенном соотношении долей сосуществующих фаз в материале (аустенит и мартенсит соответственно, для сплавов Гейслера), вторичные циклы создают повышенную обратимость МКЭ (рис. 1.37).

Таким образом, в работах по прямому измерению МКЭ, в основном, применяются наиболее доступные магнитные поля до 2 Тл. С одной стороны, магнитное поле 2 Тл можно создать магнитными системами на основе постоянных магнитов, что раскрывает возможность дальнейшего широкого применения МКЭ. Однако, с другой стороны, для сплавов Гейслера магнитного поля величиной 2 Тл недостаточно для полного завершения ФП 1-го рода [5] и, соответственно, достижения максимальной величины ΔT_{ad} . Поэтому исследования МКЭ прямым методом в сильных магнитных полях являются актуальным.

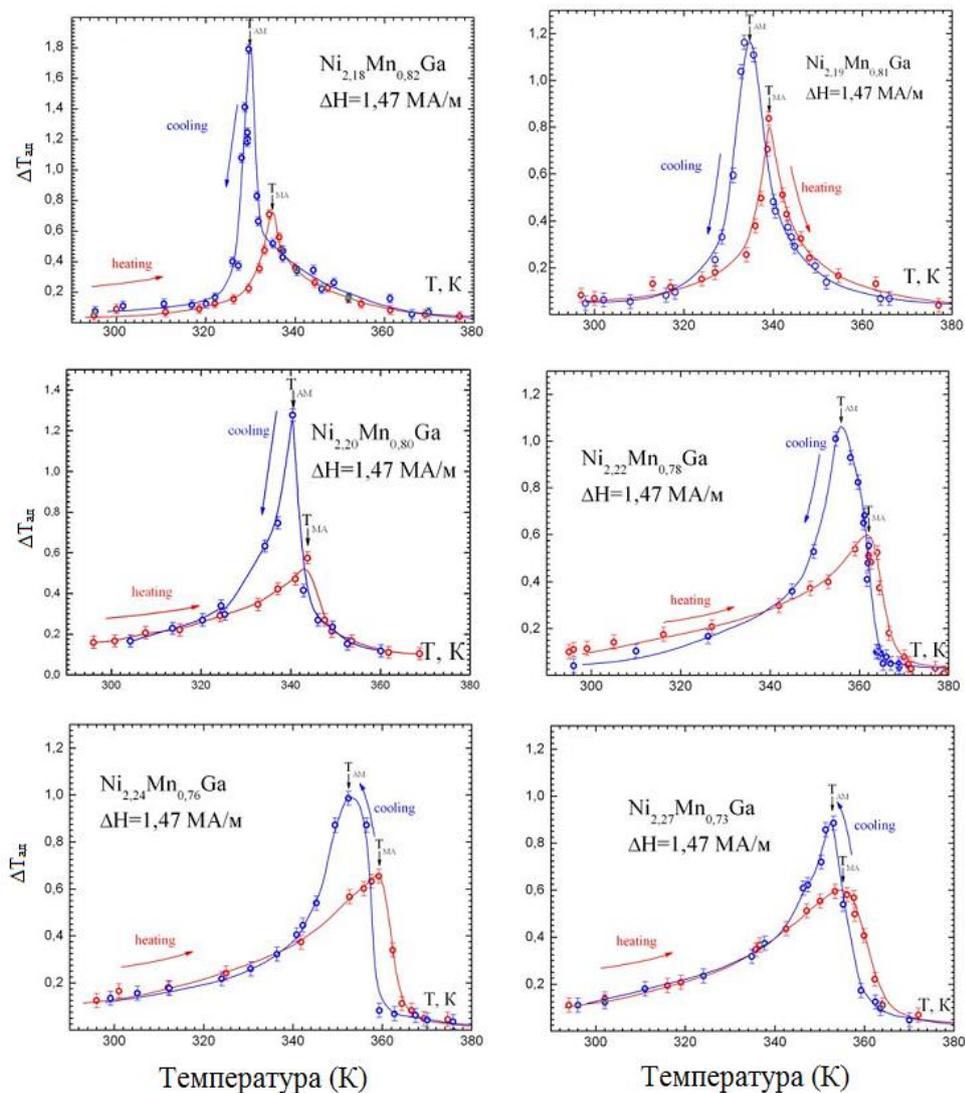


Рисунок 1.34 – Температурные зависимости МКЭ сплавов Гейслера $\text{Ni}_{2+x}\text{Mn}_{1-x}\text{Ga}$
 $(0.18 \leq x \leq 0.27)$ [10, 131, 189]

1.4.3.4 Адиабатическое изменение температуры в высоких магнитных полях (выше 2 Тл)

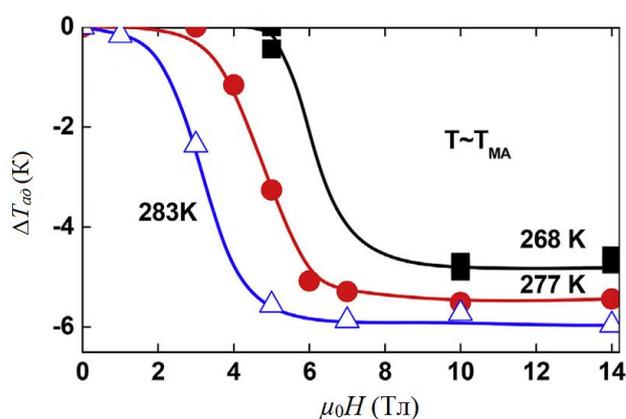
Работ по изучению МКЭ в сплавах Гейслера в высоких магнитных полях известно сравнительно мало. С целью изучения МКЭ в сплавах Гейслера в высоких магнитных полях применяются импульсные магниты, которые за счет короткого времени импульса способны создавать адиабатические условия [155, 182, 197-198] или стационарные магнитные поля высокой напряженности (биттеревский магнит, сверхпроводящий соленоид) с применением экстракционной методики [199-203]. В таблице 1.3 приведены известные на сегодняшний день данные по величине ΔT_{ad} сплавов Гейслера, измеренных прямым методом в сильных магнитных полях, в области ФП 1-го и 2-го рода.

Таблица 1.3 – Магнитокалорический эффект сплавов Гейслера семейств Ni-Mn-Z ($Z = \text{In, Ga, Sn}$) в областях ФП 1 и 2-го рода, определенный прямым методом в сильных магнитных полях, где ΔT_{ad} – максимальное определенное значение адиабатического изменения температуры при температуре T_{max} и величине магнитного поля $\mu_0 H$

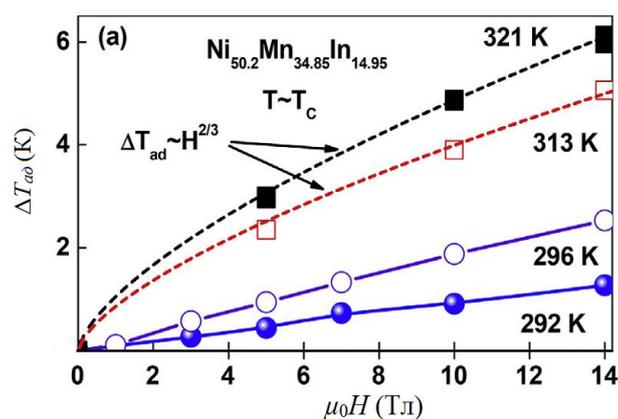
| № | Сплав | ФП 1-го рода | | | ФП 2-го рода | | | Лит. |
|---------------------|---|--------------------------|------------------|----------------|---------------------|---------------|----------------|-------|
| | | ΔT_{ad} [К] / | T_{max} [К] | $\mu_0 H$ [Тл] | ΔT_{ad} [К] | T_{max} [К] | $\mu_0 H$ [Тл] | |
| Импульсный магнит | | | | | | | | |
| 1.1 | Ni ₄₅ Co ₅ Mn _{36.7} In _{13.3} | -12.8 | 280 | 15 | | | | [155] |
| 1.2 | Ni ₄₁ Co ₉ Mn _{31.5} Ga _{18.5} | -15 | 314 | 45 | | | | [182] |
| 1.3 | Ni ₅₀ Mn ₃₅ In ₁₅ | -9 | 286 | 10 | | | | [197] |
| 1.4 | Ni ₄₅ Mn ₃₇ In ₁₃ Co ₅ | -11 | 328 | 10 | | | | [197] |
| 1.5 | Ni ₅₀ Mn ₃₅ In ₁₅ | -7 | 250 | 20 | 11 | 320 | 20 | [198] |
| Биттеревский магнит | | | | | | | | |
| 2.1 | Ni _{2.18} Mn _{0.82} Ga | 8.4 | 340 | 14 | | | | [199] |
| 2.2 | Ni ₅₀ Mn ₃₅ In ₁₅ | -11 | 314 | 14 | 8 | 320 | 14 | [200] |
| 2.3 | Ni _{50.2} Mn _{34.85} In _{14.95} | -6 | 280 | 14 | | | | [201] |
| 2.4 | Ni ₅₀ Mn ₃₅ In _{14.25} B _{0.75} | -3 | 250 | 14 | | | | [201] |
| 2.5 | Ni ₄₃ Mn _{37.9} In _{12.1} Co ₇ | -3.3 | 273 | 8 | | | | [202] |

Одним из важных физических эффектов, обнаруженных в работах [199-202], является эффект насыщения ΔT_{ad} в области структурного перехода в сплавах Гейслера (рис. 1.38 а,б) [201, 202]. Например, в сплаве Гейслера Ni_{50.2}Mn_{34.85}In_{14.95} при постоянной температуре $T=268$ К насыщение МКЭ наступает при ~ 8 Тл, и составляет $\Delta T_{ad} \approx -5$ К. Дальнейшее увеличение магнитного поля до 14 Тл не изменяет величину адиабатического изменения температуры, что говорит о том, что МКЭ в данном материале достиг своего максимального значения в области мартенситного перехода. При температуре $T = 283$ К насыщение МКЭ наступает при 5 Тл, и величина адиабатического изменения температуры равняется $\Delta T_{ad} \approx -6$ К, т.е. ΔT_{ad} насыщается при меньших магнитных полях при приближении к магнитоструктурному переходу. Для сравнения следует отметить, что в случае МКЭ в области фазового перехода второго рода, кривая полевой зависимости ΔT_{ad} соответствует закону $H^{2/3}$ и не имеет насыщения в области полей исследования (рис. 1.38 б).

В работах [197, 201] рассматривается влияние кинетики магнитоструктурного перехода на магнитокалорические свойства. На рис. 1.38 (в) показана зависимость величины ΔT_{ad} сплава $Ni_{50}Mn_{35}In_{14.25}V_{0.75}$ от скорости нагрева до температуры, при которой измеряется ΔT_{ad} [197, 201]. Чем выше скорость нагрева и, соответственно, быстрее достигается необходимая температура измерения, тем выше величина МКЭ. В сплаве Гейслера $Ni_{50}Mn_{35}In_{14.25}V_{0.75}$ при скорости нагрева $\nu = 7$ К/мин адиабатическое изменение температуры в магнитном поле $\mu_0 H = 10$ Тл при $T=246$ К равняется $\Delta T_{ad} = -3.3$ К, если же $\nu = 23$ К/мин, то $\Delta T_{ad} = -4.6$ К при $\mu_0 H = 10$ Тл и $T=246$ К. Влияние кинетики магнитоструктурного перехода на величину МКЭ в работе [197] объясняется зависимостью процесса зародышеобразования магнитоиндуцированной фазы от скорости развертки магнитного поля. Также с помощью прямых измерений МКЭ в сильных магнитных полях показаны наличие гистерезиса в зависимости $\Delta T_{ad}(T)$ в области ФП 1-го рода в случае нагрева и охлаждения (рис. 1.38 г) [200] и эффект первого и второго включения магнитного поля (рис. 1.38 д) [203]. В работе [182] приводятся результаты сравнения применения косвенного метода определения МКЭ на основе соотношения Максвелла и кривых намагниченности с результатами прямого измерения в магнитных полях до 15 Тл в сплаве Гейслера $Ni_{45}Co_5Mn_{36.7}In_{13.3}$ (рис. 1.38 е). Однако, на данный момент, изучение МКЭ прямым методом в сильных магнитных полях проведено на малом количестве образцов, множество сплавов, представляющие интерес в качестве рабочего тела магнитного холодильника, остаются не исследованными прямым методом. Проведение исследований МКЭ прямым методом в высоких магнитных полях для сплавов с магнитоструктурным переходом является актуальной задачей физики твердого тела.



(a)



(б)

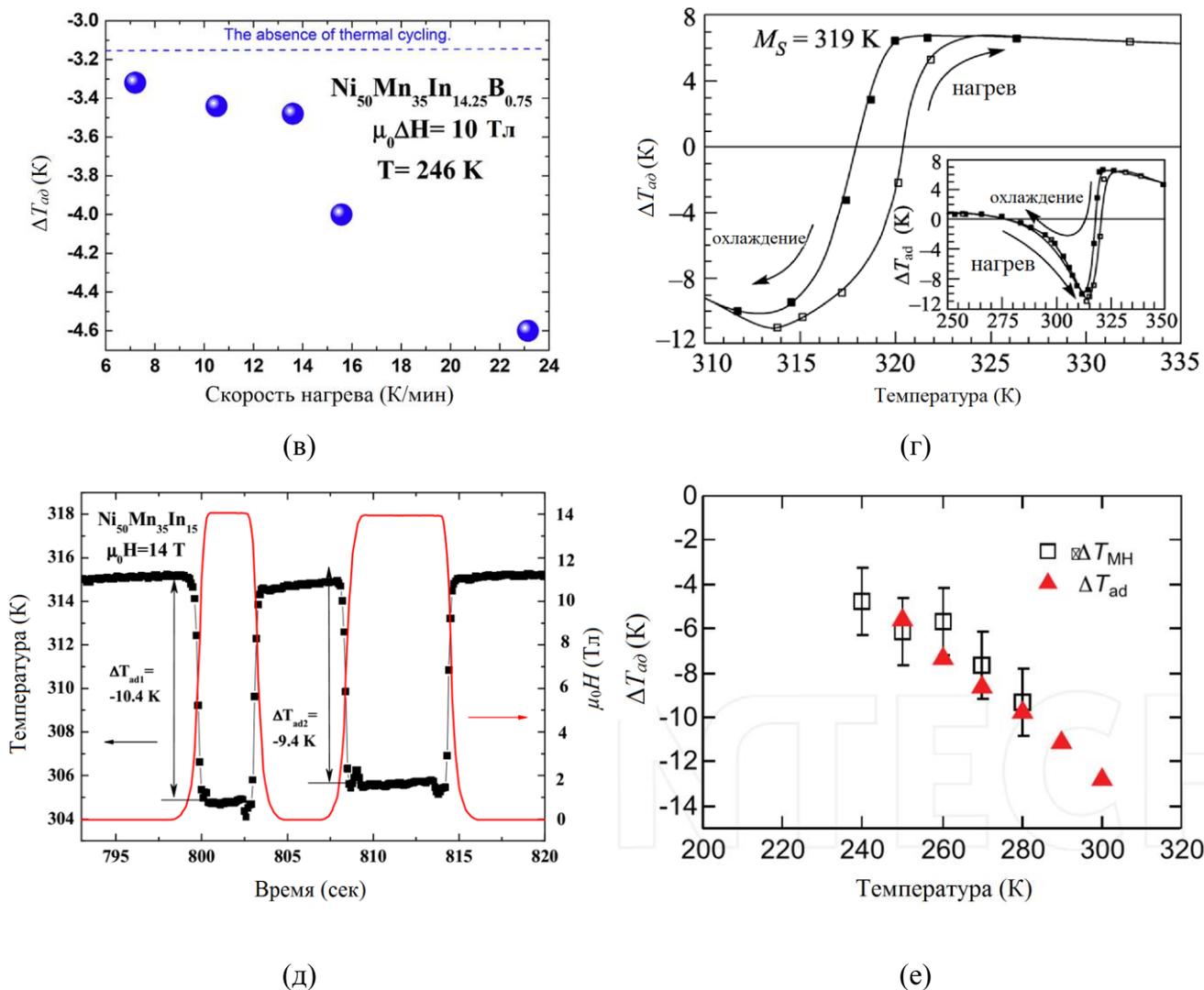


Рисунок 1.38 – (а) Адиабатические изменения температуры сплава $\text{Ni}_{50.2}\text{Mn}_{34.85}\text{In}_{14.95}$ при температурах 268 К, 277 К, 283 К в магнитных поля до 14 Тл вблизи магнитоструктурного перехода [201]; (б) – адиабатические изменения температуры сплава $\text{Ni}_{50.2}\text{Mn}_{34.85}\text{In}_{14.95}$ при температурах 292 К, 296 К, 313 К, 321 К в магнитных поля до 14 Тл вблизи температур Кюри [201]; (в) – адиабатические изменения температуры, полученные для $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{35}\text{In}_{14.25}\text{B}_{0.75}$ при $\mu_0 H = 10$ Тл, $T = 246$ К и при разных скоростях нагрева [201]; (г) – температурная зависимость адиабатического изменения температуры в сплаве Гейслера $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{35}\text{In}_{15}$ при $\mu_0 H = 14$ Тл в окрестности мартенситного перехода [200]; (д) – адиабатическое изменение температуры (левая шкала) и внешнее магнитное поле (правая шкала), как функция времени, полученное для максимального значения $\mu_0 H = 14$ Тл при первом и последующих циклах намагничивания при $T = 315$ К [203]; (е) – температурная зависимость $\Delta T_{ad}(T)$ сплава $\text{Ni}_{45}\text{Co}_5\text{Mn}_{36.7}\text{In}_{13.3}$ при $\mu_0 H = 15$ Тл, где \blacktriangle – результаты прямого метода, \square – результаты косвенного метода на основе изотермических кривых намагничивания и уравнения из соотношения Максвелла [182]

1.4.4 Магнитокалорический эффект в соединении MnAs

Существует ряд работ, посвященных исследованию МКЭ в соединении MnAs [18, 39, 117-121, 128-129, 204-205]. Однако, данные исследования проводились, как правило, косвенными методами или же прямыми в сравнительно невысоких полях [120]. Величина адиабатического изменения температуры ΔT_{ad} , полученная в работе [120] прямым методом в поле 6 Тл, составила около 12 К (рис. 1.39). В магнитном поле 14 Тл по результатам косвенных оценок величина ΔT_{ad} для монокристалла MnAs составила 13 К [205]. Оценке величины изотермического изменения энтропии посвящены работы [18, 121, 205]. По данным работы [121] величина ΔS_m поликристаллического сплава MnAs в магнитном поле 5Тл равняется 47 Дж/(кгК). В работе [18] показана анизотропия величины изменения изотермической магнитной энтропии в зависимости от направления прикладываемого поля для монокристалла MnAs (рис. 1.40 а,б). На основе данных ΔS_m подсчитана хладоёмкость исследуемого сплава. Хладоёмкость отражает не только абсолютный максимум МКЭ, но и ширину пика его температурной зависимости. Хладоёмкость определяется как произведение максимального изменения энтропии и полной ширины пика на половине максимума температурной зависимости изменения энтропии [134]. Хладоёмкость соединения MnAs равняется $Q_{xl} = 442$ Дж/кг. Авторы [18] для сравнения указывают хладоёмкости наиболее эффективных магнитокалорических материалов, работающих в области комнатных температур. Для Gd $Q_{xl} = 43.8$ Дж/кг, для $Gd_5(SiGe)_4$ $Q_{xl} = 240$ Дж/кг. Zou и др. [204] оценили вклады в общее изменение энтропии от магнитной и решеточной подсистем. Большой вклад в общее изменение энтропии происходит от магнитной подсистемы, а вклад от решеточной подсистемы сравнительно мал. Анализируя известные на данный момент работы по изучению МКЭ в соединении MnAs, можно сделать вывод, что МКЭ в MnAs не изучен прямым методом в сильных магнитных полях, достаточных для полного завершения магнитоструктурного перехода. Также в настоящее время неизвестна величина изотермического поглощения/выделения тепла q при ФП 1-го рода соединения MnAs. Соответственно, прямое изучение ΔT_{ad} и q в сильных магнитных полях для MnAs является актуальной задачей.

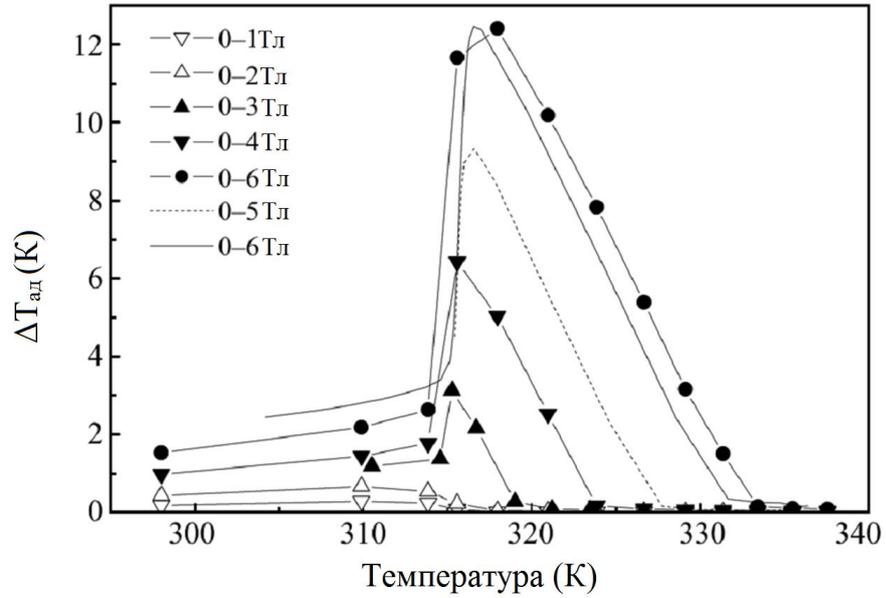


Рисунок 1.39 – Прямой магнитокалорический эффект (связанные между собой символы) и кривые ΔT_{ad} , полученные из данных теплоемкости $C_{p,H}$ (сплошные линии) [120]

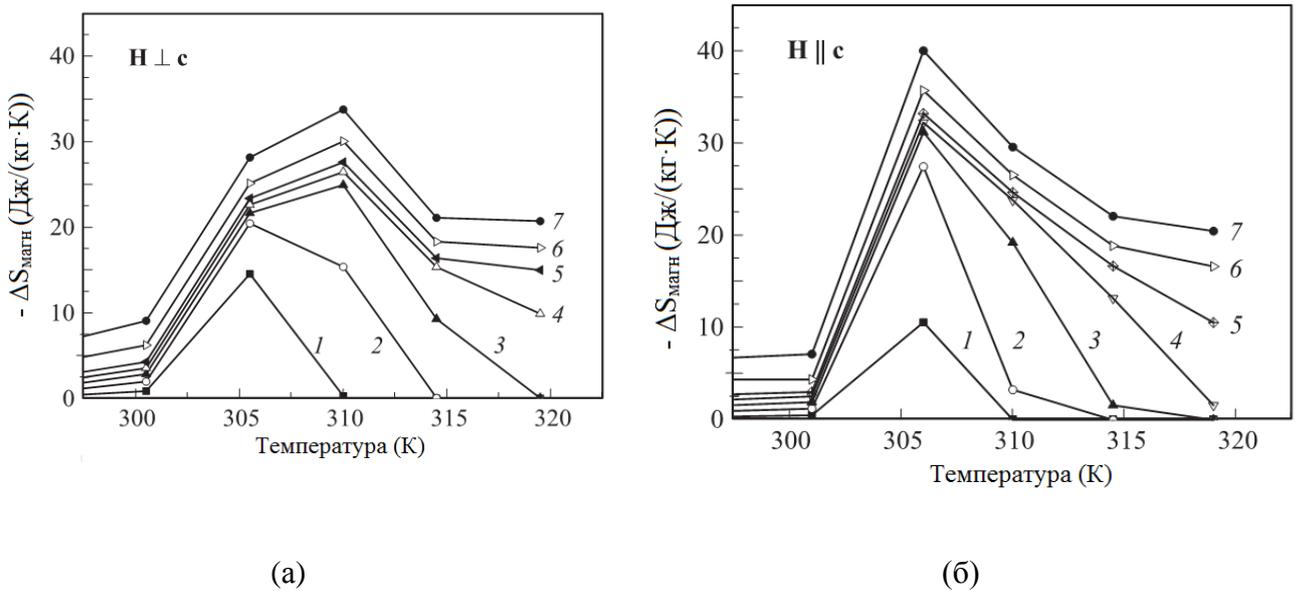


Рисунок 1.40 – Температурные зависимости изменения магнитной энтропии для монокристалла арсенида марганца при изменении магнитного поля от 0 до 1 (1), 20 (2), 3 (3), 4 (4), 5 (5), 8 (6) и 14 Тл (7). Поле прикладывалось перпендикулярно (a) и параллельно (b) гексагональной оси c монокристалла MnAs [18]

Выводы по главе 1

Проведенный анализ литературных данных, посвященных магнитоструктурным переходам 1-го рода и МКЭ в сплавах Гейслера семейств Ni-Mn-Z ($Z = \text{Ga, Sn, In}$) и соединении MnAs, позволяет сделать ряд выводов. Несмотря на растущее понимание природы магнетизма и структурных превращений в сплавах Гейслера семейства Ni-Mn-In-Co, остаются нерешенными такие принципиальные вопросы, как природа магнитоструктурного перехода и, в частности, природа магнитного состояния в мартенситной фазе сплавов. Знание магнитного состояния в сплавах Гейслера Ni-Mn-In-Co позволило бы оценить вклад магнитной подсистемы в магнитокалорические свойства. В целом, знания о фазовой диаграмме Ni-Mn-In-Co носят отрывочный характер. Наибольший интерес для практики представляют составы, в которых мартенситный термоупругий переход наблюдается близко к комнатной температуре. Такие сплавы могли бы вызывать особый интерес в технологии магнитного охлаждения. В них следует ожидать и максимальной чувствительности температуры мартенситного перехода к внешнему полю. Такие сплавы, были бы перспективными кандидатами для создания функциональных материалов, управляемыми магнитным полем «средней» величины – до 2 Тл.

В большинстве случаев исследование величины МКЭ в сплавах Гейслера и соединении MnAs ограничиваются анализом изотермического изменения магнитной части энтропии ΔS_m или прямыми измерениями ΔT_{ad} в магнитных полях до 2 Тл. Однако, магнитных полей до 2 Тл недостаточно для полного завершения магнитоструктурного перехода и, соответственно, достижения максимальных значений МКЭ. Поэтому экспериментальное изучение ΔT_{ad} прямым методом в сильных магнитных полях является актуальной задачей. Как показывает литературный анализ, работ, посвященных изучению изотермического выделения тепла q , в результате магнитоструктурного перехода в сплавах Гейслера и соединении MnAs, крайне мало. Значения q в сильных магнитных полях, найденные прямыми методами, для сплавов Гейслера и MnAs практически отсутствуют в литературе.

Анализ исследований микроструктуры сплавов Гейслера, индуцированных магнитным полем показывает, что необходимо применять достаточно сильные магнитные поля для завершения магнитоструктурного перехода 1-го рода. На данный момент, известны работы по изучению микроструктуры сплавов Гейслера под действием магнитного поля с использованием сильных импульсных полей. Однако, это не позволяет детально исследовать ФП 1-го рода из-за малого времени импульса поля и проводить эксперименты в изотермических условиях. Важным параметром магнитных холодильников является не только высокие значения изотермического изменения энтропии, но и градиент создаваемых температур. Этот параметр напрямую зависит от величины адиабатического изменения температуры. В случае материалов с

магнитоструктурным переходом структурный вклад в величину МКЭ является значительным. Поэтому изучение магнитоиндуцированного структурного ФП 1-го рода для сплавов с прямым и обратным МКЭ необходимо проводить при разных термодинамических условиях в сильных магнитных полях. При этом особое внимание нужно уделять процессам взаимодействия магнитной и структурной подсистем. Особый интерес будет представлять изучение микроструктуры монокристаллических сплавов Гейслера в сильных магнитных полях в адиабатических и изотермических условиях. Подобные работы в литературе пока не известны. Сравнение результатов магнитоиндуцированных структур в поли- и монокристалле позволят определить особенности протекания ФП 1-го рода, в частности, зарождение и эволюцию мартенситных двойников.

ГЛАВА 2. ОБРАЗЦЫ И МЕТОДИКИ ЭКСПЕРИМЕНТОВ

Глава 2 посвящена образцам, их синтезу и описанию методов экспериментального исследования. В данной работе все исследуемые образцы условно поделены на две группы. К первой группе относятся образцы с обратным магнитокалорическим эффектом: поликристаллические сплавы Гейслера $\text{Ni}_{43}\text{Mn}_{46}\text{Sn}_{11}$, $\text{Ni}_{43}\text{Mn}_{37.9}\text{In}_{12.1}\text{Co}_7$, $\text{Ni}_{43}\text{Mn}_{37.8}\text{In}_{12.2}\text{Co}_7$, $\text{Ni}_{43}\text{Mn}_{37.7}\text{In}_{12.3}\text{Co}_7$, $\text{Ni}_{43}\text{Mn}_{37.65}\text{In}_{12.35}\text{Co}_7$. Сплавы Гейслера семейства Ni-Mn-In-Co были изготовлены автором совместно с к.ф.-м.н. А. В. Машировым на базе ИРЭ им. В. А. Котельникова РАН и ИМЕТ им. А. А. Байкова РАН. Сплав $\text{Ni}_{43}\text{Mn}_{46}\text{Sn}_{11}$ предоставлен для научных исследований главным научным сотрудником ИФМ М. Н. Михеева УрО РАН д.ф.-м.н. В. В. Марченковым. Ко второй группе отнесены образцы с прямым магнитокалорическим эффектом: поликристаллический $\text{Ni}_{2.16}\text{Mn}_{0.84}\text{Ga}$ и монокристаллический $\text{Ni}_{2.19}\text{Mn}_{0.81}\text{Ga}$ сплавы Гейслера, монокристаллическое соединение MnAs. Образцы $\text{Ni}_{2.16}\text{Mn}_{0.84}\text{Ga}$, $\text{Ni}_{2.19}\text{Mn}_{0.81}\text{Ga}$ предоставлены автору профессором НИТУ МИСиС д.ф.-м.н. В. В. Ховайло, соединение MnAs – профессором ДонФТИ им. А. А. Галкина д.ф.-м.н. В. И. Вальковым.

В работе использованы, как стандартные, так и оригинальные, разработанные при участии автора, установки и методики. Стандартные методики: нейтронная и синхротронная дифракция, исследования магнитных свойств, дифференциальная сканирующая калориметрия. Оригинальные методики: прямые измерения адиабатического изменения температуры, изотермического поглощения/выделения тепла и наблюдение эволюции микроструктуры сплавов под действием магнитного поля до 14 Тл в широком интервале температур и при разных термодинамических условиях.

2.1 Методики синтеза и аттестация образцов

2.1.1 Технология изготовления и термической обработки образцов сплавов Гейслера семейства $\text{Ni}_{43}\text{Mn}_{(50-y)}\text{In}_y\text{Co}_7$ ($12.35 \geq y \geq 12.1$)

Атомное процентное содержание элементов, составляющих сплавы семейства Ni-Mn-In-Co, были выбраны на основе результатов исследований японской группы ученых [19]. Исходя из формулы $\text{Ni}_{(50-x)}\text{Co}_x\text{Mn}_{(50-y)}\text{In}_y$, т.е. при частичном замещении Ni химическим элементом Co, а составляющую образцов Mn на In, были выбраны четыре образца, так, чтобы температура начала формирования мартенситной фазы M_s была вблизи комнатной температуры (табл. 2.1).

Масса каждой шихты составляла 30 грамм. Исходя из этого и химического состава соединений, были рассчитаны массы каждого химического элемента в составе шихты. Далее на весах ViBRA AF проводилось взвешивание порошков металлов (погрешность 1 мг). В последующем, каждый образец, представляющий собой на данном этапе смесь порошков металлов, подвергался перемешиванию. Перед плавкой навески порошковой смеси прессовались на электромеханической разрывной машине УТС 110М-5 в цилиндрической пресс-форме с диаметром $d=20$ мм при давлении $p = 80$ МПа. Для более удобного процесса прессования порошковая смесь каждого образца была поделена на две части, т.е. в пресс-форму засыпалось в среднем по 15 г. шихты. В результате шихта каждого образца представляла собой две спрессованные «таблетки» с диаметром $d = 20$ мм и высотой $h = 8$ мм. Затем спрессованные «таблетки» подвергались аргонно-дуговой плавке в дуговой плавильной печи 5SA. Плавление в дуговой печи проводилось при $T = 2700$ °С в защитной среде аргона, который поступал со скоростью $v = 1.5$ л/мин. При плавлении использовался расходимый вольфрамовый электрод с диаметром $d = 2.4$ мм и охлаждаемым медным тиглем-кристаллизатором. Охлаждение изложницы происходило с помощью водной системы. Вода циркулировала со скоростью $v = 3.8$ л/мин при $T = 21$ °С и давлении $p = 0.35$ МПа. Шихта плавилась в дуге, возникающей между верхним (расходимым) электродом и нижним электродом, которым являлся расплавленный металл в медном кристаллизаторе. Плавку вели на постоянном токе при следующей полярности: расходимый электрод – катод, расплав – анод. Постоянство напряжения дуги (30–60 В) поддерживалось автоматически за счет регулирования расстояния между электродами. Для регулирования формы дуги и исключения побочных дуг (например, дуг между электродом и стенкой кристаллизатора) кристаллизатор был окружен электромагнитной катушкой (соленоидом). Изложница дуговой печи имела 4 тигля с диаметром $d=30$ мм и высотой $h=30$ мм. При каждой плавке в один из тиглей помещался титан для осуществления процесса геттерирования – очистки образцов от загрязняющих быстродиффундирующих примесей. Для получения однородного по составу образцов плавка проводилась с четырьмя переворотами слитка. С целью гомогенизации после плавки образцы подвергались отжигу при температуре 1023 К в течение 48 часов в вакуумной печи CarboliteSTF 16/180 при давлении $6.18 \cdot 10^{-2}$ - $0.96 \cdot 10^{-1}$ Па. Установление заданной температуры отжига проводилось со скоростью 15 °С/мин. Охлаждение образцов происходило в печи в вакууме. После плавки и термической обработки образцы взвешивались. Потери в массе образцов представлены в таблице 2.1.

Таблица 2.1 – Потери массы образцов сплавов Гейслера семейства $\text{Ni}_{43}\text{Mn}_{(50-y)}\text{In}_y\text{Co}_7$, где $12.35 \geq y \geq 12.1$ после аргонно-дуговой плавки и последующего отжига

| Образец, процентный состав, (%) | атомный состав, плавки, г. | Масса до плавки, г. | Масса после плавки и термической обработки, г. | Потери по массе, г. | Потери по массе, % |
|---|----------------------------|---------------------|--|---------------------|--------------------|
| $\text{Ni}_{43}\text{Mn}_{37.65}\text{In}_{12.35}\text{Co}_7$ | | 30 | 29.9870 | 0.0130 | 0.040 |
| $\text{Ni}_{43}\text{Mn}_{37.7}\text{In}_{12.3}\text{Co}_7$ | | 30 | 29.9878 | 0.0122 | 0.040 |
| $\text{Ni}_{43}\text{Mn}_{37.8}\text{In}_{12.2}\text{Co}_7$ | | 30 | 29.9932 | 0.0068 | 0.022 |
| $\text{Ni}_{43}\text{Mn}_{37.9}\text{In}_{12.1}\text{Co}_7$ | | 30 | 29.9905 | 0.0095 | 0.031 |

2.1.2 Определение химического состава и однородности образцов сплава Гейслера семейства $\text{Ni}_{43}\text{Mn}_{(50-y)}\text{In}_y\text{Co}_7$ ($12.35 \geq y \geq 12.1$)

Для определения химического состава синтезированных сплавов Гейслера семейства $\text{Ni}_{43}\text{Mn}_{(50-y)}\text{In}_y\text{Co}_7$ ($12.35 \geq y \geq 12.1$) использовался метод энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (energy-dispersive X-ray spectroscopy – EDX). Рентгеноспектральный анализ проводился на приставке к растровому электронному микроскопу JEOL JSM-6610LV. Элементный состав образцов сплавов Гейслера семейства $\text{Ni}_{43}\text{Mn}_{(50-y)}\text{In}_y\text{Co}_7$ ($12.35 \geq y \geq 12.1$), определенный методами EDX, показан в таблице 2.2.

Таблица 2.2 – Элементный химический состав образцов сплава Гейслера семейства $\text{Ni}_{43}\text{Mn}_{(50-y)}\text{In}_y\text{Co}_7$, где $12.35 \geq y \geq 12.1$, определённый методом EDX

| Хим. элемент | $\text{Ni}_{43}\text{Mn}_{37.65}\text{In}_{12.35}\text{Co}_7$ | $\text{Ni}_{43}\text{Mn}_{37.7}\text{In}_{12.3}\text{Co}_7$ | $\text{Ni}_{43}\text{Mn}_{37.8}\text{In}_{12.2}\text{Co}_7$ |
|--------------|---|---|---|
| Ni, % | 42.23 | 42.76 | 42.65 |
| Mn, % | 37.32 | 36.72 | 37.22 |
| In, % | 13.67 | 13.64 | 13.62 |
| Co, % | 6.77 | 6.89 | 6.51 |

Проведённый элементный анализ методом EDX не дает возможности отследить смещение заложенного химического состава шага 0.1% масс. элементов *Mn* и *In*. Однако, известно, что температуры магнитоструктурного ФП 1-го рода сплавов Гейслера, крайне

чувствительны к химическому составу. В дальнейшем ходе диссертации будет показана зависимость характерных температур магнитоструктурного ФП 1-го рода синтезированных сплавов Гейслера семейства $Ni_{43}Mn_{(50-y)}In_yCo_7$ ($12.35 \geq y \geq 12.1$) от химического состава. Контроль химического состава, на этапе создания образцов для исследований, является сложнейшей задачей для сплавов Гейслера. Близкое совпадение заложенного химического состава шихты с химическим составом полученных сплавов, является результатом улучшения технологии изготовления сплавов путем строгого контроля этапов технологического процесса.

Также ключевую роль в технологии создании сплавов Гейслера играет однородность образцов. Для получения однородного по составу слитка, плавка проводилась с четырьмя переворотами. Однородность химического состава изготовленных образцов сплава Гейслера исследовалась методом EDX на образце $Ni_{43}Mn_{37.8}In_{12.2}Co_7$. На рисунке 2.1 (а) показана схема вырезания пластинки из слитка для изучения химической однородности образца. На рис. 2.1.(б) схематично указаны пять точек, где проводился анализ EDX. Данные пять точек охватывают различные области поверхности пластинки: точка «4» соответствует тому участку слитка, который контактировал с тиглем при последней плавке, точка «5» – контакт с атмосферой аргона; точки «1,2» – боковые точки на границе тигель-атмосфера аргона, точка «3» – середина слитка. Результаты энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии сплава $Ni_{43}Mn_{37.8}In_{12.2}Co_7$ в разных точках образца представлены в табл. 2.3. По представленным данным видно, что в точке «3» (середина слитка) химический состав образца наиболее близок к заложенному составу. Однако, как видно из таблицы 2.3, в образце присутствует небольшая химическая неоднородность. Поэтому для дальнейших экспериментов образцы для исследований вырезались электроэрозионным методом из середины слитка синтезированных сплавов Гейслера семейства $Ni_{43}Mn_{(50-y)}In_yCo_7$ ($12.35 \geq y \geq 12.1$).

Таблица 2.3 – Результаты энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии сплава Гейслера $Ni_{43}Mn_{37.8}In_{12.2}Co_7$ в разных точках образца

| | Ni, % | Mn, % | In, % | Co, % |
|-------------|-------|-------|-------|-------|
| номинальный | 43 | 37.8 | 12.2 | 7 |
| EDX | 42.65 | 37.22 | 13.62 | 6.51 |
| точка 1 | 42.47 | 37.41 | 12.32 | 6.7 |
| точка 2 | 43.46 | 36.54 | 13.53 | 6.47 |
| точка 3 | 42.57 | 37.53 | 12.64 | 6.27 |
| точка 4 | 42.52 | 37.27 | 13.69 | 6.52 |
| точка 5 | 42.65 | 36.85 | 13.93 | 6.57 |

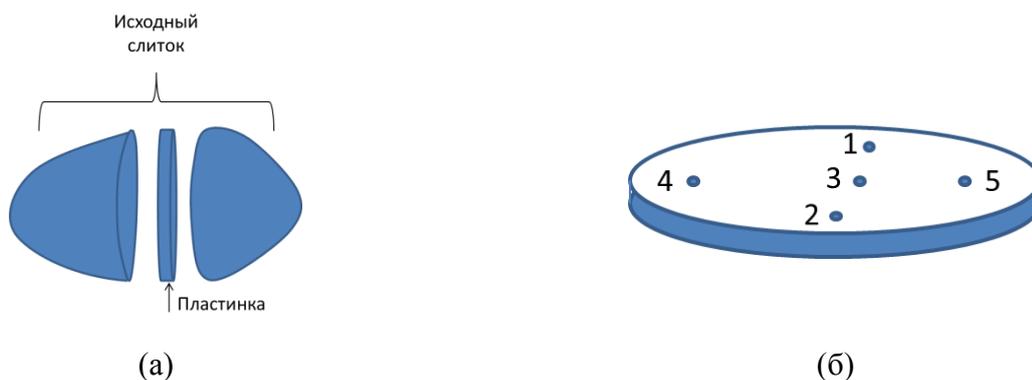


Рисунок 2.1– (а) Схема вырезки пластинки из слитка для изучения однородности образца, (б) – схематичное расположение точек на образце для изучения элементного химического состава образцов методом EDX

2.1.3 Образец сплава Гейслера семейства Ni-Mn-Sn

Поликристаллический образец сплава Гейслера $\text{Ni}_{43}\text{Mn}_{46}\text{Sn}_{11}$ изготовлен в серии сплавов $\text{Ni}_{43}\text{Mn}_{46}\text{Sn}_{11-x}\text{Ge}_x$ ($x = 0, 1, 2$). Слитки были получены методом дуговой плавки в атмосфере аргона. Для гомогенизации образцы отжигали при 1073 К в герметизированных кварцевых трубках в течение 24 ч с последующей закалкой в воду. Подробно методика изготовления описана в работах [86, 85, 172].

2.1.4 Образцы сплавов Гейслера семейства Ni-Mn-Ga

Сплав $\text{Ni}_{2.16}\text{Mn}_{0.84}\text{Ga}$ относится к семейству сплавов Гейслера $\text{Ni}_{2+x}\text{Mn}_{1-x}\text{Ga}$ [3, 76, 78-80]. Для приготовления поликристаллический образца $\text{Ni}_{2.16}\text{Mn}_{0.84}\text{Ga}$ использовались высокочистые металлы: марганец, никель и галлий (не хуже 99.99% масс.). Высокая чистота используемых химических элементов обусловлена сильной зависимостью физических свойств сплава от его химического состава. Образец изготовлен методом аргонно-дуговой плавки в вакууме [3, 78-80, 206] под давлением $8 \cdot 10^{-4}$ Па. Плавление осуществлялось на холодном поду с медной изложницей, которая охлаждалась проточной водой. С целью достижения однородности образца плавление осуществлялось с четырьмя переворотами. Затем, для гомогенизации сплава проводился отжиг при 1073 К в течение 48 часов в вакууме с последующим остыванием в печи.

Монокристаллический образец $\text{Ni}_{2.19}\text{Mn}_{0.81}\text{Ga}$ изготовлен методом Чохральского [206-207]. Предварительно компоненты монокристалла сплавлялись в фарфоровом тигле индукционным методом в атмосфере аргона [206-207]. Затем с поверхности слитка были

удалены оксиды, а слиток промывался в ультразвуковой ванне с ацетоном и снова помещался в тигель. Для выращивания использовалась затравка монокристаллического стехиометрического состава Ni_2MnGa . Направление роста кристалла параллельно кристаллографической оси $[110]$ в кристалле завтраки. Рост монокристалла происходил при вращении $\sim 3\text{-}7$ об/мин со скоростью подъема $\sim 5\text{-}10$ мм/час. Для изготовления монокристалла $\text{Ni}_{2.19}\text{Mn}_{0.81}\text{Ga}$ исходные компоненты имели соотношение $\text{Ni}_{2.3}\text{Mn}_{0.97}\text{Ga}$, температура роста монокристалла составляла $1110\text{-}1130$ К.

2.1.5 Монокристаллическое соединение MnAs

Предварительно соединение MnAs синтезировалось методом твердофазной реакции из чистых элементов [208]. Реакцию проводили в откачанных кварцевых ампулах при подъеме температуры со скоростью $10\div 15$ град/час от комнатной до $T = 1023\text{K}$ и выдержкой при этой температуре 48 часов. Охлаждение происходило совместно с печью. Полученные соединения в заданном стехиометрическом составе смешивались, совместно измельчались до размера частиц около 100 мкм и помещались в кварцевую ампулу с удлиненным доньшком. Ампула откачивалась до давления $p = 8 \cdot 10^{-5}$ мм рт. ст. и отпаивалась.

Выращивание монокристалла проводилось методом Бриджмена в вертикальной двухзонной печи. Температура верхней зоны составляла $T=1323$ К, нижней зоны $T= 673$ К. Градиент температуры в зоне кристаллизации 4 град/мм. Ампула выдерживалась в верхней зоне 12 часов, после чего медленно опускалась в нижнюю зону со скоростью 4 мм/час, где выдерживалась 24 часа при 673 К и охлаждалась вместе с печью. Все ампулы имели двойные стенки с откачкой между ними, что обеспечивало сохранность образца в случае раскола стекла кварца, либо в случае взаимодействия расплава с внутренней стенкой ампулы.

2.2 Методы экспериментов

2.2.1 Подготовка образцов для микроструктурных исследований

Подготовка поверхности образцов для исследований микроструктуры проводилась методами механической обработки [32-33, 209-211]. Особенностью подготовки шлифов сплавов Гейслера является то, что операция полировки производится выше температуры мартенситного перехода, т.е. в аустенитном состоянии сплава. В результате достигается обратимое появление мартенситного рельефа при охлаждении образца сплава ниже точки магнитоструктурного перехода [211]. Для получения максимального контраста изображения и исключения влияния остаточных механических напряжений на структуру необходимо высокое качество обработки

поверхности образцов. Первоначально для снятия поверхностного слоя с внутренними напряжениями проводилась процедура шлифовки с помощью алмазной пасты с размерами частиц абразива 14/10 мкм. В последующем в процедуре ручной шлифовки размер частиц абразива в алмазной пасте постепенно уменьшался с 10/7 мкм до 2/1 мкм. После каждой смены алмазной пасты проводилась чистка образца в этиловом спирте. Подготовка образцов для микроструктурных исследований заканчивалась этапом полировки на фильтровальной бумаге с помощью алмазной пасты с размером частиц абразива 1/0 мкм.

Образцы сплавов Гейслера $\text{Ni}_{2.16}\text{Mn}_{0.84}\text{Ga}$, $\text{Ni}_{2.19}\text{Mn}_{0.81}\text{Ga}$, $\text{Ni}_{43}\text{Mn}_{46}\text{Sn}_{11}$ имеют характерную температуру конца образования аустенитной фазы $A_f = 320$ К, $A_f = 325$ К и $A_f = 201$ К, соответственно. Поэтому для образцов $\text{Ni}_{2.16}\text{Mn}_{0.84}\text{Ga}$, $\text{Ni}_{2.19}\text{Mn}_{0.81}\text{Ga}$ операции шлифования и полирования проводились при температуре $T = 340\text{--}350$ К, а для $\text{Ni}_{43}\text{Mn}_{46}\text{Sn}_{11}$ при $T = 300$ К. Для достижения высоких температур при операциях полирования использовался специальный нагревательный стол, температура контролировалась с помощью термопары типа К.

2.2.2 Синхротронная и нейтронная дифракция

Получение дифракционных картин нейтронной дифракции сплавов Гейслера семейства Ni-Mn-In-Co проводилось с высокой разрешающей способностью при постоянной длине волны $\lambda = 0.15374$ нм в широком диапазоне температур от 50 до 600 К. Для экспериментов использовался нейтронный порошковый дифрактометр HB2A в Окриджской национальной лаборатории (США) [212]. Для одновременного получения синхротронной дифракции [213] применялась усовершенствованная установка синхротронного излучения 11-ID-C в Аргоннской национальной лаборатории (США) (длина волны $\lambda = 0.0108040$ нм). Дифракционные данные были получены при различных температурах. Обработка данных нейтронной и синхротронной дифракции была проведена с использованием программ GSAS и GSAS EXPGUI [214], соответственно. Эксперименты проводились под руководством профессора Пнины Ари-Гур из Университета Западного Мичигана, США.

2.2.3 Исследования магнитных свойств

Для измерения намагниченности исследуемых образцов использовались вибрационный магнитометр VersaLab фирмы Quantum Design, СКВИД магнитометр и системы измерения физических свойств PPMS-9Т и PPMS-14Т фирмы "Quantum Design". Установка вибрационного магнитометра позволяет проводить измерения магнитного момента образца в магнитном поле

от 0 до 3 Тл в интервале температур от 50К до 400К с чувствительностью 10^{-6} Ам²/кг. Использование СКВИД магнитометра позволяет исследовать магнитный момент образцов в диапазоне температур от 1.7 К до 400 К и магнитных полях от 0 до 5.5 Тл. Системы измерений физических свойств PPMS-9Т и PPMS-14Т проводят исследования в автоматическом режиме в диапазоне температур 1.8 К – 400 К и 1.9 К – 350К и в магнитных полях до 9 Тл и 14 Тл, соответственно.

2.2.4 Дифференциальная сканирующая калориметрия

Теплофизические свойства образцов исследовались на установке дифференциального сканирующего калориметра DSC 204 F1 фирмы "NETZSCH", который предназначен для измерения термодинамических характеристик (скрытая теплота перехода, температуры фазовых переходов и теплоемкость) твердых, жидких и порошкообразных материалов в интервале температур от 123К до 873К [215]. Измерения величины скрытой теплоты перехода образцов с магнитоструктурным превращением проводились со скоростью 10К/мин в процессе нагрева и охлаждения.

2.2.5 Исследование микроструктуры под действием сильных магнитных полей в адиабатических и изотермических условиях

Прямое оптическое наблюдение микроструктуры поверхности образца при ФП 1-го рода – по существу вариант традиционной металлографической методики. Однако, особенностью изучаемых сплавов Гейслера является, то, что они испытывают магнитоструктурный фазовый переход, как под действием температуры, так и магнитного поля. Современные стандартные методики такие как, рентгеноструктурный анализ, нейтронная дифракция эффективны при изучении кристаллической структуры, однако, имеют сложности применения при структурных исследованиях в высоких магнитных полях. Поэтому применение оптического метода, позволяющего непосредственно (*in-situ*) наблюдать формирование микроструктуры в результате магнитоиндуцированного ФП 1-го рода под действием сильных магнитных полей биттеревского магнита можно считать эффективным методом решения данной проблемы физики твердого тела.

Применение биттеревского магнита обусловлено тем, что магнитоструктурные ФП в твердом теле под действием магнитного поля нужно изучать в широком диапазоне температур, при достаточно сильных магнитных полях. Применение сверхпроводящих магнитов не

позволяет проводить эксперименты при адиабатических условиях, т.к. время развёртки поля довольно большое. Это приводит к рассеиванию тепла в результате длительного намагничивания образца. Скорость развёртки поля в сверхпроводящем магните уступает скорости в биттеревском магните. Ограничение применения импульсных магнитных полей связано с малым временем импульса. Малое время импульса исключает проведение экспериментов по наблюдению микроструктуры в изотермических условиях [155]. Поэтому применение биттеревского магнита является оптимальным, т.к. позволяет проводить эксперименты с необходимой скоростью и для изотермических, и для адиабатических условий. В работе предложено применить простой и достоверный метод изучения микроструктуры твердого тела в магнитном поле, включающий операцию наблюдение поверхности металлографического шлифа при помощи оптического микроскопа, расположенного в поле биттеревского магнита, при одновременном точном локальном измерении температуры. С этой целью была создана специальная установка. Данная установка представляет собой оптический микроскоп, работающий в магнитных полях до 14 Тл и в температурном диапазоне от 77К до 423К, позволяющий проводить металлографические исследования в *in-situ* режиме и измерять температуру образца. Разработанная установка позволяет проводить исследования при адиабатических и изотермических условиях.

2.2.5.1 Наблюдение микроструктуры под действием магнитного поля в изотермических условиях

Установка для наблюдения микроструктуры сплавов под действием магнитного поля включает в себя оптический микроскоп, который выполнен из немагнитных материалов и состоит из основной оптической системы окуляр-объектив 2, 3, и камеры термостата (рис. 2.2). В рабочей камере при помощи вакуумного насоса поддерживается вакуум (13.3 кПа). Отполированный в аустените образец 4 помещают на поверхность рабочего стола 5 в камере термостата. Освещение металлографического шлифа производится с помощью светодиода 10, закрепленного на гибкой медной ленте, которая позволяет изменять угол падения лучей света на поверхность образца. Благодаря такой системе освещения удается подобрать наилучшее направление световых лучей и получить максимальный контраст рельефа на отражающей поверхности образца с мартенситными двойниками. Температура образца задается при помощи нихромового нагревателя, бифилярно намотанного на латунный держатель образца 6. Для

пониженных температур измерений используют специально изготовленный сосуд Дьюара с жидким азотом 9.

Принцип работы установки следующий. После стабилизации температуры эксперимента включается биттеревский электромагнит 12 (см. схему на рис. 2.2). С помощью видеокамеры 1 происходит видеозапись изображения поверхности металлографического шлифа. Температура образца измеряется при помощи термопары медь-константан 11, конец которой непосредственно размещен на поверхности образца 4. Сигналы с термопары и датчика магнитного поля поступают на мультиметры Keithley 2000. Все измерительные приборы объединены между собой и компьютером шиной GPIB. Для синхронной регистрации видеофильма, параметров температуры и магнитного поля используется специально разработанная программа.

