

*На правах рукописи*



Кузнецов Александр Сергеевич

**Магнитные фазовые переходы  
и магнитокалорический эффект в соединениях  
на основе Dy и Mn в сильных магнитных полях**

Специальность **1.3.12** –  
«Физика магнитных явлений»

**АВТОРЕФЕРАТ**

диссертации на соискание ученой степени  
кандидата физико-математических наук

Москва – 2025

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки  
Институт радиотехники и электроники им. В.А.Котельникова РАН  
(ИРЭ им. В.А.Котельникова РАН)

**Научный руководитель:**

**Маширов Алексей Викторович**

кандидат физико-математических наук, старший научный сотрудник Федерального государственного бюджетного учреждения науки ИРЭ им. В.А.Котельникова РАН, г. Москва

**Официальные оппоненты:**

**Марченков Вячеслав Викторович**

доктор физико-математических наук, главный научный сотрудник Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института физики металлов им. М.Н. Михеева УрО РАН, г. Екатеринбург

**Гамзатов Адлер Гудретдинович**

кандидат физико-математических наук, ведущий научный сотрудник Института физики им. Х.И. Амирханова - обособленного подразделения Федерального государственного бюджетного учреждения науки Дагестанского федерального исследовательского центра РАН, г. Махачкала

**Ведущая организация:**

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Тверской государственный университет», г. Тверь

Защита состоится «20» марта 2026 г. в 11<sup>00</sup> на заседании Диссертационного совета 24.1.111.01 (Д002.231.01) при Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институт радиотехники и электроники им. В.А. Котельникова РАН (ИРЭ им. В.А. Котельникова РАН), расположенного по адресу: 125009, Москва, ул. Моховая, д. 11, корп. 7, конференц-зал.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ФГБУН ИРЭ им. В.А. Котельникова РАН и на сайте: <http://www.cplire.ru/rus/dissertations/Kuznetsov/index.html>

Автореферат разослан «    » \_\_\_\_\_ 2026 г.

Ученый секретарь

диссертационного совета 24.1.111.01 (Д002.231.01),  
доктор физико-математических наук, доцент

Кузнецова  
Ирен Евгеньевна

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

**Актуальность темы.** Современные тенденции в физике твердого тела и материаловедении связаны с целенаправленным поиском и всесторонним изучением новых функциональных материалов, проявляющих магнитные и магнитоструктурные фазовые превращения (ФП). Научный интерес к таким соединениям обусловлен их способностью демонстрировать ряд функциональных свойств, среди которых центральное место занимает магнитокалорический эффект (МКЭ). Интенсивные исследования МКЭ непосредственно связаны с разработкой принципиально новой технологии твердотельного магнитного охлаждения (ТМО), перспективной для применения в области комнатных и криогенных температур. Данная технология предполагается более экономичной, энергетически эффективной и экологически безопасной альтернативой традиционным методам охлаждения [1-4]. В связи с этим целенаправленный поиск и всестороннее исследование новых материалов, демонстрирующих значительные величины МКЭ в широком температурном диапазоне, представляется актуальным.

Количественно, МКЭ определяется следующими интегральными характеристиками: изменением энтропии магнитной подсистемы  $\Delta S_{\text{mag}}$  магнетика в изотермических условиях и изменением его температуры  $\Delta T_{\text{ad}}$  в адиабатических ( $\Delta T$  – эффект). Несмотря на то, что эти параметры дают широкое представление о возможности применения таких материалов для ТМО, исчерпывающее понимание обеспечивает величина  $\Delta Q$  – удельное количество тепла ( $\Delta Q$  – эффект), которое может выделяться/поглощаться в процессе намагничивания или размагничивания магнитного материала. Иными словами – количество тепла, которое можно передать за единичный цикл магнитного охлаждения. Наиболее значительные величины МКЭ наблюдаются в области магнитных ФП, особенно ФП 1-го рода, которые часто сопровождаются метамагнитным поведением и одновременным изменением как магнитной, так и кристаллической структуры – магнитоструктурные превращения [5-9].