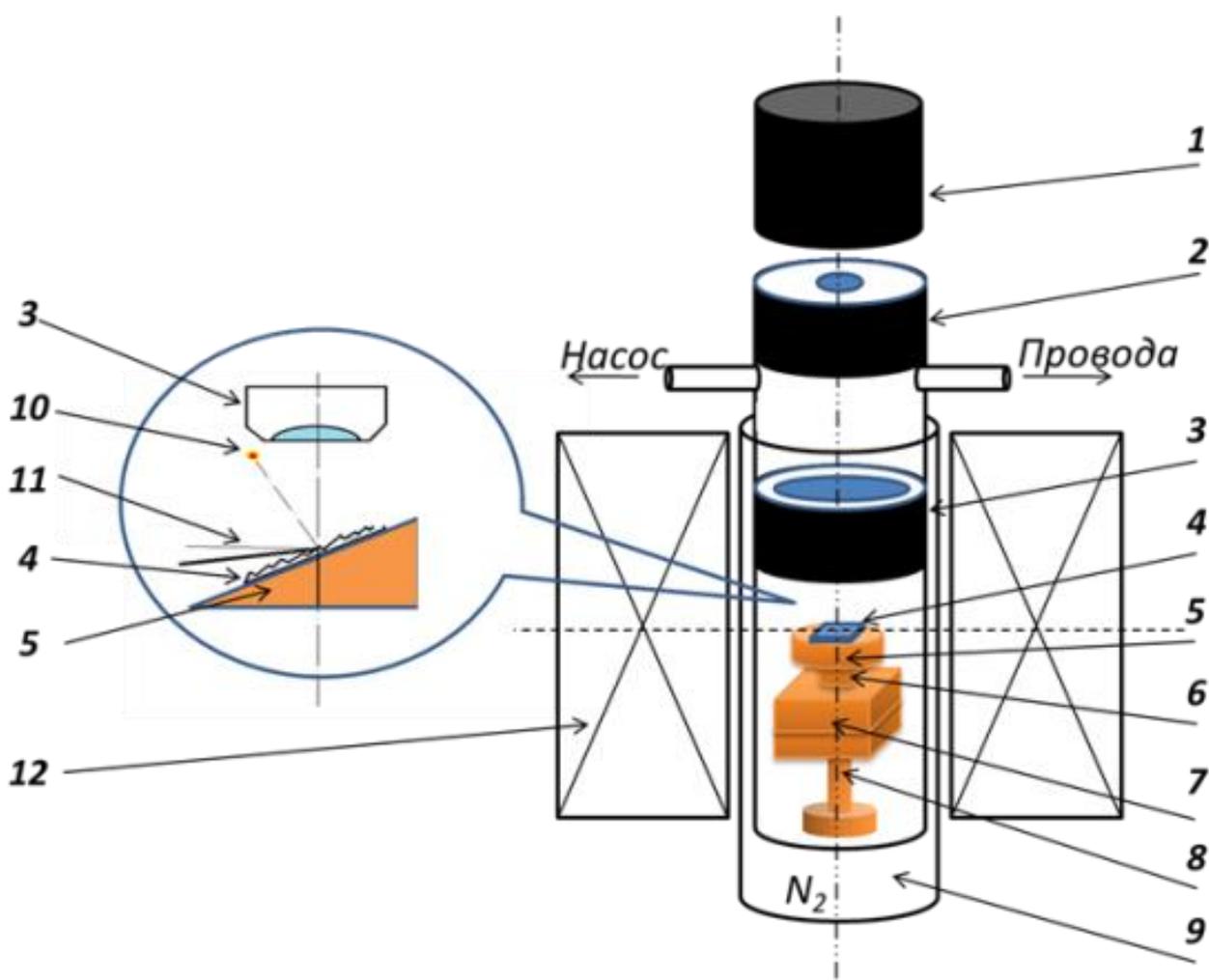


Рисунок 2.2 – Принципиальная схема оптического микроскопа для исследования поверхности металлографического шлифа в поле биттеревского магнита

Изотермические условия проведения эксперимента выполняются благодаря физическим свойствам рабочего стола, на котором расположен образец. Для проведения эксперимента в изотермических условиях используется рабочий стол 5, выполненный из латуни, которая обладает высокой теплопроводностью. Для лучшего теплового контакта образец приклеивается с помощью теплопроводящей пасты к держателю образца. Необходимо отметить, что масса рабочего стола на порядки больше массы образца, благодаря чему, температура во время наблюдения остается постоянной. Рабочий стол 5 размещается на двухкоординатной системе позиционирования образца 7. Это система позволяет перемещать образец в плоскостях OX и OY , перпендикулярных оптической оси OZ микроскопа. Перемещения образца вдоль оптической оси (Z) микроскопа (фокусировка) производятся при помощи винта 8, расположенного в основании системы позиционирования.

Используемый в экспериментах водоохлаждаемый биттеревский электромагнит позволяет создавать стационарные магнитные поля до 14 Тл. Широкий диапазон магнитных полей до 14 Тл позволяет наблюдать возникновение и аннигиляцию мартенситной структуры при обратимом ФП 1-го рода в изменяющемся магнитном поле. Фотография разработанной установки оптического микроскопа помещенного в рабочую область биттеревского магнита представлена на рис. 2.3.



Рисунок 2.3 – Фотография разработанного оптического микроскопа в биттеревском магните.

Оптическая установка позволяет исследовать поверхность металлографического шлифа образцов в магнитном поле до 14 Тл

2.2.5.2 Наблюдение микроструктуры под действием магнитного поля при адиабатических условиях

Метод наблюдения микроструктуры под действием магнитного поля при адиабатических условиях основан на использовании вышеописанной установки оптического микроскопа (см. гл. 2.2.6.1). Отличительной особенностью проведения эксперимента в адиабатических условиях является использование специально изготовленного держателя образца, который позволяет создавать адиабатические условия на время эксперимента и поддерживать механическую стабильность плоскости образца во внешнем магнитном поле (рис.2.4). Схема держателя образца на рисунке 2.4 иллюстрирует внешний вид системы крепления образца для проведения эксперимента при адиабатических условиях. Образец 2 крепится нитками 9 к хлопчатобумажной ткани 1, которая в свою очередь натянута на тefлоновый держатель 7 с помощью винтов 10. Под образцом на ткани 1 имеется отверстие 3 для уменьшения контакта образец-ткань. Детали 1, 7, 9 изготовлены из материалов, теплопроводность которых на порядки меньше, чем у металлического образца. Нагрев образца производится с помощью бифилярно намотанного нихромового нагревателя 5 на латунный цилиндр 4. Цилиндр 4 обеспечивает равномерный поток тепла за счёт теплового излучения. С помощью термопары 8, непосредственно приклеенной силикатным клеем на поверхность образца, фиксируется температура. Как и в случае изотермических условий, держатель, обеспечивающий адиабатические условия эксперимента, размещается на двухкоординатной системе позиционирования образца (см. гл. 2.2.6.1.), что позволяет перемещать образец по осям OX и OY . Фокусировка в данном случае также производится при помощи винта, расположенного в основании системы позиционирования.

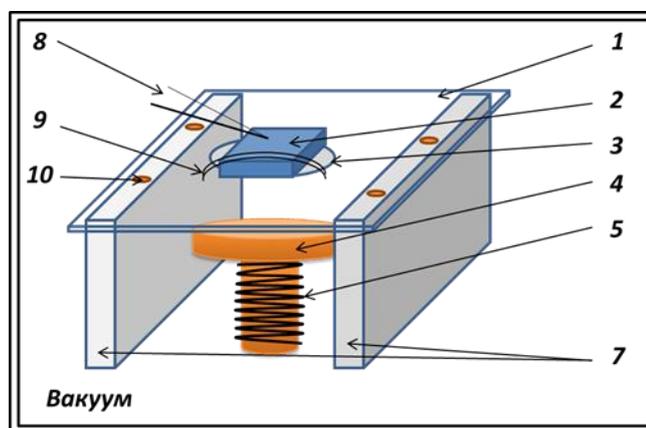


Рисунок 2.4 – Система крепления образца для проведения эксперимента в адиабатических условиях

2.2.6 Измерение магнитокалорического эффекта прямыми методами

2.2.6.1 Измерение адиабатического изменения температуры прямым методом

Для проведения измерений адиабатического изменения температуры ΔT_{ad} прямым методом была использована оригинальная установка (рис.2.5 а), разработанная в Международной Лаборатории сильных магнитных полей и низких температур (Вроцлав, Польша) к.ф.-м.н. Юрием Кошкидько и доктором Яциком Цвик [12]. Данная установка позволяет проводить измерения адиабатического изменения температуры прямым методом в магнитных полях до 14 Тл и интервале температур 4.2-350 К. В качестве источника магнитного поля используется биттеревский магнит, который создает стационарные магнитные поля до 14 Тл.

Для уменьшения потерь тепла и соблюдения адиабатических условий при намагничивании образца применяется экстракционная методика. В начале при помощи биттеревского магнита создается магнитное поле необходимой величины, при этом образец находится вне области магнитного поля. После того как в центре магнита достигается магнитное поле заданной величины, держатель образца с образцом вводится в центр магнита при помощи линейного двигателя LinMot®. Держатель образца с образцом перемещается из/в центр биттеревского магнита на расстоянии 0.35 м в течение 1 секунды (рис. 2.5 б). В результате чего образец намагничивается при соблюдений адиабатических условий, т.к. за время намагничивания выделяемое тепло не успевает рассеяться. Температура и изменение температуры (из-за МКЭ) образца измеряются с использованием дифференциальной термопары медь-константан. Перед измерением образец вакууммируется и заключается в тепловой экран, чтобы свести к минимуму теплообмен с окружающей средой. Для измерения величины магнитного поля используется датчик Холла, расположенный на держателе образца. Следует отметить, что величина магнитного поля в точке максимального удаления образца от магнита отличается менее чем на 2% от максимального значения поля в центре биттеревского магнита. С помощью специально разработанной программы проводится регистрация в памяти компьютера значений температуры, адиабатического изменения температуры образца и магнитного поля.

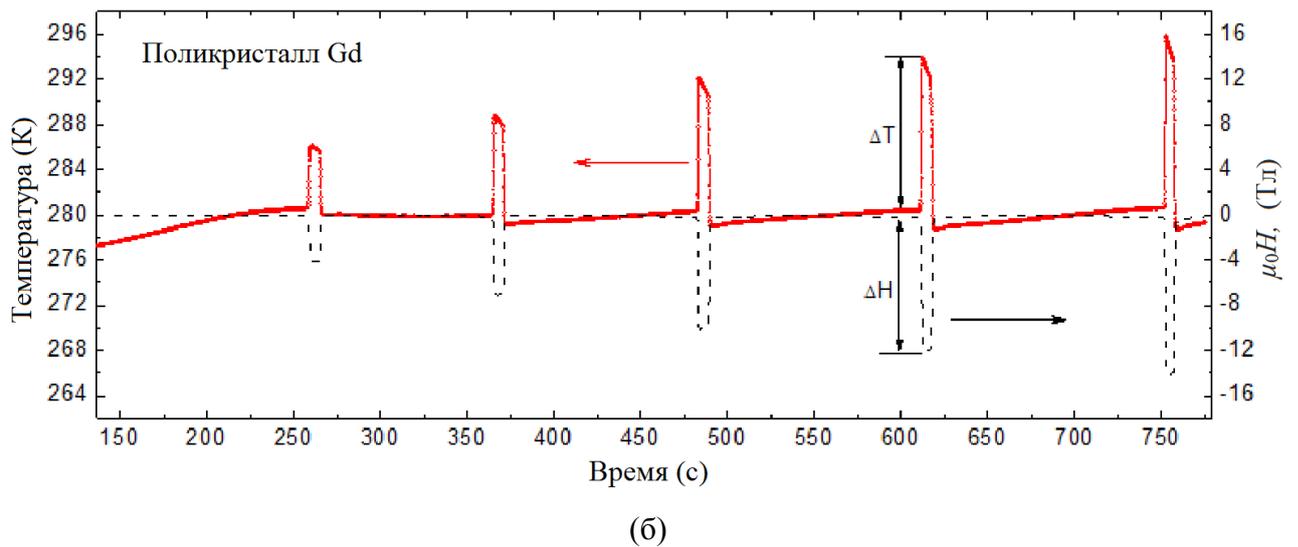
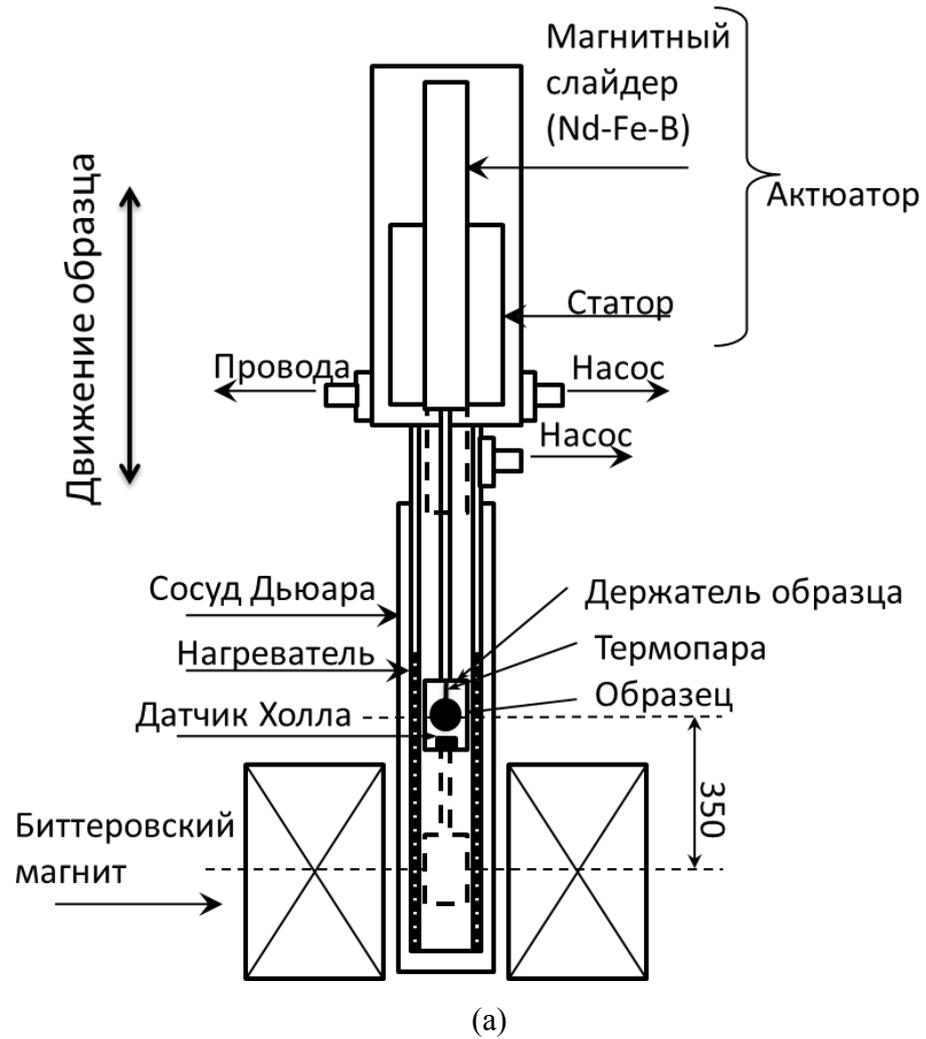


Рисунок 2.5 – (а) Схема установки для измерения ΔT_{ad} прямым методом [12]; (б) временные зависимости температуры и магнитного поля, полученные в процессе измерения адиабатического изменения температуры, образца Gd [12]

2.2.6.2 Измерение изотермического выделения/ поглощения тепла прямым методом

Для измерения изотермического выделения/ поглощения тепла прямым методом был применен метод, ранее описанный в работах [199, 202, 216, П1]. При реализации данного метода была использована установка для измерения адиабатического изменения температуры, описанная выше (гл. 2.2.7.1). Образец помещается внутрь медного блока, как показано на рис. 2.6. Для улучшения теплового контакта образца с медным блоком используется медная паста. Система “медный блок + образец” оборачивается в теплоизолирующий материал и помещается в держатель образца для измерения адиабатического изменения температуры. Горячий спай термопары медь-константан размещается на медном блоке, в котором находится образец. Передача изотермического выделения/поглощения тепла q ($q = \frac{dQ}{m}$) из/в образца рассчитывается по формуле (2.1) [199, 202, 216, П1]:

$$\frac{dQ}{m} \cong \left(\frac{M}{m}\right) \cdot C \cdot dT_M, \text{ где } M \gg m, \quad (2.1)$$

где M – масса медного блока, C - удельная теплоемкость медного блока, m - масса образца, dT_M - изменение температуры медного блока при изменении магнитного поля. Как правило, масса медного блока в экспериментах превышает массу образцов примерно в 10-30 раз.



Рисунок 2.6 – Медный блок с образцом для измерения изотермического поглощения/ выделения тепла

Количество теплоты, выделяемое или поглощаемое материалом при магнитоструктурном ФП 1-го рода можно также определить и другими косвенными методами. Как уже было отмечено в гл. 1.4.3.2, например, с помощью уравнения вытекающего из второго начала термодинамики (1.13), или уравнения (1.14). При использовании соотношений (1.13) и

(1.14) для определения выделяемой теплоты при ФП 1-го рода необходимо дополнительно знать значения изменения энтропии, адиабатического изменения температуры и удельной теплоемкости исследуемого материала в магнитном поле. В отличие этого предложенный прямой метод позволяет сразу определять величину q .

Заметим, что термин изотермическое поглощение/выделение тепла, применяемый в данной работе, не совсем точен. Согласно формуле (2.1) в процессе измерения q наблюдается небольшое изменение температуры блока. Таким образом, назвать процесс «изотермическим» не вполне точно. Более точно было бы применить термин «квази-изотермическое» выделение тепла.

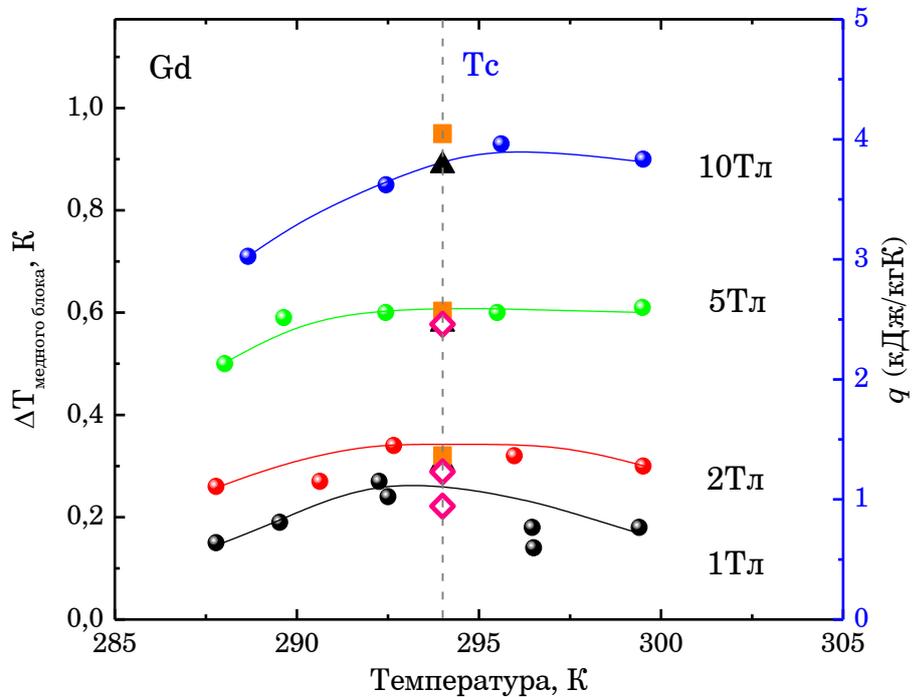


Рисунок 2.7 – Температурные зависимости q и $\Delta T_{\text{медного блока}}$ образца Gd при разных магнитных полях от 1 до 10 Тл (черная – 1 Тл, красная – 2Тл, зеленая - 5 Тл, синяя – 10 Тл кривые), данные получены прямым методом. (Шкала слева соответствует изменению температуры медного блока при разных магнитных полях. Шкала справа соответствует изотермическому поглощению/выделению тепла.) Символами \blacksquare , \blacktriangle обозначены значения поглощаемой/выделяемой теплоты при ФП образца Gd, рассчитанные на основе формулы $\delta Q = C_H dT$ и литературных данных ΔT_{ad} из работ [12] и [216], соответственно. Значения C_H из работы [217]. Символы \diamond соответствуют значениям поглощаемой/выделяемой теплоты при ФП образца Gd, рассчитанные на основе формулы $\delta Q = T \cdot dS$ и литературных данных dS из работы [154]

Для сопоставления результатов оценки поглощаемой/выделяемой теплоты при ФП, полученных тремя описанными способами, были проведены эксперименты с использованием образца поликристаллического Gd. На рис. 2.7 представлены данные о поглощаемой/выделяемой теплоте при ФП тепла образца Gd, рассчитанные на основе формул (1.13) и (1.14), а также полученные прямым методом. Известно, что МКЭ гадолиния сильно зависит от степени его химической чистоты. Поэтому для расчета q образца Gd по соотношению (1.14) использовались данные ΔT_{ad} двух независимых групп [12, 216]. В работе [12] эксперименты по определению ΔT_{ad} на образце Gd прямым методом использовался сублимированный чистый гадолиний с чистотой 99.99%, а в работе [216] – поликристаллический образец Gd с чистотой 99.9%. Из результатов оценки следует, что значения q , определенные прямым методом, близки к результатам, рассчитанные по формулам (1.3) и (1.4). Таким образом, разница в значениях величины поглощаемой/выделяемой теплоты при ФП, полученных различными методами не превышает 10 %.

2.2.7 Определение магнитокалорического эффекта косвенными методами

Косвенный метод [131, 156, 159-165] определения МКЭ является наиболее распространенным в литературе. Из уравнений (1.12) видно, что для определения величины МКЭ необходимо измерить полевые зависимости намагниченности при различных температурах или температурные зависимости намагниченности при различных значениях магнитного поля, а также температурную зависимость теплоемкости в магнитном поле. В частности, для определения изотермического изменения магнитной энтропии [131, 139, 140, 166, 181] на основе данных намагниченности $M(T, H)$ используется уравнение Максвелла записанное в виде:

$$\Delta S(T, H) = \int_0^H \mu_0 \frac{\partial M(T, H)}{\partial T} \Big|_H dH. \quad (2.2)$$

Как видно из формулы 2.2 алгоритм нахождения изотермического изменения магнитной энтропии сводится к математическим операциям дифференцирования и интегрирования. Численно величина производной намагниченности по температуре при фиксированном значении магнитного поля определяется методом численного дифференцирования [129]:

$$\left(\frac{dM(H_j, T_i)}{dT} \right)_{H_j} = \frac{M(H_j, T_{i+1}) - M(H_j, T_i)}{T_{i+1} - T_i}. \quad (2.3)$$

В результате численного дифференцирования получается набор кривых производных намагниченности по температуре $\left(\frac{dM(H,T)}{dT}\right)_H$. Затем методом численного интегрирования по магнитному полю (метод трапеции) рассчитывается величина изотермического изменения магнитной энтропии:

$$\Delta S(H_j, T_i) = \frac{1}{2} \sum_j \left(\left(\frac{dM(H_{j+1}, T_i)}{dT} \right)_{H_{j+1}} + \left(\frac{dM(H_j, T_i)}{dT} \right)_{H_j} \right) \cdot (H_{j+1} - H_j). \quad (2.4)$$

В главе 1.4.3.1 было рассмотрено предположение из работы [169] на основе [176, 178], которое гласило, что не следует ожидать большей величины изменения энтропии, вызванное изотермическим изменением магнитного поля, чем значения общего изменения энтропии. Данное предположение легло в основу множества работ посвященных исследованию МКЭ и общего изменения энтропии в области магнитоструктурных переходов первого рода [5, 19, 20, 155, 169, 182, 186]. Расчет общего изменения энтропии в результате магнитоструктурного перехода в нулевом магнитном поле на основе эндотермических вершин кривых теплового потока ДСК проводится с использованием формулы (2.5):

$$\Delta S_{\text{общ}} = \int_{T_S}^{T_F} (T)^{-1} \cdot \frac{d(Q - Q_{\text{baseline}})}{dT} dT, \quad (2.5)$$

где $d(Q - Q_{\text{baseline}})$ - изменение теплового потока в зависимости от температуры приведенное к базовой линии Q_{baseline} , T_S и T_F начальная и конечная температуры магнитоструктурного перехода в процессе нагрева, соответственно. Алгоритм численного дифференцирования и интегрирования аналогичен вышеописанному методу.

Выводы по главе 2

Во 2 главе диссертационной работы описана лабораторная технология изготовления ранее созданных (поликристаллы $\text{Ni}_{2.16}\text{Mn}_{0.84}\text{Ga}$ и $\text{Ni}_{43}\text{Mn}_{46}\text{Sn}_{11}$, монокристаллы $\text{Ni}_{2.19}\text{Mn}_{0.81}\text{Ga}$ и MnAs), а также изготовленных в рамках данной работы ($\text{Ni}_{43}\text{Mn}_{37.65}\text{In}_{12.35}\text{Co}_7$, $\text{Ni}_{43}\text{Mn}_{37.7}\text{In}_{12.30}\text{Co}_7$, $\text{Ni}_{43}\text{Mn}_{37.8}\text{In}_{12.2}\text{Co}_7$, $\text{Ni}_{43}\text{Mn}_{37.9}\text{In}_{12.1}\text{Co}_7$) сплавов и соединений. Образцы сплавов Гейслера семейства $\text{Ni}_{43}\text{Mn}_{(50-y)}\text{In}_y\text{Co}_7$ ($12.35 \geq y \geq 12.1$) изготовлены методом аргоно-дуговой плавки и последующего отжига. Данная технология усовершенствована путем принятия мер по уменьшению отклонения от заданного химического состава. Случайные погрешности, возникающие при синтезе образцов, уменьшены путем контроля каждого этапа технологии. Методом энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии проведен элементный анализ синтезированных образцов, результаты которого показали хорошее согласие химического состава с заложенным. Определена химическая однородность синтезированных сплавов Гейслера семейства $\text{Ni}_{43}\text{Mn}_{(50-y)}\text{In}_y\text{Co}_7$ ($12.35 \geq y \geq 12.1$).

В главе приведены использованные в рамках работы методики и установки. Описаны стандартные методики, позволяющие исследовать физические и структурные свойства материалов: нейтронная и синхротронная дифракция, дифференциально сканирующая калориметрия, исследования магнитных свойств. В данной работе, наряду с использованием стандартных методик используются оригинальные, разработанные, в том числе и самим автором, установки на базе биттеревского магнита. Приводятся методики исследований с использованием установки для прямого измерения адиабатического изменения температуры и изотермического выделения/поглощения тепла. Методика измерения изотермического поглощения/выделения тепла q в сильных магнитных полях протестирована на образце чистого Gd, определена погрешность измерений q . Также в главе 2 приведено описание, созданной в рамках работы, оригинальной экспериментальной установки: оптический микроскоп, позволяющий исследовать магнитоиндуцированный ФП 1го рода путем непосредственного наблюдения (*in-situ*) эволюцию мартенситных двойников под действием магнитных полей до 14 Тл в широком интервале температур, как в адиабатических, так и в изотермических условиях.

ГЛАВА 3. СТРУКТУРА И ОБРАТНЫЙ МАГНИТОКАЛОРИЧЕСКИЙ ЭФФЕКТ В СПЛАВАХ ГЕЙСЛЕРА СЕМЕЙСТВ Ni-Mn-Z (Z = In, Sn) В СИЛЬНЫХ МАГНИТНЫХ ПОЛЯХ

3.1. Магнитоструктурный переход в сплавах Гейслера семейства

$\text{Ni}_{43}\text{Mn}_{(50-y)}\text{In}_y\text{Co}_7$ ($12.35 \geq y \geq 12.1$)

Для изучения фазовых переходов в синтезированных сплавах Гейслера семейства $\text{Ni}_{43}\text{Mn}_{(50-y)}\text{In}_y\text{Co}_7$ ($12.35 \geq y \geq 12.1$) применялся метод исследования температурной зависимости намагниченности $M(T)$ с помощью вибрационного магнитометра (гл. 2.2.4). Для исследований $M(T)$ использовался следующий протокол: 1) охлаждение без поля до температуры 50К, затем включение магнитного поля малой величины (например, 0.005Тл) при последующем измерении $M(T)$ при нагреве от 50 К до 400 К (ZFC-zero-field-cooling); 2) включение магнитного поля заданной величины при 400 К и измерение $M(T)$ при охлаждении до 50К (FC – field cooling); 3) включение магнитного поля заданной величины при 50 К и последующее измерение $M(T)$ при нагревании до 400К. Для наглядного и подробного анализа рассмотрим результаты исследования $M(T)$ в различных магнитных полях синтезированного в данной работе сплава Гейслера $\text{Ni}_{43}\text{Mn}_{37.8}\text{In}_{12.2}\text{Co}_7$.

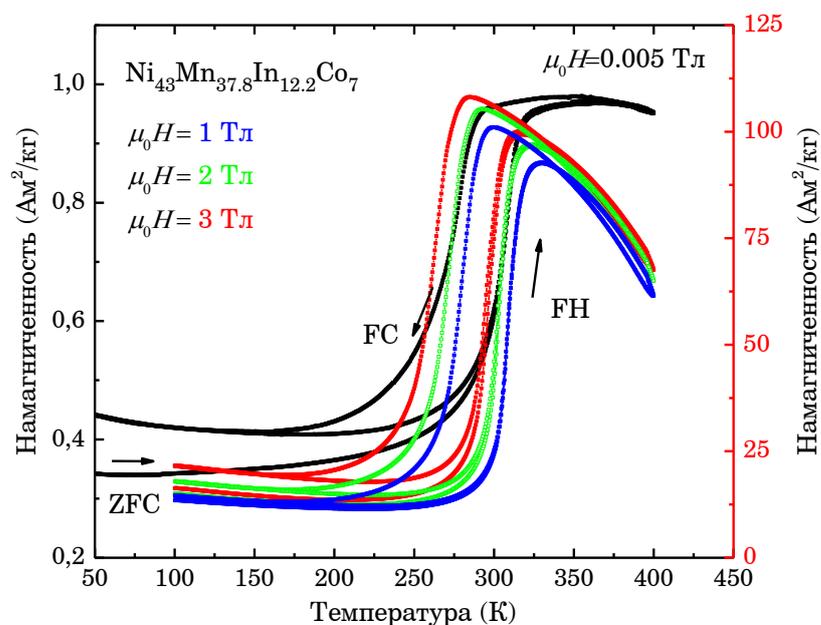


Рисунок 3.1 – Температурная зависимость намагниченности сплава Гейслера $\text{Ni}_{43}\text{Mn}_{37.8}\text{In}_{12.2}\text{Co}_7$ при различных магнитных полях

На рисунке 3.1 представлен график зависимости намагниченности образца $\text{Ni}_{43}\text{Mn}_{37.8}\text{In}_{12.2}\text{Co}_7$ от температуры в магнитных полях 0.005, 1, 2, 3 Тл. Кривая температурной зависимости намагниченности при магнитном поле 0.005 Тл демонстрирует значения намагниченности на 2 порядке меньше, чем при других указанных значениях приложенного магнитного поля, поэтому для наглядного сравнения полученных результатов кривые нормализованы по максимальному значению намагниченности в точке начала зарождения мартенситной фазы M_s . Значения по левой оси OY соответствуют магнитному полю $\mu_0H=0.005$ Тл, а по правой оси OY – $\mu_0H=1, 2, 3$ Тл. Как видно из графика $M(T)$, при $\mu_0H=0.005$ Тл (рис. 3.1) и понижении температуры намагниченность образца $\text{Ni}_{43}\text{Mn}_{37.8}\text{In}_{12.2}\text{Co}_7$ резко падает, а при повышении резко увеличивается, и при этом имеет место гистерезис, характерный для ФП 1-го рода. Подобные кривые $M(T)$ в сплавах Гейслера связывают с магнитоструктурным ФП 1-го рода [5, 15, 19, 89-92, 113, 155, 176, 182]. При магнитоструктурном переходе в сплавах Гейслера семейства Ni-Mn-In-Co ферромагнитный аустенит превращается в слабомагнитный мартенсит [5, 19, 92, 182], т.е. имеет место связь между изменением кристаллической решетки и магнитной спиновой подсистемой. Как следствие, одновременно изменяются, как структурные, так и магнитные свойства под действием внешних параметров. Магнитоструктурный переход характеризуется гистерезисом и четырьмя характерными температурами ФП 1-го рода: A_s и A_f – начало и конец зарождения аустенитной фазы; M_s и M_f – начало и конец формирования мартенситной фазы. На рисунке 3.2 показан метод линейной интерполяции для нахождения характерных температур магнитоструктурного перехода сплава Гейслера $\text{Ni}_{43}\text{Mn}_{37.8}\text{In}_{12.2}\text{Co}_7$. С использованием данного метода для всех изучаемых сплавов Гейслера семейства $\text{Ni}_{43}\text{Mn}_{(50-y)}\text{In}_y\text{Co}_7$ ($12.35 \geq y \geq 12.1$) были определены характерные температуры магнитоструктурного ФП 1-го рода (табл. 3.1). Необходимо отметить, что используемая установка вибрационного магнитометра не позволила нагреть образцы выше 400 К. Однако, методом ДСК (рис. 3.13) в сплавах Гейслера семейства $\text{Ni}_{43}\text{Mn}_{(50-y)}\text{In}_y\text{Co}_7$ ($12.35 \geq y \geq 12.1$) обнаружен также ФП 2-го рода (точка Кюри T_C) при температуре ≈ 427 К.

Зависимости $M(T)$ в магнитных полях 1, 2, 3 Тл (рис. 3.1) в образце сплава Гейслера $\text{Ni}_{43}\text{Mn}_{37.8}\text{In}_{12.2}\text{Co}_7$ фиксирует смещение гистерезиса ФП 1-го рода от поля в сторону более низких температур, при этом ширина температурного гистерезиса увеличивается от 30К при $\mu_0H=0.005$ Тл до 34 К при $\mu_0H=3$ Тл. Подобное поведение, как смещение в область низких температур и увеличение ширины петли гистерезиса при увеличении магнитного поля, наблюдается для всех изучаемых сплавов Гейслера семейства $\text{Ni}_{43}\text{Mn}_{(50-y)}\text{In}_y\text{Co}_7$ ($12.35 \geq y \geq 12.1$) (см. табл. 3.1, рис. 3.3 а,б). Согласно принципу Ле Шателье-Брауна [26] магнитное поле стабилизирует фазу с более высокой намагниченностью (в данном случае аустенитная фаза), что приводит к расширению области устойчивости высокотемпературной фазы во

внешнем магнитном поле и понижению характерных температур магнитоструктурного ФП 1-го рода. Зависимость подобного поведения характеристик ФП 1-го рода под действием магнитных полей описана также, например, в работе [5]. Несмотря на то, что ширина перехода и температурного гистерезиса подвержены влиянию внешних факторов (размер образца, размер зерна, термическая обработка), можно сделать вывод, что с уменьшением характерных температур в магнитном поле, ФП 1-го рода всегда будет иметь место широкий гистерезис в связи с растущим влиянием изменения энтропии магнитной подсистемы, и увеличением сдвига перехода в магнитном поле [155, 185, 218]. Также необходимо отметить, что сплав $\text{Ni}_{43}\text{Mn}_{37.65}\text{In}_{12.35}\text{Co}_7$, обладающий более низкими характерными температурами ФП 1-го рода, имеет большую чувствительность к магнитному полю. Это может быть рассмотрено с помощью уравнения Клайперона-Клаузиуса (гл. 1.2.2).

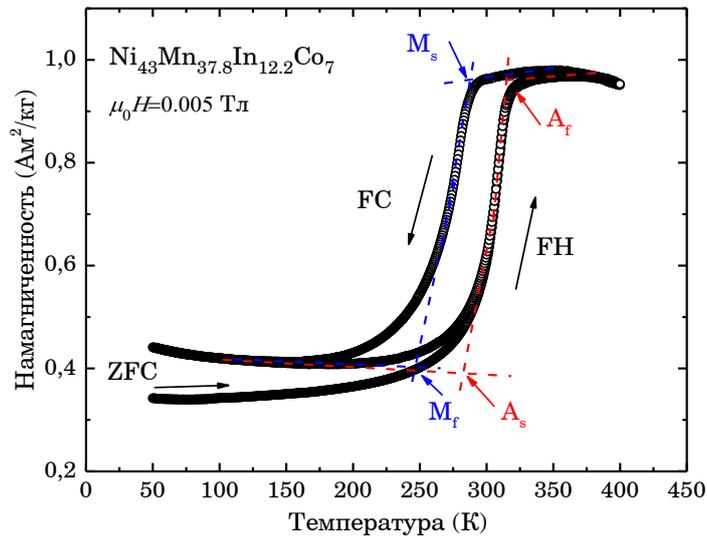


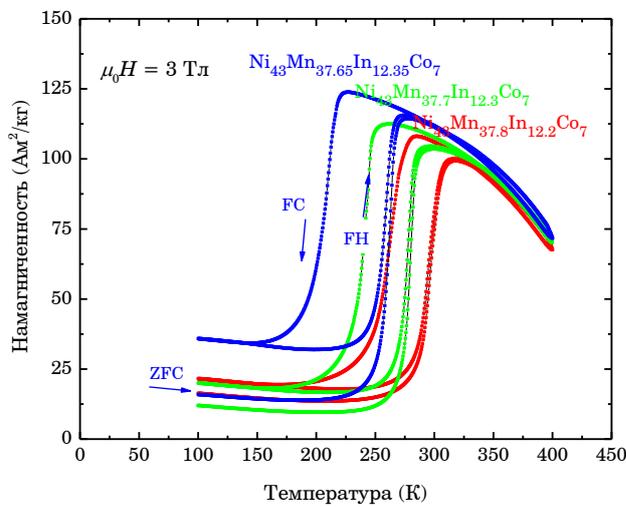
Рисунок 3.2 – Температурная зависимость намагниченности сплава Гейслера $\text{Ni}_{43}\text{Mn}_{37.8}\text{In}_{12.2}\text{Co}_7$ в магнитном поле $\mu_0 H = 0.005$ Тл. Красными и синими штриховыми линиями показан способ определения характерных температур ФП 1-го рода A_s, A_f, M_s, M_f

Таблица – 3.1 Характеристики магнитоструктурного ФП 1-го рода сплавов Гейслера семейства $\text{Ni}_{43}\text{Mn}_{(50-y)}\text{In}_y\text{Co}_7$ ($12.35 \geq y \geq 12.1$). Сплав №1 – $\text{Ni}_{43}\text{Mn}_{37.9}\text{In}_{12.1}\text{Co}_7$, №2 – $\text{Ni}_{43}\text{Mn}_{37.8}\text{In}_{12.2}\text{Co}_7$, №3 – $\text{Ni}_{43}\text{Mn}_{37.7}\text{In}_{12.3}\text{Co}_7$, №4 – $\text{Ni}_{43}\text{Mn}_{37.65}\text{In}_{12.35}\text{Co}_7$

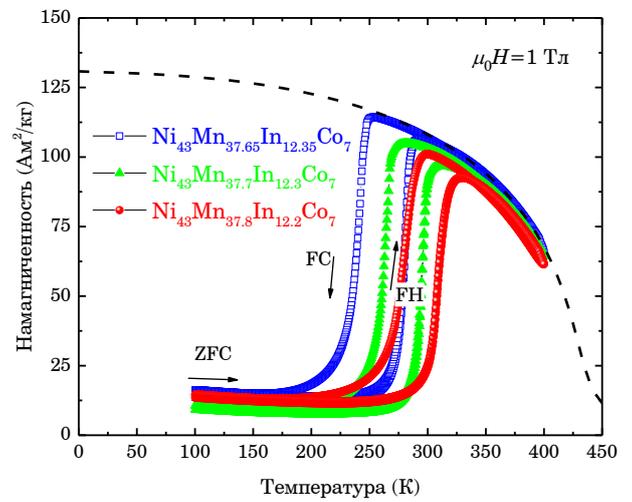
| № | A_s, K | | A_f, K | | M_s, K | | M_f, K | | Ширина гистерезиса, К | | Чувствительность ФП 1-го рода к магн. полю, К/Т |
|---|-----------------|-----|-----------------|-----|-----------------|-----|-----------------|-----|-----------------------|-----|---|
| | 5мТл | 3Тл | 5мТл | 3Тл | 5мТл | 3Тл | 5мТл | 3Тл | 5мТл | 3Тл | |
| 1 | 292 | 293 | 319 | 305 | 285 | 271 | 248 | 251 | 30 | 37 | -7.5 |

Таблица 3.1 (Продолжение)

| № | A_s , К | | A_f , К | | M_s , К | | M_f , К | | Ширина гистерезиса, К | | Чувствительность ФП 1-го рода к магн. полю, К/Тл |
|---|-----------|-----|-----------|-----|-----------|-----|-----------|-----|-----------------------|-----|--|
| | 5мТл | 3Тл | 5мТл | 3Тл | 5мТл | 3Тл | 5мТл | 3Тл | 5мТл | 3Тл | |
| 2 | 283 | 281 | 316 | 307 | 288 | 277 | 247 | 244 | 30 | 34 | -8.3 |
| 3 | 274 | 265 | 304 | 284 | 272 | 249 | 236 | 226 | 34 | 37 | -10.8 |
| 4 | 258 | 245 | 287 | 274 | 248 | 218 | 222 | 195 | 40 | 50 | -14.4 |



(a)



(б)

Рисунок 3.3 – Температурные зависимости намагниченности сплавов Гейслера $\text{Ni}_{43}\text{Mn}_{37.9}\text{In}_{12.1}\text{Co}_7$, $\text{Ni}_{43}\text{Mn}_{37.8}\text{In}_{12.2}\text{Co}_7$, $\text{Ni}_{43}\text{Mn}_{37.7}\text{In}_{12.3}\text{Co}_7$, $\text{Ni}_{43}\text{Mn}_{37.65}\text{In}_{12.35}\text{Co}_7$ в магнитных полях (а) $\mu_0H = 3$ Тл и (б) $\mu_0H = 1$ Тл. Штриховая линия на рисунке (б) – расчетная кривая температурной зависимости намагниченности при $\mu_0H = 1$ Тл для образца без магнитоструктурного перехода (аустенит). Расчетная кривая была построена с использованием подхода, предложенного в [218]. Штриховая кривая представляет значения намагниченности при $\mu_0H = 1$ Тл для аустенита составов с различным содержанием марганца

Синтезированные сплавы Гейслера семейства $\text{Ni}_{43}\text{Mn}_{(50-y)}\text{In}_y\text{Co}_7$ ($12.35 \geq y \geq 12.1$) имеют особенности: их химически состав меняется с определённым шагом. Для наглядности наблюдения смещения характерных температур ФП 1-го рода в сплавах Гейслера семейства $\text{Ni}_{43}\text{Mn}_{(50-y)}\text{In}_y\text{Co}_7$ ($12.35 \geq y \geq 12.1$) температурные зависимости намагниченности образцов при магнитном поле $\mu_0H = 0.005$ Тл построены на одном графике (рис. 3.4).

Как видно из рисунка 3.4 при постоянном значении элементов $Ni = 43\%$, $Co = 7\%$, и уменьшении процентного соотношения Mn за счёт увеличения In характерные температуры магнитоструктурного ФП 1-го рода сдвигаются в область более низких температур. Таким образом, элементы Mn и In управляют характерными температурами ФП 1-го рода. Подобная зависимость также наблюдалась в работе [5, 19]. При этом температура Кюри $T_C \approx 427K$ одинаковая для всех исследуемых сплавов Гейслера семейства $Ni_{43}Mn_{(50-y)}In_yCo_7$ ($12.35 \geq y \geq 12.1$) и зависит только от содержания Ni и Co . Это также наблюдается в работах [5, 19]. Необходимо отметить, что примененный метод определения химического состава сплавов EDX (см. гл. 2.1.2) не выявил той зависимости в химическом составе образцов, которые были заложены при их изготовлении. Однако, данные $M(T)$, а в дальнейшем и результаты ДСК (гл. 3.3.1), и МКЭ (прямой метод) (гл. 3.3.2), демонстрируют хорошее согласование между физическими свойствами образцов и их химическим составом.

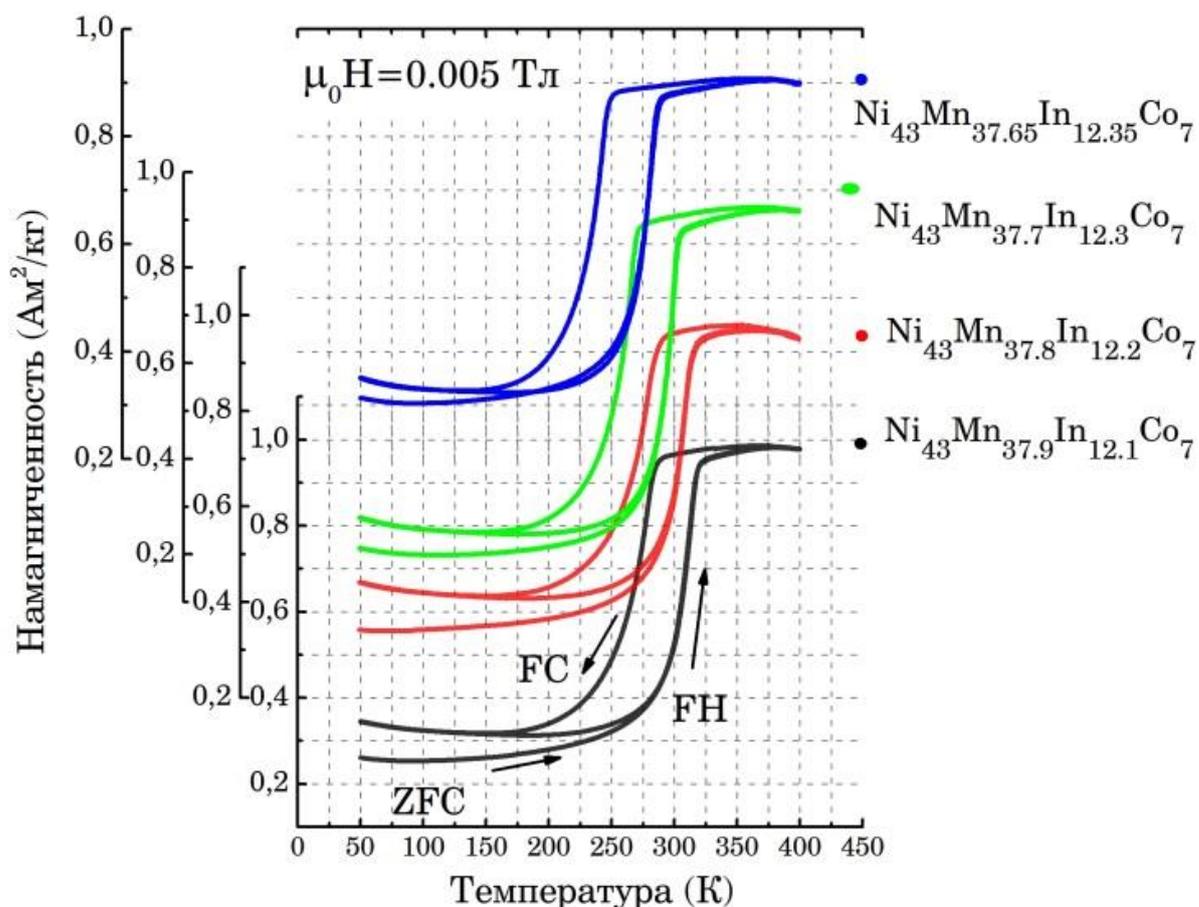
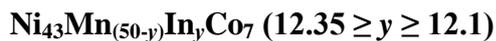


Рисунок 3.4 – Температурные зависимости намагниченности сплавов Гейслера $Ni_{43}Mn_{37.9}In_{12.1}Co_7$, $Ni_{43}Mn_{37.8}In_{12.2}Co_7$, $Ni_{43}Mn_{37.7}In_{12.3}Co_7$, $Ni_{43}Mn_{37.65}In_{12.35}Co_7$ в магнитном поле $\mu_0H = 0.005$ Тл

3.2 Кристаллическая структура и магнитное упорядочение сплавов Гейслера семейства



3.2.1 Кристаллическая структура сплавов Гейслера семейства Ni-Mn-In-Co

Для изучения кристаллической структуры высоко- и низкотемпературных фаз сплавов Гейслера семейства $\text{Ni}_{43}\text{Mn}_{(50-y)}\text{In}_y\text{Co}_7$ ($12.35 \geq y \geq 12.1$) были проведены исследования методом нейтронной дифракции с высокой разрешающей способностью при постоянной длине волны 0.15374 нм в широком диапазоне температур от 50 до 600 К на образце $\text{Ni}_{43}\text{Mn}_{37.9}\text{In}_{12.1}\text{Co}_7$. Структуры двух других сплавов $\text{Ni}_{43}\text{Mn}_{37.7}\text{In}_{12.3}\text{Co}_7$ и $\text{Ni}_{43}\text{Mn}_{37.65}\text{In}_{12.35}\text{Co}_7$ были определены при обработке данных из синхротронной дифракции.

Выше температуры магнитоструктурного ФП 1-го рода, для всех трех сплавов были определены кубическая структура $L2_1$ (группа симметрии $Fm\bar{3}m$) (рис. 3.5 а) с параметрами решетки, представленными в таблице 3.2. Для уточнения модулированных структур мартенситной фазы были введены следующие ограничения [219-221]: (1) модуляция решетки происходит вдоль направления $[001]$ моноклинной элементарной ячейки ($[110]$ направление аустенитной фазы); (2) координата Z поддерживается постоянной, в то время, как координаты X и Y всех атомов в фазе мартенсита изменяются; (3) так как модуляция включает в себя периодические поперечные смещения атомных слоев (001), каждый атом в данном слое смещается на одинаковое расстояние. Кристаллические структуры мартенситной фазы сплавов $\text{Ni}_{43}\text{Mn}_{37.7}\text{In}_{12.3}\text{Co}_7$ и $\text{Ni}_{43}\text{Mn}_{37.65}\text{In}_{12.35}\text{Co}_7$ представляют собой смесь из двух моноклинных структур с модуляциями $5M$ и $7M$ (группа симметрии $P 1 2/m 1$) (рис. 3.5 б, в). Кристаллическая структура сплава $\text{Ni}_{43}\text{Mn}_{37.9}\text{In}_{12.1}\text{Co}_7$ в фазе мартенсита отличается от остальных. Она представляет собой смесь $6M$ и $8M$ модулированных моноклинных структур (группа симметрии $P 1 2/m 1$). У всего модулированного мартенсита имеются подобные a и b параметры решетки, но, тем не менее, ось c и модуляция изменяются. Параметры решетки всех структур в обеих фазах во всех трех сплавах продемонстрированы в таблице 3.2.

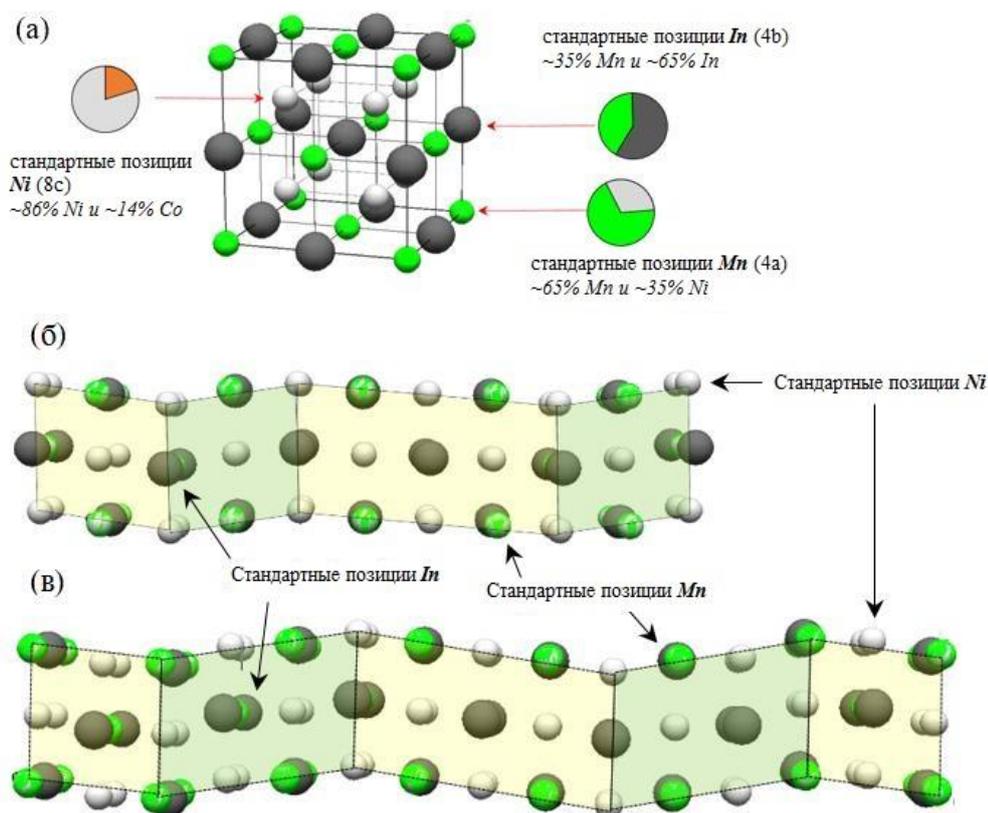


Рисунок 3.5 – Принципиальные схемы кристаллических структур сплава Гейслера $Ni_{43}Mn_{37.65}In_{12.35}Co_7$ (а) – кубическая $L2_1$ структура аустенитной фазы при температуре 300 К. Также приведены результаты замещения позиций атомов. (б),(в) – моноклинные структуры с модуляциями $5M$ (б) и $7M$ (в) мартенситной фазы при температуре 220 К

Таблица 3.2 – Параметры кристаллической решетки аустенитной (A) и мартенситной (M) фаз для сплавов Гейслера семейства $Ni_{43}Mn_{(50-y)}In_yCo_7$ ($12.35 \geq y \geq 12.1$)

| Сплав | T (К) | Структура | a (нм) | b (нм) | c (нм) | β ($^\circ$) |
|-----------------------------------|---------|-----------|-----------------|-----------------|-----------------|----------------------|
| $Ni_{43}Mn_{37.65}In_{12.35}Co_7$ | 300 | A | 0.599 | 0.599 | 0.599 | 90 |
| | 205 | $5M/7M$ | 0.451/ 0.427 | 0.580/ 0.548 | 2.254/ 2.863 | 89.12/ 91.05 |
| $Ni_{43}Mn_{37.7}In_{12.3}Co_7$ | 300 | A | 0.599 | 0.599 | 0.599 | 90 |
| | 230 | $5M/7M$ | 0.450/ 0.427 | 0.577/ 0.551 | 2.252/ 2.859 | 89.26/ 91.28 |
| $Ni_{43}Mn_{37.9}In_{12.1}Co_7$ | 600 | A | 0.601 | 0.6007 | 0.601 | 90 |
| | 250 | $6M/8M$ | 0.440/ 0.443 | 0.554/ 0.557 | 2.582/ 2.288 | 93.65/ 91.05 |

Для образца сплава Гейслера $\text{Ni}_{43}\text{Mn}_{37.9}\text{In}_{12.1}\text{Co}_7$ параметр решетки a структуры $L2_1$ был дополнительно рассчитан при пяти разных температурах в диапазоне от 300 до 600 К. Температурная зависимость параметра решетки a графически изображена в рисунке 3.6. Параметр решетки a линейно увеличивается с увеличением температуры. Линейный тепловой коэффициент расширения этого сплава в диапазоне 300-600 К был вычислен, и равняется $9.2056 \pm 0.0043 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, который составляет приблизительно 70% величины чистого Ni ($1.44 \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1}$) [222].

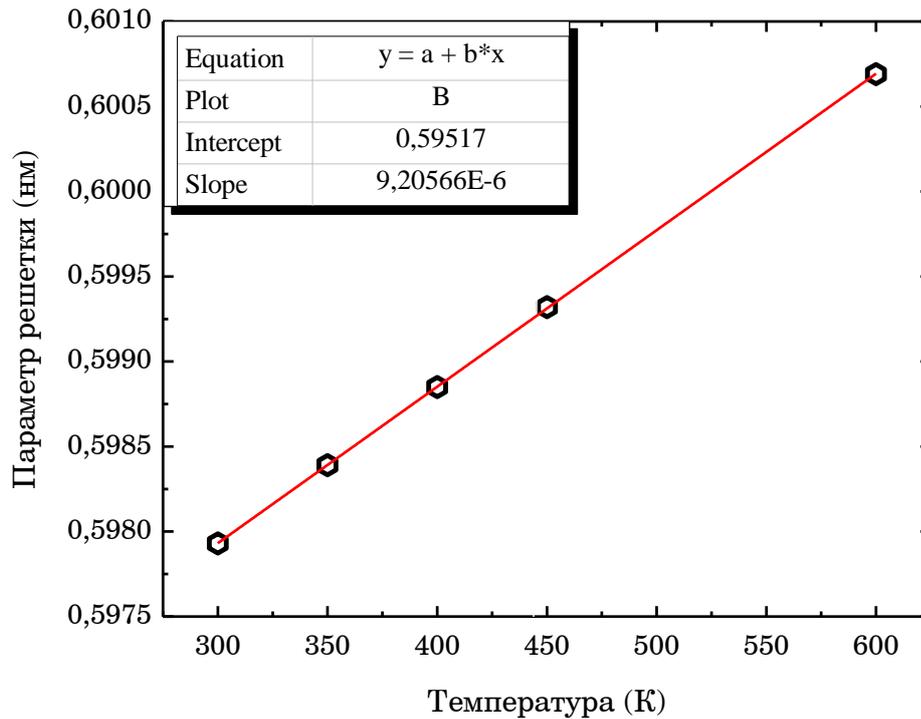


Рисунок 3.6 – Температурная зависимость параметра решетки a структуры $L2_1$ (аустенитная фаза) сплава Гейслера $\text{Ni}_{43}\text{Mn}_{37.9}\text{In}_{12.1}\text{Co}_7$

3.2.2 Замещение позиций атомов сплавов Гейслера семейства Ni-Mn-In-Co

Одним из фундаментальных вопросов физики твердого тела является связь кристаллических свойств и системы упорядочения атомов. В данной работе проводилось определение позиции атомов в соединениях сплавов Гейслера семейства $\text{Ni}_{43}\text{Mn}_{(50-y)}\text{In}_y\text{Co}_7$ ($12.35 \geq y \geq 12.1$), в особенности при замещении исходных позиций атомов атомами легирующих элементов. Известно, что в стехиометрическом составе Ni_2MnIn в аустенитной кубической структуре $L2_1$ существуют три различных кристаллографических позиции: Mn ($4a$), In ($4b$) и Ni ($8c$) [54]. При уточнении позиций замещения делается предположение, что все три

кристаллографические позиции могут потенциально быть заняты любым из четырех атомов рассматриваемой композиции. По сравнению с методом синхротронной дифракции метод нейтронографии является наиболее точным по определению позиций заселения данных атомов. Амплитуда рассеяния атомов, составляющих рассматриваемую композицию (*Ni*, *Mn*, *In*, *Co*) для нейтронов существенно различаются (граница длин рассеяния *Ni*, *Mn*, *In*, *Co* – 10.3, -3.73, 2.49, 4.01 нм соответственно) [223].

Для детального определения замещения позиций атомов *Mn*, *In* и *Ni* атомами *Co* на образце $\text{Ni}_{43}\text{Mn}_{37.9}\text{In}_{12.1}\text{Co}_7$ были получены спектры нейтронной дифракции для трех различных температурах 600, 450 и 400 К. При данных температурах образец находится в аустенитной фазе. Уточнение позиций замещения двух других сплавов были проведены с использованием синхротронной дифракции при температуре 300К. Для полного раскрытия рассматриваемого вопроса было рассмотрены всевозможные способы вариаций кристаллографических позиций, которые могли занять атомы. Полученные данные представлены в табл. 3.3.

Результаты определения замещения позиций атомов в образце Гейслера $\text{Ni}_{43}\text{Mn}_{37.9}\text{In}_{12.1}\text{Co}_7$ показали, что 97% замещенных атомов *Co* обычно занимают позиции атомов *Ni*, а остальные атомы *Co* оседают в узлах *Mn*. Данное наблюдение находится в хорошем согласии с результатами, полученными теоретическими первопринципными методами [224]. В работе [224] рассматривался вопрос замещения атомов в сплаве Ni-Mn-Ga атомами *Co*, и было доказано, что атомы *Co* занимают позиции *Ni*. Предпочтение позиций *Ni* может быть объяснено с точки зрения атомных радиусов атомов *Co* и *Ni*. Химический элемент *Co* имеет самый близкий атомный радиус к *Ni* по сравнению с двумя другими элементами в данном сплаве *Mn* и *In*, соответственно, поэтому *Co* предпочитает занимать позицию *Ni*. Во всех трех изучаемых сплавах позиции *In* заняты атомами *Mn* и *In* примерно на 50% на 50%. Атомы *Mn* занимают все три позиции. Однако, большинство атомов *Mn* находятся – на позициях *Mn* (60%), 35% – по позициях *In* и 5% – на позициях *Ni*. Наглядно представление о замещенных позициях атомов в образцах $\text{Ni}_{43}\text{Mn}_{37.65}\text{In}_{12.35}\text{Co}_7$ и $\text{Ni}_{43}\text{Mn}_{37.9}\text{In}_{12.1}\text{Co}_7$ изображено на рисунках 3.2 и 3.11, соответственно. В случае сплава Гейслера $\text{Ni}_{43}\text{Mn}_{37.65}\text{In}_{12.35}\text{Co}_7$: позиции *In* занимают атомы *In* ~ 65% и атомы *Mn* ~ 35%. Более 65% атомов *Mn* были найдены на своих стандартных позициях, а остальная часть позиций *Mn* заняты атомами *Ni*. Атомы *Ni* были определены и в стандартных позициях *Ni* (~ 86%) и *Mn* (~ 35%). Подробное описание замещений позиций атомов в образце $\text{Ni}_{43}\text{Mn}_{37.9}\text{In}_{12.1}\text{Co}_7$ приведено ниже в гл. 3.2.4

Таблица 3.3 – Данные о позиции замещения атомов в сплавах Гейслера семейства $Ni_{43}Mn_{(50-y)}In_yCo_7$ ($12.35 \geq y \geq 12.1$) в аустенитной фазе при различных температурах

| Сплав | T (К) | Кристаллическая позиция | Замещение каждой позиции (%) | | | |
|-----------------------------------|---------|-------------------------|------------------------------|------|-------|-------|
| | | | Ni | Co | Mn | In |
| $Ni_{43}Mn_{37.65}In_{12.35}Co_7$ | 300 | 4a | 37.68 | 0 | 62.32 | 0 |
| | | 4b | 0 | 0 | 33.95 | 62.05 |
| | | 8c | 85.96 | 14.8 | 0 | 0 |
| $Ni_{43}Mn_{37.7}In_{12.3}Co_7$ | 300 | 4a | 15.4 | 0 | 84.6 | 0 |
| | | 4b | 0 | 0 | 52.17 | 47.83 |
| | | 8c | 88.4 | 11,6 | 0 | 0 |
| $Ni_{43}Mn_{37.9}In_{12.1}Co_7$ | 400 | 4a | 3.31 | 1.32 | 95.6 | 0 |
| | | 4b | 0,81 | 0 | 53.3 | 46.8 |
| | | 8c | 79.3 | 16.8 | 4.03 | 0 |
| | 450 | 4a | 5.11 | 0 | 94.9 | 0 |
| | | 4b | 0 | 0 | 51.3 | 48 |
| | | 8c | 79 | 16.1 | 6,04 | 0 |
| | 600 | 4a | 2.58 | 0 | 97.4 | 0 |
| | | 4b | 0 | 0 | 52.1 | 47.2 |
| | | 8c | 79.2 | 16.8 | 4.16 | 0 |

3.2.3 Анализ фазовой состава сплава Гейслера $Ni_{43}Mn_{37.9}In_{12.1}Co_7$ от температуры

Зависимость фазового состава от температуры была изучена методом нейтронографии путем исследования эволюции чистой мартенситной фазы (при 250 К) в аустенитную фазу (при 450 К) (рис. 3.7). Для этого были получены нейтронографические дифракционные картины при разных температурах в диапазоне от 50 до 600 К.

Для определения вклада каждой фазы от общей дифракционной картины, фазовые доли фаз при различных температурах в диапазоне от 50 до 600 К были определены с помощью обработки нейтронных дифракционных картин. С помощью значений фазовой доли (S_i), весовая доля (W_i) каждой фазы была вычислена с использованием уравнения (3.1).

$$W_i = (S_i M_i V_i) / (\sum_j S_j M_j V_j), \quad (3.1)$$

где M_i и V_i - масса и объем элементарной ячейки, соответственно. Объемы элементарной ячейки определяли по параметрам решетки кристаллических элементарных ячеек соответствующих фаз. Изменение веса фазовой доли при разных значениях температуры приведено на рисунке 3.8.

Весь диапазон температур можно разделить на три основные части. В первой области (т.е. в температурном диапазоне от 50 до 270 К), образец обладает мартенситной фазой, состоящей из модулированных структур $6M$ и $8M$. Здесь, весовая доля фазы $6M$ возрастает с повышением температуры ($6M$ является доминирующей мартенситной фазой чуть ниже температуры ФП 1-го рода). Увеличение фазы $6M$ происходит за счёт уменьшения доли мартенсита $8M$. При температуре 50 К, отношение процентного содержания фазы $8M$ к фазе $6M$ составляет около 60% до 40%. Предполагается, что такое поведение мартенсита зависит от энтропии структур: высоко упорядоченная фаза $8M$ энергетически выгодна при низких температурах из-за его низкой энтропии по сравнению с $6M$ модуляцией.

Во второй области (270-350 К) имеют место три фазы: аустенитная, модулированные мартенситные фазы $6M$ и $8M$. Экспериментальная и расчетная картины нейтронной дифракции при температуре 300 К приведена на рис. 3.9 (а). При $T = 300$ К аустенитная фаза по-прежнему является доминирующей, дифракционная картина и вклад от $8M$ модулированной фазы минимальна. Тем не менее, существует значительный вклад от $6M$ модулированной мартенситной фазы. При температуре 270 К, массовая доля фазы $8M$ составляет менее 15%, и она убывает при дальнейшем повышении температуры.

В третьей области от 350 К до 600 К, сплав представляет собой однофазный аустенит. Экспериментальная и расчетная дифракционные картин при 600 К приведены на рисунке 3.7 (б). Как видно из рис. 3.7 (б) все наблюдаемые брэгговские пики относятся к кубической структуре $L2_1$ и следов мартенситной фазы не наблюдается.

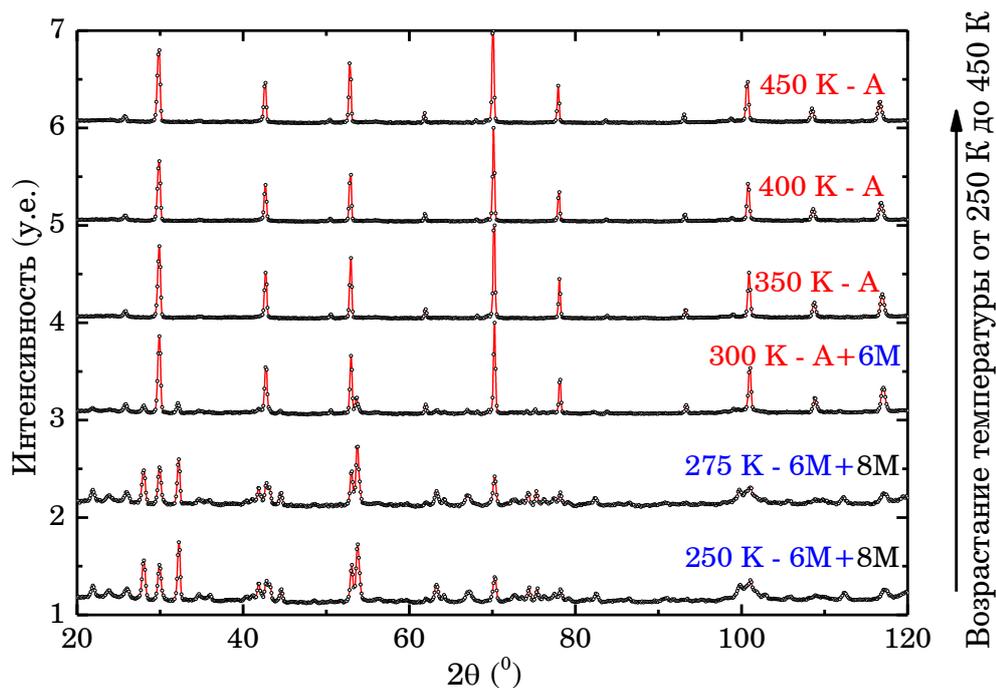


Рисунок 3.7 – Нейтронографические спектры сплава $\text{Ni}_{43}\text{Mn}_{37.9}\text{In}_{12.1}\text{Co}_7$ при разных температурах. При возрастании температуры от 250 до 450 К можно наблюдать ослабление мартенситных и рост аустенитных брэгговских пиков

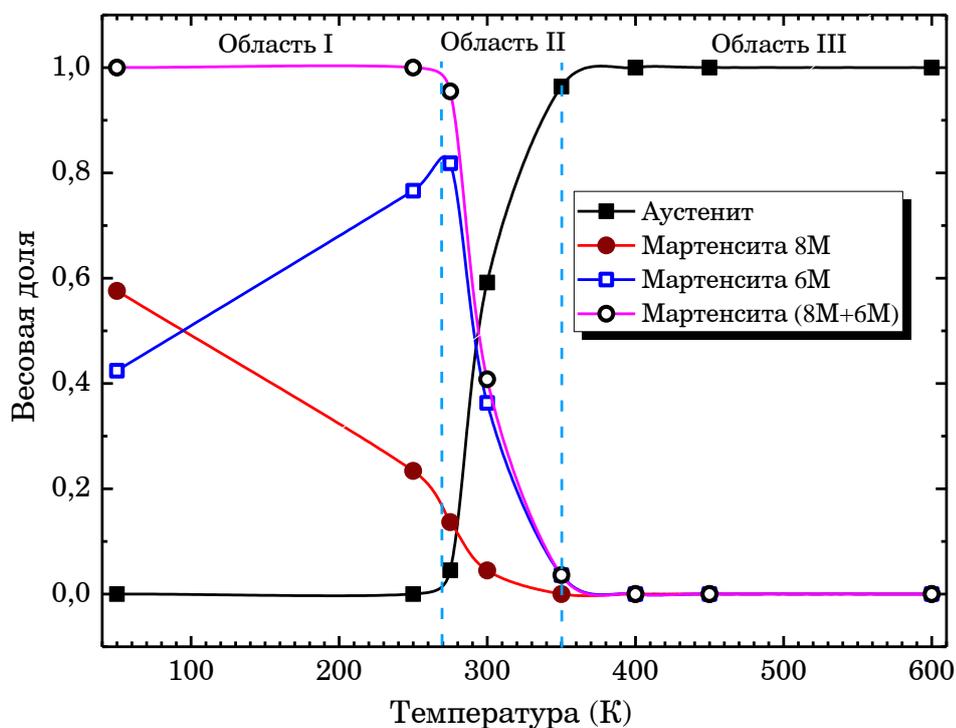


Рисунок 3.8 – Изменение фазовой доли аустенита, общего мартенсита, мартенситных фаз 6М и 8М в температурном диапазоне 50-600 К

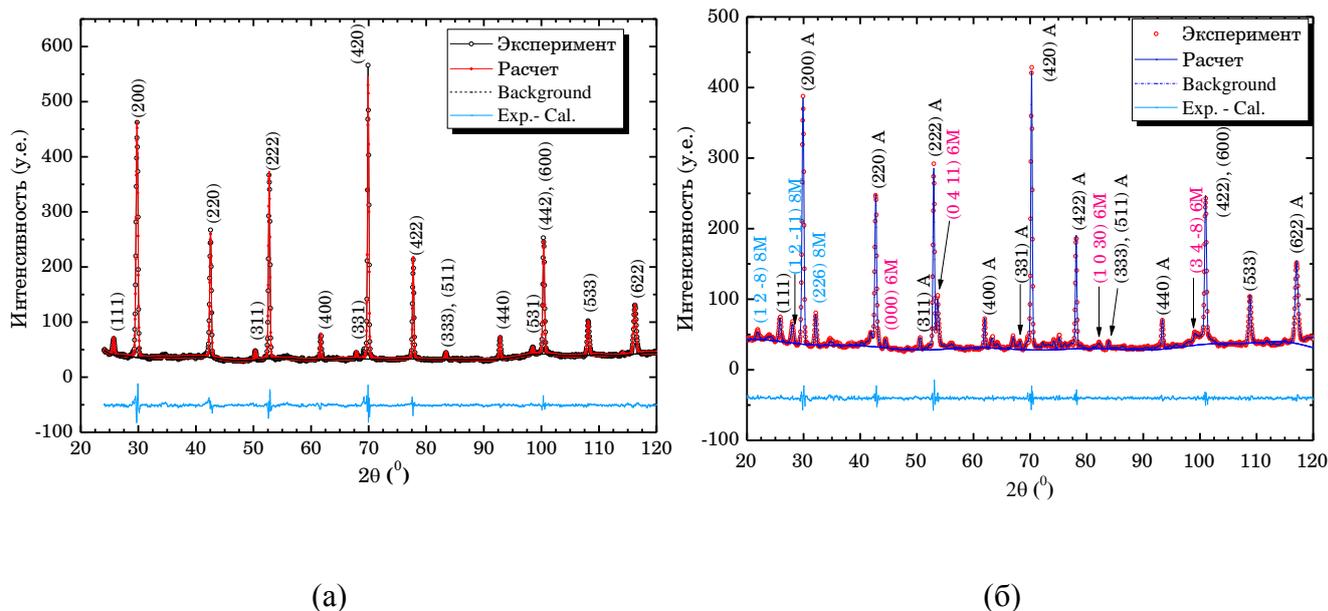


Рисунок 3.9 – Нейтронографические спектры сплава $\text{Ni}_{43}\text{Mn}_{37.9}\text{In}_{12.1}\text{Co}_7$ при температуре (а) 300 К, (б) 600 К. При $T=300$ К структура сплава представляет собой смесь аустенитной и мартенситной фаз. Тем не менее, вклад мартенситной фазы мал. Значения hkl брэгговских пиков аустенитной (A), 6M и 8M мартенситных фазы представлены в черном, красном и синем цвете, соответственно. При $T=600$ К структура сплава – однофазный аустенита с кубической кристаллической структурой $L2_1$. Подобные дифрактограммы в данном образце (при 600 К) также наблюдались при 450 и 400 К

3.2.4 Магнитное упорядочение сплавов Гейслера семейства Ni-Mn-In-Co

Согласно измерениям температурной зависимости намагниченности $M(T)$ все исследуемые сплавы Гейслера семейства $\text{Ni}_{43}\text{Mn}_{(50-y)}\text{In}_y\text{Co}_7$ ($12.35 \geq y \geq 12.1$) имеют слабую намагниченность в мартенситной фазе (см. гл. 3.1). Например, сплав Гейслера $\text{Ni}_{43}\text{Mn}_{37.9}\text{In}_{12.1}\text{Co}_7$ демонстрирует резкое понижение намагничивания при $T \approx 260$ К в процессе охлаждения и рост при $T \approx 300$ К после нагревания сплава в магнитном поле 0.005 Тл. Согласно литературным данным [5, 19, 182] в области выше магнитоструктурного перехода наблюдается ферромагнитный аустенит, а в области ниже магнитоструктурного перехода – слабомагнитный мартенсит. Вопрос о типе магнитного упорядочения мартенсита остается открытым. Имеется предположение, что слабая намагниченность сплава в мартенситной фазе может быть связана с наличием антиферромагнетизма или состояния спинового стекла [5, 19, 92, 182].

С целью изучения магнитного типа упорядочения мартенситной фазы были проведены нейтронографические исследования при низких температурах (ниже 250 К). В качестве объекта исследования был выбран сплав Гейслера $\text{Ni}_{43}\text{Mn}_{37.9}\text{In}_{12.1}\text{Co}_7$. В данном сплаве присутствует три типа атомов (Mn , Co и Ni), обладающие магнитными моментами и способные взаимодействовать с нейтронами. При наличии антиферромагнитного упорядочения в мартенсите, будут наблюдаться дополнительные брэгговские магнитные пики, отделенные от кристаллических пиков из-за расширения магнитной элементарной ячейки относительно кристаллической элементарной ячейкой [225]. Сопоставление расчетных нейтронографических и экспериментальных данных при $T=250$ К приведены на рисунке 3.10. Как видно из рисунка 3.10 дополнительных пиков, связанных с антиферромагнитным упорядочением, не наблюдается. Это исключает антиферромагнитное упорядочение, как объяснение слабомагнитного мартенсита.

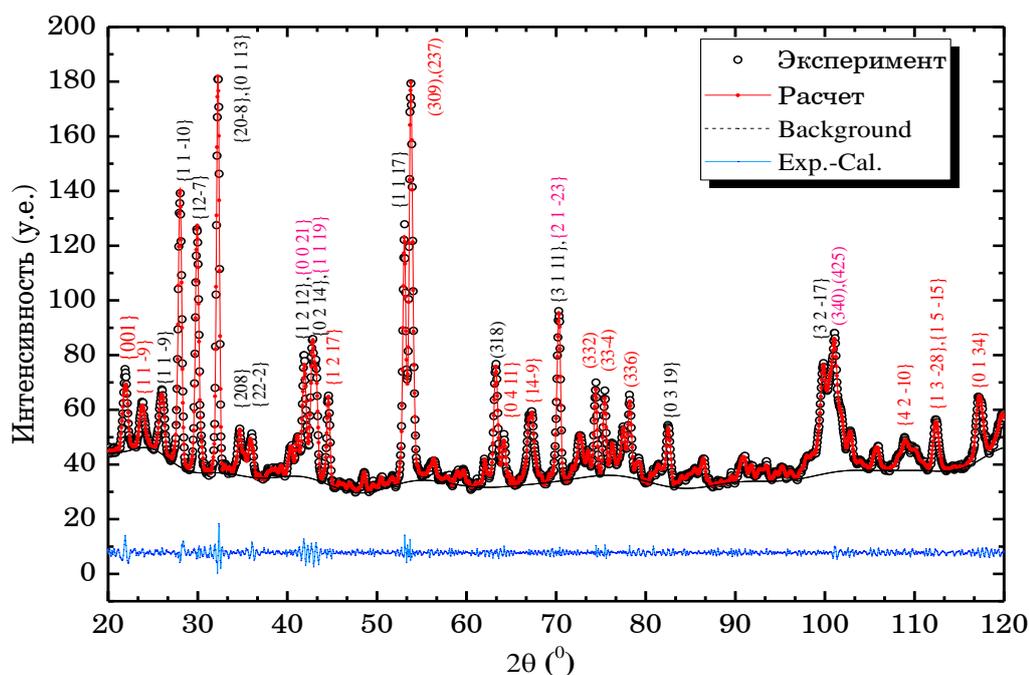


Рисунок 3.10 – Нейтронные дифракционные данные образца $\text{Ni}_{43}\text{Mn}_{37.9}\text{In}_{12.1}\text{Co}_7$ при температуре 250 К. При данной температуре сплав представляет собой соединение двух мартенситных фаз с модуляциями 6M и 8M. Черным цветом помечены (hkl) значения пиков модулированной фазы 6M, красным – 8M. Имеет место хорошее согласование между экспериментальными и расчетными дифракционными картинками на основе смеси модулируемых мартенситных фаз

Несмотря на то, что возможность антиферромагнитного упорядочения в мартенсите исключается, нет достаточных доказательств на основе нейтронографических данных,

подтверждающих магнитную природу мартенситной фазы, как спин-стекольного состояния [5, 19, 92, 182]. Для того, чтобы исследовать природу магнитного упорядочения сплава Гейслера $\text{Ni}_{43}\text{Mn}_{37.9}\text{In}_{12.1}\text{Co}_7$ при низких температурах (ниже 100 К), проводились дополнительные измерения температурной зависимости намагничивания на СКВИД магнетометре в интервале температур от ~ 1.9 К до 100 К в магнитных полях 0.05 и 0.1 Тл. Методика эксперимента была предложена на основе работы [226]. Температурные зависимости намагниченности сплава Гейслера $\text{Ni}_{43}\text{Mn}_{37.9}\text{In}_{12.1}\text{Co}_7$ в магнитных полях 0.05 и 0.1 Тл в интервале температур ~ 1.9 К до 100 К представлены на рисунке 3.11. Как видно из рисунка 3.11 наблюдается различный вид кривых намагниченности при охлаждении и нагреве при $\mu_0 H = 0.05$ и 0.1 Тл. При этом имеет место параболические подобные максимумы в режиме нагрева (FH). Данные особенности указывают на наличие состояния спинового стекла, как магнитную природу данного сплава при очень низких температурах [226]. Из рассматриваемых кривых $M(T)$, была определена температура стеклования ~ 19 К.

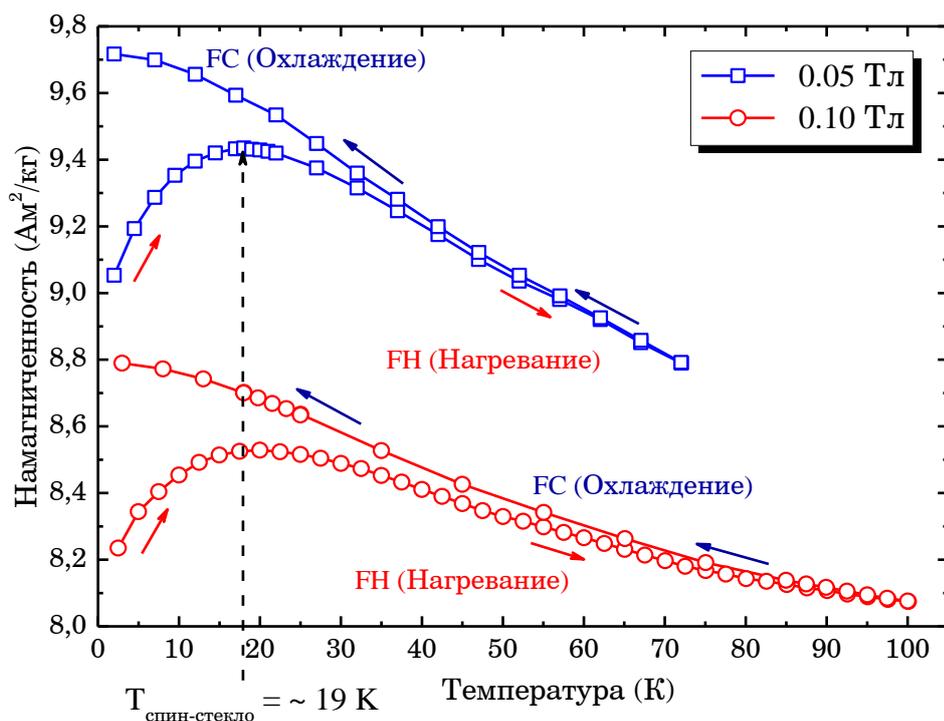


Рисунок 3.10 – Температурные зависимости намагниченности сплава Гейслера $\text{Ni}_{43}\text{Mn}_{37.9}\text{In}_{12.1}\text{Co}_7$ в магнитных полях 0.05 и 0.1 Тл в интервале температур ~ 1.9 К до 100К

Из представленных выше результатов экспериментов по замещению позиций атомов сплавов (гл. 3.3.2) известно, что в сплаве Гейслера $\text{Ni}_{43}\text{Mn}_{37.9}\text{In}_{12.1}\text{Co}_7$ все атомы Co находятся в стандартных позициях Ni , атомы Mn присутствуют во всех трех возможных позициях с различными пропорциями (рис. 3.11). Более 90% атомов Ni занимают свои стандартные узлы, а

оставшиеся - позиции *Mn*. Переход в мартенсит будет сохранять подобный характер размещения химических элементов в кристаллической решетке. Однако, магнитное разупорядочивание, будет увеличиваться за счет модуляции мартенситной структуры [186]. Магнитное разупорядочивание может быть источником для наблюдаемого магнитного состояния в виде спинового стекла при очень низких температурах (ниже 20 К) в мартенсита в образце сплава Гейслера $\text{Ni}_{43}\text{Mn}_{37.9}\text{In}_{12.1}\text{Co}_7$.

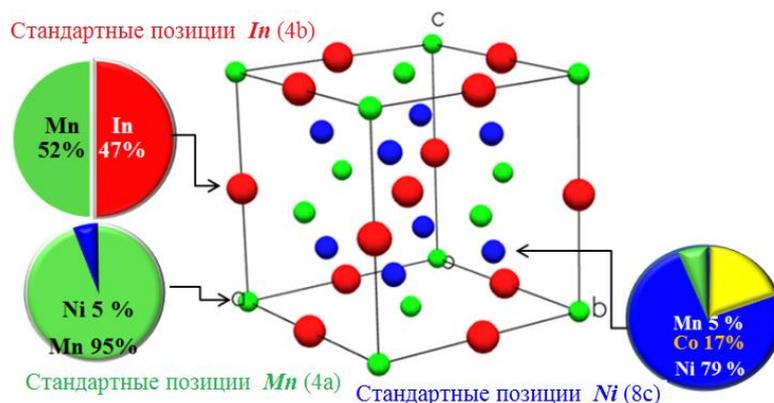


Рисунок 3.11 – Схематическое представление о заселенности кубической кристаллической решетки фазы аустенита образца Гейслера $\text{Ni}_{43}\text{Mn}_{37.9}\text{In}_{12.1}\text{Co}_7$

3.3 Обратный магнитокалорический эффект в сплавах Гейслера семейств Ni-Mn-Z (Z = In, Sn)

3.3.1 Изотермическое изменение энтропии сплавов Гейслера семейства Ni-Mn-In-Co (косвенный метод)

На основе соотношения Максвелла (см. гл. 2.2.8) и температурных зависимостей намагниченности, измеренных при заданном магнитном поле, рассчитаны изотермические изменения энтропии ΔS_m в синтезированных сплавах Гейслера семейства $\text{Ni}_{43}\text{Mn}_{(50-y)}\text{In}_y\text{Co}_7$ ($12.35 \geq y \geq 12.1$). Полученные результаты определения величины МКЭ косвенным методом представлены в таблице 3.4. На рис. 3.12 показаны температурные зависимости изотермического изменения энтропии ΔS_m сплава Гейслера $\text{Ni}_{43}\text{Mn}_{37.7}\text{In}_{12.3}\text{Co}_7$ при разных магнитных полях.

Для расчета общего изменения энтропии $\Delta S_{\text{общ}}$ на основе эндотермических вершин кривых теплового потока были сняты кривые температурной зависимости скрытой теплоты перехода методом ДСК (рис. 3.13). В таблице 3.5 собраны значения скрытой теплоты перехода сплавов Гейслера семейства $\text{Ni}_{43}\text{Mn}_{(50-y)}\text{In}_y\text{Co}_7$ ($12.35 \geq y \geq 12.1$). Расчет полного изменения

энтропии $\Delta S_{общ}$ для сплавов Гейслера семейства $Ni_{43}Mn_{(50-y)}In_yCo_7$ ($12.35 \geq y \geq 12.1$) в результате магнитоструктурного ФП 1-го рода в нулевом магнитном поле проводился на основе метода, описанного в гл. 2.2.8. Результаты по $\Delta S_{общ}$ сплавов Гейслера семейства $Ni_{43}Mn_{(50-y)}In_yCo_7$ ($12.35 \geq y \geq 12.1$) представлены в таблице 3.4.

Из представленных данных в таблице 3.4, видно, что с понижением температуры магнитоструктурного ФП 1-го рода, уменьшается значения $\Delta S_{общ}$. При этом величина ΔS_M подобной зависимости не демонстрирует. Наибольшее значение ΔS_M и $\Delta S_{общ}$ среди синтезированных сплавов Гейслера семейства $Ni_{43}Mn_{(50-y)}In_yCo_7$ ($12.35 \geq y \geq 12.1$) наблюдается в образце $Ni_{43}Mn_{37.8}In_{12.2}Co_7$: $\Delta S_M=10.1$ Дж/(кг·К) и $\Delta S_{общ}=17.85$ Дж/(кг·К). Данный сплав имеет наименьшее температурное расстояние между магнитоструктурным ФП 1-го рода и температурой Кюри T_C . Ранее подобная зависимость для сплавов Гейслера семейства Ni-Mn-In-Co была продемонстрирована в работах [5, 19, 201]. В области магнитоструктурного ФП 1-го рода существует конкуренция вкладов от магнитной и структурной подсистем [5,155]. В случае сравнения значений ΔS_M и $\Delta S_{общ}$ видно, что значение общего изменения энтропии больше, чем изотермическое изменение энтропии. Причиной этого является то, что сдвиг температуры перехода в магнитном поле не достаточен, чтобы завершить переход в магнитном поле 3 Тл.

Таблица 3.4 – Изотермическое изменение энтропии сплавов Гейслера семейства $Ni_{43}Mn_{(50-y)}In_yCo_7$ ($12.35 \geq y \geq 12.1$)

| Сплав | ΔS_M [Дж/кгК] при $\mu_0 H=3Tл / T_{max}$ [К], в процессе нагрева | $\Delta S_{общ}$ при нагреве, [Дж/(кг·К)] | $\Delta S_{общ}$ при охлаждении, [Дж/(кг·К)] |
|-----------------------------------|---|---|--|
| $Ni_{43}Mn_{37.8}In_{12.2}Co_7$ | 10.06 / 302 | 17.85 | 14.07 |
| $Ni_{43}Mn_{37.7}In_{12.3}Co_7$ | 9.6 / 287 | 12.8 | 7.2 |
| $Ni_{43}Mn_{37.65}In_{12.35}Co_7$ | 9.96 / 280 | 10.65 | 9.58 |

Таблица 3.5 – Результаты ДСК для образцов семейства $Ni_{43}Mn_{(50-y)}In_yCo_7$ ($12.35 \geq y \geq 12.1$) в процессе нагрева и охлаждения

| Сплав | Скрытая теплота перехода при ФП 1-го рода при нагреве (ДСК), кДж/кг | Скрытая теплота перехода при ФП 1-го рода при охлаждении (ДСК), кДж/кг |
|-----------------------------------|---|--|
| $Ni_{43}Mn_{37.8}In_{12.2}Co_7$ | -5.57 | 3.828 |
| $Ni_{43}Mn_{37.7}In_{12.3}Co_7$ | -3.815 | 2.048 |
| $Ni_{43}Mn_{37.65}In_{12.35}Co_7$ | -3.006 | 2.349 |

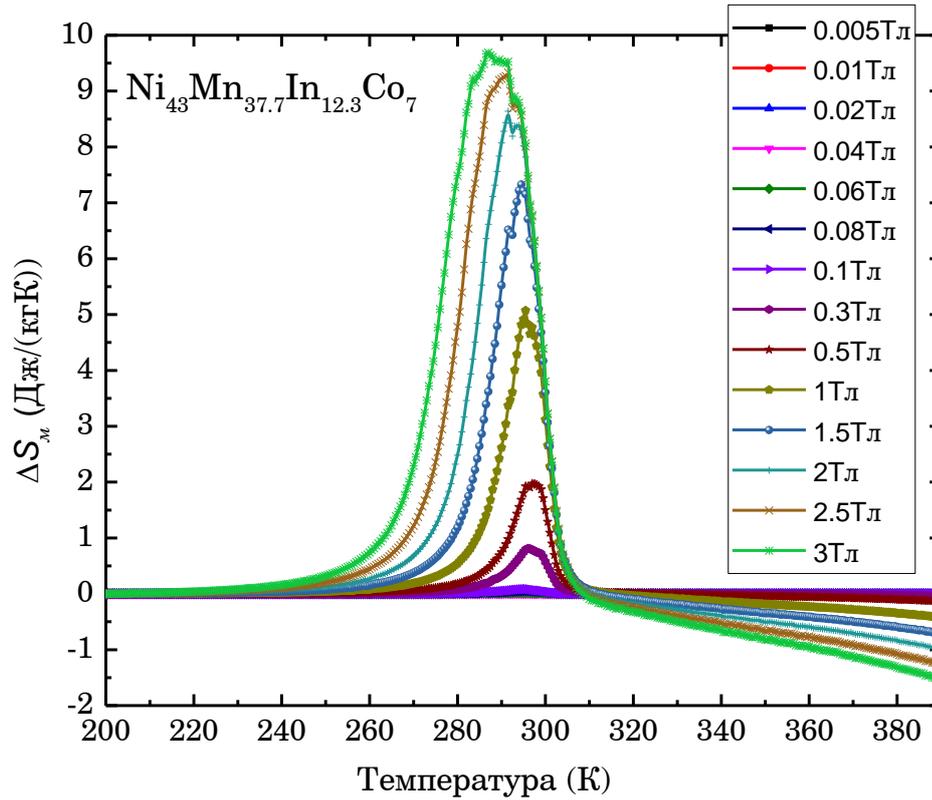


Рисунок 3.12 – Температурная зависимость изотермического изменения энтропии сплава Гейслера $\text{Ni}_{43}\text{Mn}_{37.9}\text{In}_{12.1}\text{Co}_7$ при различных магнитных полях $\mu_0 H = 0.005 \dots 3$ Тл

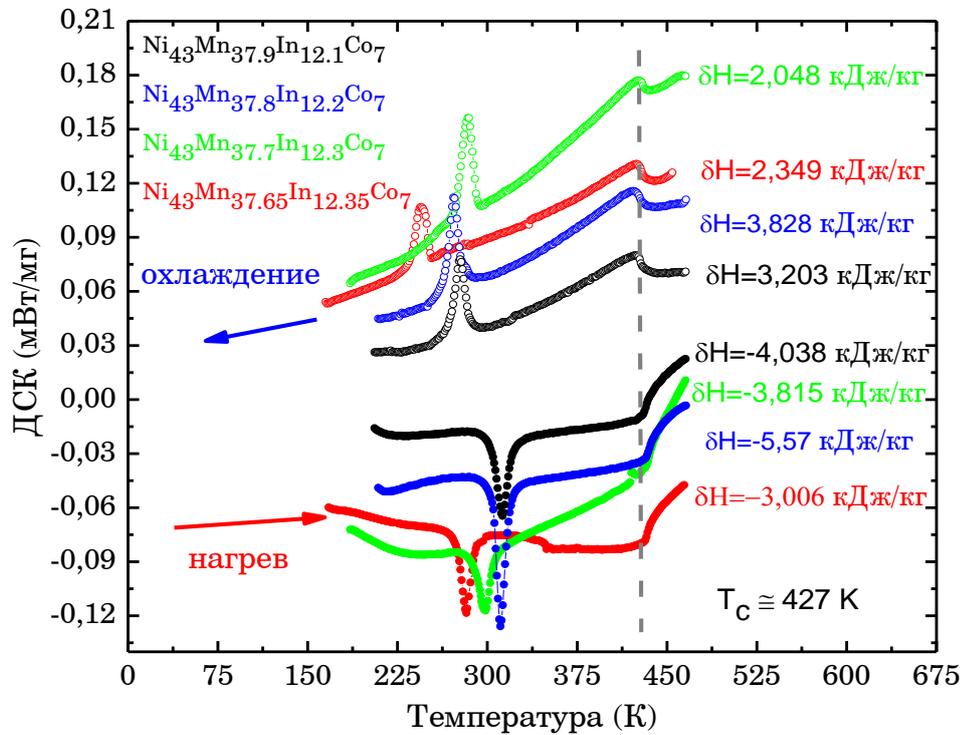


Рисунок 3.13 – Температурные зависимости ДСК-сигнала сплавов Гейслера семейства $\text{Ni}_{43}\text{Mn}_{(50-y)}\text{In}_y\text{Co}_7$ ($12.35 \geq y \geq 12.1$) в процессе нагрева и охлаждения

3.3.2. Адиабатическое изменение температуры сплавов Гейслера семейства Ni-Mn-In-Co (прямой метод)

Как было показано в главе 3.3.1, а также в работах [5, 19, 201] для различных составов сплавов Гейслера на основе Ni-Mn-In, $\Delta S_{общ}$ возрастает с уменьшением разницы между температуры магнитоструктурного ФП 1-го рода и температуры Кюри. Максимальные значения $\Delta S_{общ}$ достигаются в сплавах, в которых магнитоструктурный переход наблюдается вблизи температуре Кюри T_C [157, 169]. В отличие от этого значения $\Delta T_{ад}$, полученные из прямых измерениями в работах [5, 20 227-228], не показывают подобную тенденцию. Такое поведение $\Delta T_{ад}$ можно объяснить тем, что магнитные поля, используемые в работах [5, 20 227-228] не были достаточно сильными, чтобы завершить магнитоструктурный переход. В работе [201] тенденцию возрастания величины $\Delta T_{ад}$ с уменьшением разницы между температурами магнитоструктурного перехода и точки Кюри можно наблюдать в магнитном поле 14 Тл для Ni-Mn-In. Подобного рода систематические исследования МКЭ прямым методом в сильных магнитных полях для сплавов Ni-Mn-In-Co ранее не проводились.

В работе [202] было показано, что $\Delta T_{ад}$, измеренное прямым методом в высоких магнитных полях для $Ni_{43}Mn_{37.9}In_{12.1}Co_7$, имеет эффект насыщения примерно при $\mu_0 H = 6$ Тл. Т.к. данный сплав создан в единой серии $Ni_{43}Mn_{(50-y)}In_yCo_7$ ($12.35 \geq y \geq 12.1$), можно предположить, что и остальные изучаемые сплавы тоже будут наблюдаться насыщение МКЭ примерно в таком же значении магнитного поля. Поэтому для изучения предельных значений МКЭ в высоких магнитных полях были проведены исследования $\Delta T_{ад}$ до $\mu_0 H = 10$ Тл.

Для исследования МКЭ в адиабатических условиях прямыми методами в сильных магнитных полях была использована установки и метод, описанные в гл. 2.2.7. Прямые измерения МКЭ в адиабатических условиях проводились на образцах сплавов Гейслера $Ni_{43}Mn_{37.8}In_{12.2}Co_7$, $Ni_{43}Mn_{37.7}In_{12.3}Co_7$, $Ni_{43}Mn_{37.65}In_{12.35}Co_7$. На рисунке 3.18 представлена температурная зависимость обратного МКЭ образца $Ni_{43}Mn_{37.7}In_{12.3}Co_7$ в магнитном поле 10 Тл при первом и втором включении магнитного поля. Сплошная линия соответствует «первому» включению магнитного поля, пунктирная – «второму». Как видно из графика $\Delta T_{ад}(T)$, значения МКЭ при втором включении меньше, чем при первом, т.е. имеет место необратимость МКЭ. Необратимость значения $\Delta T_{ад}$ в зависимости от первого и второго включения магнитного поля наблюдается для всех исследуемых сплавов Гейслера семейства $Ni_{43}Mn_{(50-y)}In_yCo_7$ ($12.35 \geq y \geq 12.1$).

Максимальное значение $\Delta T_{ад}$ в магнитном поле 10 Тл сплав $Ni_{43}Mn_{37.7}In_{12.3}Co_7$ достигает в области магнитоструктурного ФП 1-го рода и равняется $\Delta T_{ад} = -2.7$ К при $T = 256$ К (см. рис.

3.14). Знак МКЭ изменяется в зависимости от величины вкладов структурной и магнитной подсистема при данной температуре [5, 155, 182]. В области температур магнитоструктурного ФП 1-го рода в сплаве Гейслера $\text{Ni}_{43}\text{Mn}_{37.7}\text{In}_{12.3}\text{Co}_7$ вклад от структурной подсистемы имеет отрицательный знак, т.к. имеет место переход из низкосимметричной мартенситной фазы (смесь из двух моноклинных структур с модуляциями $5M$ и $7M$) в высокосимметричную аустенитную (кубическая $L2_1$), т.е. $\Delta S_{\text{структ}} > 0$. При отдалении от магнитоструктурного перехода уменьшается вклад от структурного перехода в МКЭ и возрастает вклад магнитной подсистемы. В области низких температур в сплаве $\text{Ni}_{43}\text{Mn}_{37.7}\text{In}_{12.3}\text{Co}_7$ наблюдается небольшое уменьшение намагниченности с увеличением температуры (см. рис. 3.3 а,б), которое приводит к прямому ΔT_{ad} при температуре ниже 150 К (рис. 3.18). Также прямой МКЭ наблюдается выше 300 К. В данном случае прямой МКЭ связан парапроцессом протекающим в области точки Кюри T_C . Рабочий температурный диапазон использованной установки не позволил исследовать МКЭ непосредственно в точке температуры Кюри. Все исследованные образцы сплавов Гейслера семейства $\text{Ni}_{43}\text{Mn}_{(50-y)}\text{In}_y\text{Co}_7$ ($12.35 \geq y \geq 12.1$) имеют подобные зависимости $\Delta T_{ad}(T)$ (рис. 3.15).

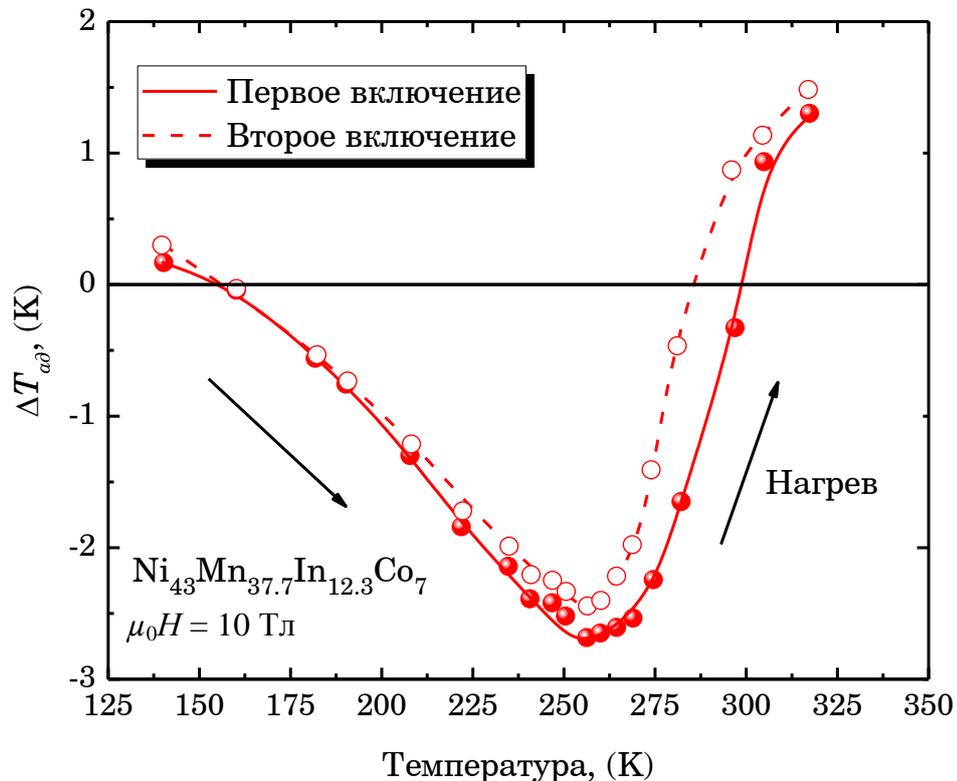


Рисунок 3.14 – Температурная зависимость ΔT_{ad} сплава Гейслера $\text{Ni}_{43}\text{Mn}_{37.7}\text{In}_{12.3}\text{Co}_7$, измеренная прямым методом в процессе нагрева при первом (сплошная линия) и втором (пунктирная) включении магнитного поля 10 Тл

Графики $\Delta T_{ad}(T)$, изображенные на рисунке 3.15, демонстрируют температурные зависимости МКЭ для сплавов Гейслера $\text{Ni}_{43}\text{Mn}_{37.8}\text{In}_{12.2}\text{Co}_7$, $\text{Ni}_{43}\text{Mn}_{37.7}\text{In}_{12.3}\text{Co}_7$, $\text{Ni}_{43}\text{Mn}_{37.65}\text{In}_{12.35}\text{Co}_7$. Абсолютные максимумы (по модулю) температурных зависимостей величины адиабатического изменения температуры $\Delta T_{ad}(T)$ в магнитном поле 10 Тл сплавов Гейслера семейства $\text{Ni}_{43}\text{Mn}_{(50-y)}\text{In}_y\text{Co}_7$ ($12.35 \geq y \geq 12.1$) при постоянных значениях Ni , Co , при увеличении содержания Mn , и уменьшении In сдвигаются в область более высоких температур за счет сдвига характерных температур фазового перехода 1-го рода, при этом имеет место рост максимального значения $|\Delta T_{ad}|$. Это объясняется сближением характерных температур магнитоструктурного ФП 1-го рода и температуры Кюри ($T_c=427\text{K}$) и конкуренцией вкладов магнитной и структурной подсистем данных сплавов. При приближении характерных температур ФП 1-го рода к температуре ФП 2-го рода увеличивается отрицательный вклад от решеточной системы (скрытая теплота перехода по результатам ДСК растет (см. рис. 3.12)), и уменьшается величина положительного вклада магнитной подсистемы, вследствие уменьшения спонтанной намагниченности высокотемпературной (аустенитной) фазы (см. рис.3.3 б).

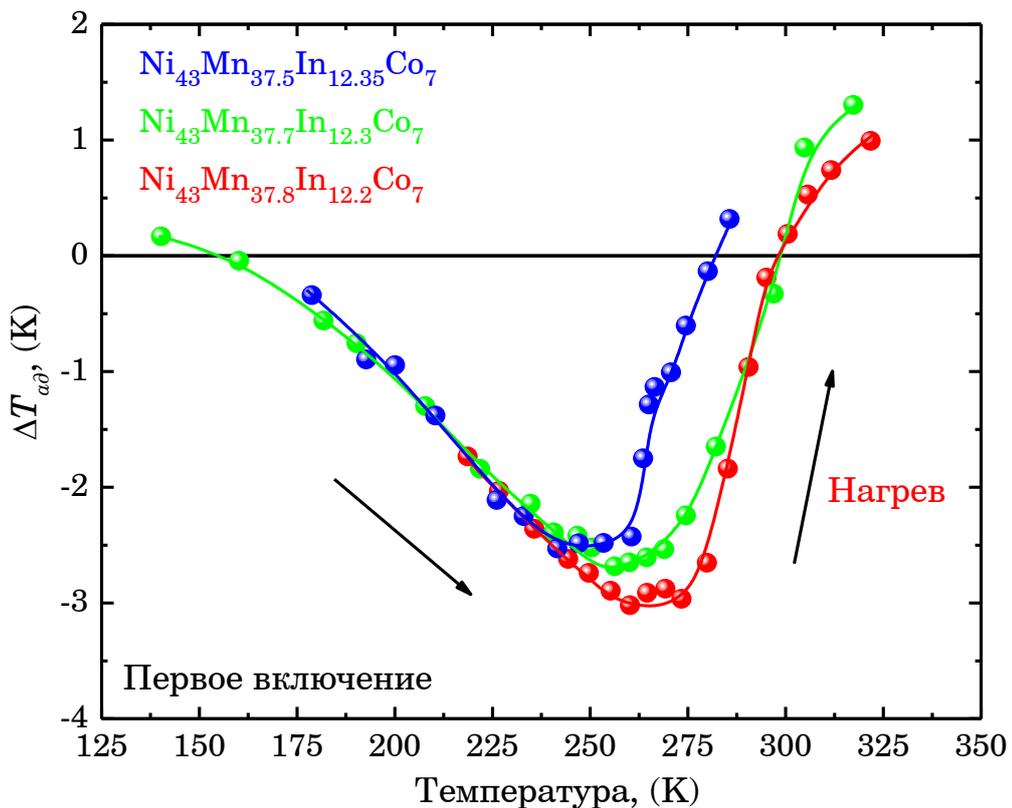


Рисунок 3.15 – Температурная зависимость ΔT_{ad} магнитокалорического эффекта сплавов Гейслера $\text{Ni}_{43}\text{Mn}_{37.8}\text{In}_{12.2}\text{Co}_7$, $\text{Ni}_{43}\text{Mn}_{37.7}\text{In}_{12.3}\text{Co}_7$, $\text{Ni}_{43}\text{Mn}_{37.65}\text{In}_{12.35}\text{Co}_7$, измеренные прямым методом в магнитном поле $\mu_0 H = 10$ Тл

3.3.3 Изотермическое выделение/поглощение тепла сплавов Гейслера семейства Ni-Mn-In-Co (прямой метод)

С помощью установки и методики, описанной в гл. 2.2.7, в сплаве Гейслера $\text{Ni}_{43}\text{Mn}_{37.8}\text{In}_{12.2}\text{Co}_7$ было изучено изотермическое выделение тепла под действием сильных магнитных полей. Результат представлен графически в виде температурной зависимости изотермического поглощения/выделения тепла при разных магнитных полях: 5, 10, 14 Тл (рис. 3.16). Из зависимости $q(T)$ видно, что максимальное значение $|q| = 1.2$ кДж/кг для сплава $\text{Ni}_{43}\text{Mn}_{37.8}\text{In}_{12.2}\text{Co}_7$ наблюдается в магнитном поле $\mu_0 H = 10$ Тл. В работе [202] для сплава $\text{Ni}_{43}\text{Mn}_{37.9}\text{In}_{12.1}\text{Co}_7$, изготовленного в одной серии с $\text{Ni}_{43}\text{Mn}_{37.8}\text{In}_{12.2}\text{Co}_7$, было показано, что q достигает максимума при $\mu_0 H = 8$ Тл. Снижение величины q при дальнейшем увеличении магнитного поля до 14 Тл объясняется завершением магнитоиндуцированного структурного перехода при 10 Тл, и, тем самым, достижения максимума отрицательного вклада структурной подсистемы при увеличивающемся положительном вкладе от парапроцесса.