В контексте обсуждения магнитного охлаждения особую актуальность приобретают материалы, в которых ФП приходятся на область низких и криогенных температур [10]. Весьма перспективными для применения в этой области являются соединения на основе редкоземельных элементов (РЗМ,  $R$ ), в частности семейства  $RMe_2$  ( $R = \text{Dy, Tb, Gd}$ ;  $Me = \text{Fe, Co, Ni, Al}$ ) [11-13], а также соединения на основе марганца  $\text{Mn}$  [14, 15]. В качестве модельных объектов были выбраны соединения, демонстрирующие ФП 2-го рода –  $\text{DyNi}_2$ ,  $\text{DyAl}_2$  и соединения, демонстрирующие ФП 1-го рода –  $\text{Mn}_5\text{Si}_3$ ,  $\text{Mn}_{1.75}\text{Cu}_{0.25}\text{Sb}$  в криогенной области температур. Существующие данные для этих соединений (в частности, для соединений на основе  $\text{Mn}$ ) зачастую ограничены областью полей до 5 Тл и получены преимущественно

косвенными методами, что не позволяет в полной мере охарактеризовать их охлаждающую способность, определяемую величинами  $\Delta T_{\text{ad}}$  или  $\Delta Q$ . В связи с этим проведение прямых измерений МКЭ в сильных магнитных полях для выбранных соединений является актуальной научно-практической задачей.

**Целью** настоящей диссертационной работы является экспериментальное изучение магнитных фазовых переходов, исследование структурных, магнитных и магнитокалорических свойств соединений  $\text{DyNi}_2$ ,  $\text{DyAl}_2$  и  $\text{Mn}_5\text{Si}_3$ ,  $\text{Mn}_{1.75}\text{Cu}_{0.25}\text{Sb}$  прямыми методами в сильных магнитных полях до 14 Тл при криогенных температурах.

Для достижения поставленной цели решались следующие основные **задачи**:

1. Исследование кристаллической структуры и фазового состава синтезированных поликристаллических образцов бинарных интерметаллических соединений  $\text{DyNi}_2$  и  $\text{DyAl}_2$ , соединений на основе Mn ( $\text{Mn}_5\text{Si}_3$  и  $\text{Mn}_{1.75}\text{Cu}_{0.25}\text{Sb}$ ) при комнатной температуре с использованием рентгеноструктурного и рентгенофазового анализа; определение химического состава.
2. Исследование магнитотепловых свойств синтезированных сплавов: измерение полевых  $M(\mu_0 H)$  и температурных  $M(T)$  зависимостей намагниченности в широком диапазоне магнитных полей до 13,5 Тл, измерение изобарной теплоемкости  $C_p(T)$  без приложения внешнего магнитного поля, уточнение фазовых диаграмм магнитных и магнитоструктурных фазовых переходов.
3. Проведение прямых измерений магнитокалорического эффекта в адиабатических ( $\Delta T$  – эффект) и изотермических ( $\Delta Q$  – эффект) условиях в области температур магнитных и магнитоструктурных фазовых переходов в сильных магнитных полях до 14 Тл.

**Научная новизна работы** определяется следующими результатами исследований, полученными впервые:

1. Методом рентгеновской дифракции при комнатной температуре установлено, что соединение  $\text{Mn}_{1.75}\text{Cu}_{0.25}\text{Sb}$  кристаллизуется в тетрагональной структуре типа  $\text{Cu}_2\text{Sb}$  (C38) с пространственной группой симметрии  $P4/nmm$ ; уточнены параметры кристаллической решетки.
2. Проведены прямые измерения температурных зависимостей адиабатического изменения температуры  $\Delta T_{\text{ad}}(T)$  и изотермического выделения/поглощения тепла  $\Delta Q(T)$  в соединении  $\text{DyAl}_2$ , выполненные в области температур магнитного ФП в магнитных полях величиной до 14 Тл.
3. Выполнены прямые измерения величины адиабатического изменения температуры  $\Delta T_{\text{ad}}$  в соединениях  $\text{Mn}_5\text{Si}_3$  и  $\text{Mn}_{1.75}\text{Cu}_{0.25}\text{Sb}$  в области температур магнитных ФП в