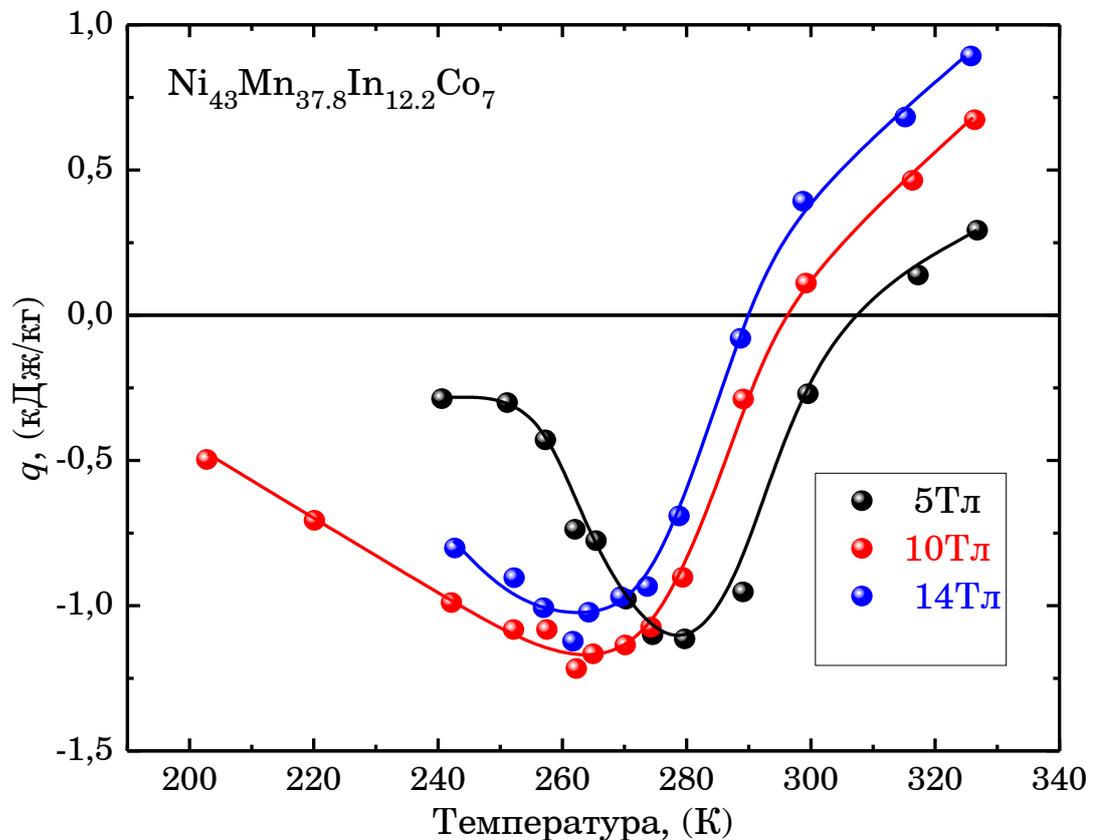


Рисунок 3.16 – Температурная зависимость изотермического поглощения/выделения тепла сплава Гейслера $\text{Ni}_{43}\text{Mn}_{37.8}\text{In}_{12.2}\text{Co}_7$ при различных магнитных полях 5, 10, 14 Тл

3.3.4 Изотермическое выделение/поглощение тепла сплава Гейслера $\text{Ni}_{43}\text{Mn}_{46}\text{Sn}_{11}$ (прямой метод)

Сплав Гейслера $\text{Ni}_{43}\text{Mn}_{46}\text{Sn}_{11}$ имеет характерные кривые температурной зависимости намагниченности для образца с обратным магнитокалорическим эффектом: при понижении температуры намагниченность образца резко падает, а при повышении резко увеличивается, при этом ферромагнитный аустенит превращается в слабомагнитный мартенсит (рис. 3.17) [47, 72, 86, 87]. Характерные температуры фазовых переходов 1-го и 2-го рода сплава $\text{Ni}_{43}\text{Mn}_{46}\text{Sn}_{11}$ определены из температурной зависимости намагниченности $M(T)$, и равняются, соответственно: $A_s=195$ К; $A_f=201$ К; $M_s=195$ К; $M_f=190$ К и $T_c \approx 275$ К. При повышении прикладываемого магнитного поля характерные температуры ФП 1-го рода смещаются в область низких температур, что характерно для сплавов с обратным МКЭ.

Исследование изотермического поглощения/выделения тепла сплава Гейслера $\text{Ni}_{43}\text{Mn}_{46}\text{Sn}_{11}$ в области магнитоструктурного перехода при первом и втором включении магнитного поля $\mu_0 H = 10$ Тл показало, что в результате ФП 1-го рода под действием магнитного поля происходит поглощение тепла величиной $q = -5,5$ кДж/кг при первом включении и $q = -4,6$ кДж/кг при втором включении магнитного поля (рис.3.18). Разница значений при первом и втором включении магнитного поля обусловлена наличием остаточной низкотемпературной фазой (см. гл. 3.4).

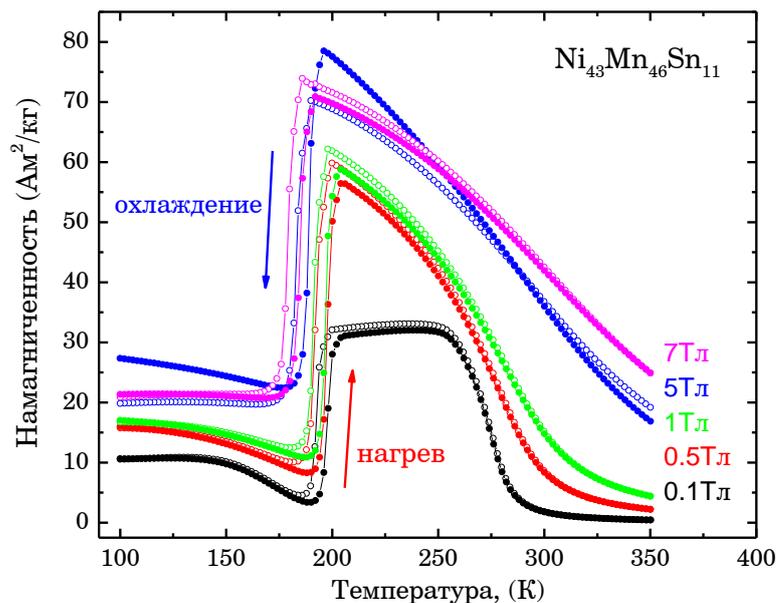


Рисунок 3.17 – Температурные зависимости намагниченности сплава Гейслера $\text{Ni}_{43}\text{Mn}_{46}\text{Sn}_{11}$ при различных магнитных полях 0.1, 0.5, 1, 5 и 7 Тл

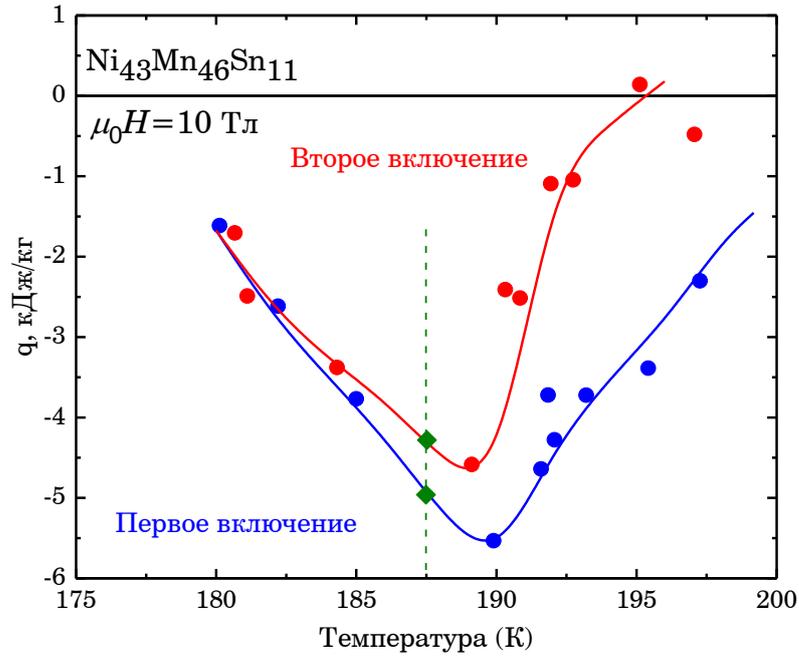


Рисунок 3.18 – Температурная зависимость изотермического поглощения/выделения тепла сплава Гейслера $\text{Ni}_{43}\text{Mn}_{46}\text{Sn}_{11}$. Красная кривая – эффект первого включения магнитного поля, синяя кривая – второе включение. Зеленые символы «ромб» соответствуют данным q при $T=187.5$ К

3.3.5 Изотермическое изменение энтропии сплава Гейслера $\text{Ni}_{43}\text{Mn}_{46}\text{Sn}_{11}$ (косвенный метод)

Изотермическое изменение энтропии сплава Гейслера $\text{Ni}_{43}\text{Mn}_{46}\text{Sn}_{11}$ в области магнитоструктурного ФП 1-го рода были рассчитаны на основе соотношения Клапейрона-Клаузиуса и кривых $M(H)$ в магнитном поле $\mu_0 H = 10$ Тл при разных температурах. Изотермические кривые намагничивания представлены на рис. 3.27, из которых следует, что при $T=182, 184, 186$ К магнитного поля $\mu_0 H = 10$ Тл достаточно для полного завершения магнитоструктурного ФП 1-го рода. Результат расчета изотермического изменения энтропии сплава Гейслера $\text{Ni}_{43}\text{Mn}_{46}\text{Sn}_{11}$ в области ФП 1-го рода в магнитном поле $\mu_0 H = 10$ Тл представлен в виде температурной зависимости $\Delta S_m(T)$ на рисунке. 3.19. В интервале температур 182-190 К при $\mu_0 H = 10$ Тл величина ΔS_m имеет максимум и равняется $\Delta S_m = 28$ Дж/(кг·К). Соответственно, из расчета выделения тепла ΔQ сплава Гейслера $\text{Ni}_{43}\text{Mn}_{46}\text{Sn}_{11}$ при магнитоиндуцированном магнитоструктурном переходе под действием поля 10 Тл по алгебраическому выражению 2-го начала термодинамики (ф. 1.13) следует, что $\Delta Q = 5.3$ кДж/кг. Данная расчетная величина ΔQ (косвенный метод) находится в хорошем согласии с

результатом $q = 5.5$ кДж/кг, полученным прямым методом (см. гл. 3.3.4), т.к. в обоих методах используется достаточная величина магнитного поля для завершения магнитоструктурного перехода для сплава $\text{Ni}_{43}\text{Mn}_{46}\text{Sn}_{11}$. Однако, величина скрытой теплоты магнитоструктурного перехода λ , определенная методом ДСК, отличается от ΔQ и q . По результатам ДСК $\lambda = -6.3$ кДж/кг при охлаждении, и $\lambda = 6.6$ кДж/кг при нагреве (рис. 3.20). Величина q , определенная прямым методом при охлаждении, меньше скрытой теплоты перехода λ , определённой методом ДСК (табл. 3.6). Предположительно, это может быть связано с разными величинами вкладов магнитной подсистемы в величину выделения тепла при магнитоструктурном переходе индуцированного сильными магнитными полями 10 Тл или в отсутствие магнитных полей (метод ДСК).

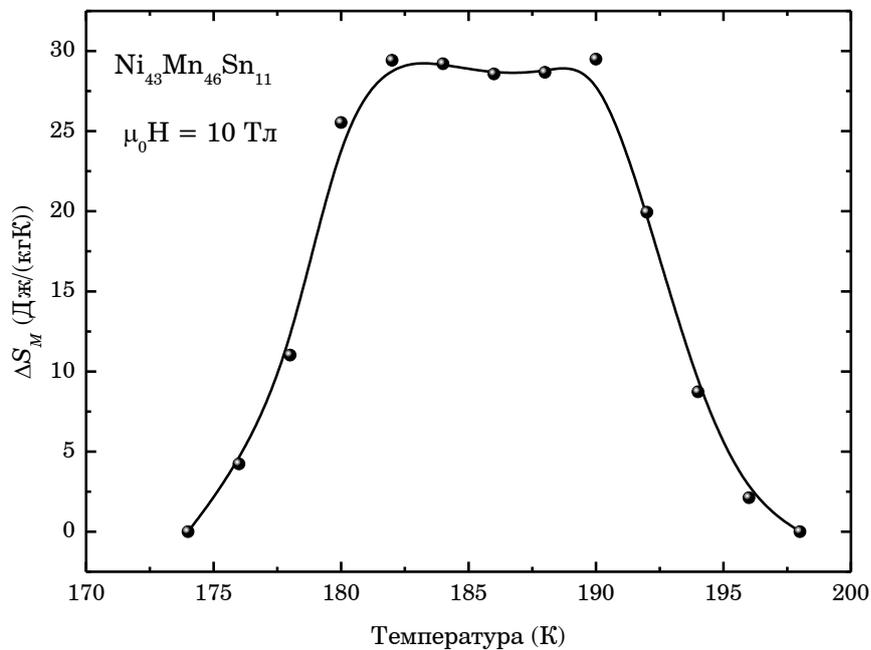


Рисунок 3.19 – Изотермическое изменение энтропии сплава Гейслера $\text{Ni}_{43}\text{Mn}_{46}\text{Sn}_{11}$ в области магнитоструктурного перехода, рассчитанное из изотермических кривых намагничивания (рис.3.27) с использованием уравнения Клапейрона-Клаузиуса

Таблица 3.6 – Теплота магнитоструктурного фазового перехода 1-го рода сплава Гейслера $\text{Ni}_{43}\text{Mn}_{46}\text{Sn}_{11}$, определенная разными методами

| Процесс | q (прямой метод), [кДж/кг] | λ (ДСК), [кДж/кг] | ΔQ (Клапейрон- Клаузиус), [кДж/кг] |
|---------|---------------------------------|---------------------------|---|
| нагрев | 5.5/ $\mu_0 H=10$ Тл | 6.6 | 5.3/ $\mu_0 H=10$ Тл |

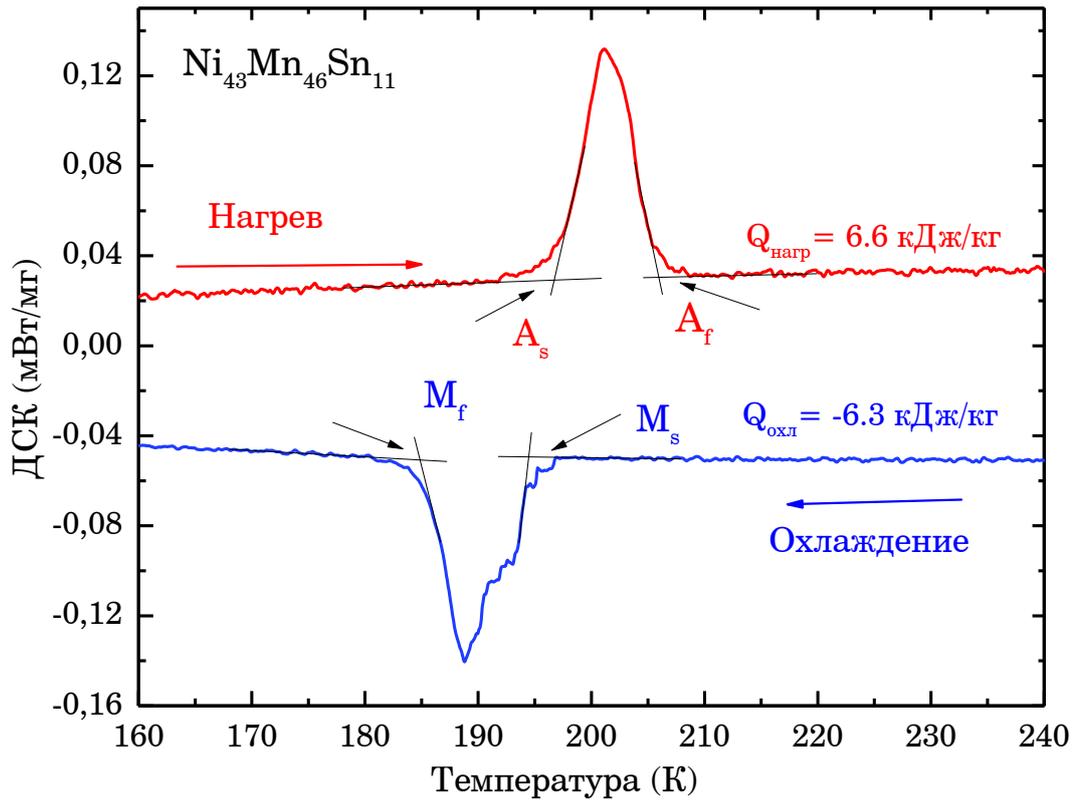


Рисунок 3.20 – Температурные зависимости ДСК-сигнала сплава Гейслера $\text{Ni}_{43}\text{Mn}_{46}\text{Sn}_{11}$ в процессе нагрева и охлаждения

3.4 Микроструктура сплава Гейслера $\text{Ni}_{43}\text{Mn}_{46}\text{Sn}_{11}$ под действием сильных магнитных полей

Известно, что наибольший вклад в результирующую величину МКЭ в сплавах Гейслера, обладающих магнитоструктурным переходом, вносит кристаллическая подсистема (гл. 1.4.1). Как было выше отмечено, в области магнитоструктурного ФП 1-го рода величина МКЭ в сплавах Гейслера необратима при повторном воздействии магнитного поля (см. рис. 3.14, 3.16). Предполагается, что причинами могут быть химическая неоднородность сплава, высокая чувствительность температур магнитоструктурного перехода сплавов Гейслера к химическому составу, а также наличие оставшейся низкотемпературной фазы вследствие гистерезиса в области ФП 1-го рода. Данный гистерезис также можно фиксировать при наблюдении эволюции мартенситного перехода под действием сильных магнитных полей. С целью наблюдения эволюции микроструктуры под действием сильных магнитных полей использовалась разработанная в настоящей работе оригинальная установка – оптический

микроскоп, работающий в температурном диапазоне от 77К до 423К в сильных магнитных полях до 14 Тл. Принцип работы оптической установки и методика подготовки образцов, описаны в гл. 2.2.6.

В качестве образца с обратным МКЭ для изучения протекания магнитоструктурного перехода под действием сильных магнитных полей был выбран поликристаллический сплав Гейслера $\text{Ni}_{43}\text{Mn}_{46}\text{Sn}_{11}$. Т.к. данный сплав при повышении температуры обладает магнитоструктурным переходом из слабомагнитной мартенситной фазы в ферромагнитную аустенитную фазу, то включение магнитного поля индуцирует зарождение высоконамагниченной (аустенитной) фазы. Но при этом необходимо учесть, что используемые высокие магнитные поля смещают характерные температуры гистерезиса ФП 1-го рода в область более низких температур (см. рис. 3.17).

Изучение эволюции микроструктуры под действием сильных магнитных полей в сплаве Гейслера $\text{Ni}_{43}\text{Mn}_{46}\text{Sn}_{11}$ проводилось по двум следующим алгоритмам. Первый – образец охлаждали до температуры 150 К (ниже характерной температуры фазового перехода M_f) и затем постепенно нагревался до необходимой температуры эксперимента $T_{нач}$. При постоянном значении $T_{нач}$ включали/выключали магнитное поле до 12 Тл. В данном случае последующие наблюдения при задании очередной температуры эксперимента $T_{нач}$ проводились без термоциклирования. При втором алгоритме переход на каждую следующую температуру экспериментального измерения $T_{нач}$ сопровождался термоциклированием, которое включает в себя нагрев выше характерной температуры конца зарождения аустенитной фазы A_f , охлаждение до температуры ниже M_f и снова нагрев до необходимой температуры эксперимента $T_{нач}$.

В результате, были проведены исследования поверхности металлографического шлифа сплава Гейслера $\text{Ni}_{43}\text{Mn}_{46}\text{Sn}_{11}$ в магнитных полях до 12Тл при различных начальных температурах эксперимента $T_{нач}$ с термоциклированием (рис. 3.21) и без термоциклирования (рис. 3.22). Из полученных результатов наблюдений видно, что чем дальше начальная температура эксперимента $T_{нач}$ от температуры зарождения аустенитной фазы A_s при нулевом магнитном поле, тем более высокое значение магнитного поля необходимо для индуцирования аустенитной фазы. Например, при $T_{нач} = 172$ К (рис. 3.21) магнитного поля $\mu_0 H = 12$ Тл недостаточно для зарождения аустенитной фазы. При повышении температуры до $T_{нач} = 184$ К достаточно наглядно видно, что аустенитная фаза начинает появляться в магнитном поле ~ 8 Тл. Наиболее яркое представление о магнитноструктурном переходе в сплаве $\text{Ni}_{43}\text{Mn}_{46}\text{Sn}_{11}$ показано в серии фотографий при $T_{нач} = 188$ К. Уже при $\mu_0 H = 8$ Тл образец полностью находится в аустенитном состоянии. Необходимо отметить, что в случае отсутствия термоциклирования при $T_{нач} = 188$ К и 190К и $\mu_0 H = 12$ Тл, на шлифе видны следы мартенситной фазы, оставшиеся

от предыдущего включения/выключения магнитного поля, но при этом образец находится в аустенитной фазе (см. рис. 3.21). При сравнении результатов оптического наблюдения микроструктуры сплава $\text{Ni}_{43}\text{Mn}_{46}\text{Sn}_{11}$ под действием сильных магнитных полей при $T_{нач} = 188\text{K}$ при наличии и отсутствия термоциклирования видно, что следов мартенсита, оставшегося в результате предыдущего индуцирования магнитоструктурного перехода в случае наличия термоциклирования не наблюдается (см. рис. 3.22).

Сопоставим результаты наблюдения микроструктуры сплава $\text{Ni}_{43}\text{Mn}_{46}\text{Sn}_{11}$ под действием сильных магнитных полей при $T=188\text{ K}$ при наличии/отсутствии термоциклирования с результатами прямого измерения изотермического поглощения/выделения тепла $q(T)$ в магнитном поле 10 Тл (см. рис. 3.18). Случай наличия термоциклирования соответствует первому включению магнитного поля для $q(T)$, а отсутствие термоциклирования – второму. При $T = 188\text{ K}$ изотермическое поглощение/выделение тепла при первом включении равняется $q = -5,2\text{ кДж/кг}$, при втором – $q = -4,5\text{ кДж/кг}$, т.е. имеет место необратимость МКЭ. При этом на поверхности металлографического шлифа при $T_{нач} = 188\text{ K}$ в случае отсутствия термоциклирования наблюдается наличие остаточной низкотемпературной (мартенситной) фазы, а при наличие термоциклирования следов остаточного мартенсита нет. Соответственно, наличие низкотемпературной (мартенситной) фазы, сформировавшейся после первого цикла включения-выключения магнитного поля, влияет на структурный фазовый состав сплава и уменьшает величину МКЭ при последующих включениях магнитного поля.

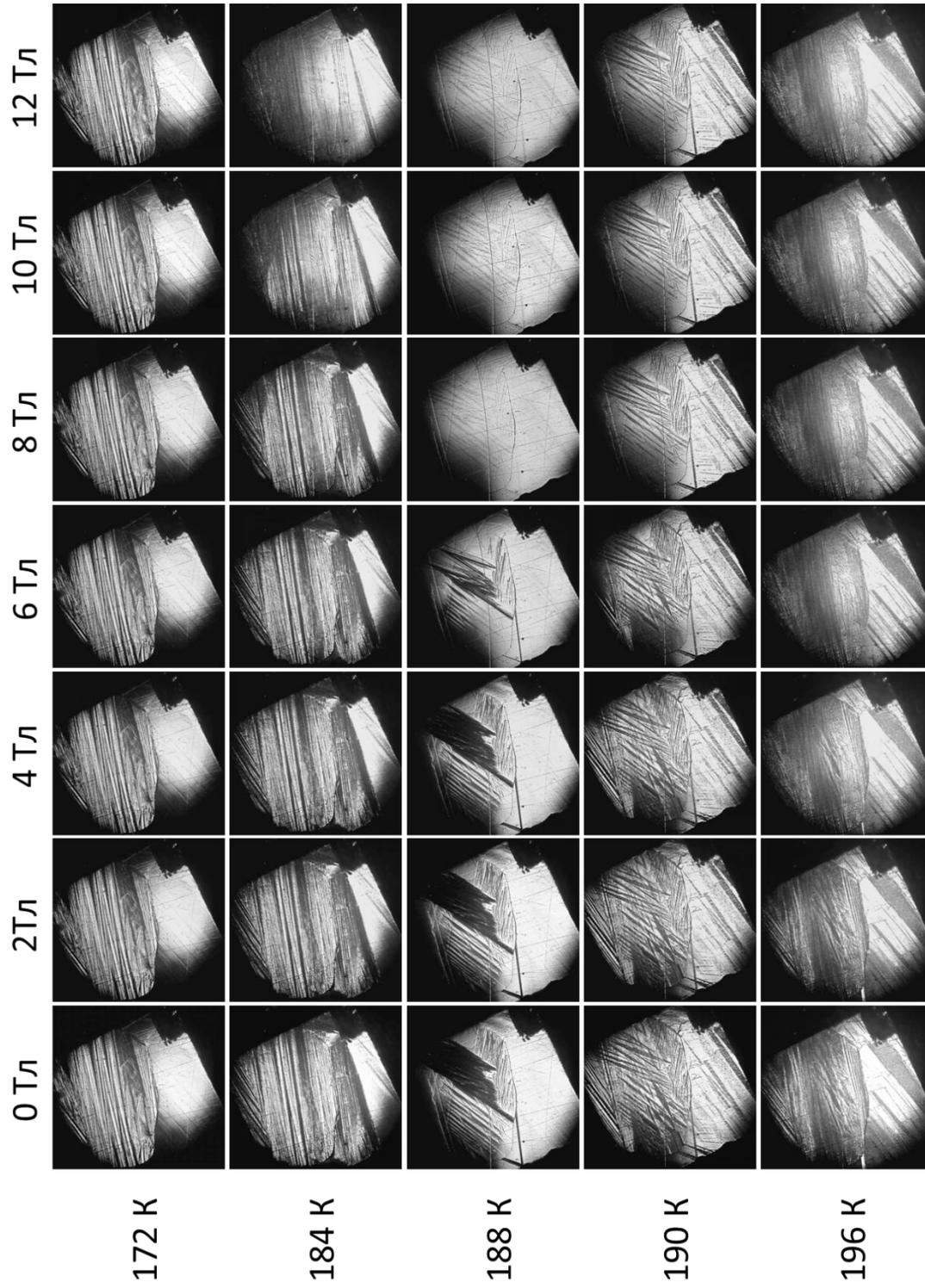


Рисунок 3.2.1 – Формирование аустенитной структуры под действием магнитного поля в сплаве Гейслера $\text{Ni}_{43}\text{Mn}_{46}\text{Sn}_{11}$ при разных начальных температурах (без термоциклирования) в изотермических условиях (размер кадра $2 \times 2 \text{ мм}^2$)

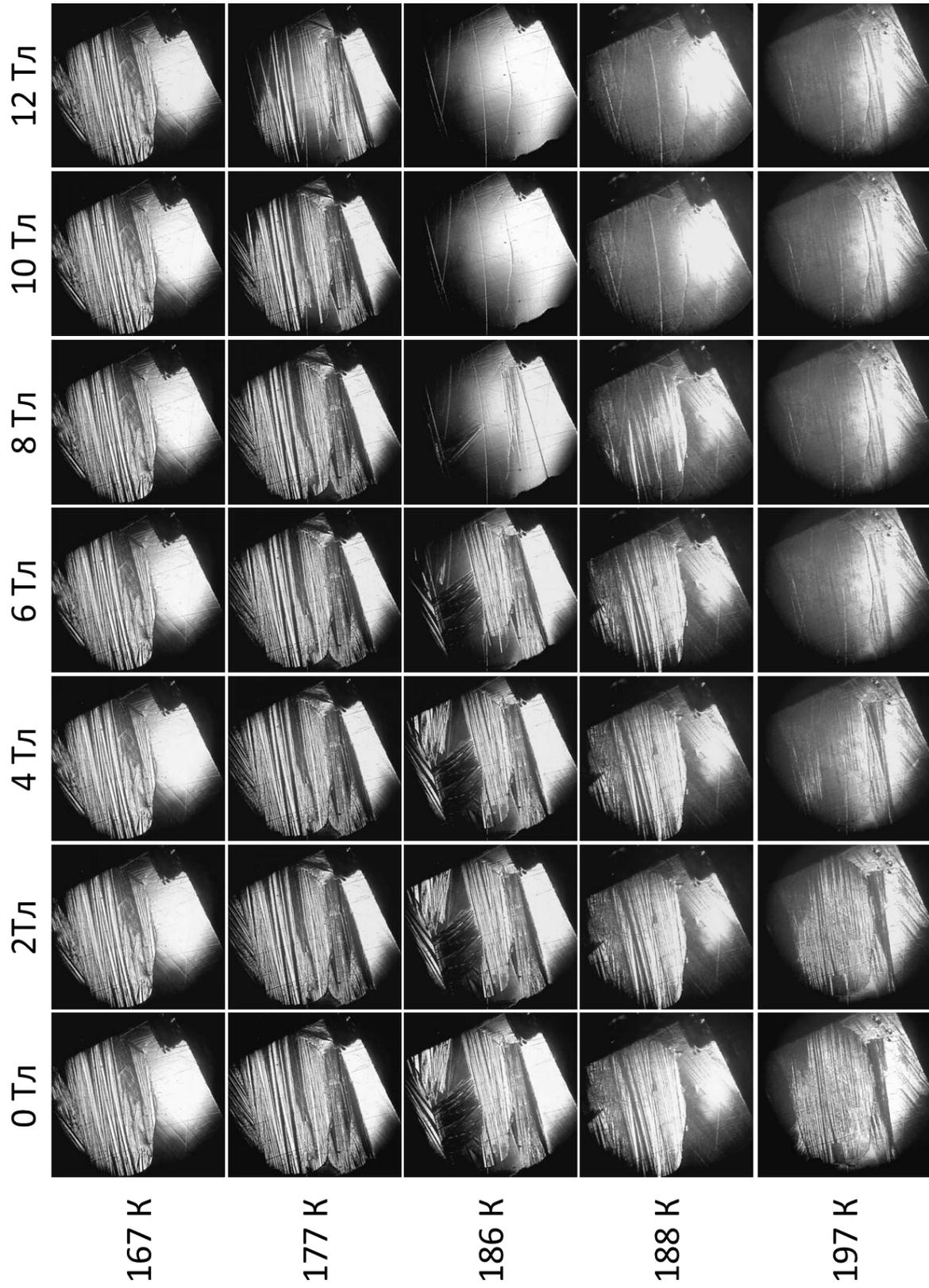


Рисунок 3.22 – Формирование аустенитной структуры под действием магнитного поля в сплаве Гейслера $\text{Ni}_{43}\text{Mn}_{46}\text{Sn}_{11}$ при разных начальных температурах (каждый последующий эксперимент проводился после термоциклирования) в изотермических условиях (размер кадра $2 \times 2 \text{ мм}^2$)

Для подробного изучения магнитоструктурного перехода в сплаве Гейслера $\text{Ni}_{43}\text{Mn}_{46}\text{Sn}_{11}$ фазовая диаграмма $T-\mu_0H$, построенная из оптических наблюдений мартенситной микроструктуры под действием магнитных полей (рис. 3.23), была сопоставлена с фазовой диаграммой $T-\mu_0H$ (рис.3.25), определенной из изотермических кривых намагничивания $M(H)$ (рис. 3.24). Необходимо отметить, что в обоих случаях эксперименты проводились на одном и том же образце, с одинаковой массой, формой и при изотермических условиях, и при сопоставлении фазовых диаграмм учитывались результаты оптического наблюдения без термоциклирования, т.к. кривые $M(H)$ также получены при отсутствии термоциклирования.

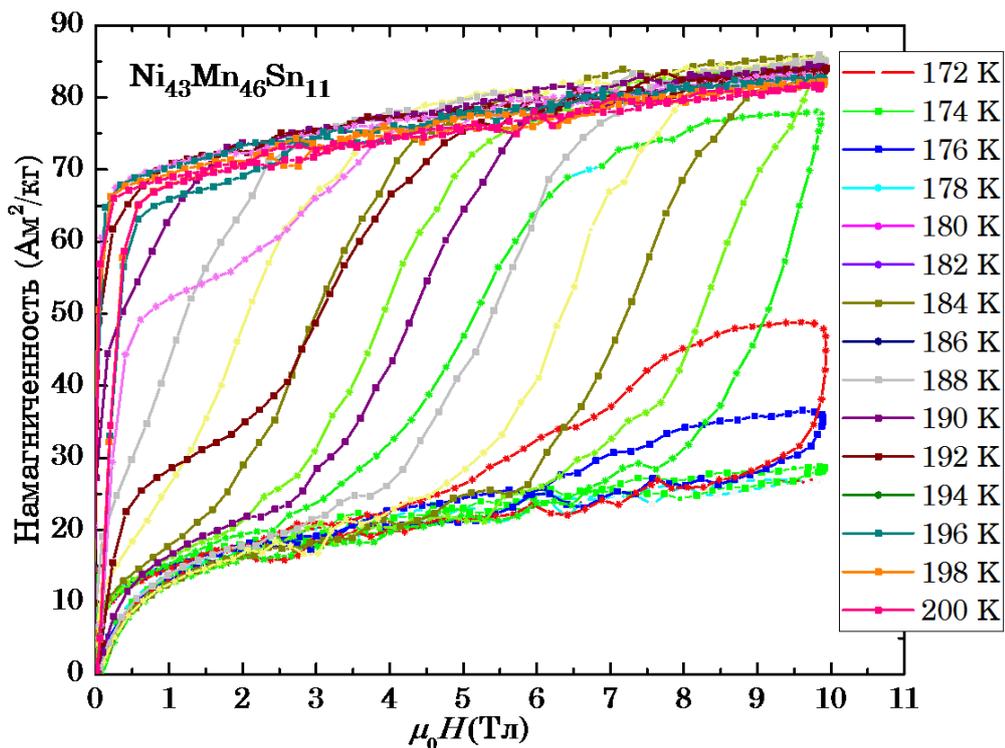


Рисунок 3.24 – Изотермические кривые намагничивания сплава Гейслера $\text{Ni}_{43}\text{Mn}_{46}\text{Sn}_{11}$ при различных температурах $T = 172..200\text{K}$ с шагом 2 K ., определенные с использованием вибрационного магнетометра с шаговым двигателем [229]. При $T = 182, 184, 186\text{ K}$ магнитного поля $\mu_0H = 10\text{ Tл}$ достаточно для полного обратимого магнитоструктурного перехода

В результате, из сопоставления фазовых диаграмм $T-\mu_0H$ сплава Гейслера $\text{Ni}_{43}\text{Mn}_{46}\text{Sn}_{11}$ (рис. 3.25 б) следует, что угол наклона кривой $\mu_0H(T)$ остается одинаковым и равняется $k = -2.8\text{ K/Tл}$. Однако, ширина между кривыми, соответствующие началу зарождения аустенитной фазы A_s и завершению – A_f , отличается. В случае данных, полученных на основе изотермических кривых намагничивания, ширина гистерезиса равна примерно $\sim 4\text{K}$, а из оптического

наблюдения – ~ 9 К. Это можно объяснить следующим образом. Характерные температуры магнитоиндуцированного ФП 1-го рода сплава $\text{Ni}_{43}\text{Mn}_{46}\text{Sn}_{11}$, полученные на основе изотермических кривых намагничивания, рассчитаны методом линейной интерполяции из намагниченности, которая определяется во всем объеме образца. А в случае использования данных оптического наблюдения для построения фазовой диаграммы учитываются только структурные изменения на поверхности образца, что и определяет наблюдаемую разницу в ширине температурного гистерезиса.

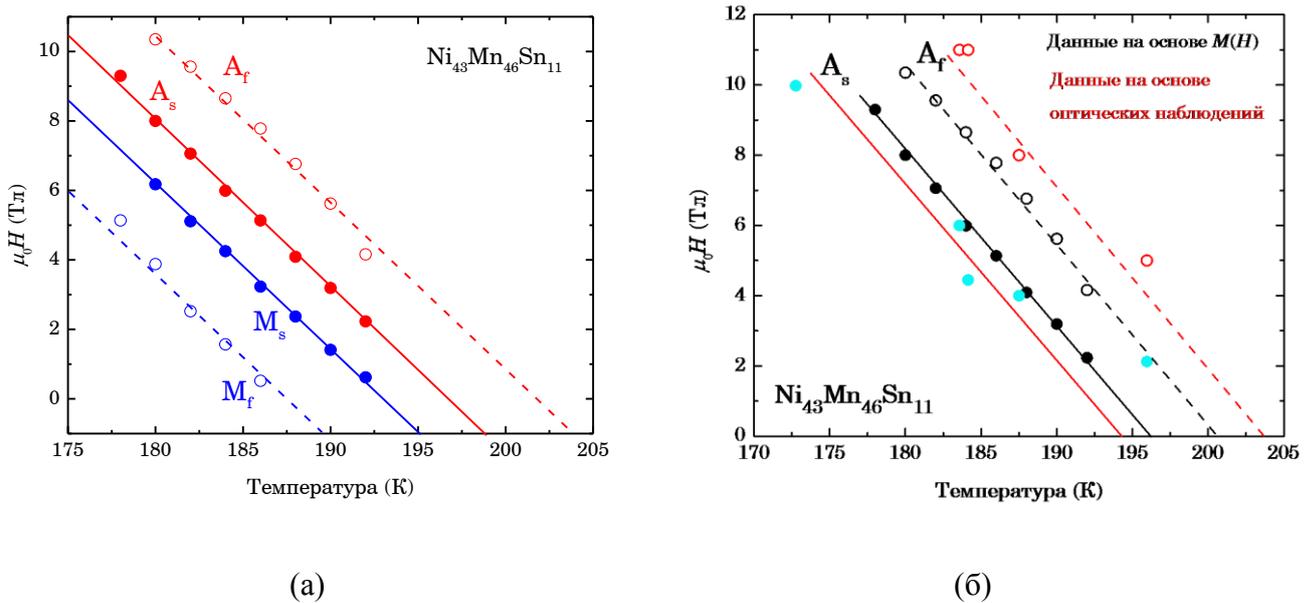


Рисунок 3.25 – (а) Фазовая диаграмма T - $\mu_0 H$ сплава Гейслера $\text{Ni}_{43}\text{Mn}_{46}\text{Sn}_{11}$, построенная на основе изотермических кривых намагничивания $M(H)$, (б) – совмещенные фазовые диаграммы T - $\mu_0 H$ сплава Гейслера $\text{Ni}_{43}\text{Mn}_{46}\text{Sn}_{11}$, где красным отмечены данные, соответствующие результатам оптического наблюдения, черные – изотермическим кривым намагничивания $M(H)$, при этом закрытые символы – начало формирования аустенитной фазы, открытые символы – завершение формирования высокотемпературной фазы

Для наглядного понимания протекания магнитоиндуцированного ФП 1-го рода в сплаве $\text{Ni}_{43}\text{Mn}_{46}\text{Sn}_{11}$ на рис. 3.26 сопоставлены результаты двух методов: исследования изотермического намагничивания материала при $T_{нач}=186$ К и оптического наблюдения магнитоиндуцированного магнитоструктурного перехода при той же температуре. Из рис. 3.26 видно, что при увеличении величины прикладываемого магнитного поля до ~ 5 Тл начинается зарождение аустенитной фазы, и при этом кривая намагниченности стремительно растет вверх, т.к. высокотемпературная фаза является ферромагнитной. При $\mu_0 H \sim 8$ Тл аустенитная фаза практически полностью преобладает на поверхности образца, а кривая намагниченности

выходит на насыщение. При убывании магнитного поля до 3 Тл на поверхности металлографического шлифа наблюдается аустенитная фаза, соответственно, ферромагнитное состояние. Начиная с $\mu_0 H = 3$ Тл, зарождается мартенситная фаза, при одновременном уменьшении намагниченности образца вплоть до 0 Тл. Необходимо отметить, что результаты оптического наблюдения показывают, что образец не вернулся в исходное состояние: доля аустенитной фазы на поверхности меньше, чем исходного. Это можно объяснить разницей задержкой роста зародышей мартенситной фазы, о чем говорилось выше (см. рис. 3.25 б). При этом с помощью металлографического метода, основанного на анализе площадей, которые занимает определённая фаза, было подсчитано изменение фазовой доли аустенитной фазы под действием магнитного поля. Для наглядного сравнения магнитную зависимость фазовой доли аустенитной фазы V_{aust} сопоставили с графиком намагниченности $M(H)$ при $T = 186$ К (рис. 3.27). Данное сравнение наглядно показывает, как изменяется фазовая доля аустенитной фазы и намагниченности под действием магнитного поля. Расхождение кривых фазовой доли аустенитной фазы $V_{aust}(H)$ и $M(H)$ связано с изменением величины магнитной восприимчивости с увеличением магнитного поля, как аустенитной так и мартенситной фазы.

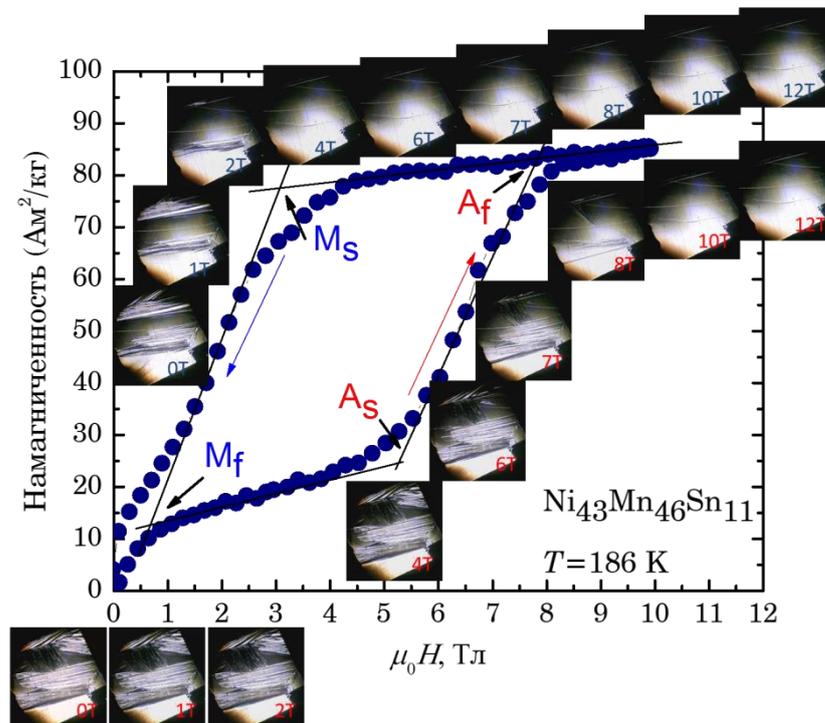


Рисунок 3.26 – Сопоставленные данные изотермического намагничивания сплава Гейслера $\text{Ni}_{43}\text{Mn}_{46}\text{Sn}_{11}$ при $T_{\text{нач}} = 186$ К и оптического наблюдения мартенситных двойников с использованием разработанного оптического микроскопа. Красные надписи соответствуют нарастанию магнитного поля от 0Тл до 12Тл, синие – убыванию от 12Тл до 0 Тл

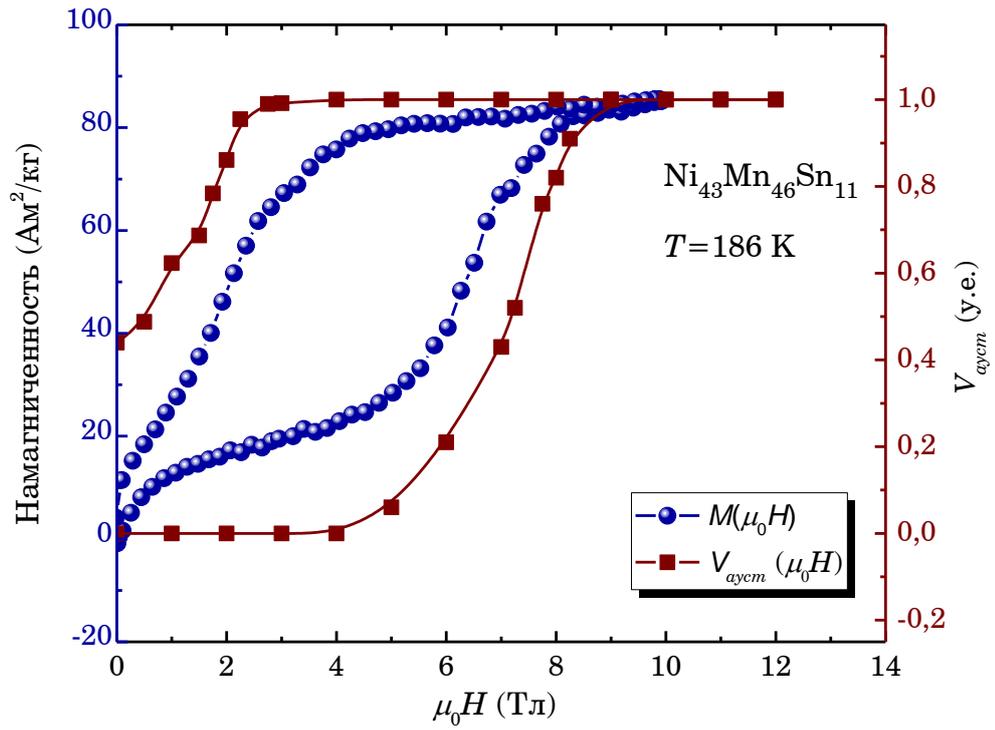


Рисунок 3.27 – Сопоставленные данные изотермического намагничивания сплава Гейслера $\text{Ni}_{43}\text{Mn}_{46}\text{Sn}_{11}$ и фазовой доли аустенитной фазы $V_{\text{ауст}}$ в зависимости от магнитного поля до 12 Тл при $T_{\text{нач}} = 186 \text{ K}$

Выводы по главе 3

1. В синтезированных сплавах Гейслера семейства $\text{Ni}_{43}\text{Mn}_{(50-y)}\text{In}_y\text{Co}_7$ ($12.35 \geq y \geq 12.1$) обнаружены магнитоструктурный фазовый переход 1-го рода с характерными температурами вблизи комнатной температуры и магнитный фазовый переход 2-го рода (точка Кюри). Показано, что при уменьшении y температуры фазового перехода 1-го рода сдвигаются в область более высоких температур, приближаясь к точке Кюри. При этом температура Кюри не меняется и равна примерно 427 К.
2. Методом нейтронной и синхротронной дифракции определены структурные свойства синтезированных сплавов Гейслера семейства $\text{Ni}_{43}\text{Mn}_{(50-y)}\text{In}_y\text{Co}_7$ ($12.35 \geq y \geq 12.1$). В аустенитной фазе во всех трех сплавах установлена кубическая структура $L2_1$ (группа симметрии $Fm\bar{3}m$). В мартенситной фазе кристаллические структуры сплавов $\text{Ni}_{43}\text{Mn}_{37.7}\text{In}_{12.3}\text{Co}_7$ и $\text{Ni}_{43}\text{Mn}_{37.65}\text{In}_{12.35}\text{Co}_7$ представляют собой смесь из двух моноклинных фаз с модуляциями $5M$ и $7M$ ($P 1 2/m 1$). Кристаллическая структура сплава $\text{Ni}_{43}\text{Mn}_{37.9}\text{In}_{12.1}\text{Co}_7$ в фазе мартенсита - смесь модулированных моноклинных структур $6M$ и $8M$ ($P 1 2/m 1$). В данных сплавах также установлено: 97% замещенных атомов Co обычно занимают позиции атомов Ni , а остальные - узлы Mn ; позиции In заняты атомами Mn и In примерно с вероятностью 50%; большинство атомов Mn находятся – на позициях Mn (60%), 35% - на позициях In и 5% - на позициях Ni .
3. В сплаве Гейслера $\text{Ni}_{43}\text{Mn}_{37.9}\text{In}_{12.1}\text{Co}_7$ в низкотемпературной фазе методом нейтронной дифракции установлено отсутствие антиферромагнитного упорядочения, при этом измерениями намагничивания на СКВИД магнетометре обнаружено наличие спин-стекольного состояния, и температура спин-стекольного перехода составляет ~ 19 К. Также в данном сплаве определен линейный характер температурной зависимости параметра решетки a в аустенитной фазе. Линейный тепловой коэффициент расширения в диапазоне 300-600 К равняется $9.2056 \pm 0.0043 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$. Количественный анализ фазового состава от температуры показал, что в диапазоне температур от 50 до 270 К наблюдается наличие двух модулированных структур $6M$ и $8M$; при температуре 50 К, отношение $8M$ к фазам $6M$ составляет около 60% на 40%, с увеличением температуры до 270 К доля фазы $6M$ возрастает, а массовая доля фазы $8M$ составляет менее 15%. При дальнейшем росте температуры от 270 К до 350 К имеет место сосуществование трех фаз: аустенитная кубическая $L2_1$, модулированные мартенситные фазы $6M$ и $8M$. При $T = 300$ К аустенитная фаза является доминирующей, вклад от фазы $8M$ минимален, но вклад от $6M$ фазы остается значительным. В области от 350 К до 600 К структура сплава представляет собой однофазный аустенит.
4. При исследовании обратного МКЭ в сплавах Гейслера $\text{Ni}_{43}\text{Mn}_{(50-y)}\text{In}_y\text{Co}_7$ ($12.35 \geq y \geq 12.1$) прямым и косвенным методами обнаружено, что при уменьшении y значения полного изменения энтропии и адиабатического изменения температуры (по модулю) повышаются за

счет того, что увеличивается отрицательный вклад от кристаллической подсистемы и уменьшается положительный вклад от магнитной подсистемы вследствие уменьшения спонтанной намагниченности высокотемпературной фазы. Установлено, что абсолютные максимумы зависимостей $\Delta T_{ad}(T)$ в магнитном поле 10 Тл сплавов Гейслера $\text{Ni}_{43}\text{Mn}_{(50-y)}\text{In}_y\text{Co}_7$ при $12.35 \geq y \geq 12.1$ сдвигаются в область более высоких температур при уменьшении y за счет сдвига характерных температур фазового перехода 1-го рода. Величина изотермического поглощения/выделения тепла q сплава Гейслера $\text{Ni}_{43}\text{Mn}_{37.8}\text{In}_{12.2}\text{Co}_7$ определена при различных магнитных полях 5, 10, 14 Тл, и максимальное значение $q = -1.2$ кДж/кг наблюдается при $\mu_0 H = 10$ Тл. Снижение величины $|q|$ при дальнейшем увеличении магнитного поля до 14 Тл объясняется завершением магнитоиндуцированного структурного перехода при 10 Тл, и, тем самым, достижения максимального отрицательного вклада от структурной подсистемы при увеличивающемся положительном вкладе от магнитной подсистемы.

5. С помощью разработанной оптической установки изучен магнитоструктурный ФП 1-го рода под действием сильных магнитных полей до 12 Тл на поликристаллическом сплаве Гейслера $\text{Ni}_{43}\text{Mn}_{46}\text{Sn}_{11}$, обладающем обратным МКЭ. Установлено влияние остаточной низкотемпературной фазы, сформировавшейся после первого цикла включения-выключения магнитного поля, на фазовый состав и МКЭ при последующих включениях магнитного поля. На основе оптических наблюдений микроструктур построена магнитная $(T-\mu_0 H)$ фазовая диаграммы до 14 Тл для сплава $\text{Ni}_{43}\text{Mn}_{46}\text{Sn}_{11}$, которая имеет линейный вид с коэффициентом наклона -2.8 К/Тл.

ГЛАВА 4. МИКРОСТРУКТУРА И ПРЯМОЙ МАГНИТОКАЛОРИЧЕСКИЙ ЭФФЕКТ СПЛАВОВ ГЕЙСЛЕРА СЕМЕЙСТВА Ni-Mn-Ga И МОНОКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО СОЕДИНЕНИЯ MnAs В СИЛЬНЫХ МАГНИТНЫХ ПОЛЯХ

4.1 Прямой магнитокалорический эффект сплавов Гейслера семейства Ni-Mn-Ga

Сплав $\text{Ni}_{2.16}\text{Mn}_{0.84}\text{Ga}$ относится к семейству сплавов Гейслера $\text{Ni}_{2+x}\text{Mn}_{1-x}\text{Ga}$ [3, 76-80]. Известно, что в данном семействе сплавов наблюдается последовательность взаимодействующих ФП: магнитного перехода 2-го рода парамагнетик–ферромагнетик и термоупругого мартенситного структурного ФП 1-го рода из кубической фазы аустенит в низкосимметричную фазу мартенсит [3, 76-80]. Исследование явлений, сопровождающих ФП 1-го рода в сильных магнитных полях, основано на анализе кривых температурной зависимости намагниченности $M(T)$. Результаты измеренных $M(T)$ сплава Гейслера $\text{Ni}_{2.16}\text{Mn}_{0.84}\text{Ga}$ представлены на рис. 4.1. Как видно из графика $M(T)$, при нагревании намагниченность сплава резко падает, и при этом наблюдается структурный переход из мартенсита в аустенит. При охлаждении сплава намагниченность резко повышается, и аустенитная фаза переходит в мартенситную, т.е. имеет место магнитоструктурный ФП 1-го рода [76-80]. Кривые температурной зависимости намагниченности $M(T)$ при малых и высоких магнитных полях демонстрируют зеркальную симметрию относительно друг друга (см. рис. 4.1). Это связано с существованием магнитной доменной структуры в малых магнитных полях, описываемой в рамках теории микромагнетизма Ландау. Дальнейшее увеличение магнитного поля приводит к намагничиванию до однородного состояния и сдвигу характерного для ФП 1-го рода гистерезиса в область повышенных температур. Намагниченность насыщения мартенсита (низкотемпературной фазы) сплава $\text{Ni}_{2.16}\text{Mn}_{0.84}\text{Ga}$ выше, чем у аустенита (высокотемпературной фазы). Согласно принципу Ле Шателье-Брауна [87], воздействие сильных магнитных полей приводит к расширению области устойчивости низкотемпературной фазы во внешнем магнитном поле и повышению температур магнитоструктурного ФП 1-го рода. Из результатов измерения $M(T)$ и ДСК (гл. 4.1.3), для образца $\text{Ni}_{2.16}\text{Mn}_{0.84}\text{Ga}$ уточнены характерные температуры начала и конца магнитоструктурного ФП 1-го рода: $M_s = 310$ К, $M_f = 302$ К, $A_s = 307$ К, $A_f = 320$ К [103]. Точка Кюри по данным магнитных измерений составляет $T_C = 339$ К [103].

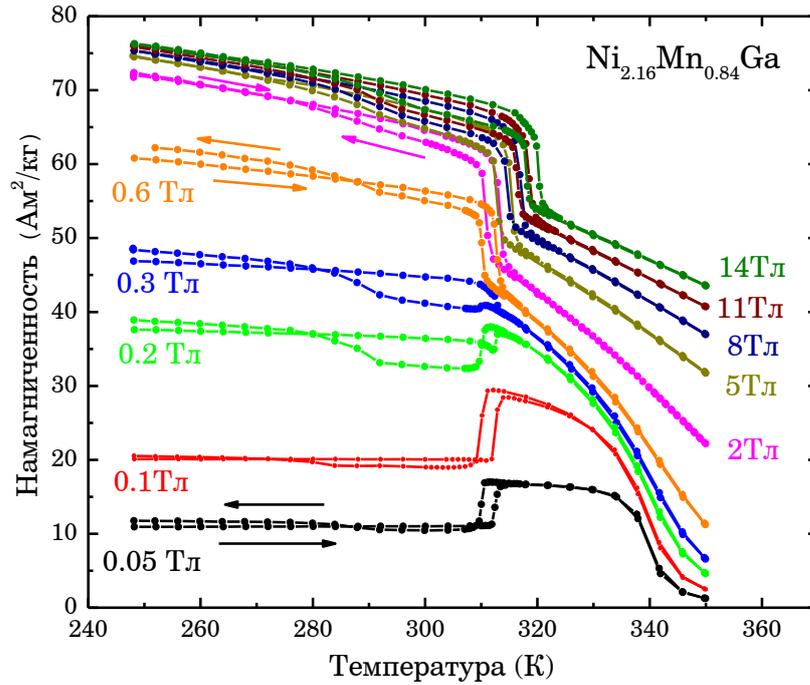


Рисунок 4.1 – Температурная зависимость намагниченности сплава Гейслера $\text{Ni}_{2.16}\text{Mn}_{0.84}\text{Ga}$ при различных магнитных полях

4.1.1 Адиабатическое изменение температуры сплавов Гейслера семейства Ni-Mn-Ga (прямой метод)

Температурные зависимости МКЭ, измеренные в адиабатических условиях в сплаве Гейслера $\text{Ni}_{2.16}\text{Mn}_{0.84}\text{Ga}$ в магнитном поле 5 и 10 Тл, представлены на рис.4.2. Как видно из графиков, величина ΔT_{ad} в области T_C составляет 2.4 и 3.8 К для в магнитном поле 5 и 10 Тл, соответственно. В области магнитоструктурного перехода наблюдаются узкие пики МКЭ, величина которых достигает 3.3 и 4.7 К в магнитном поле 5 и 10 Тл, соответственно. Увеличение магнитного поля до 10 Тл увеличивает ширину пика МКЭ в области структурного перехода и вызывает смещение максимума МКЭ в область более высоких температур. Более заметное смещение максимума МКЭ в область более высоких температур наблюдается в районе температуры Кюри. Кривые, снятые при нагревании и охлаждении образца различаются вблизи области мартенситного перехода, что свидетельствует о температурном гистерезисе величины ΔT_{ad} . Адиабатическое изменение температуры в области мартенситного перехода имеет необратимый характер. Так величина ΔT_{ad} в режиме охлаждения образца при температуре 311 К при первом включение магнитного поля 10 Тл составляет 4.7 К. При втором включении магнитного поля величина ΔT_{ad} эффекта равна 4.2 К (рис.4.3).

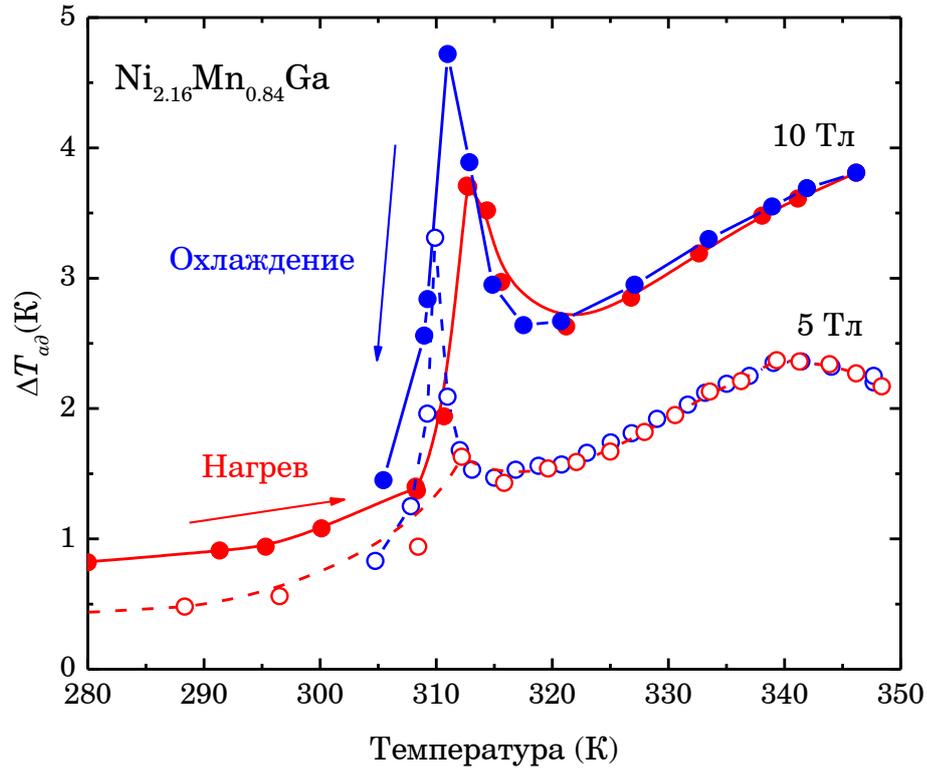


Рисунок 4.2 – Температурная зависимость адиабатического изменения температуры ΔT_{ad} в магнитных полях 5 и 10 Тл сплава Гейслера $\text{Ni}_{2.16}\text{Mn}_{0.84}\text{Ga}$

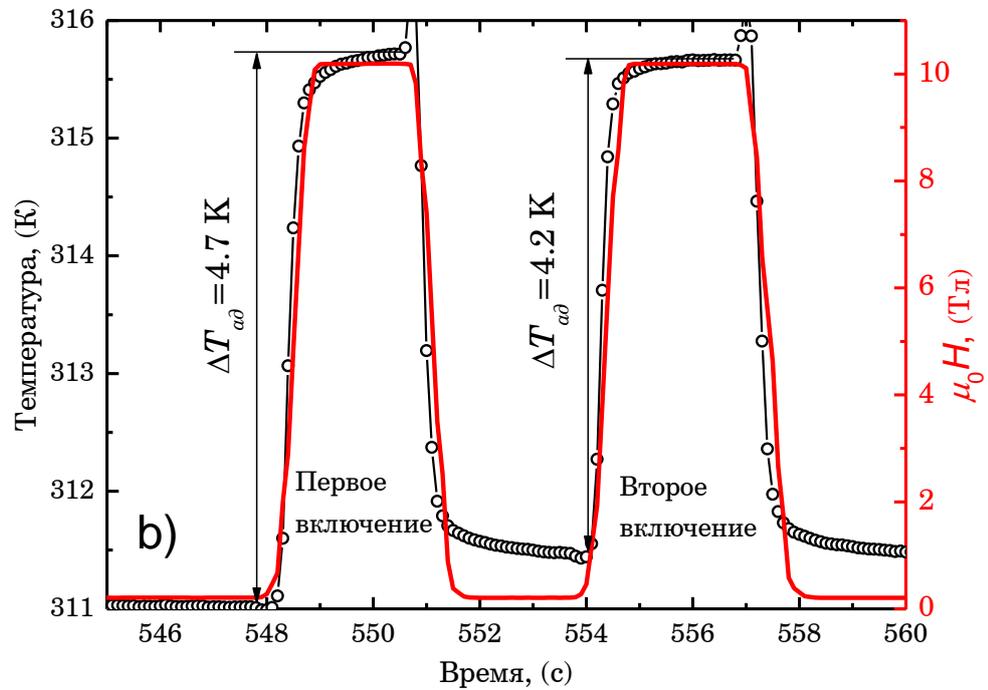
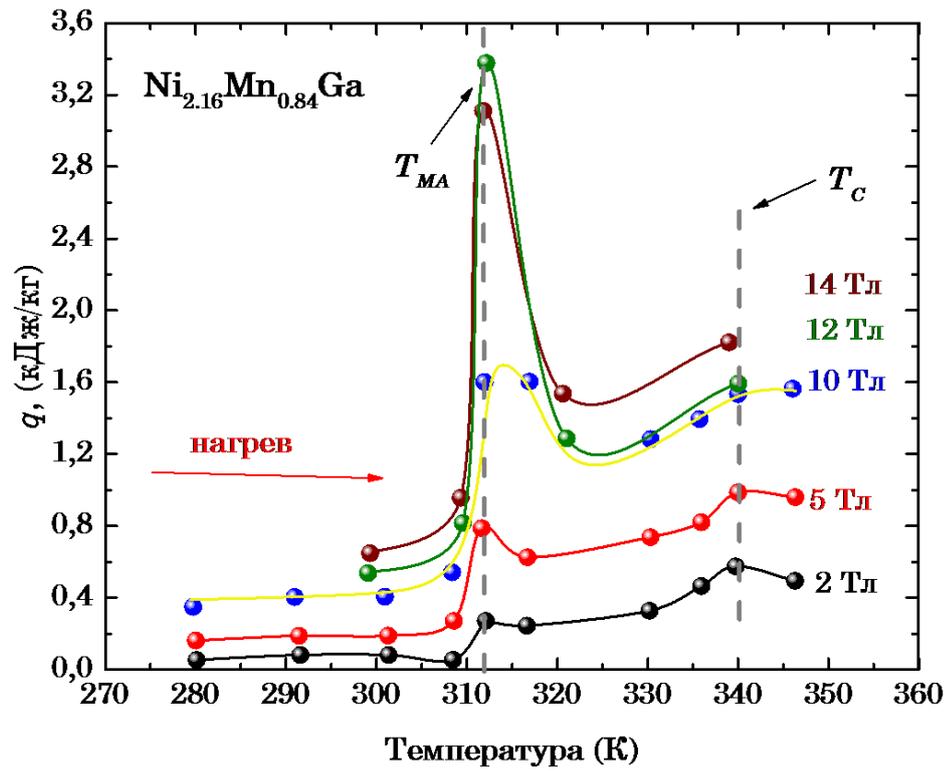


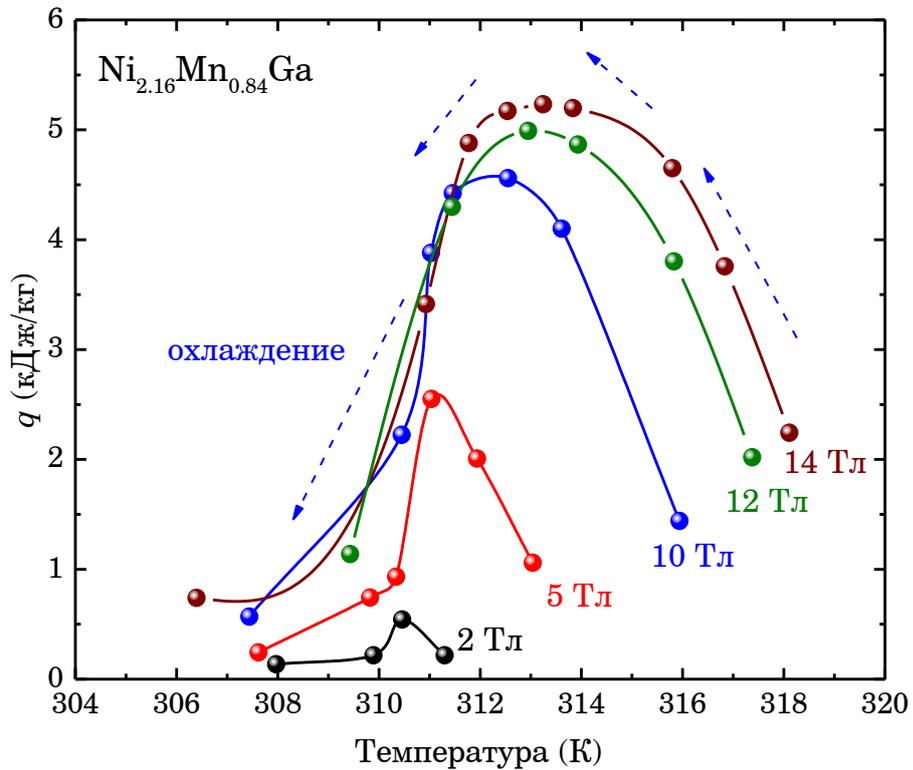
Рисунок 4.3 – Временная зависимость изменений магнитного поля (красная линия) и температуры образца $\text{Ni}_{2.16}\text{Mn}_{0.84}\text{Ga}$ (черная линия) при первом и втором включении магнитного поля

4.1.2 Изотермическое выделение/поглощение тепла сплавов Гейслера семейства Ni-Mn-Ga (прямой метод)

Результаты измерения изотермического выделения/поглощения тепла q прямым методом при охлаждении и нагревании представлены на рис. 4.4 (а) и 4.4 (б), соответственно. Кривая $q(T)$ при охлаждении получена после термоциклирования (каждая последующая экспериментальная точка получена после того, как образец нагревался выше температуры конца формирования аустенитной фазы ($A_f=320$ К) и охлаждался до температуры эксперимента), а при нагреве имело место непрерывное измерение путем постепенного повышения температуры эксперимента. Как видно по результатам, полученными в процессе нагрева, величина q в области мартенситного перехода значительно превышает q измеренного в области точки Кюри. Так значение q в поле 14 Тл в области мартенситного перехода составляет 3.11 кДж/кг, а для области температуры Кюри только 1.8 кДж/кг. Более высокие значения q в области магнитоструктурного перехода обусловлены выделением скрытой теплотой перехода в результате ФП 1-го рода. Необходимо отметить, что изотермическое поглощения/выделения тепла q , измеренное при нагревании приближается к насыщению в магнитном поле $\mu_0 H = 12$ Тл и равняется 3.38 кДж/кг. Это связано с тем, что магнитоструктурный переход при данной температуре близок к завершению в магнитном поле 12 Тл. Т.к. данные результаты получены без термоциклирования, можно предположить, что остаточная фаза от предыдущих включений магнитного поля (см. гл. 3.4) препятствует достижению насыщению эффекта при $\mu_0 H = 14$ Тл. В области магнитных полей от 10 до 12 Тл наблюдается резкий скачок величины q . При $\mu_0 H = 10$ Тл $q = 1.66$ кДж/кг, что в два меньше, чем при $\mu_0 H = 12$ Тл $q = 3.38$ кДж/кг. По результатам измерений температурной зависимости изотермического поглощения/выделения тепла при различных магнитных полях в процессе охлаждения с термоциклированием максимальное значение наблюдается при $\mu_0 H = 14$ Тл и равняется 5.25 кДж/кг, что в 1.5 раза больше максимальной величины q при нагреве. При увеличении магнитного поля в режиме охлаждения с термоциклированием величина максимума возрастает и приближается к насыщению, при этом его ширина увеличивается.



(a)



(б)

Рисунок 4.4 – Температурная зависимость изотермического поглощения/выделения тепла сплава Гейслера $\text{Ni}_{2.16}\text{Mn}_{0.84}\text{Ga}$ при различных магнитных полях в процессах (а) нагрева и (б) охлаждения.

4.1.3 Изотермическое изменение энтропии сплавов Гейслера семейства Ni-Mn-Ga (косвенный метод)

Изотермическое изменение энтропии ΔS_m сплава Гейслера $\text{Ni}_{2.16}\text{Mn}_{0.84}\text{Ga}$ в области магнитоструктурного перехода 1-го рода были рассчитаны на основе соотношения Клапейрона-Клаузиуса и кривых $M(T)$ (см. рис. 4.1) в магнитных полях до $\mu_0 H = 14$ Тл при разных температурах. Температурная зависимость изотермического изменения энтропии $\Delta S_m(T)$, рассчитанная из кривых $M(T)$ для сплава Гейслера $\text{Ni}_{2.16}\text{Mn}_{0.84}\text{Ga}$ представлена на рис. 4.5. В температурном диапазоне 311-319 К температурная зависимость $\Delta S_m(T)$ имеет максимальное значение при $T = 311.5$ К и равняется $\Delta S_m(T) = 21.4$ Дж/(кг·К). Температура $T = 311.5$ К, при которой наблюдается наибольшее значение $\Delta S_m(T)$ в диапазоне 311-319 К, совпадает с областью характерных температур ФП 1-го рода сплава Гейслера $\text{Ni}_{2.16}\text{Mn}_{0.84}\text{Ga}$. Соответственно, из расчета выделения тепла ΔQ сплава Гейслера $\text{Ni}_{2.16}\text{Mn}_{0.84}\text{Ga}$ при магнитоструктурном переходе под действием поля 14 Тл по алгебраическому выражению 2-го начала термодинамики (ф. 1.13) следует, что $\Delta Q = 6.67$ кДж/кг. По результатам ДСК величина скрытой теплоты магнитоструктурного перехода сплава $\text{Ni}_{2.16}\text{Mn}_{0.84}\text{Ga}$ составляет $\lambda = 7$ кДж/кг при охлаждении и $\lambda = -9.36$ кДж/кг при нагревании (рис. 4.6). Таким образом, величина q , определенная прямым методом в процессе нагрева меньше, чем величины выделяемой теплоты магнитоструктурного перехода, найденные методом ДСК и на основе уравнения Клайперона-Клаузиуса (табл.4.1). Это может быть связано с тем, что определённые величины q и ΔQ не достигли своего насыщения в магнитном поле 14 Тл. И как было выше предположено (гл. 3.3.5), $q < \lambda$ из-за разных величин вкладов магнитной подсистемы в величину выделения тепла при магнитоструктурном переходе индуцированного сильными магнитными полями или в отсутствии магнитных полей

Таблица 4.1. Теплота перехода сплава Гейслера $\text{Ni}_{2.16}\text{Mn}_{0.84}\text{Ga}$, определенная разными методами

| Процесс | q (прямой метод), [кДж/кг] | λ (ДСК), [кДж/кг] | ΔQ (Клапейрон- Клаузиус), [кДж/кг] |
|------------|---------------------------------|---------------------------|---|
| нагрев | 3.38/ $\mu_0 H=14$ Тл | -9.36 | 6.67/ $T=311.5$ К |
| охлаждение | 5.25/ $\mu_0 H=14$ Тл | 7.07 | |

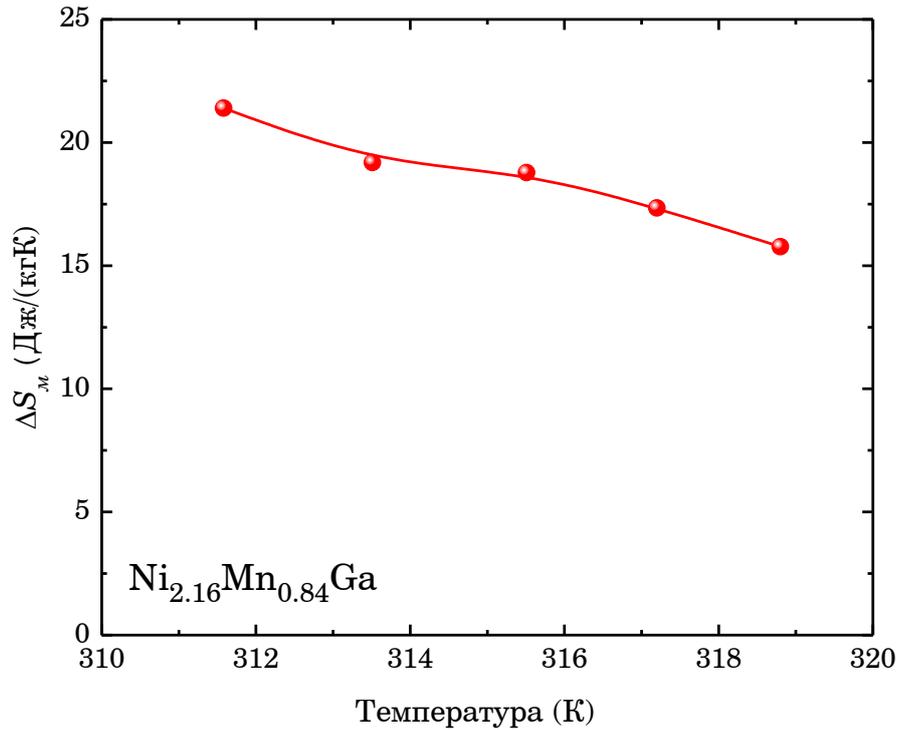


Рисунок 4.5 – Температурная зависимость изотермического изменения энтропии сплава Гейслера $\text{Ni}_{2.16}\text{Mn}_{0.84}\text{Ga}$, рассчитанная из кривых $M(T)$ с использованием уравнения Клапейрона – Клаузиуса

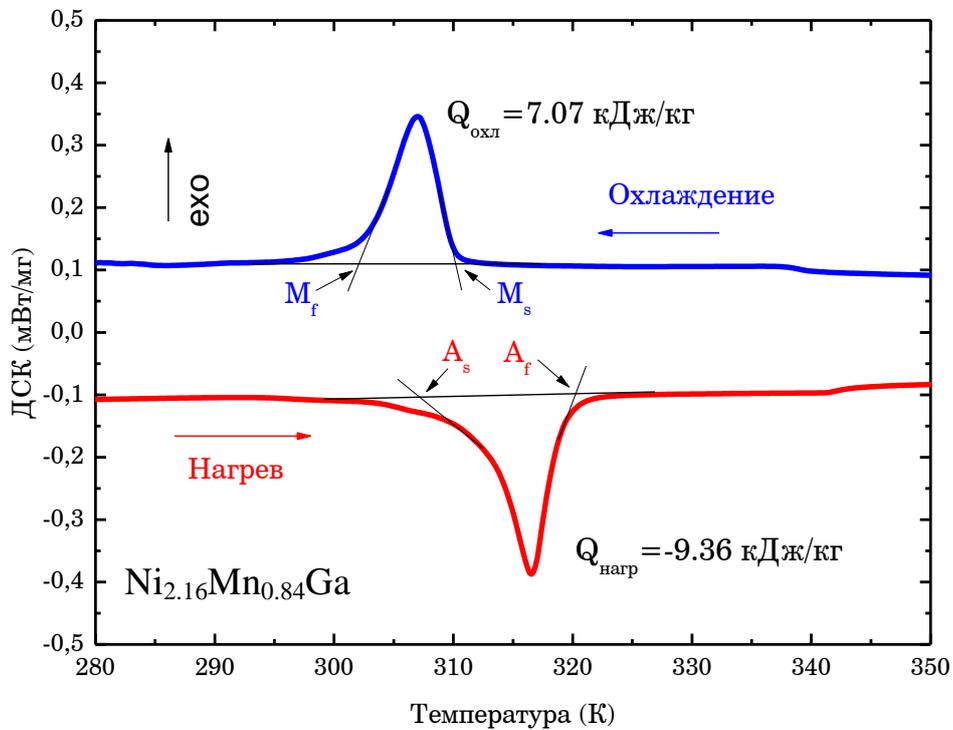


Рисунок 4.6 – Температурные зависимости ДСК-сигнала сплава Гейслера $\text{Ni}_{2.16}\text{Mn}_{0.84}\text{Ga}$ в процессе нагрева и охлаждения

4.2 Микроструктура сплавов Гейслера семейства Ni-Mn-Ga в сильных магнитных полях

Известно, что намагниченность насыщения мартенсита сплавов Гейслера семейства Ni-Mn-Ga (низкотемпературной фазы) выше, чем у аустенита (высокотемпературной фазы) (см. рис. 4.1). При постоянной температуре вблизи ФП 1-го рода в аустенитной фазе включение достаточно сильного магнитного поля вызывает зарождение мартенситной фазы, которое сопровождается появлением и ростом мартенситных двойников. Это процесс обратим, и при выключении магнитного поля мартенситные двойники исчезают [206].

Рассмотрим протекание магнитоструктурного ФП 1-го рода в адиабатических и в изотермических условиях. В адиабатических условиях процесс зарождения в магнитном поле низкотемпературной структурной фазы сопровождается повышением температуры сплава (МКЭ). Т.е. образующаяся в магнитном поле мартенситная ферромагнитная фаза имеет меньшую внутреннюю энергию, чем исходная, аустенитная. В результате, в адиабатических условиях, когда приток внешнего тепла в образец невозможен, новая фаза образуется с более высокой температурой, чем исходная. В изотермических условиях магнитоструктурный ФП 1-го рода проявляется иначе. При постоянной температуре образца, которая задана термостатом и возможен обмен энергией образца с внешней средой. Включение магнитного поля и появление низкотемпературной фазы в изотермических условиях сопровождается выделением тепла из образца в термостат, а выключение поля – поглощением тепла из термостата в образец. Соответственно, в данном разделе диссертации изучается процесс протекания магнитоструктурного ФП 1-го рода в сплавах Гейслера семейства Ni-Mn-Ga методом *in-situ* оптического наблюдения формирования новой структурной фазы под действием магнитного поля в изотермических и адиабатических условиях.

4.2.1 Микроструктура поликристаллического сплава Гейслера $\text{Ni}_{2.16}\text{Mn}_{0.84}\text{Ga}$ в изотермических условиях

Исследование эволюции магнитоструктурного ФП 1-го рода поликристаллического сплава Гейслера $\text{Ni}_{2.16}\text{Mn}_{0.84}\text{Ga}$ в сильных магнитных полях в изотермических условиях были проведены на разработанной в диссертации оптической установке и со специальным держателем образца, обеспечивающим изотермические условия. Подробно про установку, методику и держатель, обеспечивающего изотермические условия, описано в гл. 2.2.6.

Эксперименты по оптическому наблюдению мартенситного перехода в сплаве $\text{Ni}_{2.16}\text{Mn}_{0.84}\text{Ga}$ проводились по следующему протоколу. В начале, устанавливается необходимое значение температуры образца $T_{нач}$ (например, $T_{нач} > M_s$, то есть выше точки начала перехода в мартенситную фазу). Далее происходит включение магнитного поля. Магнитное поле достаточной величины индуцирует ФП 1-го рода. При помощи видеокамеры, расположенной над окуляром микроскопа, фиксируется зарождение и магнитоиндуцированная эволюция мартенситных двойников на отполированной поверхности образца. Ключевым моментом является начальная температура эксперимента $T_{нач}$: чем больше разность $(T_{нач}-M_s)$, тем большая напряженность магнитного поля требуется для индуцирования и полного завершения магнитоструктурного перехода.

На рис. 4.7 представлена серия микрофотографий, демонстрирующих эволюцию магнитоструктурного ФП в сплаве Гейслера $\text{Ni}_{2.16}\text{Mn}_{0.84}\text{Ga}$ при разных начальных температурах под действием магнитного поля, изменяющегося от 0 до 14 Тл. Из представленных микрофотографий видно, что, чем больше разность температур $(T_{нач}-M_s)$, тем больше величина магнитного поля необходимая для зарождения мартенситной фазы. Например, при $T_{нач} = 312$ К зарождение мартенситной фазы происходит только при магнитном поле больше 10 Тл. При этом поля 14 Тл недостаточно для полного завершения ФП 1-го рода при заданной температуре. Из полученных микрофотографий при температуре 308 К видно, что формирование мартенситной доменной структуры начинается в магнитном поле около 3 Тл. При дальнейшем увеличении магнитного поля количества мартенситных доменов возрастает. Последующее увеличение магнитного поля до 10 Тл, окончательно формирует мартенситную фазу. В случае, если начальная температура эксперимента приходится на промежуток температурного гистерезиса, например, $T_{нач} = 306$ К, то важным является предыстория эксперимента, т.к. ФП 1-го рода имеет гистерезис. Если установить температуру эксперимента $T_{нач}$ в режиме нагрева, то будет иметь место мартенсит. Если же температура $T_{нач}$ установлена охлаждением, то образец будет преимущественно в аустенитной фазе, и приложение магнитного поля к сплаву переведет его в мартенсит без возможности вернуться в исходное аустенитное состояние.

Рассмотрим подробнее формирование мартенситной структуры под действием магнитного поля при начальной температуре $T_{нач} = 310$ К (рис. 4.8). Строка микрофотографий (а) на рисунке 4.8 соответствует возрастанию магнитного поля от 0 Тл до 14 Тл, строка (б) – снижению поля от 14 Тл до 0 Тл. В рассматриваемом случае магнитного поля величиной $\sim \mu_0 H = 6$ Тл достаточно, чтобы индуцировать ФП 1-го рода. Дальнейшее возрастание магнитного поля увеличивает фазовую долю мартенсита в образце, и структурный переход практически полностью завершается в магнитном поле $\sim \mu_0 H = 11$ Тл. Снижение магнитного поля примерно до $\mu_0 H = 4$ Тл приводит к обратному структурному переходу мартенсит-аустенит. По достижению

$\mu_0 H = 0$ Тл образец полностью переходит в аустенитное состояние. Отсюда следует, что приложение магнитного поля $\sim \mu_0 H = 11$ Тл в поликристаллическом сплаве $\text{Ni}_{2.16}\text{Mn}_{0.84}\text{Ga}$ в изотермических условиях при постоянной температуре $T = 310$ К достаточно для индуцирования мартенситной фазы в полном объеме, и дальнейшее уменьшение магнитного поля вернет сплав в исходное аустенитное состояние.

На основе совокупности полученных данных оптических наблюдений магнитоиндуцированного ФП 1-го рода сплава Гейслера $\text{Ni}_{2.16}\text{Mn}_{0.84}\text{Ga}$ построена магнитная фазовая диаграмма (T - $\mu_0 H$) (рис. 4.10). Чувствительность структурного перехода к магнитному полю сплава $\text{Ni}_{2.16}\text{Mn}_{0.84}\text{Ga}$ составляет около $dT/d\mu_0 H = 0.7$ К/Тл. Полученные значения чувствительности структурного перехода к магнитному полю хорошо согласуются с литературными данными [206, 103]. Также на рис. 4.11. представлена фазовая диаграмма построенная на основе кривых $M(T)$ (см. рис. 4.1). В данном случае коэффициент чувствительности равен $dT/d\mu_0 H = 0.6$ К/Тл. Разница в величинах коэффициентов наклона на фазовых диаграммах вызвана, вероятней всего, тем, что образцы для исследования были взяты из различных участков слитка, который обладал небольшой химической неоднородностью.

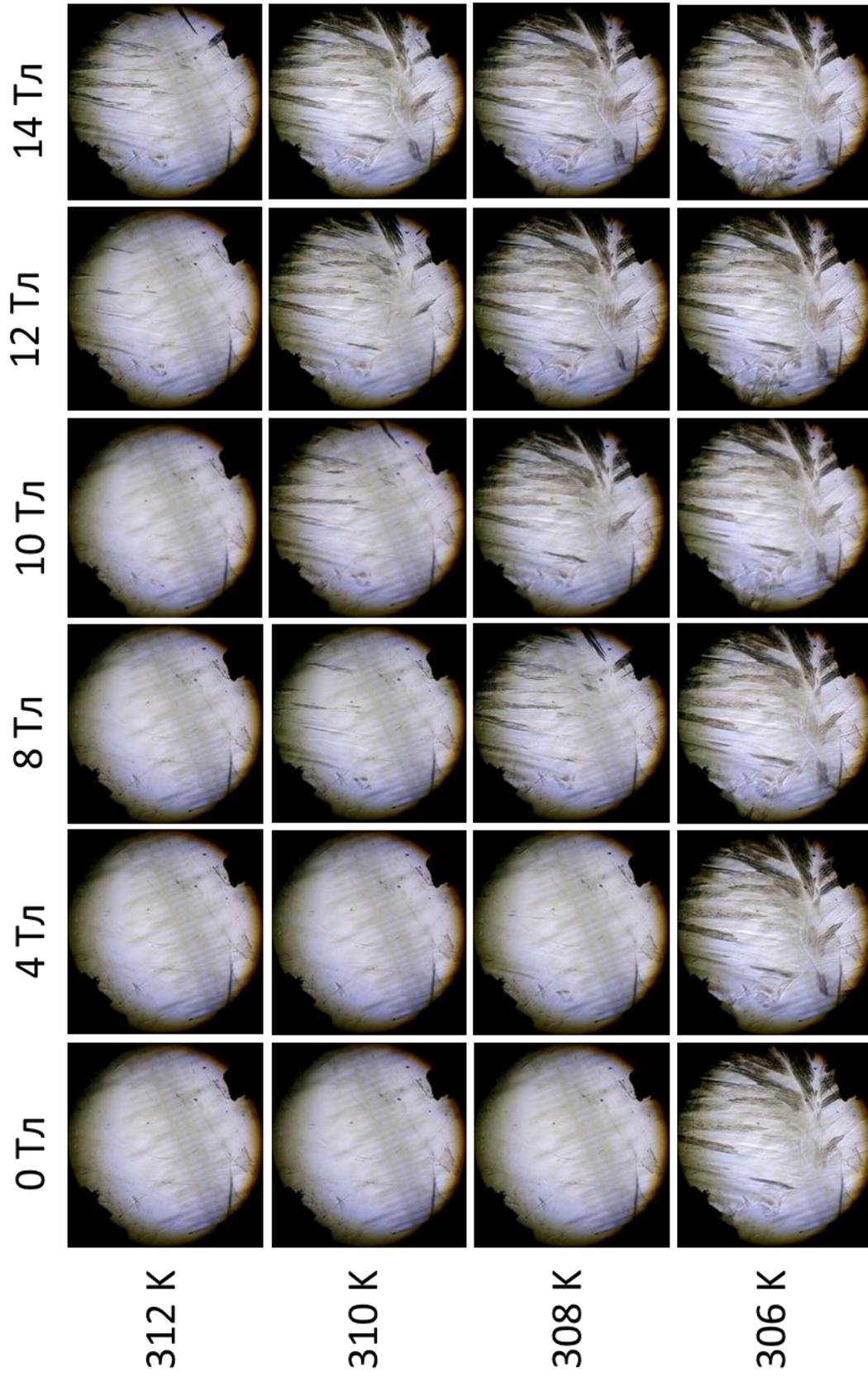


Рисунок 4.7 – Формирование мартенситной структуры под действием магнитного поля в образце сплава Гейслера $\text{Ni}_{2.16}\text{Mn}_{0.84}\text{Ga}$ при разных начальных температурах в изотермических условиях (размер кадра $2 \times 2 \text{ мм}^2$)

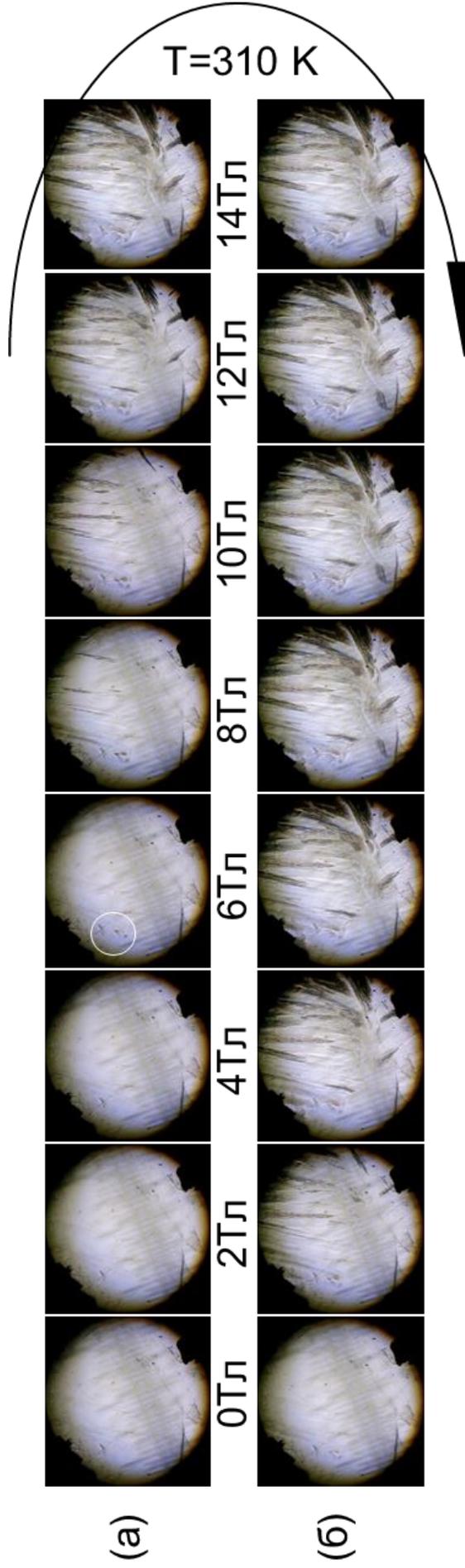


Рисунок 4.8 – Обратимый магнитоиндуцированный структурный переход в сплаве Гейслера $\text{Ni}_{2.16}\text{Mn}_{0.84}\text{Ga}$ в изотермических условиях при постоянной температуре $T = 310 \text{ K}$ (размер кадра $2 \times 2 \text{ мм}^2$)

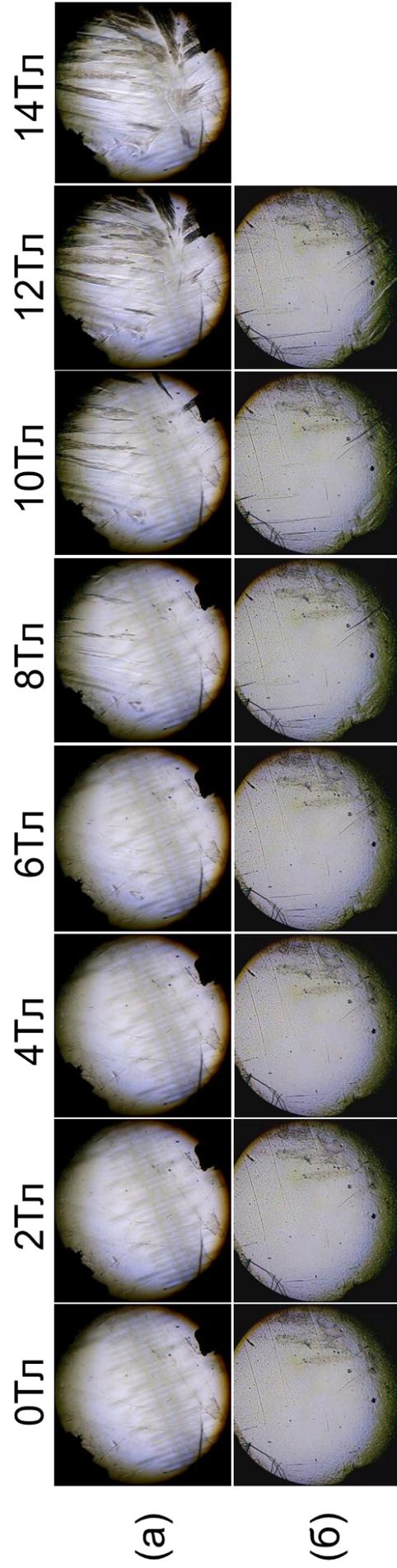


Рисунок 4.9 – Магнитоиндуцированный мартенситный переход в сплаве Гейслера $\text{Ni}_{2.16}\text{Mn}_{0.84}\text{Ga}$ при (а) – изотермических, (б) – адиабатических условиях при $T = 310 \text{ K}$ (размер кадра $2 \times 2 \text{ мм}^2$)

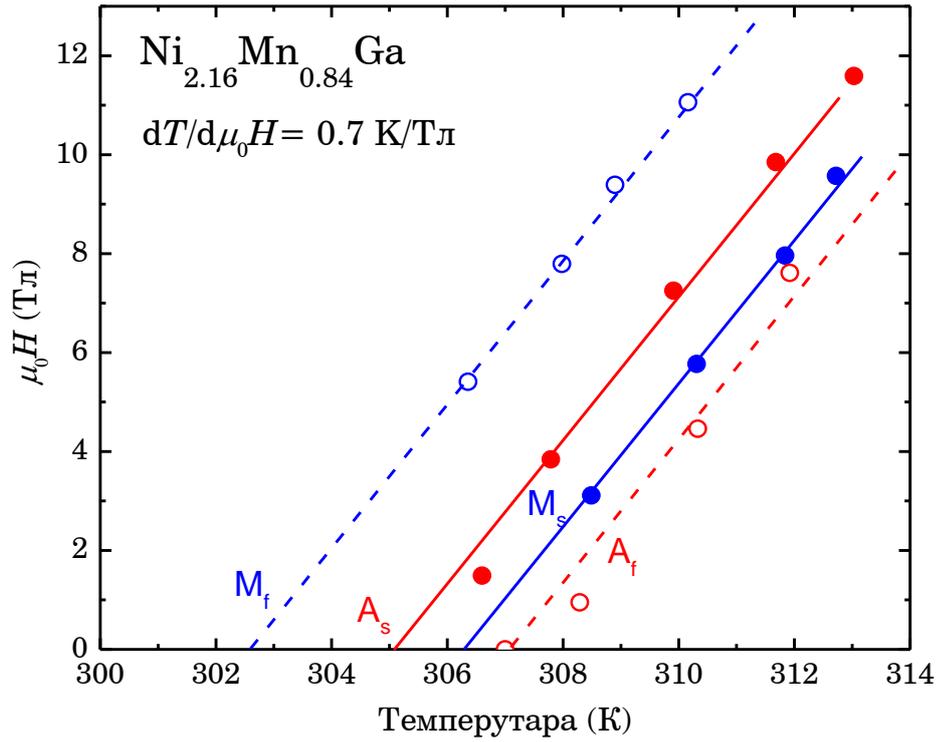


Рисунок 4.10 – Фазовая диаграмма (T - $\mu_0 H$) сплава Гейслера $\text{Ni}_{2.16}\text{Mn}_{0.84}\text{Ga}$ до 12 Тл, построенная на основе визуализации магнитоиндуцированного магнитоструктурного перехода

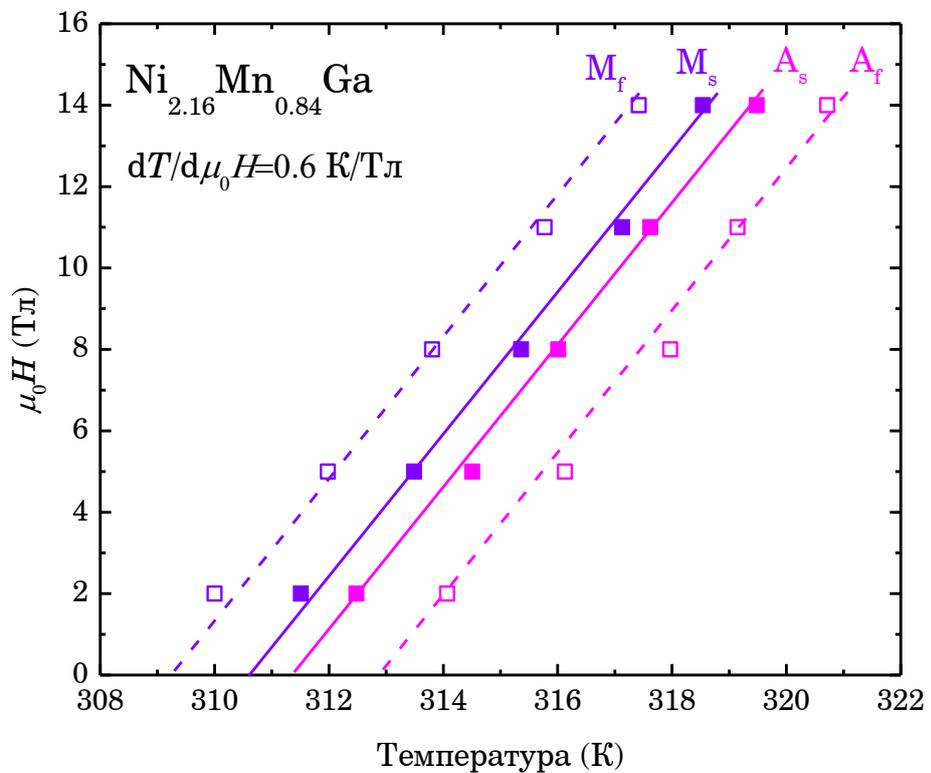


Рисунок 4.11 – Фазовая диаграмма (T - $\mu_0 H$) сплава Гейслера $\text{Ni}_{2.16}\text{Mn}_{0.84}\text{Ga}$ до 14 Тл, построенная на основе кривых $M(T)$

4.2.2 Микроструктура поликристаллического сплава Гейслера $\text{Ni}_{2.16}\text{Mn}_{0.84}\text{Ga}$ в адиабатических условиях

Как было отмечено выше, при магнитоструктурном переходе вклад в МКЭ вносят и структурная и магнитная подсистемы (гл. 1.4.1). МКЭ определяется, как изотермическое изменение энтропии и измеряется в единицах [Дж/кг·К] либо, как изменение температуры образца в адиабатических условиях и измеряется в единицах [К] при изменении внешнего магнитного поля [12, 131, 195, 199, 202, 216]. Поэтому на образце сплава Гейслера $\text{Ni}_{2.16}\text{Mn}_{0.84}\text{Ga}$ эксперимент по изучению магнитоиндуцированного структурного ФП под действием магнитного поля проводился при разных термодинамических условиях: в изотермическом (гл. 4.2.1) и адиабатическом режимах. Для проведения экспериментов в адиабатических условиях использовались разработанная оптическая установка и специальный держатель, обеспечивающий адиабатические условия наблюдений (гл. 2.2.6 и 2.2.6.2). Для сравнения на рис. 4.9 в строке (а) представлены микрофотографии магнитоиндуцированного мартенситного ФП после нагрева образца до температуры $T_{нач} = 310$ К в изотермических условиях, а в строке (б) при той же начальной температуре в адиабатических условиях. В данном случае при $T_{нач} = 310$ К температура эксперимента находится, как можно ближе к температуре начала зарождения мартенситной фазы M_s . При сравнении результатов видно, что в случае адиабатических условий эксперимента объем магнитоиндуцированного мартенсита существенно отличается от объема при изотермических условиях протекания ФП 1-го рода. Рост мартенситной фазы в сплаве Гейслера $\text{Ni}_{2.16}\text{Mn}_{0.84}\text{Ga}$ под действием магнитного поля затруднен в адиабатическом режиме.

4.2.3 Качественная модель описания процесса формирования мартенситных двойников в изотермических и адиабатических условиях под действием сильных магнитных полей

Качественная модель для объяснения различий в формировании мартенситной фазы в сплаве Гейслера $\text{Ni}_{2.16}\text{Mn}_{0.84}\text{Ga}$ под действием магнитного при изотермических и адиабатических условиях проведения эксперимента показана на рис. 4.12. Как видно из рис. 4.12 при изотермических условиях ($\Delta S \neq 0$, $\Delta T = 0$) образец при увеличении напряженности магнитного поля из состояния «1» перейдет в состояние «2». Для полного завершения ФП 1-го

рода необходимо, чтобы магнитное поле достигло условного значения поля $\mu_0 H_{1-2}$. При протекании же структурного перехода в адиабатических условиях ($\Delta S=0$, $\Delta T \neq 0$) имеет место изменение температуры образца (МКЭ). В результате чего, протекание магнитоиндуцированного ФП 1-го рода будет проходить по пути «1-3». При этом магнитное поле должно достичь условного значения $\mu_0 H_{1-3}$, чтобы полностью завершить мартенситный переход. Из качественной модели видно, что $\mu_0 H_{1-3} > \mu_0 H_{1-2}$. Это говорит о том, что при адиабатических условиях необходимо большее магнитное поле для полного ФП 1-го рода, чем при изотермических условиях. Это наглядно демонстрируют и оптические наблюдения магнитоструктурного перехода под действием магнитного поля в сплаве Гейслера $\text{Ni}_{2.16}\text{Mn}_{0.84}\text{Ga}$. При одном и том же значении магнитного поля соотношение фазовой доли мартенсита к аустениту в образце при адиабатических условиях меньше, чем при изотермических (см. рис. 4.9). Из представленной линейной экстраполяции «1-3» на рис. 4.12 можно заключить, что для полного завершения мартенситного ФП в сплаве $\text{Ni}_{2.16}\text{Mn}_{0.84}\text{Ga}$ в адиабатических условиях при начальной температуре 310 К необходимо магнитное поле величиной $\mu_0 H_{1-3} \sim 21$ Тл, что примерно в 2 раза больше, чем при изотермических условиях.

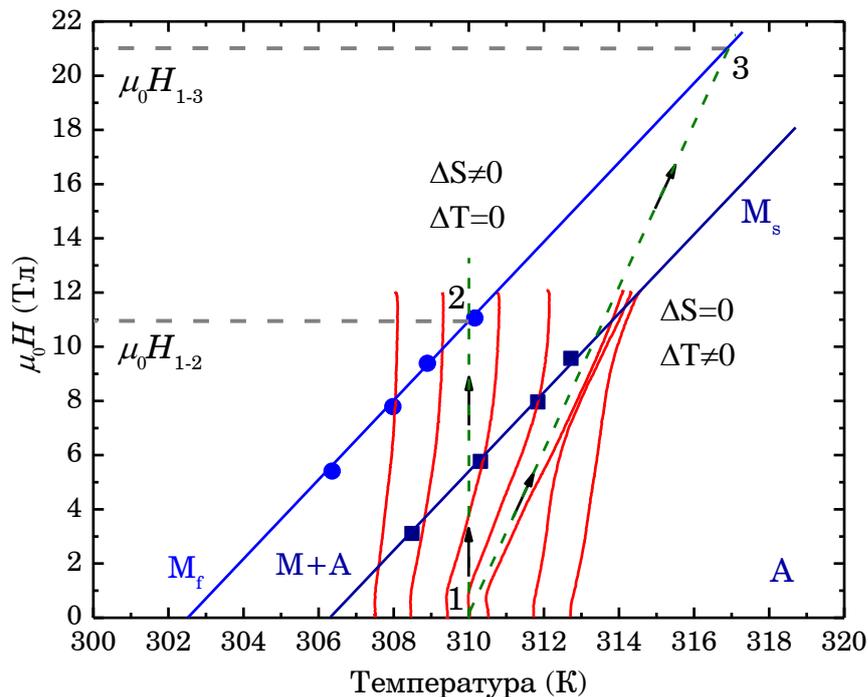


Рисунок 4.12 – Качественная модель протекания ФП 1-го рода в образце сплава Гейслера $\text{Ni}_{2.16}\text{Mn}_{0.84}\text{Ga}$. Линия (1-2) показывает ход изменения структуры образца в изотермических условиях, траектория (1-3) – экстраполяцию, построенную на основании кривой изменения температуры образца в адиабатических условиях (начальная температура $T_{нач} = 310$ К). Красные кривые на графике соответствуют экспериментально измеренному изменению температуры образца в адиабатических условиях при различных начальных температурах.

4.2.4 Микроструктура монокристаллического сплава Гейслера $\text{Ni}_{2.19}\text{Mn}_{0.81}\text{Ga}$ в изотермических условиях

В главах 3.4, 4.2.1 и 4.2.2 представлены результаты исследования магнитоструктурного ФП 1-го рода с помощью оптического наблюдения формирования магнитоиндуцированной фазы под действием магнитных полей поликристаллических сплавов Гейслера $\text{Ni}_{2.16}\text{Mn}_{0.84}\text{Ga}$ и $\text{Ni}_{43}\text{Mn}_{46}\text{Sn}_{11}$. Исследования микроструктуры поликристаллических образцов сплавов Гейслера под действием магнитного поля позволили установить существенные отличия протекания магнитоиндуцированного термоупругого мартенситного перехода в сильных магнитных полях в адиабатических и изотермических условиях и влияние остаточной низкотемпературной фазы, сформировавшейся после первого цикла включения-выключения магнитного поля, на структурный фазовый состав и МКЭ при последующих включениях магнитного поля. Для сравнения особенностей зарождения магнитоиндуцированной (мартенситной) фазы в поликристаллических сплавах Гейслера относительно монокристаллического сплава были проведены исследования мартенситных двойников монокристалла $\text{Ni}_{2.19}\text{Mn}_{0.81}\text{Ga}$ в сильных магнитных полях до 14 Тл. Эксперименты проводились в процессах охлаждения (при наличии/отсутствии термоциклирования) и нагрева (при наличии термоциклирования) при разных начальных температурах эксперимента $T_{нач}$ в изотермических условиях с использованием, созданного в настоящей работе, оптического микроскопа. Монокристаллический сплав Гейслера $\text{Ni}_{2.19}\text{Mn}_{0.81}\text{Ga}$ имеет магнитоструктурный ФП 1-го рода, который представляет собой переход из ферромагнитного мартенсита в парамагнитный аустенит [4, 10, 104]. Поэтому, как и в поликристаллическом сплаве $\text{Ni}_{2.16}\text{Mn}_{0.84}\text{Ga}$, приложение магнитного поля будет индуцировать мартенситную фазу (подробнее см. гл. 4.2).