магнитных полях величиной до 10 Тл. Установлено, что величина  $\Delta T_{ad}$  соединения  $Mn_5Si_3$  претерпевает инверсию знака. Определена температура инверсии ( $T_{in}$ ).

4. Выполнена теоретическая интерпретация экспериментальных кривых теплоемкости соединения  $Mn_5Si_3$  в рамках линейной комбинации функций Зоммерфельда и Дебая. Определена температура Дебая ( $\Theta_D$ ) и коэффициент электронной теплоемкости ( $\gamma$ ). Установлена доля вкладов электронной, фононной и магнитной подсистем в полную величину теплоемкости.
5. Уточнены значения критических магнитных полей на магнитной фазовой  $\mu_0 H, T$  – диаграмме соединения  $Mn_5Si_3$ , при которых существует промежуточная антиферромагнитная фаза (АФ1') с неколлинеарной магнитной структурой. Установлено, что переход из АФ1' в некомпланарную антиферромагнитную (АФ1) структуру сопровождается полевым гистерезисом.
6. Проведены измерения температурных  $M(T)$  и полевых  $M(\mu_0 H)$  зависимостей намагниченности соединения  $Mn_{1.75}Cu_{0.25}Sb$ . Показано, что поля выше 5 Тл блокируют образование антиферромагнитной фазы при охлаждении. Определены температурные зависимости изменения магнитной энтропии  $\Delta S_{mag}(T)$ . Построена магнитная фазовая  $\mu_0 H, T$  – диаграмма. Охарактеризована и количественно определена область метастабильного состояния, в котором сосуществуют ферри- и антиферромагнитная фазы.
7. Исследована циклическая стабильность обратного МКЭ в соединении  $Mn_{1.75}Cu_{0.25}Sb$  и установлена его частотная зависимость в магнитном поле величиной 5 Тл. Показано, что увеличение частоты включений с 0,20 до 0,25 Гц в области температур магнитного ФП приводит к повышению степени деградации эффекта на 10-14%.
8. Количественно определена относительная охлаждающая способность ( $RCP$ , Relative Cooling Power) соединений  $DyNi_2$ ,  $DyAl_2$ ,  $Mn_5Si_3$  и  $Mn_{1.75}Cu_{0.25}Sb$ . Проведен анализ потенциальной применимости материалов в устройствах магнитного охлаждения.

**Научная и практическая значимость работы.** В работе исследованы структурные, магнитные и магнитокалорические свойства соединений, претерпевающих магнитные ФП 2-го рода –  $DyNi_2$ ,  $DyAl_2$  и метамагнитоструктурные ФП 1-го рода –  $Mn_5Si_3$ ,  $Mn_{1.75}Cu_{0.25}Sb$  при криогенных температурах. Результаты исследований изотермического выделения/поглощения тепла для соединения  $DyAl_2$  получены впервые и расширяют представление о возможности применения данного образца в установках на основе ТМО. Результаты исследований структурных, магнитных и магнитокалорических свойств, а также особенности протекания магнитоструктурного ФП 1-го рода в соединении  $Mn_{1.75}Cu_{0.25}Sb$  получены впервые и расширяют знания о фазовой диаграмме состояний системы твердых

растворов  $\text{Mn}_{2-x}\text{Cu}_x\text{Sb}$ , что позволяет упростить поиск перспективных составов среди материалов для применения в магнитном охлаждении.