Для уточнения характерных температур фазовых переходов в монокристалле сплава Гейслера $\text{Ni}_{2.19}\text{Mn}_{0.81}\text{Ga}$ были определены температурные зависимости намагниченности $M(T)$ при различных магнитных полях (рис. 4.13) с помощью системы измерения физических свойств РРМС-9Т. Монокристаллический сплав Гейслера $\text{Ni}_{2.19}\text{Mn}_{0.81}\text{Ga}$ испытывает магнитоструктурный ФП выше комнатной температуры (рис. 4.13) [4, 10, 104]. При повышении температуры намагниченность резко падает и одновременно происходит структурный переход из мартенсита в аустенит [3, 4], а при охлаждении намагниченность резко повышается, и структура меняется из аустенитного состояния в мартенситное. Увеличение прикладываемого магнитного поля вызывает сдвиг характерного температурного гистерезиса в область более высоких температур. С помощью метода линейной экстраполяции, подобно сплавам Гейслера семейства Ni-Mn-In-Co (гл. 3.1), были определены характерные температуры

магнитоструктурного перехода и построена магнитная фазовая диаграмма $T-\mu_0H$. Фазовая диаграмма монокристаллического сплава Гейслера $\text{Ni}_{2.19}\text{Mn}_{0.81}\text{Ga}$ от магнитного поля до 7 Тл, построенная на основе кривых $M(T)$ представлена на рис. 4.14. Из фазовой диаграммы определены коэффициент чувствительности магнитоструктурного перехода к магнитному полю, который составляет $dT/\mu_0H=0.7$ К/Тл, и характерные температуры магнитоструктурного перехода: $A_s = 320$ К, $A_f = 325$ К, $M_s = 318$ К, $M_f = 313$ К.

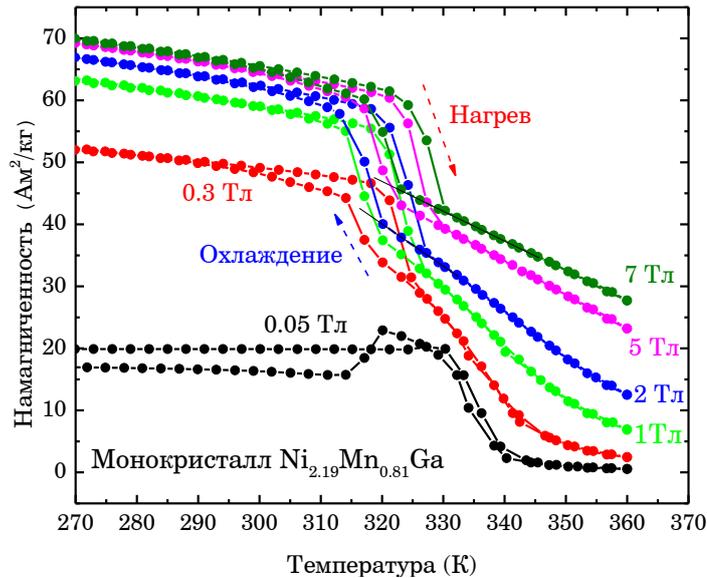


Рисунок 4.13 – Температурные зависимости намагниченности монокристалла сплава Гейслера $\text{Ni}_{2.19}\text{Mn}_{0.81}\text{Ga}$ при различных магнитных полях $\mu_0H = 0.05 \dots 7$ Тл

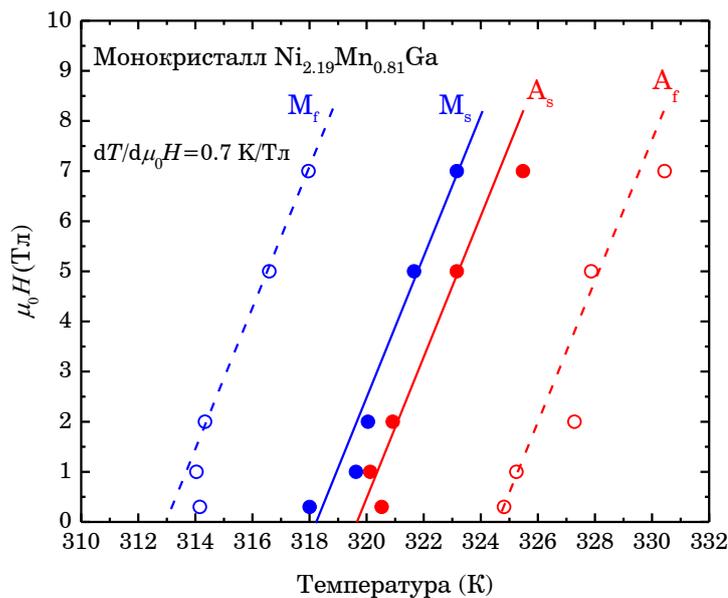


Рисунок 4.14 – Фазовая диаграмма монокристаллического сплава Гейслера $\text{Ni}_{2.19}\text{Mn}_{0.81}\text{Ga}$ от магнитного поля до 7 Тл, построенная на основе кривых $M(T)$

На рисунке 4.16 представлены результаты исследования мартенситных двойников монокристаллического сплава Гейслера $\text{Ni}_{2.19}\text{Mn}_{0.81}\text{Ga}$ под действием магнитного поля до 10 Тл в процессе охлаждения без термоциклирования при различных начальных температурах эксперимента $T_{нач}$. Из рисунка 4.15 видно, как и в случае поликристаллического образца $\text{Ni}_{2.16}\text{Mn}_{0.84}\text{Ga}$ (гл. 4.2.1), чем дальше $T_{нач}$ от M_s , тем большее магнитное поле необходимо приложить для индцирования мартенситной фазы. Например, при $T_{нач} = 319$ К магнитного поля $\mu_0 H = 10$ Тл недостаточно для зарождения мартенсита, а при $T_{нач} = 317$ К мартенсит начинает зарождаться при величине магнитного поля $\mu_0 H = 6$ Тл. В результате охлаждения образца до 314.5 К изменение структуры поверхности образца происходит скачком, что характерно для магнитоструктурных переходов наблюдаемых в монокристаллах. Однако, при температуре 315 К значение величины магнитного поля 10 Тл недостаточно для полного завершения магнитоструктурного перехода. Как видно из рис.4.15 при $T_{нач} = 314.5$ К значительная часть поверхности образца занята фазой мартенсита. Дальнейшее увеличение магнитного поля до 10 Тл приводит к незначительному увеличению фазовой доли мартенсита.

По результатам исследований, проведенных в режиме охлаждения после термоциклирования, видно, что для зарождения мартенситной фазы необходимо более высокие значения магнитного поля (рис. 4.17). Например, при $T_{нач} = 316.5$ К в случае охлаждения без термоциклирования зарождение мартенситной фазы происходит при величине магнитного поля $\sim \mu_0 H = 6$ Тл, а при охлаждении после термоциклирования при $\mu_0 H = 6$ Тл наблюдается аустенитная фаза (рис. 4.18 строки (б), (в)), и зарождение мартенситной фазы происходит только при $\sim \mu_0 H = 8$ Тл. Это может быть связано с тем, что при экспериментах в условиях без термоциклирования после каждого цикла включения-выключения магнитного поля остается остаточная фаза мартенсита. Наличие остаточной низкотемпературной фазы способствует росту мартенситных двойников при меньших значениях магнитного поля в следующих циклах магнитоиндукции ФП 1-го рода. Выявленное различие протекания магнитоструктурного ФП в монокристаллическом сплаве $\text{Ni}_{2.19}\text{Mn}_{0.81}\text{Ga}$ в зависимости от наличия термоциклирования также прослеживается на фазовой диаграмме ($T-\mu_0 H$), построенной на основе оптических наблюдений мартенситных двойников под действием магнитного поля (рис.4.15). Синяя линия M_s соответствует началу зарождения мартенситной фазы при режиме охлаждения без термоциклирования, зеленая – началу зарождения мартенситной фазы в процессе охлаждения после термоциклирования. На фазовой диаграмме ($T-\mu_0 H$) монокристалла Гейслера $\text{Ni}_{2.19}\text{Mn}_{0.81}\text{Ga}$ видно что, линия M_s для данных «охлаждение после термоциклирования» находится выше, чем для «охлаждение без термоциклирования», т.е. после термоциклирования зарождения мартенситной фазы происходит в более высоких магнитных полях.

Коэффициент чувствительности магнитоструктурного перехода монокристалла Гейслера $\text{Ni}_{2.19}\text{Mn}_{0.81}\text{Ga}$ к магнитному полю, определённый из оптических наблюдения составляет $k = 0.5$ К/Тл, а из кривых $M(T) - k = 0.7$ К/Тл. Данную разницу в полученных значениях коэффициентов чувствительности магнитоструктурного перехода монокристалла $\text{Ni}_{2.19}\text{Mn}_{0.81}\text{Ga}$ к магнитному полю можно объяснить химической неоднородностью образцов. В работе [4, 10, 104] сообщается о коэффициенте зависимости характерных температурах мартенситного перехода от магнитного поля для поликристаллического сплава $\text{Ni}_{2.19}\text{Mn}_{0.81}\text{Ga}$, который составляет $k \approx 1$ К/Тл. Т.е., магнитоструктурный переход поликристаллического сплава является более чувствительным к магнитному полю, чем монокристаллического. Можно предположить следующее объяснение данного различия. Зарождение мартенсита в монокристаллическом сплаве $\text{Ni}_{2.19}\text{Mn}_{0.81}\text{Ga}$ имеет гетерогенный тип, т.е. зарождение происходит на готовых центрах или подложках. Следовательно, поликристаллический сплав $\text{Ni}_{2.19}\text{Mn}_{0.81}\text{Ga}$, обладающий большим количеством дефектов (например, границы зерен), будет обладать большим количеством возможных центров зарождения мартенсита, что и приводит к большей чувствительности магнитоструктурного перехода к магнитному полю, чем в монокристаллическом образце [230]. Данное предположение также подтверждает и наблюдаемое отличие протекания магнитоструктурного перехода монокристалла Гейслера $\text{Ni}_{2.19}\text{Mn}_{0.81}\text{Ga}$ под действием магнитного поля при наличии/отсутствии термоциклирования. В случае отсутствия термоциклирования, при следующем магнитном индуцировании мартенсита после первого цикла включения-выключения магнитного поля, в сплаве уже имеет место остаточная фаза, которая и будет являться центром зарождения низкотемпературной фазы при последующих воздействиях полем. Также магнитоиндуцированная структура монокристалла Гейслера $\text{Ni}_{2.19}\text{Mn}_{0.81}\text{Ga}$ под действием магнитного поля была исследована в процессах нагрева и охлаждения после термоциклирования при разных начальных температурах эксперимента. На рис. 4.18 (а) представлены результаты исследования магнитоиндуцированного мартенсита в поля до 14 Тл при $T_{нач} = 316.5$ К в процессе нагрева. При $T_{нач} = 316.5$ К значительная часть поверхности образца занята фазой мартенсита, и дальнейшее увеличение поля вызывает рост доли мартенсита. При сравнении результатов при нагреве и охлаждении при $T_{нач} = 316.5$ К (рис. 4.16 б) наглядно видно различие в фазовых долях при одном и том же значении магнитного поля. Это объясняется наличием гистерезиса магнитоструктурного перехода в монокристаллическом сплаве Гейслера $\text{Ni}_{2.19}\text{Mn}_{0.81}\text{Ga}$ с ФП 1-го рода.

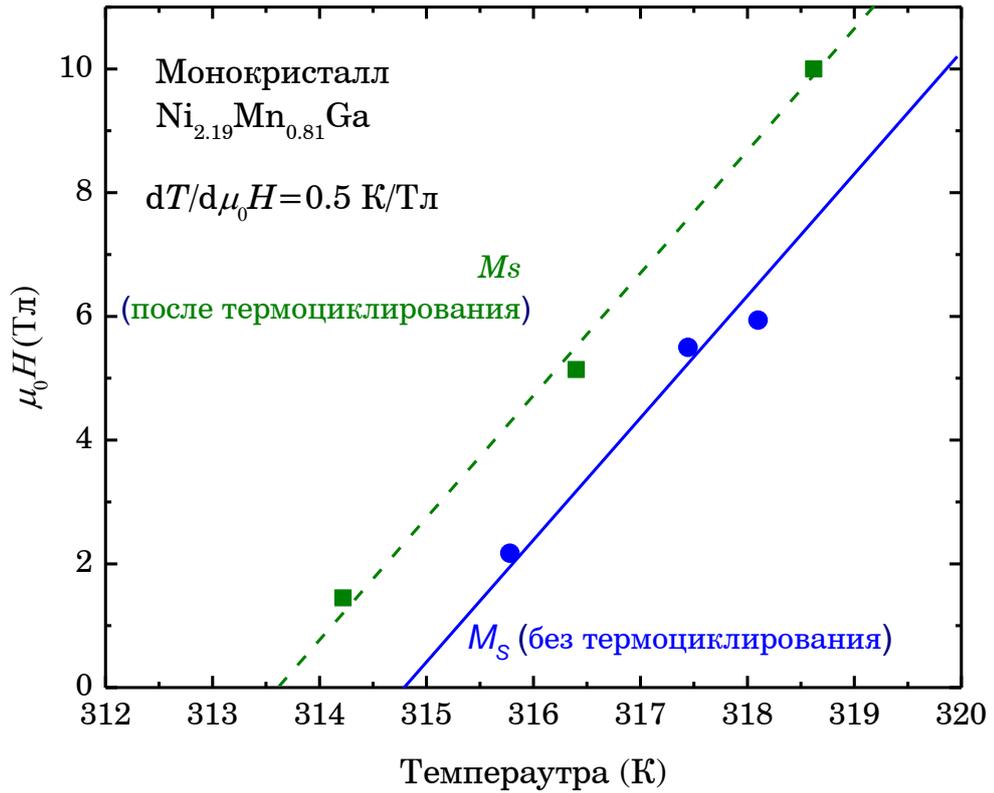


Рисунок 4.15 – Фазовая диаграмма монокристаллического сплава Гейслера $\text{Ni}_{2.19}\text{Mn}_{0.81}\text{Ga}$ ($T-\mu_0 H$) до 10 Тл в зависимости от наличия термоциклирования

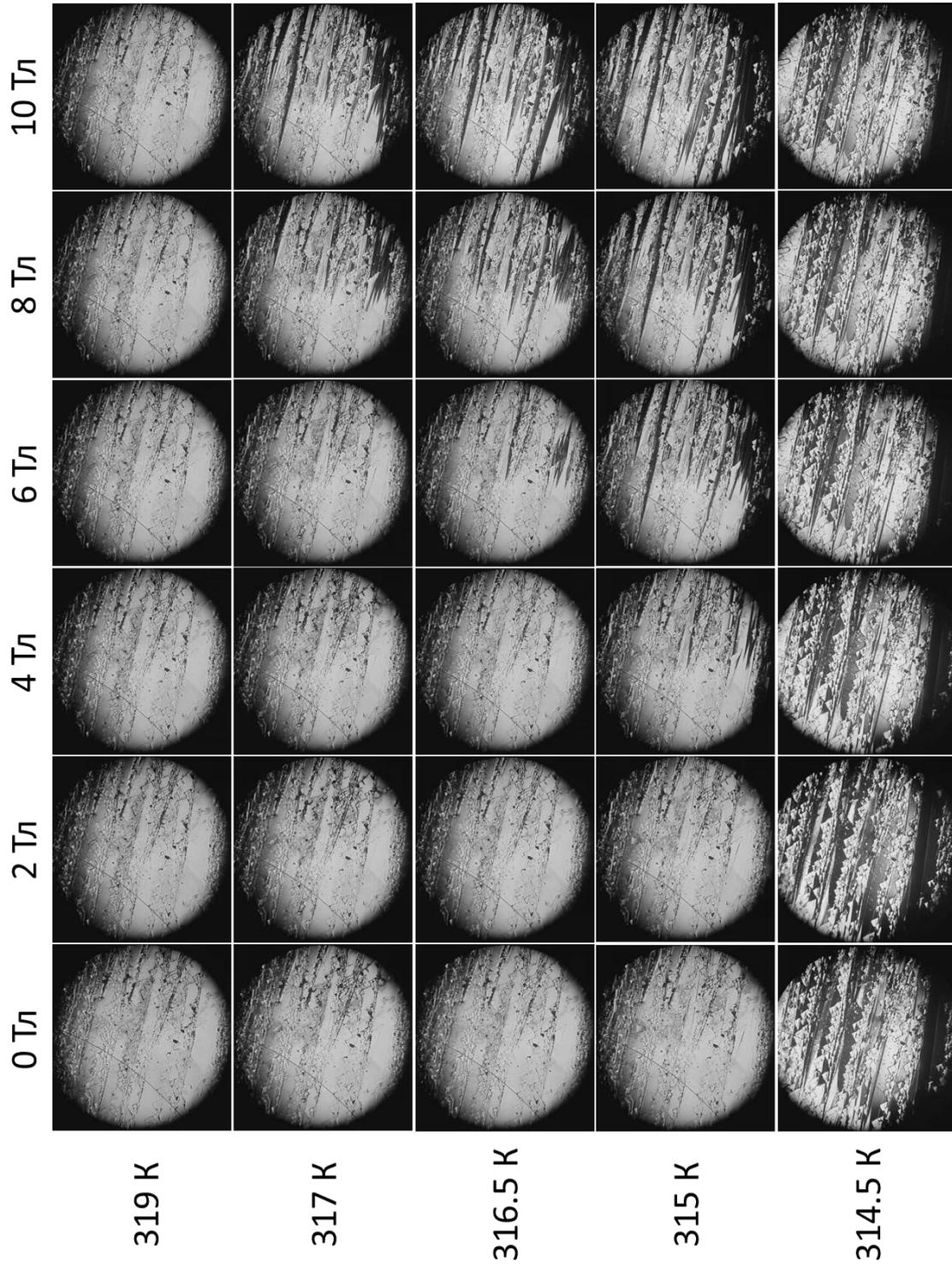


Рисунок 4.16 – Формирование мартенситной фазы под действием магнитного поля до 10 Тл в монокристаллическом сплаве Гейслера Гейслера $\text{Ni}_{2.19}\text{Mn}_{0.81}\text{Ga}$ в процессе охлаждения без термциклирования при разных начальных температурах эксперимента

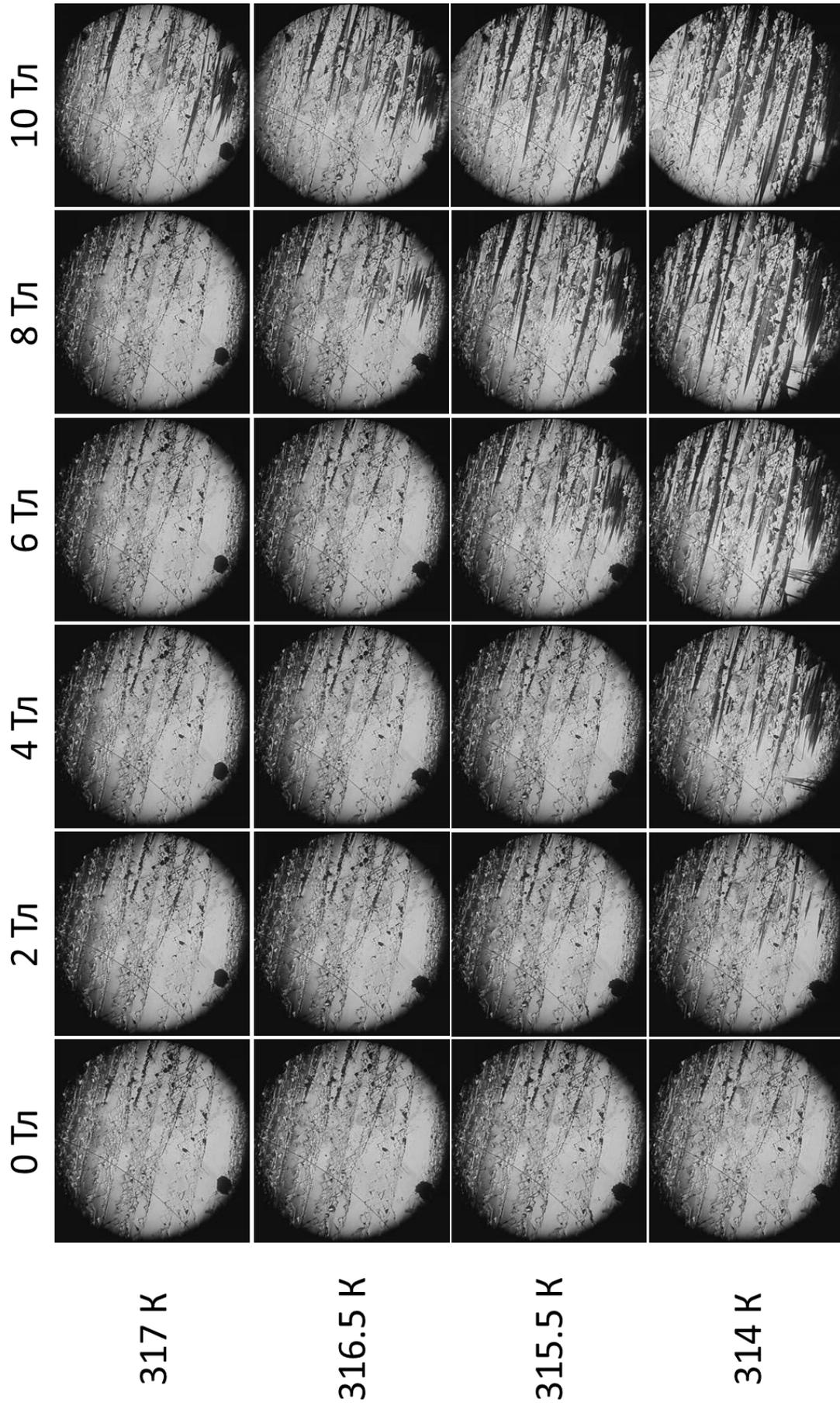


Рисунок 4.17 – Формирование мартенситной фазы в монокристаллическом сплаве Гейслера $\text{Ni}_{2.19}\text{Mn}_{0.81}\text{Ga}$ под действием магнитного поля до 10 Тл процессе охлаждения после термоциклирования при разных начальных температурах эксперимента

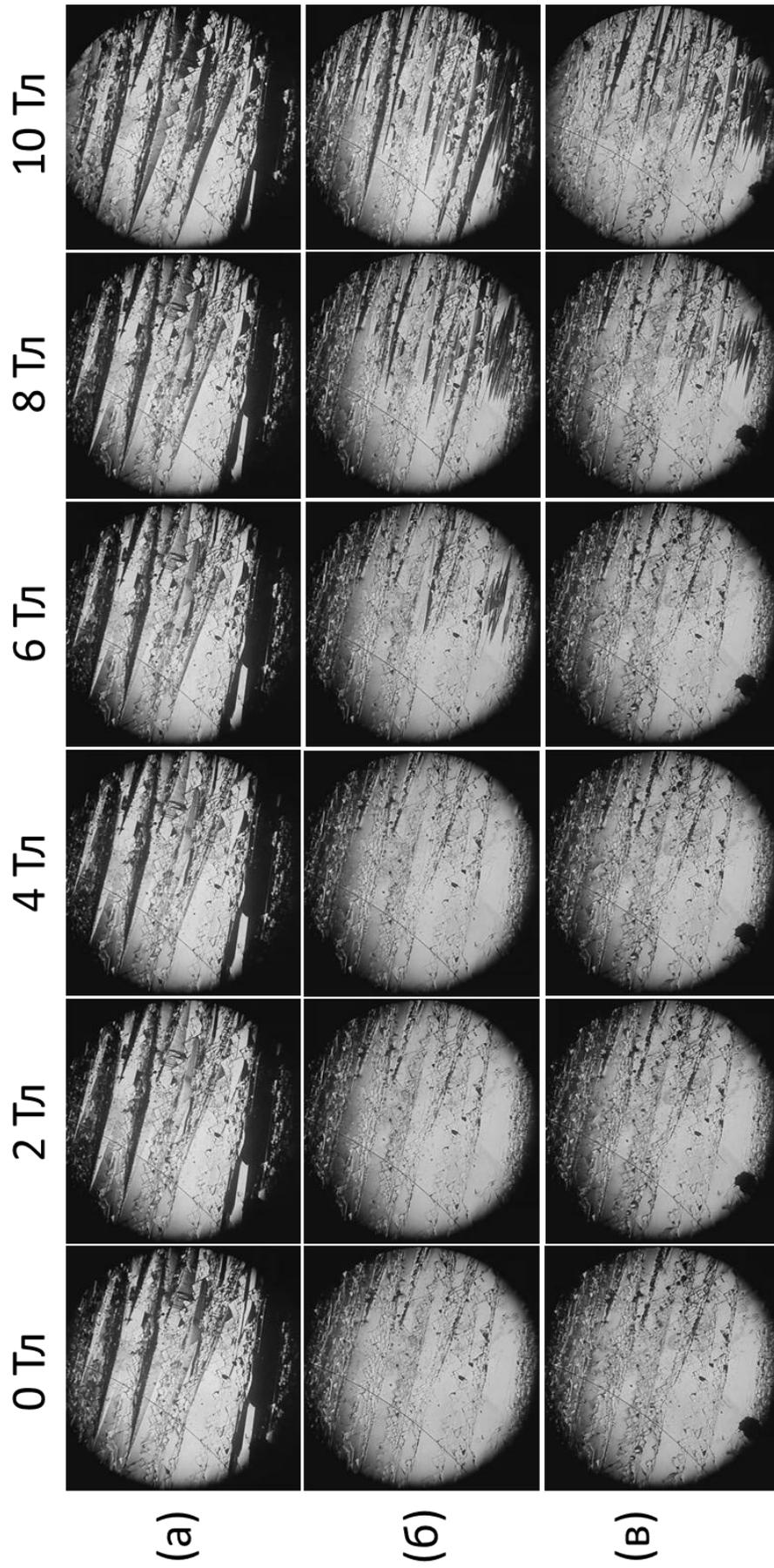


Рисунок 4.18 – Формирование мартенситной фазы в монокристаллическом сплаве Гейслера $\text{Ni}_{2.19}\text{Mn}_{0.81}\text{Ga}$ под действием магнитного поля до 10 Тл при $T = 316.5 \text{ K}$ в процессе (а) – нагрева после термоциклирования, (б) – охлаждения без термоциклирования, (в) – охлаждения после термоциклирования

4.3 Магнитокалорический эффект монокристаллического соединения MnAs в сильных магнитных полях

4.3.1 Намагниченность и фазовая диаграмма

Измерения намагниченности на монокристаллическом соединении MnAs проводились с использованием системы измерения физических свойств PPMS-14Тл (гл. 2.2.4). На рис. 4.19 представлены температурные зависимости намагниченности $M(T)$, полученных в магнитном поле 0.02 Тл. Как видно из графика $M(T)$, температурная зависимость при понижении ($T_1 \approx 308$ К) и повышении ($T_2 \approx 316$ К) температуры демонстрирует резкое изменение намагниченности вблизи температур. Подобное поведение соответствует магнитоструктурному ФП 1-го рода: ферромагнитная гексагональная структура типа $B8_1$ (α -фаза) переходит в парамагнитную орторомбическую структуру типа $B3_1$ (β -фаза). Полученные значения температур магнитоструктурного первого рода перехода хорошо согласуются с литературными данными [117, 118]. С возрастанием напряженности магнитного поля температуры перехода T_1 , T_2 увеличиваются, а температурный гистерезис ($T_2 - T_1$), крутизна переходов и скачки намагниченности уменьшаются. В магнитном поле 8.5 Тл все признаки ФП 1-го рода исчезают и безгистерезисная зависимость $M(T)$ становится плавной однозначной функцией температуры (рис. 4.20).

По данным измерений температурной зависимости намагниченности $M(T)$ в сильных магнитных полях была построена магнитная фазовая $T-\mu_0H$ диаграмма (Рис.4). Диаграмма построена по аналогии со сплавами Гейслера. Для этого были введены температуры температура зарождения ($\alpha_{старт}$) и температура окончания формирования ($\alpha_{финиш}$) гексагональной (ферромагнитной) α - фазы. В свою очередь $\beta_{старт}$ – температура зарождения, а $\beta_{финиш}$ – температура окончания формирования орторомбической (парамагнитной) β -фазы. Согласно рис.4.21 и литературным данным [118, 120, 231] выше температуры 394 К наблюдается парамагнитная область с гексагональной $\alpha B8_1$ - структурой (пространственная группа $R63/mmc$). При температуре $T = 345$ К и магнитном поле 8.5 Тл наблюдается критическая тройная точка магнитоструктурного перехода: α гексагональная (ферромагнитная) фаза уравнивается с β орторомбической (парамагнитной) фазой. Полученные результаты хорошо согласуются с данными работы [118]. Отличие от предыдущих работ заключается в уточнении данных тройной критической точки.

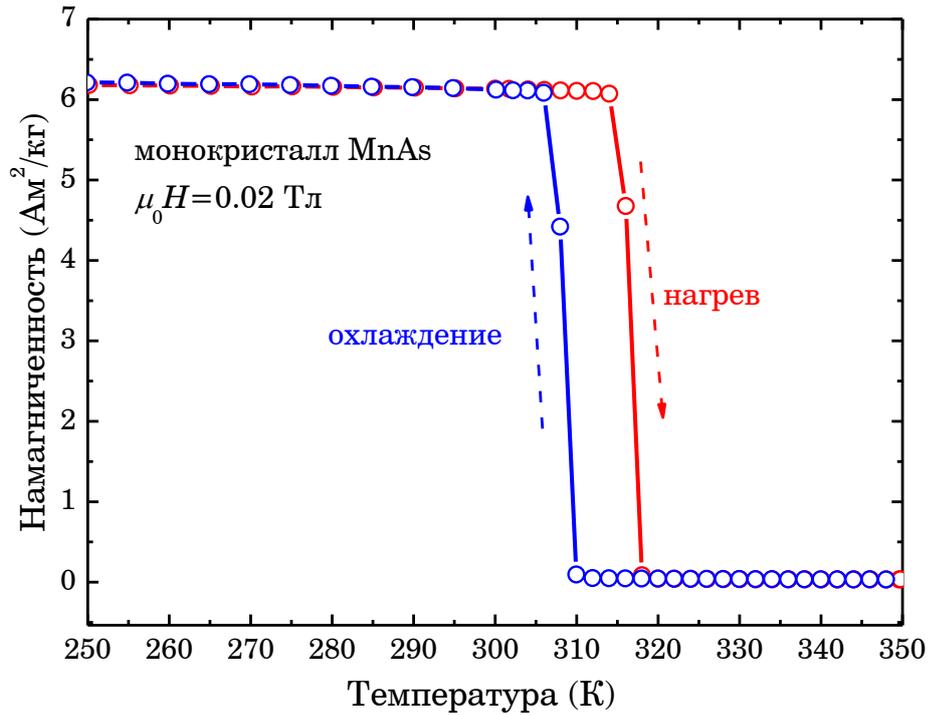


Рисунок 4.19 – Температурная зависимость намагниченности, измеренная при нагревании и охлаждении монокристаллического соединения MnAs в слабом магнитном поле 0.02 Тл

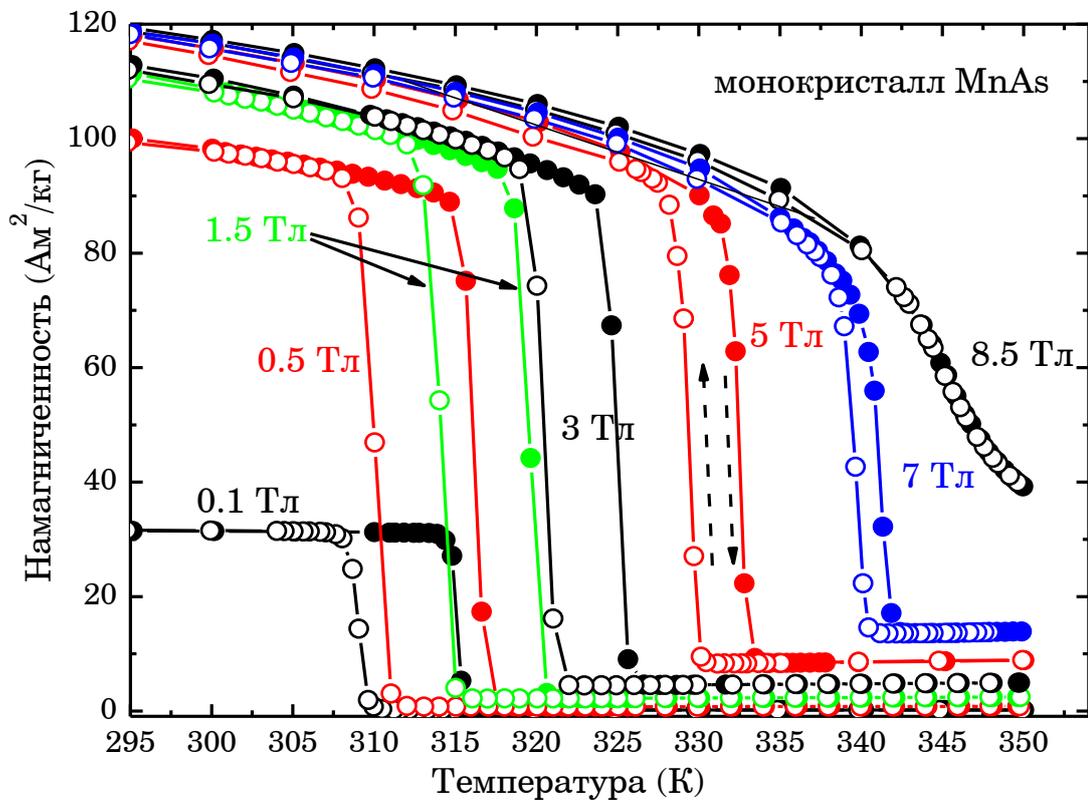


Рисунок 4.20 – Температурные зависимости намагниченности, измеренные при нагревании и охлаждении монокристаллического соединения MnAs в магнитных полях 0.1..8.5 Тл

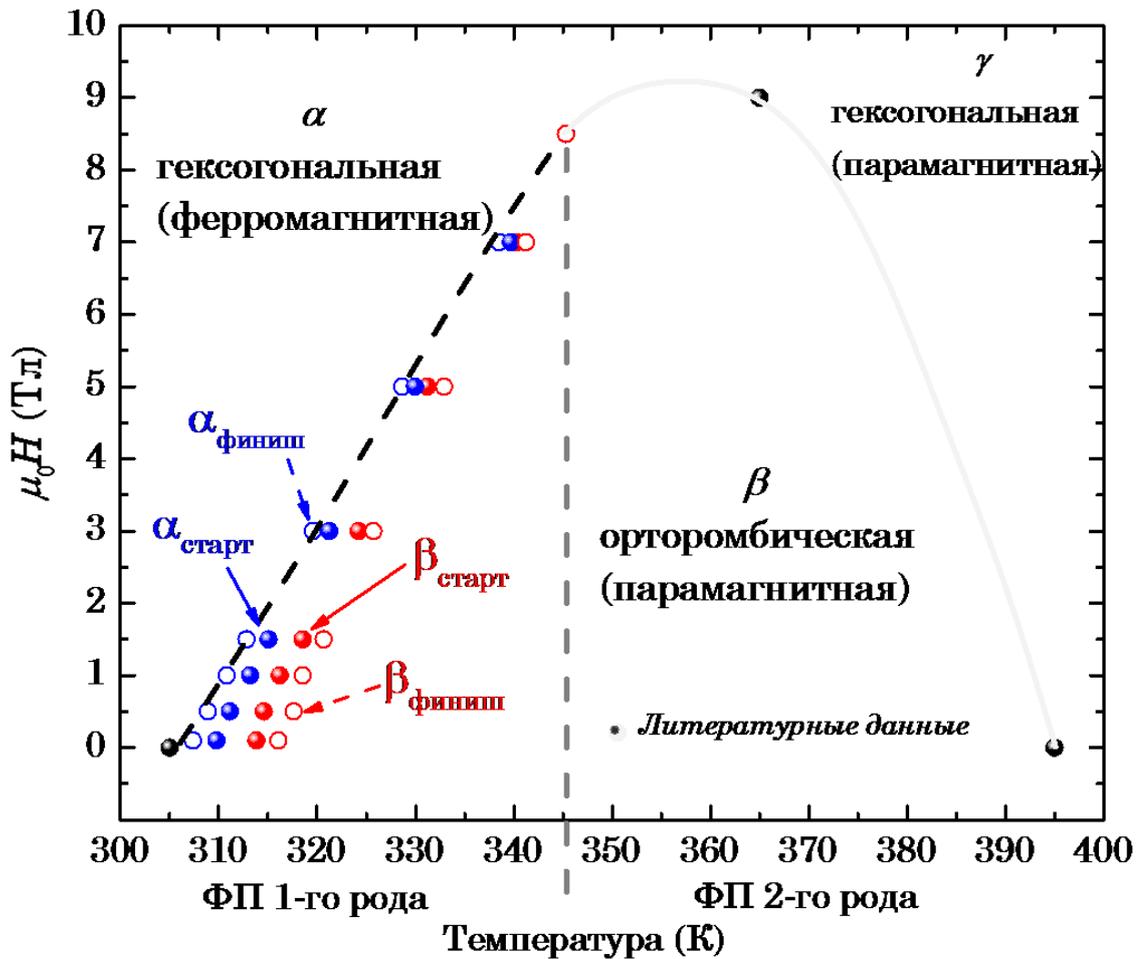


Рисунок 4.21 – Магнитная фазовая диаграмма ($T-\mu_0 H$) монокристаллического соединения MnAs, построенная по результатам измерения температурных зависимостей намагниченности. Литературные данные приведены из работ [118, 120, 231].

4.3.2. Адиабатическое изменение температуры (прямой метод)

Для проведения измерений МКЭ прямым методом была использована оригинальная установка и методика, описанная в гл. 2.27. Результаты измерения адиабатического изменения температуры при намагничивании монокристалла MnAs представлены на рис.4.22. Как видно из рис. 4.22 температурные зависимости МКЭ, измеренные при нагревании (красные кривые) и охлаждении (синие кривые) образца, также как и намагниченность имеют температурный гистерезис. Ширина гистерезиса составляет около 9 К в магнитном поле 10 Тл. Максимум МКЭ при нагревании образца наблюдается при температуре 320 К и составляет 11.4 К в магнитном поле 10 Тл. В свою очередь максимум МКЭ при охлаждении образца смещается в область более низких температур и равняется 14.2 К при температуре 314 К в магнитном поле 10 Тл.

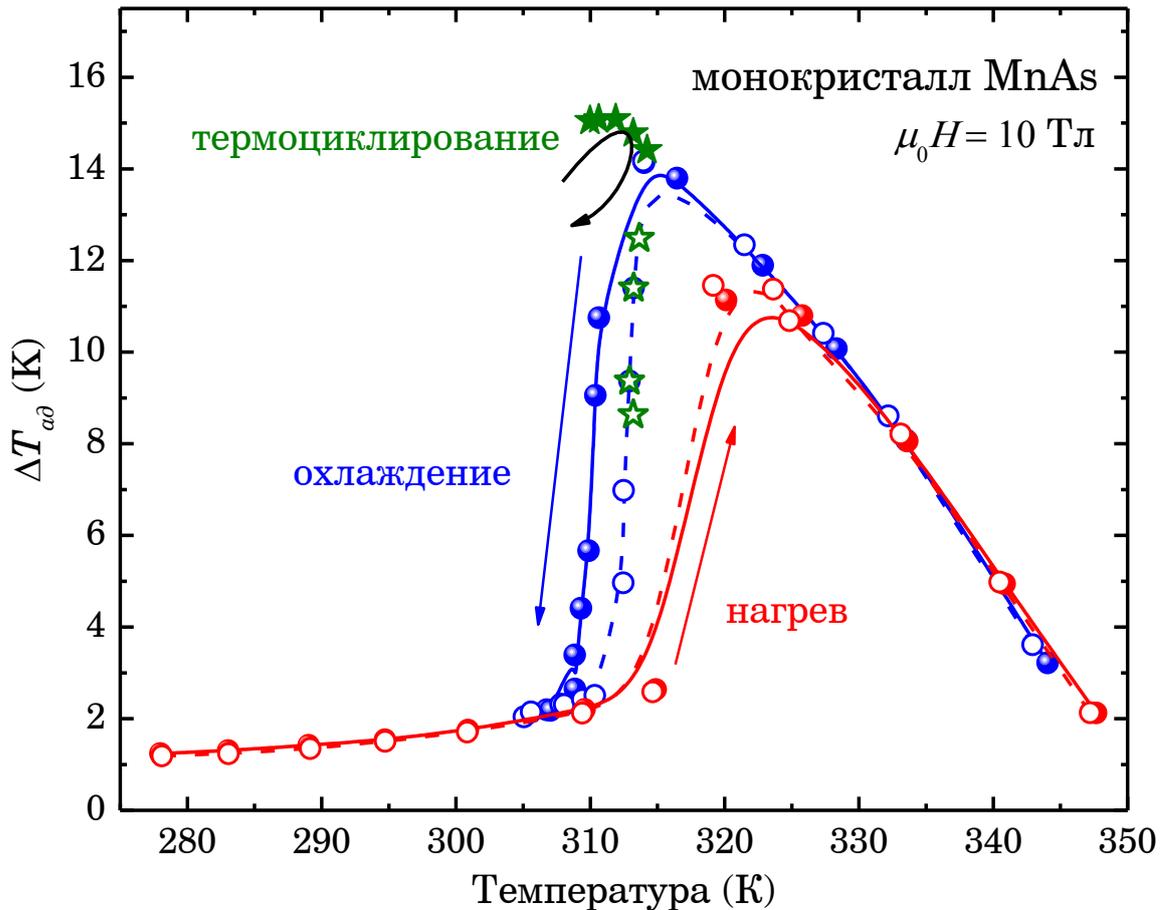


Рисунок 4.22 – Температурная зависимость адиабатического изменения температуры $\Delta T_{ад}$ монокристаллического соединения MnAs, измеренная при возрастании магнитного поля от 0 до 10 Тл. Красные символы обозначают значения $\Delta T_{ад}$ при нагревании образца, а синие – при охлаждении образца. Звездочками обозначены значения, полученные при термоциклировании. Залитые символы обозначают первое включение магнитного поля, пустые – второе.

Для наиболее полного изучения особенностей МКЭ при ФП 1-го рода был применен режим термоциклирования образца перед каждым измерением, т.е. каждая следующая температура эксперимента устанавливалась после дополнительного нагрева выше $\beta_{финиш}$. Результаты измерения при термоциклировании образца представлены на рис. 4.22 зелеными символами «звездочка». Как видно из графика значение МКЭ при термоциклировании образца монокристаллического соединения MnAs превышает значения измеренные без термоциклирования. При этом наблюдается смещение максимума в область более низких температур. Температура максимума при термоциклировании образца составляет 311 К, величина адиабатического изменения температуры 15.1 К в магнитном поле 10 Тл. Величина $\Delta T_{ад}$ монокристаллического соединения MnAs наблюдаемого в поле 10 Тл, превышает значения

МКЭ, наблюдаемые ранее в работе [120] в магнитном поле 6 Тл, всего на 2 К. Скорей всего это связано с тем, что величина скрытой теплоты перехода, которая, в основном ответственная за величину МКЭ в области магнитоструктурного перехода, имеет конечное значение для каждого вещества (для MnAs эта величина составляет ~ 8 кДж/кг [232] и обусловлена конечной величиной намагниченности насыщения). Поэтому величина МКЭ, связанная с магнитоструктурным переходом имеет насыщение в достаточно высоких полях. В работе [18], также сообщается, что расчетная величина МКЭ в магнитном поле 14 Тл, не превышает 13 К. Превышение величины МКЭ в сравнении с литературными данными связано с вкладом парапроцесса в величину адиабатического изменения температуры.

4.3.3 Изотермическое выделение/поглощение тепла (прямой метод)

Для определения изотермического выделения/поглощения теплоты монокристаллического соединения MnAs прямым методом была использована установка и методика, описанные в гл. 2.2.7.2. Соотношение массы блока и образца составляло не менее 20:1 ($M_{\text{медного блока}}/m_{\text{образца}}=20$). Измерения проводились при нагревании, охлаждении образца, а также с применением протокола термоциклирования образца. На рис. 4.23 представлены температурные зависимости изотермического выделения/поглощения теплоты q монокристаллического соединения MnAs в магнитном поле 10 Тл. Как видно из графиков на рис.4.23, кривые $q(T)$, полученные при нагревании и охлаждении образца, практически совпадают. При этом максимальное значение достигает гигантской величины 9.3 Дж/кг при температуре 318 К. Значение максимума q при термоциклировании немного меньше и составляет 9 Дж/кг. При этом температура максимума смещается в область низких температур и составляет 313 К. Полученное значение q для монокристалла MnAs превышает q , наблюдаемые ранее для сплавов Гейслера с магнитоструктурным переходом (гл. 3.3.3, 3.3.4, 4.1.2, [202]) и гадолия ($q(\text{Gd}) = 5.9$ Дж/кг в 14 Тл) [199, 216]. Таким образом, можно предположить, что монокристаллическое соединение MnAs обладает рекордным значением изотермического выделения/поглощения теплоты при магнитоструктурном ФП 1-го рода в магнитном поле 10 Тл.

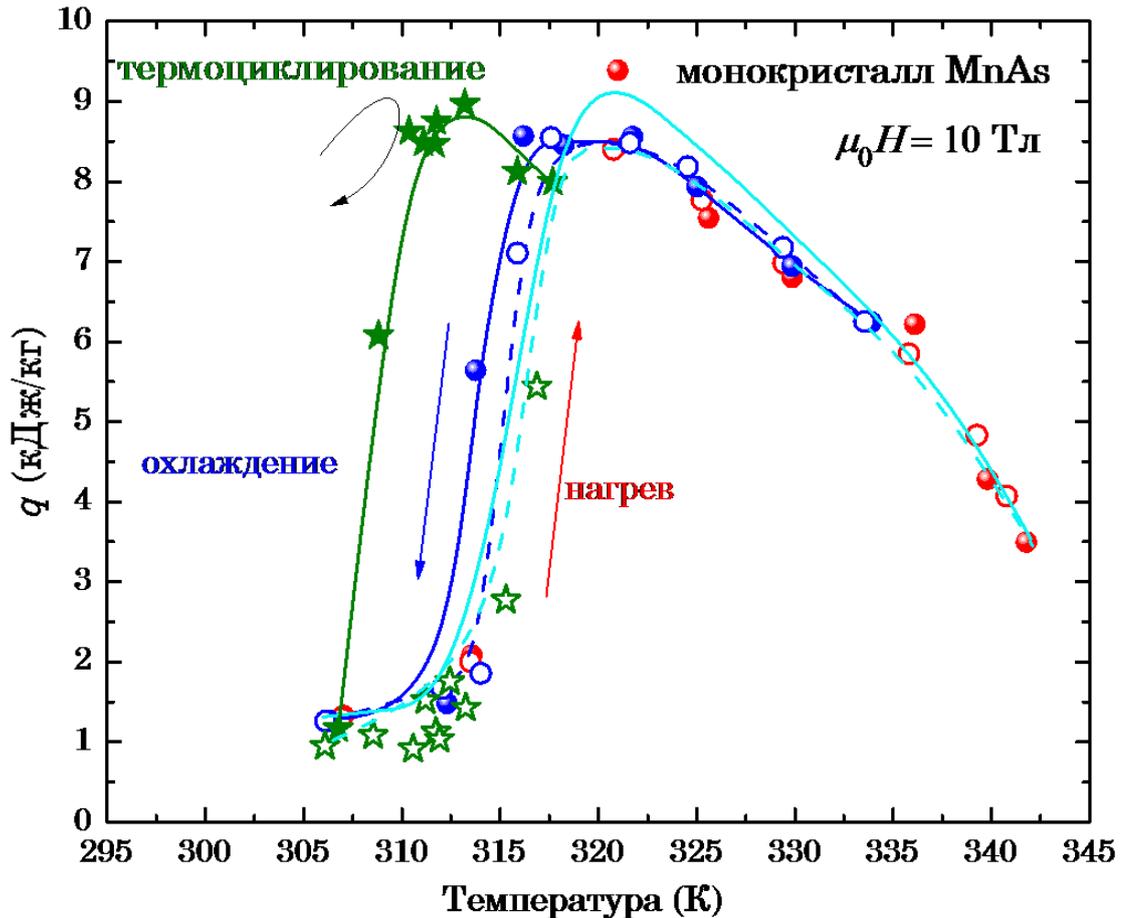


Рисунок 4.23 – Температурные зависимости изотермического выделения/поглощения теплоты q монокристалла MnAs, измеренные при возрастании магнитного поля от 0 до 10 Тл. Красные символы обозначают значения q при нагревании образца, синие – при охлаждении, зеленные звездочки - после термоциклирования. Залитые символы относятся к первому включению магнитного поля, пустые - ко второму

4.3.4 Изотермическое изменение энтропии (косвенный метод)

Изотермическое изменение энтропии монокристаллического соединения MnAs в области магнитоструктурного ФП 1-го рода было рассчитано из кривых намагничивания (рис. 4.20) и фазовой диаграммы (рис. 4.21) с использованием уравнения Клапейрона-Клаузиуса. На рис. 4.24 представлена температурная зависимость изотермического изменения энтропии ΔS_m монокристаллического соединения MnAs в магнитном поле $\mu_0 H = 8.5$ Тл в случае охлаждения и нагрева. Как видно на рис. 4.24, рассчитанные температурные зависимости изотермического изменения энтропии $\Delta S_m(T)$ также обладают температурным гистерезисом. При этом значение максимума при нагревании составляет 28.4 Дж/(кг·К) при температуре 318.4 К, а при

охлаждении – 26.4 Дж/(кг·К) при температуре 313.2 К. Из кривых $\Delta S_m(T)$ следует, что максимальные значения имеют обратную тенденцию относительно МКЭ, т.е. величина ΔS_m при нагревании чуть больше величины при охлаждении. Это связано, прежде всего, с тем, что уравнение Клапейрона – Клаузиуса учитывает только вклад за счет выделения скрытой теплоты структурного перехода, который проявляется в изотермических условиях в скачке намагниченности ΔM при магнитоструктурном ФП 1-го рода. При этом вклад парапроцесса не учитывается.

Соответственно, из расчета выделения тепла ΔQ монокристаллического соединения MnAs при магнитоструктурном ФП 1-го рода под действием поля 10 Тл по алгебраическому выражению 2-го начала термодинамики (ф. 1.13) следует, что $\Delta Q = 9$ кДж/кг при нагреве и $\Delta Q = 8.2$ кДж/кг в процессе охлаждения. При сравнении данных косвенного расчета ΔQ и прямого исследования q видно, что $q \approx \Delta Q$. Подобное наблюдалось и для сплава Гейслера $\text{Ni}_{43}\text{Mn}_{46}\text{Sn}_{11}$. И в случае сплава Гейслера $\text{Ni}_{43}\text{Mn}_{46}\text{Sn}_{11}$, и монокристалла MnAs использовалась достаточная величина магнитного поля для завершения магнитоструктурного ФП 1-го рода. Соответственно, можно сделать вывод, что результаты косвенного и прямого методов исследования изотермического изменения энтропии будут примерно совпадать в магнитных полях, достаточных для завершения ФП 1-го рода. Однако, величины q и ΔQ монокристаллического соединения MnAs меньше, чем величина скрытой теплоты перехода λ , определенная методом ДСК. Скрытая теплота перехода, измеренная в нулевом магнитном поле с помощью ДСК при нагревании, составляет $\lambda = 10.23$ кДж /кг, а при охлаждении $\lambda = -13.2$ кДж/кг (рис. 4.25). Подобная ситуация наблюдалась и ранее в области магнитоструктурных переходов, как для образцов с прямым (4.1.3), так и с обратным (гл. 3.3.5) МКЭ. Имеет место предположение, величина q не достигает своего насыщения в магнитных полях 10 Тл из-за наличия МКЭ парапроцесса.

Таблица 4.2 — Теплота магнитоструктурного фазового перехода 1-го монокристаллического соединения MnAs, определенная разными методами

| Процесс | q (прямой метод), [кДж/кг] | λ (ДСК), [кДж/кг] | ΔQ (Клапейрон-Клаузиус), [кДж/кг] |
|-------------------|---------------------------------|------------------------------|--|
| нагрев | 9.3 / $\mu_0 H = 10$ Тл | -10.23 | 9 / $T = 318.4$ К |
| охлаждение | 8.6 / $\mu_0 H = 10$ Тл | 13.2 | 8.2 / $T = 313.2$ К |
| термоциклирование | 9 / $\mu_0 H = 10$ Тл | | |

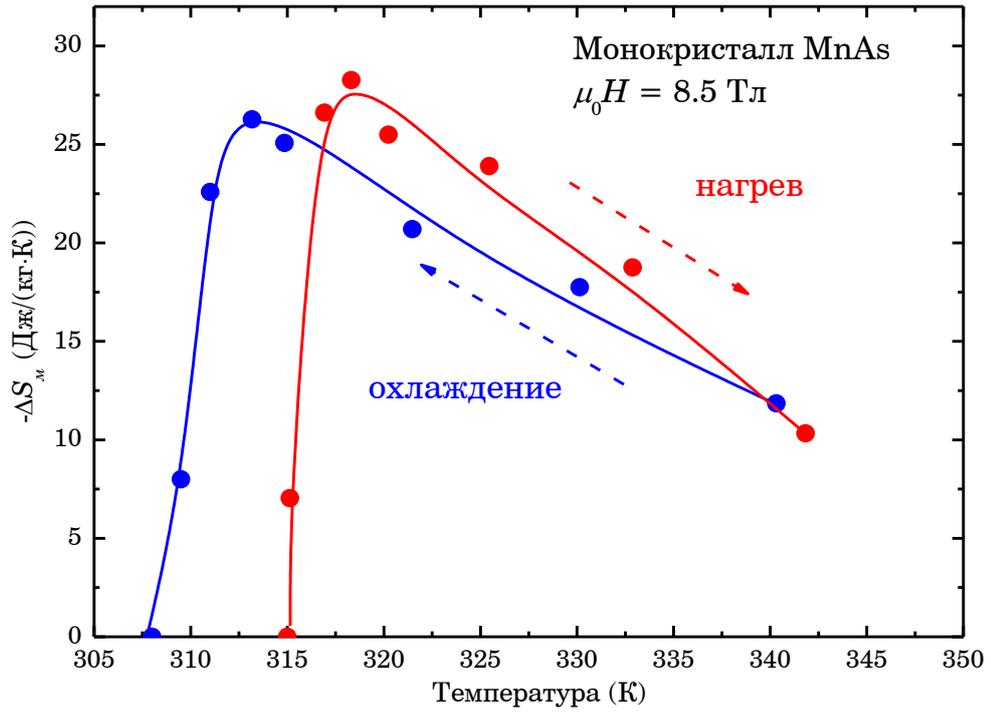


Рисунок 4.24 – Температурная зависимость изотермического изменения энтропии монокристаллического соединения MnAs, рассчитанная из температурных зависимостей намагниченности с использованием уравнения Клапейрона-Клаузиуса

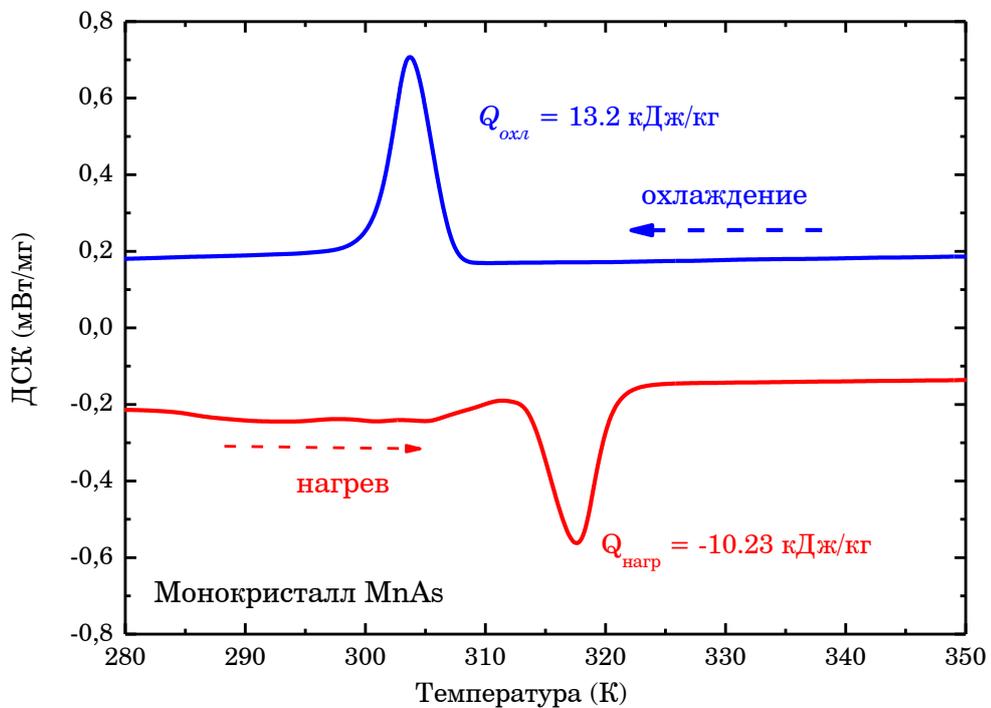


Рисунок 4.25 – Температурные зависимости ДСК-сигнала для монокристаллического соединения MnAs

Выводы по главе 4

1. Адиабатическое изменение температуры ΔT_{ad} в сплаве Гейслера $\text{Ni}_{2.16}\text{Mn}_{0.84}\text{Ga}$ изучено прямым методом в сильных магнитных полях. Зависимость $\Delta T_{ad}(T)$ в магнитных полях 5 и 10 Тл имеет максимумы в области температур фазовых переходов 1-го и 2-го рода. Величина ΔT_{ad} в области температуры Кюри составляет 2.4 и 3.8 К, в области магнитоструктурного перехода 3.3 и 4.7 К в магнитных полях 5 и 10 Тл, соответственно. Изотермическое поглощение/выделение тепла q при магнитоструктурном превращении в сплавах Гейслера $\text{Ni}_{2.16}\text{Mn}_{0.84}\text{Ga}$, исследовано прямым методом в сильных магнитных полях. В сплаве $\text{Ni}_{2.16}\text{Mn}_{0.84}\text{Ga}$ величина q в магнитном поле 14 Тл в области мартенситного перехода (3.1 кДж/кг) значительно превышает q , измеренную в области точки Кюри (1.8 кДж/кг).
2. С помощью разработанной оптической установки изучен магнитоструктурный ФП 1-го рода под действием сильных магнитных полей до 14 Тл в адиабатическом и изотермическом режимах на поли- и монокристаллических сплавах Гейслера $\text{Ni}_{2.16}\text{Mn}_{0.84}\text{Ga}$ и $\text{Ni}_{2.19}\text{Mn}_{0.81}\text{Ga}$, соответственно.
 - 2.1 Установлены следующие особенности протекания магнитоиндуцированного термоупругого мартенситного перехода в сильных магнитных полях:
 - В сплаве Гейслера $\text{Ni}_{2.16}\text{Mn}_{0.84}\text{Ga}$ в адиабатических условиях для полного завершения магнитоиндуцированного структурного превращения из высокотемпературной фазы (аустенит) в низкотемпературную фазу (мартенсит) требуется существенно большее магнитное поле, чем в изотермических.
 - В монокристаллическом сплаве $\text{Ni}_{2.19}\text{Mn}_{0.81}\text{Ga}$ установлен гетерогенный характер зарождения магнитоиндуцированной низкотемпературной фазы, из-за чего для индуцирования низкотемпературной фазы при повторных включениях магнитного поля необходима меньшая величина поля.
 - 2.2 На основе оптических наблюдений микроструктур построены магнитные ($T-\mu_0H$) фазовые диаграммы для моно- и поликристаллических сплавов Гейслера $\text{Ni}_{2.16}\text{Mn}_{0.84}\text{Ga}$ и $\text{Ni}_{2.19}\text{Mn}_{0.81}\text{Ga}$ до 12 Тл. Показано, что зависимость характерных температур фазового перехода 1-го рода от магнитного поля до 14 Тл имеет линейный вид с соответствующими коэффициентами наклона: 0.7 К/Тл и 0.5 К/Тл.
3. Экспериментальные исследования магнитных и магнитокалорических свойств монокристалла MnAs показали, что температура магнитоструктурного перехода 1-го рода с увеличением магнитного поля повышается, гистерезис сужается, и при $\mu_0H=8.5$ Тл и $T=345$ К гистерезис исчезает, т.е. наблюдается критическая точка на $T - \mu_0H$ фазовой диаграмме. Прямые измерения МКЭ монокристалла MnAs выявили максимальные значения при магнитном поле 10 Тл: $\Delta T_{ad} = 15$ К при $T=311$ К и $q=9.3$ кДж/кг при $T=318$ К. Полученные значения МКЭ в

совокупности являются рекордными среди известных в литературе для твердотельных магнетиков в магнитном поле 10 Тл.

4. Сравнение величин изотермического выделения/ поглощения тепла в сплаве Гейслера $\text{Ni}_{2.16}\text{Mn}_{0.84}\text{Ga}$ и монокристалле MnAs , определенных прямыми и косвенными методами в сильных магнитных полях показало, что при достаточной величине магнитного поля для завершения магнитоструктурного перехода, результаты прямого и косвенного методов определения изотермического поглощения/выделения тепла q приблизительно совпадают. Однако, величина скрытой теплоты перехода (метод ДСК, без поля) в обоих материалах меньше, чем величина изотермического выделения/ поглощения тепла в магнитном поле.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В заключении сформулированы основные результаты работы:

1. Методом аргонно-дуговой плавки изготовлена серия образцов сплавов Гейслера семейства $\text{Ni}_{43}\text{Mn}_{(50-y)}\text{In}_y\text{Co}_7$, где $12.35 \geq y \geq 12.1$. В сплавах с $y = 12.1; 12.2; 12.3; 12.35$ обнаружены магнитоструктурный ФП 1-го рода с характерными температурами вблизи комнатных температур и точка Кюри. Показано, что при уменьшении y температуры фазового перехода 1-го рода сдвигаются в область более высоких температур, приближаясь к точке Кюри. При этом температура Кюри не изменяется и равна примерно 427 К.

2. Методом нейтронной и синхротронной дифракции определены структурные свойства синтезированных сплавов Гейслера $\text{Ni}_{43}\text{Mn}_{37.9}\text{In}_{12.1}\text{Co}_7$, $\text{Ni}_{43}\text{Mn}_{37.7}\text{In}_{12.3}\text{Co}_7$ и $\text{Ni}_{43}\text{Mn}_{37.65}\text{In}_{12.35}\text{Co}_7$. В аустенитной фазе во всех трех сплавах установлена кубическая структура $L2_1$ (группа симметрии $Fm\bar{3}m$). В мартенситной фазе кристаллические структуры сплавов $\text{Ni}_{43}\text{Mn}_{37.7}\text{In}_{12.3}\text{Co}_7$ и $\text{Ni}_{43}\text{Mn}_{37.65}\text{In}_{12.35}\text{Co}_7$ представляют собой смесь из двух моноклинных фаз с модуляциями $5M$ и $7M$ ($P 1 2/m 1$). Кристаллическая структура сплава $\text{Ni}_{43}\text{Mn}_{37.9}\text{In}_{12.1}\text{Co}_7$ в фазе мартенсита – смесь модулированных моноклинных структур $6M$ и $8M$ ($P 1 2/m 1$). В данных сплавах также установлено: 97% замещенных атомов Co обычно занимают позиции атомов Ni , а остальные – узлы Mn ; позиции In заняты атомами Mn и In примерно с вероятностью 50%; большинство атомов Mn находятся – на позициях Mn (60%), 35% - на позициях In и 5% – на позициях Ni .

3. В сплаве $\text{Ni}_{43}\text{Mn}_{37.9}\text{In}_{12.1}\text{Co}_7$ в низкотемпературной фазе методом нейтронной дифракции установлено отсутствие антиферромагнитного упорядочения, при этом измерениями намагничивания на СКВИД магнетометре, обнаружено наличие состояния спинового стекла, и температура спин-стекольного перехода составляет ~ 19 К. Также в данном сплаве определен линейный характер температурной зависимости параметра решетки a в аустенитной фазе. Линейный тепловой коэффициент расширения в диапазоне 300-600 К равняется $9.2056 \pm 0.0043 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$. Количественный анализ фазового состава от температуры показал, что в диапазоне температур от 50 до 270 К наблюдается наличие двух модулированных структур $6M$ и $8M$; при температуре 50 К, отношение $8M$ к фазам $6M$ составляет около 60% на 40%, с увеличением температуры до 270 К доля фазы $6M$ возрастает, а массовая доля фазы $8M$ составляет менее 15%. При дальнейшем росте температуры от 270 К до 350 К имеет место сосуществование трех фаз: аустенитная кубическая $L2_1$, модулированные мартенситные фазы

6M и 8M. При $T=300$ К аустенитная фаза является доминирующей, вклад от фазы 8M минимален, но вклад от 6M фазы остается значительным. В области от 350 К до 600 К структура сплава представляет собой однофазный аустенит.

4. При исследовании обратного МКЭ в сплавах Гейслера $\text{Ni}_{43}\text{Mn}_{(50-y)}\text{In}_y\text{Co}_7$ ($12.35 \geq y \geq 12.1$) прямым и косвенным методами обнаружено, что при уменьшении y значения полного изменения энтропии и адиабатического изменения температуры (по модулю) повышаются за счет того, что увеличивается отрицательный вклад от кристаллической подсистемы и уменьшается положительный вклад от магнитной подсистемы вследствие уменьшения спонтанной намагниченности высокотемпературной фазы. Установлено, что абсолютные максимумы зависимостей $\Delta T_{ad}(T)$ в магнитном поле 10 Тл сплавов Гейслера $\text{Ni}_{43}\text{Mn}_{(50-y)}\text{In}_y\text{Co}_7$ при $12.35 \geq y \geq 12.1$ сдвигаются в область более высоких температур при уменьшении y за счет сдвига характерных температур фазового перехода 1-го рода. Величина изотермического поглощения/выделения тепла q сплава Гейслера $\text{Ni}_{43}\text{Mn}_{37.8}\text{In}_{12.2}\text{Co}_7$ определена при различных магнитных полях 5, 10, 14 Тл, и максимальное значение $q=-1.2$ кДж/кг наблюдается при $\mu_0 H=10$ Тл. Снижение величины $|q|$ при дальнейшем увеличении магнитного поля до 14 Тл объясняется завершением магнитоиндуцированного структурного перехода при 10 Тл, и, тем самым, достижения максимального отрицательного вклада от структурной подсистемы при увеличивающемся положительном вкладе от магнитной подсистемы.

5. Адиабатическое изменение температуры ΔT_{ad} в сплаве Гейслера $\text{Ni}_{2.16}\text{Mn}_{0.84}\text{Ga}$ изучено прямым методом в сильных магнитных полях. Зависимость $\Delta T_{ad}(T)$ в магнитных полях 5 и 10 Тл имеет максимумы в области температур фазовых переходов 1-го и 2-го рода. Величина ΔT_{ad} в области температуры Кюри составляет 2.4 и 3.8 К, в области магнитоструктурного перехода 3.3 и 4.7 К в магнитных полях 5 и 10 Тл, соответственно. Изотермическое поглощение/выделения тепла q при магнитоструктурном превращении в сплавах Гейслера $\text{Ni}_{2.16}\text{Mn}_{0.84}\text{Ga}$, исследовано прямым методом в сильных магнитных полях. В сплаве $\text{Ni}_{2.16}\text{Mn}_{0.84}\text{Ga}$ величина q в магнитном поле 14 Тл в области мартенситного перехода (3.1 кДж/кг) значительно превышает q , измеренное в области точки Кюри (1.8 кДж/кг).

6. Проведено сравнение величин изотермического выделения/поглощения тепла твердотельных магнитокалорических материалов, определенных прямыми и косвенными методами в сильных магнитных полях. Сопоставлены величины скрытой теплоты перехода и величины изотермического выделения/поглощения тепла индуцированного сильным магнитным полем в области магнитоструктурного перехода. Выявлено, что при достаточной

величине магнитного поля для завершения магнитоструктурного перехода, результаты прямого и косвенного методов определения изотермического поглощения/выделения тепла q приблизительно совпадают ($\text{Ni}_{43}\text{Mn}_{46}\text{Sn}_{11}$: $|q_{\text{прямой метод}}| = 5.5$ кДж/кг, $|\Delta Q_{\text{Клапейрон-Клаузиус}}| = 5.3$ кДж/кг; MnAs : $|q_{\text{прямой метод}}| = 9.3$ кДж/кг, $|\Delta Q_{\text{Клапейрон-Клаузиус}}| = 9$ кДж/кг). Также в материалах $\text{Ni}_{43}\text{Mn}_{46}\text{Sn}_{11}$, MnAs показано, что величины скрытой теплоты фазового перехода в нулевом магнитном поле больше ($\text{Ni}_{43}\text{Mn}_{46}\text{Sn}_{11}$: $|\lambda_{\text{ДСК}}| = 6.6$ кДж/кг; MnAs : $|\lambda_{\text{ДСК}}| = 10.2$ кДж/кг), чем изотермическое поглощение/выделения тепла в магнитных полях.

7. Создана оригинальная экспериментальная установка – оптический микроскоп, работающий в сильных магнитных полях до 14 Тл в температурном диапазоне 77К - 423 К, позволяющий изучать эволюцию микроструктуры мартенситных двойников сплавов под действием сильных магнитных полей в адиабатическом и изотермическом режимах методом непосредственного наблюдения (*in-situ*).

8. С помощью разработанной оптической установки изучен термоупругий мартенситный переход на поли- и монокристаллических сплавах Гейслера $\text{Ni}_{2.16}\text{Mn}_{0.84}\text{Ga}$, $\text{Ni}_{43}\text{Mn}_{46}\text{Sn}_{11}$ и $\text{Ni}_{2.19}\text{Mn}_{0.81}\text{Ga}$, соответственно, под действием сильных магнитных полей до 14 Тл в адиабатическом и изотермическом режимах. Установлены следующие особенности протекания магнитоиндуцированного термоупругого мартенситного перехода: в адиабатических условиях для обратимого термоупругого мартенситного перехода сплава Гейслера $\text{Ni}_{2.16}\text{Mn}_{0.84}\text{Ga}$ требуется значительно большее магнитное поле, чем в изотермических условиях. Остаточная низкотемпературная фаза в сплаве $\text{Ni}_{43}\text{Mn}_{46}\text{Sn}_{11}$ влияет на значения магнитоиндуцированного изотермического выделения/поглощения тепла. Так, например, при магнитном поле 10 Тл $q = -5.5$ кДж/кг при первом включении и $q = -4.6$ кДж/кг при втором включении магнитного поля. Разница значений при первом и втором включении магнитного поля обусловлена наличием остаточной низкотемпературной фазы. В монокристаллическом сплаве $\text{Ni}_{2.19}\text{Mn}_{0.81}\text{Ga}$ остаточная низкотемпературная фаза способствует зарождению мартенсита при меньших значениях магнитного поля, что доказывает гетерогенный характер зарождения магнитоиндуцированного мартенсита. На основе оптических наблюдений микроструктур построены магнитные ($T-\mu_0H$) фазовые диаграммы для моно- и поликристаллических сплавов Гейслера $\text{Ni}_{2.16}\text{Mn}_{0.84}\text{Ga}$, $\text{Ni}_{43}\text{Mn}_{46}\text{Sn}_{11}$ и $\text{Ni}_{2.19}\text{Mn}_{0.81}\text{Ga}$ до 14 Тл. Показано, что зависимость характерных температур фазового перехода 1-го рода от магнитного поля до 14 Тл имеет линейный вид с соответствующими коэффициенты наклона: 0.7 К/Тл, - 2.8 К/Тл, 0.5 К/Тл.

9. Экспериментальные исследования магнитных и магнитокалорических свойств монокристалла MnAs показали, что температура магнитоструктурного перехода 1-го рода с увеличением магнитного поля повышается, гистерезис сужается, и при $\mu_0 H = 8.5$ Тл и $T = 345$ К гистерезис исчезает, т.е. наблюдается критическая точка на $T - \mu_0 H$ фазовой диаграмме. Прямые измерения МКЭ монокристалла MnAs выявили максимальные значения при магнитном поле 10 Тл: $\Delta T_{ad} = 15$ К при $T = 311$ К и $q = 9.3$ кДж/кг при $T = 318$ К. Полученные значения МКЭ в совокупности являются рекордными среди известных в литературе для твердотельных магнетиков в магнитном поле 10 Тл.

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ

A_s , T_{As} – температура начала образования аустенита при магнитоструктурном фазовом переходе

A_f , T_{Af} – температура окончания образования аустенита при обратном магнитоструктурном

EDX – энергодисперсионная рентгеновская спектроскопия (energy dispersive X-ray spectroscopy)

M_s , T_{Ms} – температура начала образования мартенсита при прямом магнитоструктурном фазовом переходе

M_f , T_{Mf} – температура окончания образования мартенсита при прямом магнитоструктурном фазовом переходе

q – изотермическое выделение/поглощение тепла

ΔS_m – изотермическое изменение энтропии

ΔT_{ad} – адиабатическое изменение температуры

T_c – температура Кюри

ДСК – дифференциальная сканирующая калориметрия

МКЭ – магнитокалорический эффект

МП – мартенситный переход

ФП – фазовый переход (фазовое превращение)

ЭПФ – эффект памяти формы

ПУБЛИКАЦИИ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

Публикации в журналах, вошедших в Перечень изданий, рекомендованных ВАК:

- A1. Дильмиева, Э.Т. Формирование структуры мартенситных двойников в сплаве гейслера $Ni_{2.16}Mn_{0.84}Ga$ под действием сильных магнитных полей в адиабатических и изотермических условиях / Э.Т. Дильмиева, Ю.С. Кошкидько, В.В. Коледов, А.П. Каманцев, А.В. Маширов, Я. Цвик, В.В. Ховайло, В.Г. Шавров. // Известия РАН. Серия Физическая. – 2017. – Т. 81. – № 11. – С. 1428-1434.
- A2. Дильмиева, Э.Т. Быстрозакаленные ленты ферромагнетиков с памятью формы для магнитоуправляемых микромеханических устройств / Э.Т. Дильмиева, А.В. Иржак, А.П. Каманцев, В.В. Коледов, В.Г. Шавров, Р.М. Гречишкин, Е.П. Красноперов, В.А. Дикан, Ф. Альбертини, С. Фаббрици, Л. Гонзалез-легаррета, Б. Эрнандо // Радиотехника и электроника. – 2017. – Т. 62. – № 7. – С. 703-713.
- A3. Батдалов, А.Б. Магнитные, тепловые и электрические свойства сплава Гейслера $Ni_{45.37}Mn_{40.91}In_{13.72}$ / А.Б. Батдалов, А.М. Алиев, Л.Н. Ханов, В.Д. Бучельников, В.В. Соколовский, В.В. Коледов, В.Г. Шавров, А.В. Маширов, Э.Т. Дильмиева. // ЖЭТФ. – 2016. – Т. 149. – № 5. – С. 1011-1021.
- A4. Каманцев, А.П. Прямое измерение магнитокалорического эффекта метамагнитного сплава гейслера $Ni_{43}Mn_{37.9}In_{12.1}Co_7$ / А.П. Каманцев, В.В. Коледов, А.В. Маширов, Э.Т. Дильмиева, В.Г. Шавров, Я. Цвик, И.С. Терешина. // Известия РАН. Серия Физическая. – 2014. – Т. 78. – № 9. – С. 1180-1182.
- A5. Дильмиева, Э.Т. Измерение намагниченности материалов в сильных магнитных полях при адиабатических условиях / Э.Т. Дильмиева, А.П. Каманцев, А.В. Маширов, В.В. Коледов. // Нелинейный мир. – 2015. – Т. 13. – № 2. – С. 9-11.
- A6. Дильмиева, Э.Т. *In-situ* исследование мартенситного перехода в сплаве Гейслера $Ni_{2.16}Mn_{0.84}Ga$ в сильных магнитных полях / Э.Т. Дильмиева, А.П. Каманцев, А.В. Маширов, В.В. Коледов. // Нелинейный мир. – 2016. – Т. 14. – № 1. – С. 23-25.
- A7. Дильмиева, Э.Т. Гигантский магнитокалорический эффект при обратимом магнитоструктурном переходе в сплаве Гейслера семейства Ni-Mn-Ga / Э.Т. Дильмиева, В.В. Коледов, Ю.С. Кошкидько. // Нелинейный мир. – 2017. – Т. 54. – № 2. – С. 59-62.

Публикации в зарубежных рецензируемых журналах, входящих в Международные реферативные базы данных и системы цитирования Scopus и Web of Science:

- A8. Koshkid'ko, Y., Kinetic effects in the magnetic and magnetocaloric properties of metamagnetic $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{35}\text{In}_{14.25}\text{B}_{0.75}$ / Y. Koshkid'ko, S. Pandey, A. Quetz, A. Aryal, I. Dubenko, J. Cwik, **E. Dilmieva**, A. Granovsky, E. Lähderanta, S. Stadler, N. Ali. // *JMMM*. – 2018. – V. 459. P. 98–101.
- A9. **Dilmieva, E. T.** Research of magnetocaloric effect of Ni-Mn-In-Co Heusler alloys by the direct methods in magnetic fields up to 14 T / **E.T. Dilmieva**, Yu. S. Koshkid'ko, A. P. Kamantsev, V. V. Koledov, A.V. Mashirov, V. G. Shavrov, V.V. Khovaylo, M. V. Lyange, J. Cwik, L. Gonzalez-Legarreta, H. Blanca Grande. // *IEEE Transactions on Magnetics*. – 2017. – V. 53. – №. 11. – P. 2503705.
- A10. Madiligama, A.S.B., Thermal and magnetic hysteresis associated with martensitic and magnetic phase transformations in $\text{Ni}_{52}\text{Mn}_{25}\text{In}_{16}\text{Co}_7$ Heusler alloy / A.S.B. Madiligama, P. Ari-Gur, Y. Ren, V.V. Koledov, **E.T. Dilmieva**, A.P. Kamantsev, A.V. Mashirov, V.G. Shavrov, L. Gonzalez-Legarreta, B.H. Grande // *JMMM*. – 2017. – V. 442. – P. 25-35.
- A11. Madiligama, S. B. Crystalline structure and magnetic behavior of the $\text{Ni}_{41}\text{Mn}_{39}\text{In}_{12}\text{Co}_8$ alloy demonstrating giant magnetocaloric effect / S. B. Madiligama, P. Ari-Gur, V. G. Shavrov, V. V. Koledov, S. Calder, A. V. Mashirov, A. P. Kamantsev, **E. T. Dilmieva**, L. Gonzalez-Legarreta, B. H. Grande, V. V. Vega and A. Kayani. // *Smart Materials and Structures*. – 2016. – V. 25. – № 8. – P. 085013.
- A12. Koshkid'ko, Yu.S. Direct in situ study of magnetocaloric effect and martensitic twins structure of Ni-Mn-Ga Heusler alloy in high magnetic fields up to 14 T / Yu.S. Koshkid'ko, **E.T. Dilmieva**, J. Cwik, A.P. Kamantsev, V.V. Khovaylo, V.V. Koledov, V.S. Kraposhin, A.V. Mashirov, V.G. Shavrov. // *Refrigeration Science and Technology Proceedings*. – 2016. – P. 206-209.
- A13. Kamantsev, A. Influence of Additional Annealing on Properties of Ni-Mn-In-Co Heusler Alloy / A. Kamantsev, **E. Dilmieva**, A. Mashirov, V. Koledov, V. Shavrov, V. Khovaylo, M. Lyange, S. Konoplyuk, V. Kokorin, R. Grechishkin, P. Ari-Gur. // *Microscopy and Microanalysis*. – 2015. – V.21. –№ S3. – P. 1757-1758.
- A14. Gasanov, O.V. Control of the domain structure and stray fields of MEMS magnetic elements by electron microscopy / O.V. Gasanov, A.I. Ivanova, L.E. Afanasieva, **E.T. Kalimullina**, R.M. Grechishkin // *Journal of Surface Investigation*. – 2015. – V.9. –№ 5. – P. 913-916.
- A15. Ivanova, A.I. Optical anisotropy and domain structure of multiferroic Ni-Mn-Ga and Co-Ni-Ga Heusler-type alloys / A.I. Ivanova, O.V. Gasanov, E.T. Kaplunova, **E.T. Kalimullina**, A.B. Zalyotov, R.M. Grechishkin // *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*. – 2015. – V.77. – № 1. – P. 012047.
- A16. Kamantsev, A. Thermomagnetic and magnetocaloric properties of metamagnetic Ni-Mn-In-Co Heusler alloy in magnetic fields up to 140 kOe / A. Kamantsev, V. Koledov, **E. Dilmieva**, A.

Mashirov, V. Shavrov, J. Cwik, I. Tereshina, V. Khovaylo, M. Lyange, L. Gonzalez-Legarreta, B. Hernando, P. Ari-Gur // EPJ Web of Conferences. – 2014. – V.75. –P. 04008.

Публикации в трудах всероссийских и международных конференций:

- A17. **E. Dilmieva**, I. Koshkidko, A.P. Kamantsev, V. Koledov, A. Mashirov, V. Shavrov, J. Cwik, V. Khovaylo and B. Grande. Research of magnetocaloric effect of Ni-Mn-In-Co- based Heusler alloys by the direct method in magnetic fields up to 14 T. Digest Book. INTERMAG Europe 2017, 24th - 28th April 2017, Dublin, Ireland, p. 343.
- A18. **Dilmieva E.T.**, Koshkid'ko Yu.S., Koledov V.V., Kamantsev A.P., Shavrov V.G., Khovaylo V.V. In-situ research of martensitic transition in poly- and single crystals Heusler alloys under different thermodynamic conditions. Book of Abstracts of Moscow International Symposium on Magnetism (MISM), 1–5 July 2017, Moscow, p. 482.
- A19. **Э.Т. Дильмиева**, Ю.С. Кошкидько, В.В. Коледов, А.П. Каманцев, А.В. Маширов, В.В. Ховайло, В.В. Марченков, С.М. Емельянова, В.Г. Шавров. *In-situ* исследование магнитоиндуцированных фазовых переходов в моно- и поликристаллах сплавов Гейслера при разных термодинамических условиях в сильных магнитных полях. Сборник трудов XII Международного семинара «Магнитные фазовые переходы», 7 сентября 2017 г., Махачкала, с. 23-24.
- A20. V.V. Marchenkov, S.M. Emelyanova, E.B. Marchenkova, Yu.S. Koshkid'ko, J. Cwik, **E.T. Dilmieva**, V.G. Pushin, R.L. Wang, C.P. Yang, F. Sauerzopf, H.W. Weber. Magnetocaloric effect in $Ni_{43}Mn_{46}Sn_{11-x}Z_x$ ($Z = Ge, Si; x = 0, 1, 2$) in magnetic fields of up to 14 T. Abstracts of VI Euro-Asian Symposium "Trends in MAGnetism" (EASTMAG-2016), August 15-19, 2016, Krasnoyarsk, Russia, p. 107-108.
- A21. **E.T. Dilmieva**, Yu.S.Koshkid'ko, J.Cwik, E.B.Marchenkova, V.V.Marchenkov, V.V.Koledov, A.P.Kamantsev, A.V.Mashirov, V.G.Shavrov, V.V.Khovaylo, V.S.Kraposhin, R.L.Wang, C.P.Yang. In-situ study of the martensitic transition in poly- and single crystals of Heusler alloys in high magnetic fields of up to 14 T. Abstracts of 8th Joint European Magnetic Symposia (JEMS-2016), 21–26 August 2016, Glasgow, UK, p. 229.
- A22. **Э.Т. Дильмиева**, В.В. Коледов, А.П. Каманцев, А.В. Маширов, В.Г. Шавров, Ю.С. Кошкидько, Я. Цвиг, В.В. Ховайло, М. Лянге, А.С. Мадилигама, П. Ари-Гур, Л. Гонзалес-Легаррета, Б. Эрнандо Гранде. Магноструктурный переход в сплавах Гейслера в сильных магнитных полях. IX Международная конференция «Фазовые превращения и прочность кристаллов-2016», 7-11 ноября 2016, Черноголовка, МО, Россия, с. 125
- A23. **Э.Т. Дильмиева**, В.В.Коледов, Ю.С.Кошкидько, В.В.Ховайло Исследование фазового

перехода 1-го рода в сплавах Гейслера под действием сильных магнитных полей в изотермических и адиабатических условиях. Тезисы докладов. XVII Всероссийская школа-семинар по проблемам физики конденсированного состояния вещества (СПФКС-17), 15-22 ноября 2016, Екатеринбург, с. 87.

- A24. **Э.Т. Дильмиева**, А.П.Каманцев, В.В.Коледов, Е.П.Красноперов, А.В.Маширов, В.Г.Шавров, Ю.С.Кошкидько, А.С. Лось, В.И.Нижанковский, К.Рогацкий, Я.Цвик, И.С.Терешина. Магнитокалорический эффект и магнитная память формы в новых функциональных магнитных материалах в сильных магнитных полях. Тезисы сессии секции “Магнетизм” Научного совета РАН по физике конденсированных сред, 1-2 декабря 2016 г., ИФП РАН, с. 36-37.
- A25. **Дильмиева Э.Т.**, Каманцев А.П., Коледов В.В., Маширов А.В., Шавров В.Г., Гречишкин Р.М., Эрнандо Б., Гонсалес Л., Гарсия Х., Прида В., Ари-Гур П., Мадилгама А., Кокорин В.В., Коноплюк С.М., Суньол Х. Магнитоуправляемый термоупругий мартенситный переход в сплаве Гейслера Ni-Mn-In(Co). Материалы Междун. конф. «Сплавы с эффектом памяти формы: свойства, технологии и перспективы». 26-30 мая 2014г., г. Витебск, Беларусь, с. 110-112.
- A26. **Dilmieva E.T.**, Kamantsev A.P., Koledov V.V., Mashirov A.V., Shavrov V.G., Khovaylo V.V., González-Legarreta L., Hernando B., Kokorin V.V., Konoplyuk S.M. Effect of heat treatment on the magnetic properties of Ni-Mn-In-Co Heusler alloys. Book of Abstracts. Moscow International Symposium on Magnetism (MISM-2014), 29 June – 3 July 2014, p. 348.
- A27. **Э.Т. Дильмиева**, А.П. Каманцев, В.В. Коледов, А.В. Маширов, В.И. Нижанковский, В.Г.Шавров, И.С.Терешина. Новые прямые методы измерений магнитокалорических свойств материалов. Заседание секции “Магнетизм” Научного совета РАН по физике конденсированных сред, 4-5 декабря 2014 г., Институт физических проблем РАН, с. 17-18.

Патенты автора:

- П1. Способ и устройства для измерения магнитокалорического эффекта: пат. 2571184 Рос. Федерация: G01K17/00 / Коледов В. В., Шавров В.Г., Маширов А.В., Цвик Я., Кошкидько Ю.С., фон Гратовски С.В., Каманцев А.П., Дильмиева Э.Т.; заявитель и патентообладатель Российская Федерация, ИРЭ им. В.А. Котельникова РАН – № 2014127189/28; заявл. 03.07.14; опубл. 20.12.2015, Бюл. № 35.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Planes, A. Magnetocaloric effect and its relation to shape-memory properties in ferromagnetic Heusler alloys / A. Planes, L. M \tilde{a} osa, M. Acet // *J. Phys.: Condens. Matter.* – 2009 V. 21 (23). – № 233201. – P. 1-29.
2. Webster, P. Magnetic order and phase transformation in Ni₂MnGa / P. Webster, K. Ziebeck, S. Town, M. Peak // *Philosophical Magazine B: Physics of Condensed Matter Statistical Mechanics, Electronic, Optical and Magnetic Properties.* – 1984. – V. 49 (3) – P. 295-310.
3. Vasil'ev, A. N. Structural and magnetic phase transitions in shape-memory alloys Ni_{2+x}Mn_{1-x}Ga / A. N. Vasil'ev, A. D. Bozhko, V. V. Khovailo, I. E. Dikshtein, V. G. Shavrov, V. D. Buchelnikov, M. Matsumoto, S. Suzuki, T. Takagi, J. Tani // *Phys. Rev. B.* – 1999. – V. 59. – №. 2. – P. 1113-1120.
4. Vasil'ev, A. N. Dilatometric study of Ni_{2+x}Mn_{1-x}Ga under magnetic field / A. N. Vasil'ev, E. I. Estrin, V. V. Khovailo, A. D. Bozhko, R. A. Ischuk, M. Matsumoto, T. Takagi, J. Tani // *Int. J. Appl. Electromagn. Mech.* – 2000. – V. 12. – №. 1-2. – P. 35-40.
5. Gottschall, T. Contradictory role of the magnetic contribution in inverse magnetocaloric Heusler materials / T. Gottschall, K.P. Skokov, D. Benke, Markus E. G., O. Gutfleisch // *Phys. Rev. B.* – 2016. – V. 93. – №. 184431. – P. – 1-6.
6. Buchelnikov, V. Magnetic shape-memory alloys: Phase transitions and functional properties / V. Buchelnikov, A. Vasiliev, V. Koledov, S. Taskaev, V. Khovaylo, V. Shavrov // *UFN.* – 2006. V. – 49 (8) – P. 871-877.
7. Skokov, K.P., Magnetocaloric effect, magnetic domain structure and spin-reorientation transitions in HoCo₅ single crystals / K.P. Skokov, Yu.G. Pastushenkov, Yu.S. Koshkid'ko, G. Shutz, D. Goll, T.I. Ivanova, S.A. Nikitin, E.M. Semenova, A.V. Petrenko // *JMMM.* – 2011. – V. 323. – P. 447-450.
8. Karpenkov, D.Yu. Adiabatic temperature change of micro- and nanocrystalline Y₂Fe₁₇ heat-exchangers for magnetic cooling / D. Yu. Karpenkov, K.P. Skokov, J. Liu, A. Yu. Karpenkov, E.M. Semenova, E.L. Airiyan, Yu. G. Pastushenkov, O. Gutfleisch // *J. Alloys Compd.* – 2016. – V. 668. – P. 40–45.
9. Nikitin, S. A. Giant rotating magnetocaloric effect in the region of spin-reorientation transition in the NdCo₅ single crystal / S. A. Nikitin, K. P. Skokov, Yu. S. Koshkid'ko, Yu. G. Pastushenkov, T. I. Ivanova // *Phys. Rev. Lett.* – 2010. – V. 105. – №. 137205. – P. 1-4.
10. Khovaylo, V.V. Adiabatic temperature change at first-order magnetic phase transitions: Ni_{2.19}Mn_{0.81}Ga as a case study / V.V. Khovaylo, K.P. Skokov, Yu.S. Koshkid'ko, V.V. Koledov,

- V.G. Shavrov, V.D. Buchelnikov, S.V. Taskaev, H. Miki, T. Takagi, A.N.Vasiliev // *Phy. Rev. B.* – 2008. – V. – 78 (6). – №. 060403. – P. 1-4.
11. Tishin, A.M. *The Magnetocaloric Effect and its Applications* / A.M. Tishin, Y.I. Spichkin. – Bristol and Philadelphia: Institute of Physics Publishing, 2003. – 475 p.
 12. Koshkid'ko, Y.S. Magnetocaloric properties of Gd in fields up to 14 T / Y.S. Koshkid'ko, J. Ćwik, T.I. Ivanova, S.A. Nikitin, M. Miller, K. Rogacki // *JMMM.* – 2017. – V. 433. – P. 234-238.
 13. Pecharsky, V.K. Magnetocaloric effect from indirect measurements: Magnetization and heat capacity / Jr.V.K. Pecharsky, K.A. Gschneidner // *J. Appl. Phys.* – 1999. – V. 86. – P. 565–575.
 14. Moya, X. Caloric materials near ferroic phase transitions / X. Moya, S. KarNarayan and N.D Mathur // *Nature Materials.* – 2014. – T. 13 – C. 439-450.
 15. Liu, J. Giant magnetocaloric effect driven by structural transitions. / J. Liu, T. Gottschall, K. P. Skokov, J. D. Moore, O. Gutfleisch // *Nat. Mater.* – 2012. – V. 11. – № 7. – P. 620–626.
 16. Czaja, P. Surface topography, microstructure and magnetic domains in Al for Sn substituted metamagnetic Ni-Mn-Sn Heusler alloy ribbons / P. Czaja, W. Maziarz, J. Przewoznik, A. Zywczyk, P. Ozga, M. Bramowicz, S. Kulesza, J. Dutkiewicz // *Intermetallics.* – 2014. – V. 55. – P. 1-8.
 17. Pond, R.C. Deformation twinning in Ni₂MnGa / R.C. Pond, B. Muntifering, P. Mullner // *Acta Materialia.* – 2012. – V. 60. – №. 9. – P. 3976-3984.
 18. Митюк, В.И. Магнитоструктурные фазовые переходы в монокристалле арсенида марганца / В.И. Митюк, Н.Ю. Панкратов, Г.А. Говор, С.А. Никитин, А.И. Смаржевская // *ФТТ.* – 2012. – Т. 54. – № 10. – С. 1865-1872.
 19. Ito, W. Martensitic and Magnetic Transformation Behaviors in Heusler-Type NiMnIn and NiCoMnIn Metamagnetic Shape Memory Alloys / W. Ito, Y. Imano, R. Kainuma, Y. Sutou, K. Oikawa, K. Ishida // *Metallurgical and materials transactions A.* – 2007. – V. 38. – №. 4. – P. 759-766.
 20. Gottschall, T. Large reversible magnetocaloric effect in Ni-Mn-In-Co // T. Gottschall, K.P. Skokov, B. Frincu, O. Gutfleisch // *Appl. Phys. Lett.* – 2015. – V. 106. – №. 021901. – P. 1-4.
 21. Базаров, И.П. Термодинамика / И.П. Базаров – М.: Физ.-мат. литература, 1961. – 292 с.
 22. Гражданкина, Н.П. Число валентных электронов и структура металлов и интерметаллических соединений / Н.П. Гражданкина // *УФН.* – 1968. – Т. 96. – № 2. – P. 291-325.
 23. Kittel, C. Model of Exchange-Inversion Magnetization // *Phys. Rev.* – 1960. – V. 120. – №. 2. – P. 335-342.
 24. Bean, C.P. Magnetic Disorder as a First-Order Phase Transformation / C. P. Bean, D. S. Rodbell // *Phys. Rev.* – 1962. – V. 126. – № 1. – P. 104-115.

25. Хачатурян, А.Г. Теория фазовых превращений и структура твердых растворов / А.Г. Хачатурян. – Москва: Изд-во Наука, 1974. – 384 с.
26. Васильев, А. Н., Бучельников, В. Д., Такаги, Т., Ховайло, В. В., Эстрин, Э. И. Ферромагнетики с памятью формы //Успехи физических наук. – 2003. – Т. 173. – №. 6. – С. 577-608.
27. Гуляев, А.П. Металловедение: учебник для вузов / А.П. Гуляев. – 6-е изд. перераб. и доп. – М.: Металлургия, 1986. – 544 с.
28. Билби, Б. А., Христиан, И. В. Мартенситные превращения //Успехи физических наук. – 1960. – Т. LXX. – №. 3. – С. 515-564.
29. Любодюк, В. А., Эстрин, Э. И. Изотермическое мартенситное превращение //Успехи физических наук. – 2005. – Т. 175. – №. 7. – С. 745-765.
30. Курдюмов, Г. В. Бездиффузионные (мартенситные) превращения в сплавах //Журнал технической физики. – 1948. – Т. 18. – №. 8.
31. Christian, J.W. The theory of transformations in Metals and alloys / J.W. Christian. – Oxford: Pergamon Press, 1965. –113 p.
32. Магнитные свойства и доменная структура сплавов Гейслера: учебное пособие. / Гречишкин Р.М., Иванова А.И., Е.В. Барабанова. - Тверь.: ТвГУ, 2016. – 76 с.
33. Гречишкин, Р.М. Доменная структура ферромагнитных сплавов Гейслера и редкоземельных интерметаллических соединений в области магнитных фазовых переходов: автореф. дис. ... д-ра. физ.-мат. наук: 01.04.11 / Гречишкин Ростислав Михайлович. – Тверь., 2016. – 38 с.
34. Ullakko, K. Magnetically controlled shape memory effect in Ni₂MnGa intermetallics / K. Ullakko, V.V. Kokorin, R.C. O'Handley // Scripta Materialia. – 1997. –V. 36. – №. 10. – P. 1133-1138.
35. Chopra, H. D. Magnetic-field-induced twin boundary motion in magnetic shape-memory alloys / H. D. Chopra, C. Ji, V. Kokorin // Phys. Rev. B. – 2000. – V. 61. – №. 22. – P. R14 913-R14 915.
36. Lewis, L. H. Coupled magnetic, structural, and electronic phase transitions in FeRh / L. H. Lewis, C. H. Marrows, S. Langridge // J. Phys. D: Appl. Phys. – 2016. – V. 49. – №. 323002. – P.1-18.
37. Ramirez, A. P. Colossal magnetoresistance / A. P. Ramirez // J. Phys.: Condens. Matter – 1997. – V. 9. – №. 39. – P.8171-8199.
38. Pecharsky, V. K. Giant magnetocaloric effect in Gd₅(Si₂Ge₂) / V. K. Pecharsky, K.A. Gschneidner // Phys. Rev. Lett. – 1997. – V. 78. – №. 23. – P.4494-4497.
39. Wada, H. Giant magnetocaloric effect of MnAs_{1-x}Sb_x / H. Wada, Y. Tanabe // Appl. Phys. Lett. – 2001. – V. 79. – №. 20. – P.3302-3304.

40. O'Handley, R. C. Phenomenology of giant magnetic-field-induced strain in ferromagnetic shape-memory materials / R. C. O'Handley, S. J. Murray, M. Marioni, H. Nembach, S. M. Allen // *J. Appl. Phys.* – 2000. – V. 87. – №. 9. – P.4712-4717.
41. F. Heusler, W. Starck, E. Haupt. Über die Synthese ferromagnetischer Manganlegierungen // *Verh. d. DPG.* – 1903. – Vol. 5. – P. 220–223.
42. Heusler, F. Über magnetische Manganlegierungen / F. Heusler // *Verhandlungen der Deutschen Physikalischen Gesellschaft.* – 1903. – Vol. 5. – P. 219.
43. De Groot, R.A. New Class of Materials: Half-Metallic Ferromagnets / R. A. de Groot, F. M. Mueller, P. G. van Engen, K. H. J. Buschow // *Phys. Rev. Lett.* – 1983. – V. 50. – №. 25. – P. 2024-2027.
44. Ullakko, K. Large magnetic-field-induced strains in Ni₂MnGa single crystals / K. Ullakko, J. K. Huang, C. Kantner, R. C. O'Handley, V. V. Kokorin // *Appl. Phys. Lett.* – 1996. – V. 69. – №. 13. – P. 1966-1968.
45. Moya, X. Martensitic transition and magnetic properties in Ni–Mn–X alloys / X. Moya, L. Manosa, A. Planes, T. Krenke, M. Acet, E. F. Wassermann // *Materials Science and Engineering A.* – 2006. – V. 438-440. – №. 25. – P. 911-915.
46. Han, Z. D. Large magnetic entropy changes in the Ni_{45.4}Mn_{41.5}In_{13.1} ferromagnetic shape memory alloy / Z. D. Han, D. H. Wang, C. L. Zhang, S. L. Tang, B. X. Gu, and Y. W. Du // *Appl. Phys. Lett.* – 2006. – V. 89. – №. 182507. – P. 1-3.
47. Krenke, T. Martensitic transitions and the nature of ferromagnetism in the austenitic and martensitic states of Ni-Mn-Sn alloys / T. Krenke, M. Acet, E. F. Wassermann, X. Moya, L. Mañosa, A. Planes // *Phys. Rev. B.* – 2005. – V. 72. – №. 014412. – P. 1-9.
48. Wang, C. W. A linear elastic Ni₅₀Mn₂₅Ga₉Cu₁₆ martensitic alloy / C.W. Wang, J.M. Wang, C.B. Jiang // *Rare Metals.* – 2013. – V. 32. – №. 1. – P. 29-32.
49. Galanakis, I. Slater-Pauling behavior and origin of the half-metallicity of the full-Heusler alloys / I. Galanakis, P. Dederichs, N. Papanikolaou. // *Phys. Rev. B.* – 2002. – V. 66. – №. 174429. – P. 1-9.
50. Trudel, S. Magnetic anisotropy, exchange and damping in cobalt-based full-Heusler compounds: an experimental review // S. Trudel, O. Gaier, J. Hamrle, B. Hillebrands // *J. Phys. D: Appl. Phys.* – 2010. – V. 43. – №. 193001. – P.1-26.
51. Kreiner, G. New Mn₂-based Heusler compounds / G. Kreiner, A. Kalache, S. Hausdorf, V. Alijani, J.-F. Qian, G. Shan, U. Burkhardt, S. Ouardi, C. Felser // *Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie.* – 2014. – V. 640. – №. 5. – P.738-752.

52. Ritchie, L. Magnetic, structural, and transport properties of the Heusler alloys Co_2MnSi and NiMnSb / L. Ritchie, G. Xiao, Y. Ji, T.Y. Chen, C. L. Chien, G. Wu // *Phys. Rev. B.* – 2003. – V. 68. – №. 104430. – P. 1-6.
53. Liu, G. Mn_2CoZ ($Z = \text{Al, Ga, In, Si, Ge, Sn, Sb}$) compounds: structural, electronic, and magnetic properties / G. D. Liu, X. F. Dai, H. Y. Liu, J. L. Chen, Y. X. Li, G. Xiao, G. H. Wu // *Phys. Rev. B.* – 2008. – V. 77. – №. 014424. – P. 1-12.
54. Graf, T. Simple rules for the understanding of Heusler compounds / T. Graf, C. Felser, S. S.P. Parkin // *Prog. Solid State Chem.* – 2011. – V. 126. – № 1. – P. 1-50.
55. Hames, F. A. Ferromagnetic alloy phases near the compositions Ni_2MnIn , Ni_2MnGa , Co_2MnGa , Pd_2MnSb , and PdMnSb / F. A. Hames // *J. Appl. Phys.* – 1960. – №. 5. – P. S370-S371.
56. Webster, P. J. The magnetic and chemical structures of the Heusler alloys: PhD thesis / Peter John Webster. – University of Sheffield, 1968. – P. 1-128.
57. Yu, G.-H. Recent progress in Heusler-type magnetic shape memory alloys / G.-H. Yu, Y.-L. Xu, Z.-H. Liu, H.-M. Qiu, Z.-Y. Zhu, X.-P. Huang, L.-Q. Pan // *Rare Metals.* – 2015. – V. 34. – №. 8. – P. 527-539.
58. Bradley, A. J. The Crystal Structure of the Heusler Alloys / A. J. Bradley, J. W. Rodgers // *Proc. R. Soc. Lond. A.* – 1934. – V. 144. – P. 340-359.
59. Jiang, C. Composition dependence on the martensitic structures of the Mn-rich NiMnGa alloys / C. Jiang, Y. Muhammad, L. Deng, W. Wu, H. Xu // *Acta Mater.* – 2004. – V. 52. – №. 9. – P. 2779–2785.
60. Jing, C. Martensitic phase transition, inverse magnetocaloric effect, and magnetostrain in $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{37-x}\text{Fe}_x\text{In}_{13}$ Heusler alloys / C. Jing, X. L. Wang, P. Liao, Z. Li, Y. J. Yang, B. J. Kang, D. M. Deng, S. X. Cao, J. C. Zhang, J. Zhu // *J. Appl. Phys.* – 2013. – V. 114. – №. 063907. – P. 1-5.
61. Kainuma, R. Magnetic-field-induced shape recovery by reverse phase transformation / R. Kainuma, Y. Imano, W. Ito, Y. Sutou, H. Morito, S. Okamoto, O. Kitakami, K. Oikawa, A. Fujita, T. Kanomata, K. Ishida // *Nature.* – 2006. – V. 439. – №. 7079. – P. 957–960.
62. Khan, M. Magnetic and structural phase transitions in Heusler type alloys $\text{Ni}_2\text{MnGa}_{1-x}\text{In}_x$ / M. Khan, I. Dubenko, S. Stadler, N. Ali // *J. Phys. Condens. Matter.* – 2004. – V. 16. – №. 29. – P. 5259–5266.
63. Zheng, H. Composition-dependent crystal structure and martensitic transformation in Heusler Ni-Mn-Sn alloys / H. Zheng, W. Wang, S. Xue, Q. Zhai, J. Frenzel, Z. Luo // *Acta Mater.* – 2013. – V. 61. – №. 12. – P. 4648–4656.
64. Yan, H. Crystal structure determination of incommensurate modulated martensite in Ni-Mn-In Heusler alloys / H. Yan, Y. Zhang, N. Xu, A. Senyshyn, H.-G. Brokmeier, C. Esling, X. Zhao, L. Zuo // *Acta Materialia.* – 2015. – V. 88. – P. 375-388.

65. Brown, D. Photoelectron spectroscopy of manganese-based Heusler alloys / D. Brown, M. D. Crapper, K. H. Bedwell, M. T. Butterfield, S. J. Guilfoyle, A. E. R. Malins, M. Petty // *Phys. Rev. B.* – 1998. – V. 57. – №. 3. – P. 1563-1571.
66. Kimura, A. Magnetic circular dichroism in the soft-x-ray absorption spectra of Mn-based magnetic intermetallic compounds / A. Kimura, S. Suga, T. Shishidou, S. Imada, T. Muro, S.Y. Park, T. Miyahara, T. Kaneko, T. Kanomato // *Phys. Rev. B.* – 1997. – V. 56. – №. 10. – P. 6021-6030.
67. Borgohain, P. Effect of compositional and antisite disorder on the electronic and magnetic properties of Ni–Mn–In Heusler alloy / P. Borgohain, M. B. Sahariah // *J. Phys.: Condens. Matter.* – 2015. – V. 27. – №. 175502. – P. 1-10.
68. Himmetoglu, B. Origin of magnetic interactions and their influence on the structural properties of Ni₂MnGa and related compounds / B. Himmetoglu, V. M. Katukuri, M. Cococcioni // *J. Phys.: Condens. Matter.* – 2012. – V. 24. – №. 185501. – P. 1-15.
69. Şaşıoğlu, E. First-principles calculation of the intersublattice exchange interactions and Curie temperatures of the full Heusler alloys Ni₂MnX (X=Ga,In,Sn,Sb) / E. Şaşıoğlu, L. M. Sandratskii, P. Bruno // *Phys. Rev. B.* – 2004. – V. 70. – №. 024427. – P. 1-6.
70. Ruzs, J. Exchange interactions and Curie temperatures in Ni_{2-x}MnSb alloys: First-principles study / J. Ruzs, L. Bergqvist, J. Kudrnovský, I. Turek // *Phys. Rev. B.* – 2006. – V. 73. – №. 214412. – P. 1-10.
71. Brown, P.J. The crystal structure and phase transitions of the magnetic shape memory compound Ni₂MnGa // P. J. Brown, J. Crangle, T. Kanomata, M. Matsumoto, K.-U. Neumann, B. Ouladdia, K. R. A. Ziebeck // *J. Phys. Condens. Matter.* – 2002. – V. 14. – №. 43. – P. 10159–10171.
72. Buchelnikov, V.D. Magnetocaloric effect in Ni–Mn–X (X = Ga, In, Sn, Sb) Heusler alloys / V.D. Buchelnikov, V.V. Sokolovskiy // *Phys. Met. Metallogr.* – 2011. – V. 112. – №. 7. – P. 633–665.
73. Peruman, K.V. Annealing effect on phase transformation in nano structured Ni–Mn–Ga ferromagnetic shape memory alloy / K. V. Peruman, R. Chokkalingam, M. Mahendran // *Phase Transit.* – 2010. – V. 83. – №. 7. – P. 509–517.
74. Wang, W.H. Magnetic properties and structural phase transformations of NiMnGa alloys / W. H. Wang, F. X. Hu, J. L. Chen, Y. X. Li, Z. Wang, Z. Y. Gao, Y. F. Zheng, L. C. Zhao, G. H. Wu, W. S. Zhan // *IEEE Trans. Magn.* – 2001. – V. 37. – №. 4. – P. 2715–2717.
75. Wu, G.H. Giant magnetic-field-induced strains in Heusler alloy NiMnGa with modified composition / G. H. Wu, C. H. Yu, L. Q. Meng, J. L. Chen, F. M. Yang, S. R. Qi, W. S. Zhan, Z. Wang, Y. F. Zheng, L. C. Zhao // *Appl. Phys. Lett.* – 1999. – V. 75. – №. 19. – P. 2990–2992.

76. Khovaylo, V. V. Phase transitions in $\text{Ni}_{2+x}\text{Mn}_{1-x}\text{Ga}$ with a high Ni excess / V. V. Khovaylo, V. D. Buchelnikov, R. Kainuma, V. V. Koledov, M. Ohtsuka, V. G. Shavrov, T. Takagi, S. V. Taskaev, A. N. Vasiliev // *Phys. Rev. B.* – 2005. – V. 72. – №. 224408. – P. 1-10.
77. Божко, А.Д. Магнитные и структурные фазовые переходы в ферромагнитных сплавах $\text{Ni}_{2+x}\text{Mn}_{1-x}\text{Ga}$ с памятью формы / А. Д Божко, А. Н. Васильев, В. В. Ховайло, и. Е. Дикштейн, В. В. Коледов, С. М. Селецкий, А. А. Тулайова, А. А. Черечукин, В. Г. Шавров, В. Д Бучельников // *ЖЭТФ.* – 1999. – Т. 115. – №. 5. – С. 1740-1755.
78. Коуров, Н.И. электрические и магнитные свойства быстрозакаленного сплава $\text{Ni}_{2.16}\text{Mn}_{0.84}\text{Ga}$ с эффектом памяти формы / Н.И. Коуров, А.В. Королев, В. Г. Пушин, В. В. Коледов, В. Г. Шавров, В. В. Ховайло // *Физика металлов и металловедение.* – 2005. – Т. 99. – №. 4. – С. 38-44.
79. Cherechukin, A.A. Shape memory effect due to magnetic field-induced thermoelastic martensitic transformation in polycrystalline Ni-Mn-Fe-Ga alloy / A.A. Cherechukin, I.E. Dikshtein, D.I. Ermakov, A.V. Glebov, V.V. Koledov, D.A. Kosolapov, T. Takagi // *Phys. Lett. A: General, Atomic and Solid State Physics.* – 2001. – V. 291. – №. 2-3. – P. 175-183.
80. Божко, А. Д. Фазовые переходы в ферромагнитных сплавах $\text{Ni}_{2+x}\text{Mn}_{1-x}\text{Ga}$ / А. Д Божко, В. Д. Бучельников, А. Н. Васильев, И. Е. Дикштейн, С. М. Селецкий, В. В. Ховайло, В. Г. Шавров // *Письма в ЖЭТФ.*, – 1998. – Т. 67. – №. 3. – С. 212-216.
81. Sutou, Y. Magnetic and martensitic transformations of NiMnX ($X = \text{In}, \text{Sn}, \text{Sb}$) ferromagnetic shape memory alloys / Y. Sutoua, Y. Imano, N. Koeda, T. Omori, R. Kainuma, K. Ishidab, K. Oikawa // *Appl. Phys. Lett.* – 2004. – V. 85. – №. 19. – P. 4358-4360.
82. Krenke, T. Ferromagnetism in the austenitic and martensitic states of Ni–Mn–In alloys / T. Krenke, M. Acet, E. F. Wassermann, X. Moya, L. Mañosa, A. Planes // *Phys Rev B.* – 2006. – V. 73. – №. 174413. – P. 1-10.
83. Planes, A. Recent progress and future perspectives in magnetic and metamagnetic shape-memory Heusler alloys / A. Planes, L. Mañosa, M. Acet // *Mater. Sci. Forum.* – 2013. – V. 738-739. – P. 391-399.
84. Siewert, M. A First-Principles Investigation of the Compositional Dependent Properties of Magnetic Shape Memory Heusler Alloys / M. Siewert, M. E. Gruner, A. Hucht, H. C. Herper, A. Dannenberg, A. Chakrabarti, N. Singh, R. Arroyave, P. Entel // *Advanced engineering materials.* – 2012. – V. 14. – №. 8. – P. 1-17.
85. Han, Z. D. Low-field inverse magnetocaloric effect in $\text{Ni}_{50-x}\text{Mn}_{39+x}\text{Sn}_{11}$ Heusler alloys / Z. D. Han, D. H. Wang, C. L. Zhang, H. C. Xuan, B. X. Gu, Y. W. Du // *Appl. Phys. Lett.* – 2007. – V. 90. – №. 042507. – P. 1-3.

86. Han, Z. D. Effect of lattice contraction on martensitic transformation and magnetocaloric effect in Ge doped Ni–Mn–Sn alloys / Z.D. Han, D.H. Wang, C.L. Zhang, H.C. Xuan, J.R. Zhang, B.X. Gu, Y.W. Du // *Mater. Sci. Engineering B.* – 2009. – V. 157. – №. 1-3. – P. 40-43.
87. Khovailo, V.V. Magnetic properties and magnetostructural phase transitions in $\text{Ni}_{2+x}\text{Mn}_{1-x}\text{Ga}$ shape memory alloys / V.V. Khovailo, N. Novsad, T. Takagi, D.A. Filippov, R.Z. Levitin, A.N. Vasil'ev // *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.* – 2004. – V. 70. – №. 174413. – P. 1-6.
88. Oikawa, K. Effect of magnetic field on martensitic transition of $\text{Ni}_{46}\text{Mn}_{41}\text{In}_{13}$ Heusler alloy / K. Oikawa, W. Ito, Y. Imano, Y. Sutou, R. Kainuma, K. Ishida, S. Okamoto, O. Kitakami, and T. Kanomata // *Appl. Phys. Lett.* – 2006. – V. 88. – №. 122507. – P. 1-3.
89. Kainuma, R. Metamagnetic shape memory effect in a Heusler-type $\text{Ni}_{43}\text{Co}_7\text{Mn}_{39}\text{Sn}_{11}$ polycrystalline alloy / R. Kainuma, Y. Imano, W. Ito, H. Morito, Y. Sutou, K. Oikawa, A. Fujita, K. Ishida, S. Okamoto, O. Kitakami, T. Kanomata // *Appl. Phys. Lett.* – 2006. – V. 88. – №. 192513. – P. 1-3.
90. Monroe, J.A. Direct measurement of large reversible magnetic-field-induced strain in Ni-Co-Mn-In metamagnetic shape memory alloys / J.A. Monroe, I. Karaman, B. Basaran, W. Ito, R.Y. Umetsu, R. Kainuma, K. Koyama, Y.I. Chumlyakov // *Acta Mater.* – 2012. – V. 60. – №. 20. – P. 6883-6891.
91. Liu, J. Magnetostructural transformation in Ni–Mn–In–Co ribbons / J. Liu, N. Scheerbaum, D. Hinz, O. Gutfleisch // *Appl. Phys. Lett.* – 2008. – V. 92. – №. 162509. – P. 1-3.
92. Ollefs, K. Magnetic ordering in magnetic shape memory alloy Ni-Mn-In-Co / K. Ollefs, Ch. Schoppner, I. Titov, R. Meckenstock, F. Wilhelm, A. Rogalev, J. Liu, O. Gutfleisch, M. Farle, H. Wende, M. Acet // *Phys. Rev. B.* – 2015. – V. 92. – №. 224429. – P. 1-7.
93. Aksoy, S. Ferromagnetic resonance in Ni-Mn based ferromagnetic Heusler alloys / S. Aksoy, O. Posth, M. Acet, R. Meckenstock, J. Lindner, M. Farle, E.F. Wassermann // *J. Phys.: Conf. Series.* – 2010. – V. 200. – №. 092001. – P. 1-5.
94. James, R.D. Magnetostriction of martensite / R.D. James, M. Wuttig // *Phil. Mag. A.* – 1998. – V. 77. – №. 5. – P. 1273-1299.
95. Kim, J. Effect of magnetic field on martensitic transformation temperature in Ni–Mn–Ga ferromagnetic shape memory alloys / J. Kim, F. Inaba, T. Fukuda, T. Kakeshita // *Acta Mater.* – 2006. – V. 54. – №. 2. – P. 493-499.
96. Cugini, F. Influence of the transition width on the magnetocaloric effect across the magnetostructural transition of Heusler alloys / F. Cugini, G. Porcari, S. Fabbri, F. Albertini, M. Solzi // *Philos. Trans. A Math. Phys. Eng. Sci.* – 2006. – V. 374. – №. 20150306. – P. 1-15.

97. Fabbri, S. Co and In Doped Ni-Mn-Ga Magnetic Shape Memory Alloys: A Thorough Structural, Magnetic and Magnetocaloric Study / S. Fabbri, G. Porcari, F. Cugini, M. Solzi, J. Kamarad, Z. Arnold, R. Cabassi, F. Albertini // *Entropy*. – 2014. – V. 16. – №. 4. – P. 2204-2222.
98. Stern-Taulats, E. Magnetocaloric effect in the low hysteresis Ni-Mn-In metamagnetic shape-memory Heusler alloy / E. Stern-Taulats, P. O. Castillo-Villa, L. Manosa, C. Frontera, S. Pramanick, S. Majumdar, A. Planes // *J. Appl. Phys.* – 2014. – V. 115. – №. 173907. – P. 1-8.
99. Emre, B. Large reversible entropy change at the inverse magnetocaloric effect in Ni-Co-Mn-Ga-In magnetic shape memory alloys / B. Emre, S. Yüce, E. Stern-Taulats, A. Planes, S. Fabbri // *J. Appl. Phys.* – 2013. – V. 113. – №. 213905. – P. 1-8.
100. Porcari, G. Direct magnetocaloric characterization and simulation of thermomagnetic cycles / G. Porcari, M. Buzzi, F. Cugini, R. Pellicelli, C. Pernechele, L. Caron, E. Brück, M. Solzi // *Rev. Sci. Instrum.* – 2013. – V. 84. – №. 073907. – P. 1-7.
101. Manosa, L.I. Ni–Mn-based magnetic shape memory alloys: Magnetic properties and martensitic transition / L.I. Manosa, X. Moya, A. Planes, T. Krenke, M. Acet, E.F. Wassermann // *Mater. Sci. Engineering A*. – 2008. – V. 481-482. – P. 49-56.
102. Barandiaran, J. M. Magnetic influence on the martensitic transformation entropy in Ni-Mn-In metamagnetic alloy / J. M. Barandiaran, V. A. Chernenko, E. Cesari, D. Salas, P. Lazpita, J. Gutierrez, I. Orue // *Applied Physics Letters*. – 2013. – Vol. 102. – P. 071904.
103. Дикштейн, И.Е. Обратимый структурный фазовый переход в сплавах Ni-Mn-Ga в магнитном поле / И. Е. Дикштейн, Д. И. Ермаков, В. В. Коледов, Л. В. Коледов, Т. Такаги, А. А. Тулайкова, А. А. Черечукин, В. Г. Шавров // *Письма в ЖЭТФ*. – 2000. – V. 72. – №. 7. – P. 536-541.
104. Buchelnikov, V. D. Magnetocaloric effect in Ni_{2.19}Mn_{0.81}Ga Heusler alloys / V. D. Buchelnikov, S. V. Taskaev, A.M. Aliev, A. B. Batdalov, A. M. Gamzatov, A.V. Korolyov, N. I. Kurov, V. G. Pushin, V. V. Koledovd, V.V. Khovailo, V. G. Shavrov, R. M. Grechishkin // *Int. J. Appl. Electromagn. Mechan.* – 2006. – V. 23. – №. 1-2. – P. 65-69.
105. Breczko, T. Thermomagnetic analysis and domain structure in the phase transition region of Ni-Mn-Ga and Co-Ni-Ga shape memory alloys / T. Breczko, S. Ilyashenko, D. Bykov, O. Korpusov, M. Bramowicz, R. Grechishkin // *Rev. Adv. Mater. Sci.* – 2009. – V. 20. – P. 101-106.
106. Maziarz, W. SEM and TEM studies of magnetic shape memory NiCoMnIn melt spun ribbons / W. Maziarz // *Sol. State Phen.* – 2012. – V. 186. – P. 251-254.
107. Wu, X. Microstructure and mechanical properties of two-phase Fe₃₀Ni₂₀Mn₂₀Al₃₀. Part I: Microstructure / X. Wu, I. Baker, M. K. Miller, K. L. More, Z. Cai, S. Chen // *J. Mater. Sci.* – 2013. – V. 48. – №. 21. – P. 7435-7445.

108. Czaj, P. Self-accommodated and pre-strained martensitic microstructure in single-crystalline, metamagnetic Ni–Mn–Sn Heusler alloy / P. Czaj, R. Chulist, M. Szlezzynger, W. Skuza, Y. I. Chumlyakov, M. J. Szczerba // *J. Mater. Sci.* – 2017. – V. 52. – №. 10. – P. 5600-5610.
109. Maziarza, W. Microstructure and martensitic transformation in $\text{Ni}_{48}\text{Mn}_{39.5}\text{Sn}_{12.5-x}\text{Si}_x$ metamagnetic Heusler alloy ribbons / W. Maziarza, P. Czajaa, A. Wójcika, K. Wan'kowiczb, E. Cesaric, J. Dutkiewiczza // *Int. J. Mater. Res.* XV International Conference on Electron Microscopy, Cracow, Poland, 15 -18 September 2014. – №. 106. – P. 1-8.
110. Jenkins, C. A. Temperature-induced martensite in magnetic shape memory Fe_2MnGa observed by photoemission electron microscopy / C. A. Jenkins, A. Scholl, R. Kainuma, H. J. Elmers, T. Omori // *Appl. Phys. Lett.* – 2012. – V. 100. – №. 032401. – P. 1-3.
111. Niemann, R. Geometry of adaptive martensite in Ni-Mn-based Heusler alloys / R. Niemann, S. Fahler // *J. Alloys Comp.* – 2017. – V. 703. – P. 280-288.
112. Grechishkin, R.M. Surface relief and domain structure of ferromagnetic shape memory alloys / R.M. Grechishkin, O.V. Gasanov, E.T. Kalimullina, S.E. Ilyashenko, O.M. Korpusov, A.B. Zalyotov // *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering.* – 2015. – V.77. – №. 1. – P. 012045.
113. Kihara, T. Optical imaging and magnetocaloric effect measurements in pulsed high magnetic fields and their application to Ni–Co–Mn–In Heusler alloy / T. Kihara, I.Katakura, M.Tokunaga, A.Matsuo, K.Kawaguchi, A.Kondo, K.Kindo, W.Ito, X. Xu, R. Kainuma // *J. Alloys Comp.* – 2013. – V. 577. – P. S722–S725.
114. Sullivan, M. R. *In situ* study of temperature dependent magneto thermoelastic correlated behavior in ferromagnetic shape memory alloys / M. R. Sullivan, D. A. Ateya, S. J. Pirotta, A. A. Shah, G. H. Wu, H. D. Chopra // *J. Appl. Phys.* – 2004. – V. 95. – №. 11. – P. 6951-6953.
115. Xu X. Optical microscopic study on NiCoMnAl metamagnetic shape memory alloy by *in situ* observation under a pulsed high magnetic field / X. Xu, I. Katakura, T. Kihara, M. Tokunaga, W. Ito, R.Y. Umetsu, R. Kainuma // *Mater. Trans.* – 2013. – V. 54. – №. 3. – P. 357-362.
116. Wilson, R. H. The crystal structure of MnAs above 40 °C / R. H. Wilson, J. S. Kasper // *Acta Crystallogr.* – 1964. – V. 17. – P. 95.
117. Zieba, A. Magnetic phase diagram of MnAs: Effect of magnetic field on structural and magnetic transitions / A. Zieba, Y. Shapira, S. Foner // *Phys. Lett. A.* – 1982. – V. 91. – №. 5. – P. 243-245.
118. Pytlik, L. Magnetic phase diagram of MnAs / L. Pytlik, A. Zieba // *JMMM.* – 1985. – V. 51. – №. 1-3. – P. 199-210.
119. Łazewski, J. Mechanism of the phase transitions in MnAs / J. Łazewski, P. Piekarczyk, K. Parlinski // *Phys. Rev. B.* – 2011. – V. 83. – №. 054108. – P. 1-10.

120. Tocado, L. Adiabatic measurement of the giant magnetocaloric effect in MnAs / L. Tocado, E. Palacios, R. Burriel // *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. – 2006. – V. 84. – №. 1. – P. 213-217.
121. Nascimento, F. C. Structural and magnetic study of the MnAs magnetocaloric compound / F. C. Nascimento, A. O. dos Santos, A. de Campos // *Materials Research*. – 2006. – V. 9. – №. 1. – P. 111-114.
122. Mira, J. Structural transformation induced by magnetic field and “colossal-like” magnetoresistance response above 313 K in MnAs / J. Mira, F. Rivadulla, J. Rivas, A. Fondado, T. Guidi, R. Caciuffo, F. Carsughi, P. G. Radaelli, J. B. Goodenough // *Phys. Rev. Lett.* – 2003. – V. 90. – №. 097203. – P. 1-4.
123. Iikawa, F. Lattice distortion effects on the magnetostructural phase transition of MnAs / F. Iikawa, M. J. S. P. Brasil, C. Adriano, O. D. D. Couto, C. Giles, P. V. Santos, L. Daweritz, I. Rungger, S. Sanvito // *Phys. Rev. Lett.* – 2005. – V. 95. – №. 077203. – P. 1-4.
124. Goodenough, J. B. High-pressure study of the first-order phase transition in MnAs / J. B. Goodenough, J. A. Kafalas // *Phys. Rev.* – 1967. – V. 157. – №. 2. – P. 389-395.
125. Asadov, S. K. Relation of magnetic and structural factors in the course of phase transitions in MnAs-based alloys / S. K. Asadov, E. A. Zavadskii, V. I. Kamenev, E. P. Stefanovskii, A. L. Sukstanskii, B. M. Todris // *Phys. Solid State*. – 2000. – V. 42. – №. 9. – P. 1696-1704.
126. Val'kov, V. I. Electronic mechanism of structural phase transitions in manganese arsenide / V. I. Val'kov, A. V. Golovchan // *Low Temp. Phys.* – 2004. – V. 30. – №. 9. – P. 711-720.
127. Rungger, I. Ab initio study of the magnetostructural properties of MnAs / I. Rungger, S. Sanvito // *Phys. Rev. B*. – 2006. – V. 74. – №. 024429. – P. 1-14.
128. Chernenko, V.A. Giant magnetoelastic response in MnAs / V.A. Chernenko, L. Wee, P.G. McCormic, R. Street // *J. Appl. Phys.* – 1999. – V. 85. – №. 11. – P. 7833 -7837.
129. Haneda, S. High Spin-Low Spin Transition in $\text{MnAs}_{1-x}\text{P}_x$ ($x=0.075$) / S. Haneda, N. Kazama, Y. Yamaguchi, H. Watanabe // *Phys. Soc. Jap.* – 1977. – V. 42. – №. 1. – P. 31-35.
130. Gschneidner, K.A. On the nature of the magnetocaloric effect of the first-order magnetostructural transition / K.A. Gschneidner, Y. Mudryk, V.K. Pecharsky // *Scripta Materialia*. – 2012. – V. 67. – №. 6. – P. 572-577.
131. Кошкидько, Ю.С. Анизотропия магнитокалорического эффекта Монокристаллов соединений 3d- и 4f-металлов в области магнитных фазовых переходов: Дис. ... канд. физ.-мат. наук: 01.04.11 / Кошкидько Юрий Сергеевич. – Тверь, 2011. –162 с.
132. Warburg, E. Magnetische Untersuchungen / E. Warburg // *Ann. Phys.* – 1881. – V. 249. – P. 141-164.

133. Giauque, W.F. Attainment of temperatures below 1° absolute by demagnetization of $\text{Gd}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ / W.F. Giauque and D.P. MacDougall // *Phys. Rev.* – 1933. – V. 43. – P. 768.
134. Gschneidner, Jr. K. A. Recent developments in magnetocaloric materials / K. A. Gschneidner Jr., V. K. Pecharsky, A O. Tsokol // *Rep. Prog. Phys.* – 2005. – V. 68. – №. 6. – P. 1479–1539.
135. Gschneidner, K.A. Thirty years of near room temperature magnetic cooling: Where we are today and future prospects / K. A. Gschneidner, V. K. Pecharsky // *Int. J. Refrig.* – 2008. – V. 31. – №. 6. – P. 945-961.
136. Hu, F.-X. Influence of negative lattice expansion and metamagnetic transition on magnetic entropy change in the compound $\text{LaFe}_{11.4}\text{Si}_{1.6}$ / F.-X. Hu, B.-G. Shen, J.-R. Sun, Z.-H. Cheng, G.-H. Rao, X.-X. Zhang // *Appl. Phys. Lett.* – 2001. – V. 78. – №. 23. – P. 3675-3675.
137. Tegus, O. Transition-metal-based magnetic refrigerants for room-temperature applications / O. Tegus, E. Bruck, K.H.J. Buschow, F.R. de Boer // *Nature.* – 2002. – V. 415. – P. 150-152.
138. Chen, Y.-F. Magnetic properties and magnetic entropy change of $\text{LaFe}_{11.5}\text{Si}_{1.5}\text{Hy}$ interstitial compounds / Y.-F. Chen, F. Wang, B.-G. Shen, F.-X. Hu, J.-R. Sun, G.-J. Wang, Z.-H. Cheng // *J. Phys.: Condens. Matter.* – 2003. – V. 15. – №. 7. – P. L161-L167.
139. Pasquale, M. Magnetic entropy in Ni_2MnGa single crystals / M. Pasquale, C.P. Sasso, L.H. Lewis // *J. Appl. Phys.* – 2004. – V. 95. – №. 11. – P. 6918-6920.
140. Albertini, F. Composition dependence of magnetic and magnetothermal properties of Ni–Mn–Ga shape memory alloys / F. Albertini, F. Canapa, S. Cirafici, E.A. Franceschi, M. Napoletano, A. Paoluzi, L. Pareti, M. Solzi // *JMMM.* – 2004. – V. 272-276. – P. 2111-2112.
141. Zhou, X. A criterion for enhancing the giant magnetocaloric effect: (Ni–Mn–Ga)—a promising new system for magnetic refrigeration / X. Zhou, W. Li, H.P. Kunkel, G. Williams // *J. Phys.:Condens. Matter.* – 2004. – V. 16. – №. 6. – P. L39- L44.
142. Trung, N.T. Giant magnetocaloric effects by tailoring the phase transitions / N.T. Trung, L. Zhang, L. Caron, K.H.J. Buschow, E. Bruck // *Appl. Phys. Lett.* – 2010. – V. 96. – №. 172504. – P. 1-3.
143. Pankratov, N.Yu. Giant magnetocaloric effect in the region of magnetic phase transition in Mn(As,Sb) compounds / N.Yu. Pankratov, V.I. Mitsiuk, A.I. Krokhotin, A.I. Smarzhevskaya, G. A. Govor, S.A. Nikitin, V. M. Ryzhkovskii // *Solid State Phenomena* – 2012. – V. 190. – P. 343-346.
144. Wu, W. Influence of oxygen on the giant magnetocaloric effect of $\text{Gd}_5\text{Si}_{1.95}\text{Ge}_{2.05}$ / W. Wu, A.O. Tsokol, K.A. Gschneidner Jr., J.A. Sampaio // *J. Appl. Comp.* – 2005. – V. 403. – P. 118-123.
145. Yibole, H. Direct measurement of the magnetocaloric effect in $\text{MnFe}(\text{P}, \text{X})$ ($\text{X} = \text{As}, \text{Ge}, \text{Si}$) materials / H. Yibole, F. Guillou, L. Zhang, N. H. van Dijk, E. Bruck // *J. Phys. D: Appl. Phys.* – 2014. – V. 47. – №. 075002. – P. 1-9.

146. Fujieda, S. Large magnetocaloric effects in NaZn_{13} -type $\text{La}(\text{Fe}_x\text{Si}_{1-x})_{13}$ compounds and their hydrides composed of icosahedral clusters / S. Fujieda, A. Fujita, K. Fukamichi // *Sci. Techn. Adv. Mater.* – 2003. – V. 4. – №. 4. – P. 339-346.
147. Li, Z. Large low-field magnetocaloric effect in directionally solidified $\text{Ni}_{55}\text{Mn}_{18+x}\text{Ga}_{27-x}$ ($x = 0, 1, 2$) alloys / Z. Li, Z. Li, B. Yanga, Y. Yanga, Y. Zhang, C. Esling, X. Zhao, L. Zuo // *JMMM.* – 2018. – V. 445. – P. 71-76.
148. Kamantsev, A.P. Measurement of magnetocaloric effect in pulsed magnetic fields with the help of infrared fiber optical temperature sensor / A.P. Kamantsev, V.V. Koledov, A.V. Mashirov, V.G. Shavrov, N.H. Yen, P.T. Thanh, V.M. Quang, N.H. Dan, A.S. Los, A. Gilewski, I.S. Tereshina, L.N Butvina // *JMMM.* – 2017. – V. 440. – P. 70-73.
149. Liu, Y. Inverse magnetocaloric effect and magnetoresistance associated with martensitic transition for Cu-doped Ni-Mn-In Heusler alloy / Y. Liu, C. Jing, X. He, Y. Zhang, K. Xu, Z. Li // *Phys. Stat. Sol. A* – 2017. – №. 1600906. – P. 1-6.
150. Gottschall, T. Reversibility of minor hysteresis loops in magnetocaloric Heusler alloys / T. Gottschall, E. Stern-Taulats, Ll. Mañosa, A. Planes, K.P. Skokov, O. Gutfleisch // *Appl. Phys. Lett.* – 2017. – V. 110. – №. 223904. – P. 1-4.
151. Aliev, A.M. Magnetocaloric effect in some magnetic materials in alternating magnetic fields up to 22 Hz / A.M. Aliev, A.B. Batdalov, L.N. Khanov, V.V. Koledov, V.G. Shavrov, I.S. Tereshina, S.V. Taskaev // *J. Alloys Comp.* – 2016. – V. 676. – P. 601-605.
152. Dan'kov, S.Y. Experimental device for studying the magnetocaloric effect in pulse magnetic fields / S. Yu. Dan'kov, A. M. Tishin, V. K. Pecharsky, K. A. Gschneidner // *Rev. Sci. Instr.* – 1997. – V. 68. – №. 6. – P. 2432-2437.
153. Gopal, B. R. A sample translatory type insert for automated magnetocaloric effect measurements / B. R. Gopal, R. Chahine, T. K. Bose // *Rev. Sci. Instr.* – 1997. – V. 68. – №. 4. – P. 1818-1822.
154. Gschneidner Jr., K. A. Magnetocaloric materials / K. A. Gschneidner, Jr., V. K. Pecharsky // *Annu. Rev. Mater. Sci.* – 2000. – V. 30. – P. 387-429.
155. Kihara, T. Direct measurements of inverse magnetocaloric effects in metamagnetic shape-memory alloy NiCoMnIn / T. Kihara, X. Xu, W. Ito, R. Kainuma, M. Tokunaga // *Phys. Rev. B.* – 2014. – V. 90. – №. 214409. – P. 1-6.
156. Pecharsky, V.K. Magnetocaloric effect from indirect measurements: Magnetization and heat capacity / V. K. Pecharsky, K. A. Gschneidner Jr. // *J. Appl. Phys.* – 1999. – V. 86. – №. 1. – P. 565-575.

157. Khovailo, V.V. Entropy change at the martensitic transformation in ferromagnetic shape memory alloys $\text{Ni}_{2+x}\text{Mn}_{1-x}\text{Ga}$ / V. V. Khovailo, K. Oikawa, T. Abe, T. Takagi // *J. Appl. Phys.* – 2003. – V. 93. – №. 10. – P. 8483-8485.
158. Buchelnikov, V.D. Monte Carlo simulations of the magnetocaloric effect in magnetic Ni–Mn–X ($X = \text{Ga}, \text{In}$) Heusler alloys / V. D. Buchelnikov, V. V. Sokolovskiy, S. V. Taskaev, V. V. Khovaylo, A. A. Aliev, L. N. Khanov, A. B. Batdalov, P. Entel, H. Miki, T. Takagi // *J. Phys. Appl. Phys.* – 2011. – V. 44. – №. 064012. – P. 1-14.
159. Krenke, T. Inverse magnetocaloric effect in ferromagnetic Ni–Mn–Sn alloys / T. Krenke, E. Duman, M. Acet, E. F. Wassermann, X. Moya, L. Mañosa, A. Planes // *Nature Mater.* – 2005. – V. 4. – P. 450-454.
160. Liu, J. Influence of annealing on magnetic field induced structural transformation and magnetocaloric effect in Ni–Mn–In–Co ribbons / J. Liu, T. G. Woodcock, N. Scheerbaum, O. Gutfleisch // *Acta Mater.* – 2009. – V. 57. – №. 16. – P. 4911-4920.
161. Khovaylo, V. V. Peculiarities of the magnetocaloric properties in Ni–Mn–Sn ferromagnetic shape memory alloys / V. V. Khovaylo, K. P. Skokov, O. Gutfleisch, H. Miki, T. Takagi, T. Kanomata, V. V. Koledov, V. G. Shavrov, G. Wang, E. Palacios, J. Bartolomé, R. Burriel // *Phys. Rev. B.* – 2010. – V. 81. – №. 214406. – P. 1-6.
162. Moya, X. Cooling and heating by adiabatic magnetization in the $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{34}\text{In}_{16}$ magnetic shape-memory alloy / X. Moya, L. Manosa, A. Planes, S. Aksoy, M. Acet, E. F. Wassermann, T. Krenke // *Phys. Rev. B.* – 2007. – V. 75. – №. 184412. – P. 1-5.
163. Aksoy, S. Tailoring magnetic and magnetocaloric properties of martensitic transitions in ferromagnetic Heusler alloys / S. Aksoy, T. Krenke, M. Acet, E. F. Wassermann, X. Moya, L. Mañosa, A. Planes // *Appl. Phys. Lett.* – 2007. – V. 91. – №. 241916. – P. 1-3.
164. Bourgault, D. Large inverse magnetocaloric effect in $\text{Ni}_{45}\text{Co}_5\text{Mn}_{37.5}\text{In}_{12.5}$ single crystal above 300 K / D. Bourgault, J. Tillier, P. Courtois, D. Maillard, X. Chaud // *Appl. Phys. Lett.* – 2010. – V. 96. – №. 132501. – P. 1-3.
165. Khan, M. Inverse magnetocaloric effect in ferromagnetic $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{37+x}\text{Sb}_{13-x}$ Heusler alloys / M. Khan, N. Ali, S. Stadler // *J. Appl. Phys.* – 2007. – V. 101. – №. 053919. – P. 1-3.
166. Pasquale, M. Magnetostructural transition and magnetocaloric effect in $\text{Ni}_{55}\text{Mn}_{20}\text{Ga}_{25}$ single crystals / M. Pasquale, C.P. Sasso, L.H. Lewis, L. Giudici, T. Lograsso, D. Schlagel // *Phys. Rev. B.* – 2005. – V. 72. – №. 094435. – P. 1-5.
167. Ingale, B. Magnetostructural transformation, microstructure, and magnetocaloric effect in Ni–MnGa Heusler alloys / B. Ingale, R. Gopalan, M. M. Raja, V. Chandrasekaran, S. Ram // *J. Appl. Phys.* – 2007. – V. 102. – №. 013906. – P. 1-5.

168. Chernenko, V.A. The development of new ferromagnetic shape memory alloys in Ni-Mn-Ga system / V.A. Chernenko, E. Cesari, V.V. Kokorin, I.N. Vitenko // *Scripta Metallurgica et Materialia*. – 1995. – V. 33. – №. 8. – P. 1239-1244.
169. Khovaylo, V. Inconvenient magnetocaloric effect in ferromagnetic shape memory alloys / V. Khovaylo // *J. Alloys Comp.* – 2013. – V. 577. – №. 1. – P. S362-S366.
170. Czaja, P. Magnetostructural transition and magnetocaloric effect in highly textured Ni-Mn-Sn alloy / P. Czaja, R. Chulist, M. J. Szczerba, J. Przewo znik, E. Olejnik, A. Chrobak, W. Maziarz, E. Cesari // *J. Appl. Phys.* – 2016. – V. 19. – №. 165102. – P. 1-6.
171. Kaštil, J. Effect of pressure and high magnetic field on phase transitions and magnetic properties of $\text{Ni}_{1.92}\text{Mn}_{1.56}\text{Sn}_{0.52}$ and Ni_2MnSn Heusler compounds / J. Kaštil, J. Kamarád, O. Isnard, Y. Skourski, M. Míšek, Z. Arnold // *J. Alloys Comp.* – 2015. – V. 650. – P. 248-255.
172. Wang, R. L. Effect of electron density on the martensitic transition in Ni–Mn–Sn alloys / R. L. Wang, J. B. Yan, H. B. Xiao, L. S. Xu, V. V. Marchenkov, L. F. Xu, C. P. Yang. // *J. Alloys Comp.* – 2011. – V. 509. – №. 24. – P. 6834-6837.
173. Quintana-Nedelcos, A. Enhanced magnetocaloric effect tuning efficiency in Ni-Mn-Sn alloy ribbons / A. Quintana-Nedelcos, J.L. Sánchez Llamazares, G. Daniel-Perez // *JMMM*. – 2017. – V. 441. – P. 188-192.
174. Shamberger, P. J. Hysteresis of the martensitic phase transition in magnetocaloric-effect Ni-Mn-Sn alloys / P. J. Shamberger, F. S. Ohuchi // *Phys. Rev. B*. – 2009. – V. 79. – №. 144407. – P. 1-9.
175. Kustov, S. Entropy change and effect of magnetic field on martensitic transformation in a metamagnetic Ni–Co–Mn–In shape memory alloy / S. Kustov, M. L. Corró, J. Pons, E. Cesari // *Appl. Phys. Lett.* – 2009. – V. 94. – №. 191901. – P. 1-3.
176. Recarte, V. Entropy change linked to the magnetic field induced martensitic transformation in a Ni–Mn–In–Co shape memory alloy / V. Recarte, J.I. Pérez-Landazábal, S. Kustov, E. Cesari // *J. Appl. Phys.* – 2010. – V. 107. – №. 053501. – P. 1-4.
177. Seguí, C. Effect of ageing on the structural and magnetic transformations and the related entropy change in a Ni–Co–Mn–Ga ferromagnetic shape memory alloy / C. Seguí, E. Cesari // *Intermetallics*. – 2011. – V. 19. – №. 5. – P. 721-725.
178. Pecharsky, V.K. Thermodynamics of the magnetocaloric effect / V.K. Pecharsky, K.A. Gschneidner Jr., A.O. Pecharsky, A.M. Tishin // *Phys. Rev. B*. – 2001. – V. 64. – №. 144406. – P. 1-13.
179. Stadler, S. Magnetocaloric properties of $\text{Ni}_2\text{Mn}_{1-x}\text{Cu}_x\text{Ga}$ / S. Stadler, M. Khan, J. Mitchell, N. Ali, A.M. Gomes, I. Dubenko, A.Y. Takeuchi, A.P. Guimarães // *Appl. Phys. Lett.* – 2006. – V. 88. – №. 192511. – P. 1-3.

180. Fujita, A. Itinerant-electron metamagnetic transition and large magnetocaloric effects in $\text{La}(\text{Fe}_x\text{Si}_{1-x})_{13}$ compounds and their hydrides / A. Fujita, S. Fujieda, Y. Hasegawa, K. Fukamichi // *Phys. Rev. B.* – 2003. – V. 88. – №. 104416. – P. 1-12.
181. Khan, M. The overlap of first- and second-order phase transitions and related magnetic entropy changes in $\text{Ni}_{2+x}\text{Mn}_{1-x}\text{Ga}$ Heusler alloys / M. Khan, S. Stadler, J. Craig, J. Mitchell, N. Ali // *IEEE Trans. Magn.* – 2006. – V. 42. – №. 10. – P. 3108-3110.
182. Kihara, T. Shape Memory Alloys. Magnetocaloric effects in metamagnetic shape memory alloys. Chapter 3 / T. Kihara, X. Xu, W. Ito, R. Kainuma, Y. Adachi, T. Kanomata, M. Tokunaga: IntechOpen Limited, – 2017. – P. 60-79.
183. Gruner, M. E. Element-resolved thermodynamics of magnetocaloric $\text{LaFe}_{13-x}\text{Si}_x$ / M. E. Gruner, W. Keune, B. Roldan Cuenya, C. Weis, J. Landers, S. I. Makarov, D. Klar, M. Y. Hu, E. E. Alp, J. Zhao, M. Krautz, O. Gutfleisch, H. Wende // *Phys. Rev. Lett.* – 2015. – V. 114. – №. 057202. – P. 1-6.
184. Chattopadhyay, M. K. Kinetic arrest of the first-order ferromagnetic-to-antiferromagnetic transition in $\text{Ce}(\text{Fe}_{0.96}\text{Ru}_{0.04})_2$: Formation of a magnetic glass / M. K. Chattopadhyay, S. B. Roy, P. Chaddah // *Phys. Rev. B.* – 2005. – V. 72. – №. 180401. – P. 1-4.
185. Ito, W. Kinetic arrest of martensitic transformation in the NiCoMnIn metamagnetic shape memory alloy / W. Ito, K. Ito, R. Y. Umetsu, R. Kainuma, K. Koyama, K. Watanabe, A. Fujita, K. Oikawa, K. Ishida, T. Kanomata // *Appl. Phys. Lett.* – 2008. – V. 92. – №. 021908. – P. 1-3.
186. Perez-Landazabal, J. I. Magnetic field induced martensitic transformation linked to the arrested austenite in a Ni-Mn-In-Co shape memory alloy / J. I. Perez-Landazabal, V. Recarte, V. Sanchez-Alarcos, C. Gomez-Polo, S. Kustov, and E. Cesari // *J. Appl. Phys.* – 2011. – V. 109. – №. 093515. – P. 1-6.
187. Fukuda, T. An interpretation of the kinetics of martensitic transformation in $\text{Ni}_{45}\text{Co}_5\text{Mn}_{36.5}\text{In}_{13.5}$ alloy / T. Fukuda, T. Kakeshita, and Y. Lee // *Acta Mater.* – 2014. – V. 81. – P. 121-127.
188. Monroe, J. A. Multiple ferroic glasses via ordering / J. A. Monroe, J. E. Raymond, X. Xu, M. Nagasako, R. Kainuma, Y. I. Chumlyakov, R. Arroyave, I. Karaman // *Acta Mater.* – 2015. – V. 101. – P. 107-115.
189. Sokolovskiy, V. Magnetocaloric and magnetic properties of $\text{Ni}_2\text{Mn}_{1-x}\text{Cu}_x\text{Ga}$ Heusler alloys: An insight from the direct measurements and ab initio and Monte Carlo calculations / V. Sokolovskiy, V. Buchelnikov, K. Skokov, O. Gutfleisch, D. Karpenkov, Yu. Koshkid'ko, H. Miki, I. Dubenko, N. Ali, S. Stadler, V. Khovaylo // *J. Appl. Phys.* – 2013. – V. 114. – №. 183913. – P. 1-9.

190. Kuo, Y. K. Anomalous thermal properties of the Heusler alloy $\text{Ni}_{2+x}\text{Mn}_{1-x}\text{Ga}$ near the martensitic transition / Y. K. Kuo, K. M. Sivakumar, H.C. Chen, J.H. Su, C.S. Lue. // *Phys. Rev. B.* – 2005. – V. 72. – №. 054116. – P. 1-10.
191. Zhao, P. Actuation field in martensitic $\text{Ni}_{49.0}\text{Mn}_{23.5}\text{Ga}_{27.5}$ / P. Zhao, J. Cullen, M. Wuttig, // *J. Appl. Phys.* – 2007. – V. 101. – №. 09C519. – P. 1-3.
192. Heczko, O. Magnetic anisotropy of nonmodulated Ni–Mn–Ga martensite revisited / O. Heczko, L. Straka, V. Novak, S. Fähler // *J. Appl. Phys.* – 2010. – V. 107. – №. 09A914. – P. 1-3.
193. Fayzullin, R. Experimental study of magnetocaloric effect in Ni-Fe-Mn-Ga and Ni-Co-Mn-Ga Heusler alloys / R. Fayzullin, V. Buchelnikov, S. Taskaev, M. Drobosyuk, V. Khovaylo // *Materials Science Forum.* – 2013. – V. 738. – P. 456- 460.
194. Sokolovskiy, V. V. Theoretical treatment and direct measurements of magnetocaloric effect in $\text{Ni}_{2.19-x}\text{Fe}_x\text{Mn}_{0.81}\text{Ga}$ Heusler alloys / V.V. Sokolovskiy, R.R. Fayzullin, V.D. Buchelnikov, S.V. Taskaev, M.O. Drobosyuk, V.V. Khovaylo // *JMMM.* – 2013. – V. 343. – P. 6-12.
195. Файзуллин, Р. Р. Магнитокалорический эффект в многокомпонентных сплавах Гейслера: Дис. ... канд. физ.-мат. наук: 01.04.07 / Файзуллин Рафаэль Ринатович. – Челябинск, 2016. – 123 с.
196. Chen, L. Tuning martensitic transformation and magnetoresistance effect by low temperature annealing in $\text{Ni}_{45}\text{Co}_5\text{Mn}_{36.6}\text{In}_{13.4}$ alloys / L. Chen, F. X. Hu, J. Wang, J. L. Zhao, J. R. Sun, B. G. Shen, J. H. Yin, L. Q. Pan // *J Phys Appl Phys.* – 2011. – V. 44. – № 8. – P. 085002:1–085002:5.
197. Gottschall, T. Dynamical effects of the martensitic transition in magnetocaloric Heusler alloys from direct ΔT_{ad} measurements under different magnetic-field-sweep rates / T. Gottschall, K. P. Skokov, F. Scheibel, M. Acet, M. Ghorbani Zavareh, Y. Skourski, J. Wosnitza, M. Farle, and O. Gutfleisch // *Phys. Rev. Appl.* – 2016. – V. 5. – №. 024013. – P. 1-8.
198. Ghorbani Zavareh, M. Direct measurements of the magnetocaloric effect in pulsed magnetic fields: The example of the Heusler alloy $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{35}\text{In}_{15}$ / M. Ghorbani Zavareh, C. Salazar Mej, A. K. Nayak, Y. Skourski, J. Wosnitza, C. Felser, and M. Nicklas // *Appl. Phys. Lett.* – 2015. – V. 106. – №. 071904. – P. 1-4.
199. Kamantsev, A. P. Magnetocaloric and thermomagnetic properties of $\text{Ni}_{2.18}\text{Mn}_{0.82}\text{Ga}$ Heusler alloy in high magnetic fields up to 140 kOe / A. P. Kamantsev, V. V. Koledov, A. V. Mashirov, E. T. Dilmieva, V. G. Shavrov, J. Cwik, A. S. Los, V. I. Nizhankovskii, K. Rogacki, I. S. Tereshina, Y. S. Koshkid'ko, M. V. Lyange, V. V. Khovaylo, P. Ari-Gur // *J. Appl. Phys.* – 2015. – V. 117. – №. 163903. – P. 1-4.
200. Rodionov, I.D. Magnetocaloric effect in $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{35}\text{In}_{15}$ Heusler alloy in low and high magnetic fields / I.D. Rodionov, Y.S. Koshkid'ko, J. Cwik, A. Quetz, S. Pandey, A. Aryal, I. S.

- Dubenko, S. Stadler, N. Ali, I. S. Titov, M. Blinov, M. V. Prudnikova, V. N. Prudnikov, E. Lähderanta, and A. B. Granovskii // JETP Letters. – 2015. – V. 101. – №. 6. – P. 385-389.
201. Koshkid'ko, Y. Inverse magnetocaloric effects in metamagnetic Ni-Mn-In-based alloys in high magnetic fields / Y. Koshkid'ko, S. Pandey, A. Quetz, A. Aryal, I. Dubenko, J. Cwik, E. Dilmieva, A. Granovsky, E. Lahderanta, A. Zhukov, S. Stadler, N. Ali // J. Alloys Comp. – 2017. – V. 695. – P. 3348-3352.
202. Маширов, А.В. Метамагнитоструктурный фазовый переход в сплавах Гейслера семейства Ni-Mn-In: Дис. ... канд. физ.-мат. наук: 01.04.07 / Маширов Алексей Викторович. – М., 2017. –162 с.
203. Quetz, A. Giant reversible inverse magnetocaloric effects in Ni₅₀Mn₃₅In₁₅ Heusler alloys / A. Quetz, Y. S. Koshkid'ko, I. Titov, I. Rodionov, S. Pandey, A. Aryal, P. J. Ibarra-Gaytan, V. Prudnikov, A. Granovsky, I. Dubenko, T. Samanta, J. Cwik, J. L.S. Llamazares, S. Stadler, E. Lähderanta, N. Ali // J. Alloys Comp. – 2016. – V. 683. – P. 139-142.
204. Zou, J. D. Giant magnetocaloric effect and soft-mode magneto-structural phase transition in MnAs / J. D. Zou, H. Wada, B. G. Shen, J. R. Sun, W. Li // Europhys. Lett. – 2008. – V. 81. – №. 47002. – P. 1-4.
205. De Campos, A. Ambient pressure colossal magnetocaloric effect tuned by composition in Mn_{1-x}Fe_xAs / A. de Campos, D. L. Rocco, A. M. G. Carvalho, L. Caron, A. A. Coelho, S. Gama, L. M. da Silva, F. C. G. Gandra, A. O. dos Santos, L. P. Cardoso, P. J. von Ranke, N. A. de Oliveira // Nat. Mater. – 2006. – V. 5. – №. 10. – P. 802-804.
206. Черечукин, А.А. Структурные и магнитные фазовые переходы в ферромагнитных сплавах Гейслера Ni-Mn-Ga с эффектом памяти формы: Дис. ... канд. физ.-мат. наук: 01.04.11 / Черечукин Александр Алексеевич. – М., 2001. –117 с.
207. Вильке, К. -Т. Методы выращивания кристаллов / К. -Т. Вильке. – Ленинград: Недра, 1977. – 600 с.
208. Мейер, К. Физико-химическая кристаллография / К. Мейер. – М.: Металлургия, 1972. – 480 с.
209. Панченко, Е.В. Лаборатория металлографии / Е. В. Панченко, Ю. А. Скаков, Б. И. Кример, П. П. Арсентьев, К.В. Попов, М. Я. Цвиллинс. – М.: Металлургия, 1965. 440 с.
210. Пастушенков, Ю. Г. Трансформация доменной структуры в области спин-переориентационных фазовых переходов и в процессе перемагничивания редкоземельных тетрагональных магнетиков на основе железа: Дис. ... д-ра. физ.-мат. наук: 01.04.11 / Пастушенков Юрий Григорьевич. – Тверь, 2000. – 389 с.
211. Гречишкин, Р. М. Доменная структура ферромагнитных сплавов Гейслера и редкоземельных интерметаллических соединений в области магнитных фазовых

- переходов: Дис. ... д-ра. физ.-мат. наук: 01.04.11 / Гречишкин Ростислав Михайлович. – Тверь, 2016. – 234 с.
212. Garlea, V. The high-resolution powder diffractometer at the high flux isotope reactor/ T V. Garlea, B. Chakoumakos, S. Moore, G. Taylor, T. Chae, R. Maples, R. Riedel, G. Lynn, D. L. Selby // *Appl. Phys. A.* – 2010. – V. 99. – №. 3. – P. 531-535.
213. Синхротронное излучение в спектроскопии: учебное пособие. / Михайлин В. В. - М.: МГУ, 2007. – 160 с.
214. Toby, B.H. Expgui, a graphical user interface for GSAS / B.H. Toby // *J. Appl. Cryst.* – 2001. – V. 34. – P. 210-213.
215. Дифференциальная сканирующая калориметрия: учебное пособие. / Емелина А. Л. - М.: МГУ, 2009. – 42 с.
216. Kamantsev, A. P. Magnetocaloric effect of gadolinium at adiabatic and quasi-isothermal conditions in high magnetic fields / A. P. Kamantsev, V. V. Koledov, A. V. Mashirov, E. T. Dilmieva, V.G. Shavrov, J. Cwik, I. S. Tereshina.// *Solid State Phenomena.* – 2015. – V. 233-234. – P. 216-219.
217. Dan'kov, S. Yu. Magnetic phase transitions and the magnetothermal properties of gadolinium / S. Yu. Dan'kov and A. M. Tishin, V. K. Pecharsky, K. A. Gschneidner, Jr. // *Phys. Rev.* – 1998. – V. 57. – №. 6. – P. 3478 -3490.
218. Kuz'min, M. D. Landau-type parametrization of the equation of state of a ferromagnet / M. D. Kuz'min // *Phys. Rev. B. Condens. Matter.* – 2008. – V. 77. – №. 184431. – P. 1-13.
219. Kaufmann, S. Adaptive Modulations of Martensites / S. Kaufmann, U. Röbber, O. Heczko, M. Wuttig, J. Buschbeck, L. Schultz, S. Fähler // *Phys.Rev. Lett.* – 2010. – V. 104. – №. 145702. – P. 1-4.
220. Righi, L. Crystal structures of modulated martensitic phases of FSM Heusler alloys / L. Righi, F. Albertini, S. Fabbrici, A. Paoluzi // *Mater. Sci. Forum.* – 2011. – V. 648. – P. 105-116.
221. Righi, L. Crystal structure of 7M modulated Ni–Mn–Ga martensitic phase / L. Righi, F. Albertini, E. Villa, A. Paoluzi, G. Calestani, V. Chernenko, S. Besseghini, C. Ritter, F. Passaretti // *Acta Mater.* – 2008. – V. 56. – №. 16. – P. 4529-4535.
222. Hidnert, P Thermal expansion of some nickel alloys / P. Hidnert // *J. Research of the National bureau of standards.* – 1957. – V. 58. – №. 2. – P. 89-92.
223. Sears, Neutron scattering lengths and cross section / V. F. V. F. Sears // *Neutron News.* – 1992. – V. 3. – №. 3. – P. 29-37.
224. Bai, J. The effects of the alloying elements Co on NiMn-Ga ferromagnetic shape memory alloys from first-principle calculations / J. Bai, J.M. Raulot, Y. Zhang, C. Esling, X. Zhao, L. Zuo // *Appl. Phys. Lett.* – 2011. – V. 98. – №. 164103. – P. 1-4.

225. Cui, J. Magnetic structure refinement with neutron powder diffraction data using GSAS: A tutorial // J. Cui, Q. Huang, B. H. Toby // Powder Diffraction. – 2012. – V. 12. – №. 1. – P. 71-79.
226. Chamberlin, R. V. *H-T* phase diagram for spin-glasses: An experimental study of Ag:Mn / R. V. Chamberlin, M. Hardiman, L. A. Turkevich, R. Orbach // Phys. Rev. B. Condens. Matter. – 1982. – V. 25. – №. 11. – P. 6720-6729.
227. Pandey, S. Magnetic, transport, and magnetocaloric properties of boron doped NiMn-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 // J. Appl. Phys. – 2015. – V. 117. – №. 183905. – P. 1-7.
228. Alvarez-Alonso, P. Adiabatic magnetocaloric effect in Ni₅₀Mn₃₅In₁₅ ribbons / P. Alvarez-Alonso, C. O. Aguilar-Ortiz, J. P. Camarillo, D. Salazar, H. Flores-Zúñiga, and V. A. Chernenko // Appl. Phys. Lett. – 2016. – V. 109. – №. 212402. – P. 1-5.
229. Nizhankovskii, V. I. Vibrating sample magnetometer with a step motor / V. I. Nizhankovskii, L. B. Lugansky // Meas. Sci. Technol. – 2007. – V. 18. – P. 1533-1537.
230. Малыгин, Г.А. Гетерогенное зарождение мартенсита на дислокациях и кинетика мартенситного превращения в кристаллах с эффектом памяти формы / Г.А. Малыгин // ФТТ. – 2003. – Т. 45. – №. 2. – P. 327-333.
231. Chernenko, V. Effect of magnetic field on phase transformations in MnAs and Ni₂MnGa compounds / V. L'vov, E. Cesari, P. McCormick // Materials Transitions. – 2000. – V. 41. – №. 8. – P. 928-932.
232. Jenichen, B. First order phase transition in MnAs nanodisks / B. Jenichen, V. M. Kaganer, Y. Takagaki, C. Herrmann, K. H. Ploog, E. Dudzik, R. Feyerherm // Phys. Stat. Sol. (A). – 2007. – V. 204. – №. 8. – P. 2772–2777.

Благодарности

Выражаю глубокую благодарность и искреннюю признательность моему научному руководителю д.ф.-м.н. Виктору Викторовичу Коледову за открытие мира науки и неоценимую помощь на всех этапах выполнения диссертации. Особую благодарность выражаю профессору Владимиру Григорьевичу Шаврову за поддержку на протяжении всего периода подготовки диссертации. Отдельную благодарность выражаю профессору Валентину Сидоровичу Крапошину, который положил начало научного пути в сознании автора.

Благодарю коллектив лаборатории «Магнитных явлений в микроэлектронике» ИРЭ им. В.А. Котельникова РАН, в особенности А. П. Каманцева и А. В. Маширова, за каждодневный кропотливый труд. Также выражаю благодарность коллективу Международной лаборатории сильных магнитных полей и низких температур (г. Вроцлав, Польша) за помощь в проведении экспериментов на основе биттеревского магнита. В особенности, выражаю глубокую благодарность Ю.С. Кошкидько, за неоценимую помощь в написании диссертации и интересные дискуссии.

За чуткую критику благодарю В.Д. Бучельникова, В.В. Соколовского, М.А. Загребина, Е.П. Красноперова, И.И. Мусабинова. Кроме того, благодарю В. В. Марченкова (ИФМ М. Н. Михеева УрО РАН), В. В. Ховайло (НИТУ МИСиС), В. И. Валькова (ДонФТИ им. А. А. Галкина) и их коллег за предоставление интересных образцов для исследований и обсуждения полученных результатов.

Выражаю благодарность своей семье за поддержку и терпение на протяжении всего периода написания диссертации.