Результаты систематического исследования адиабатического изменения температуры, изотермического поглощения/выделения тепла и циклической стабильности прямыми методами на оригинальной экспериментальной установке в сильных магнитных полях в материалах с ФП 1-го (соединения  $\text{Mn}_5\text{Si}_3$  и  $\text{Mn}_{1.75}\text{Cu}_{0.25}\text{Sb}$ ) и 2-го рода (соединения  $\text{DyNi}_2$ ,  $\text{DyAl}_2$ ), позволяют количественно оценить рабочие параметры устройств на основе ТМО за один термодинамический цикл: разность температур, передаваемое количество теплоты, необратимые потери тепла, максимальную частоту и мощность. В рамках сравнения относительной охлаждающей способности  $RCP$  соединений на основе Dy и на основе Mn показано, что последние имеют ограниченный потенциал применения в устройствах магнитного охлаждения. Особенности метамангнитоструктурного ФП 1-го рода в системе  $\text{Mn}_{1.75}\text{Cu}_{0.25}\text{Sb}$  и обнаруженный экспериментально, знакопеременный МКЭ в соединении  $\text{Mn}_5\text{Si}_3$ , открывает потенциал управления их магнитным состоянием для применения в спинтронных устройствах. Работа по теории и расчетам твердотельных криогенных охладителей на основе магнитокалорического эффекта поддержана грантом: РФФИ № 20-79-10197 (2020 – 2025 гг.).

**Методология и методы исследования.** Проведение исследований кристаллической структуры осуществлялось традиционным методом рентгеновской дифракции с помощью порошкового дифрактометра D8 Advance (Bruker) с использованием  $\text{Cu-K}\alpha$  излучения. Однофазность синтезированных образцов подтверждалась методом рентгеноструктурного анализа, а химический состав и однородность проверялись методами элементного и микроструктурного анализа. В рамках исследований магнитных и магнитотепловых свойств, аттестация образцов осуществлялась современными методами с использованием вибрационных магнитометров PPMS-9T Quantum Design с приставкой P525 VSM и CFMS Cryogenic Ltd с приставкой 14T CFM VSM.

В работе, кроме стандартных методов, использован оригинальный экспериментальный метод прямого измерения магнитокалорического  $\Delta T$  – эффекта с помощью криомагнитной системы на основе сверхпроводящих соленоидов в полях величиной до 10 Тл и одновременного измерения магнитокалорических  $\Delta T$  – и  $\Delta Q$  – эффектов с помощью установки на основе биттеровского магнита в полях величиной до 14 Тл. Результаты, полученные оригинальным методом, опубликованы в рецензируемых изданиях [A1-A5] и сообщались на семинарах и научно-практических конференциях международного уровня.

### Положения, выносимые на защиту:

1. В соединении  $\text{DyAl}_2$  при температуре Кюри  $T_C = 60$  К зависимость магнитокалорического эффекта в изотермических условиях  $\Delta Q$  от величины  $(\mu_0 H)^{2/3}$  является линейной в области магнитных полей от 0 до 1,8 Тл, при этом максимальная измеренная величина эффекта составляет  $\Delta Q = 3,1$  кДж/кг при начальной температуре  $T_0 = 71$  К в магнитном поле  $\mu_0 H = 14$  Тл.
2. В соединении  $\text{Mn}_5\text{Si}_3$  магнитоиндуцированный фазовый переход 1-го рода между некомпланарной антиферромагнитной фазой и неколлинеарной антиферромагнитной фазой в изотермических условиях сопровождается полевым гистерезисом. При намагничивании фазовый переход происходит в критическом поле  $\mu_0 H_{C1} = 5,3$  Тл, а при размагничивании – в поле  $\mu_0 H_{C1} = 3,5$  Тл при температуре  $T = 20$  К; с повышением температуры область гистерезиса сужается и полностью исчезает при  $T_{N1} = 66,9$  К.
3. В соединении  $\text{Mn}_5\text{Si}_3$  магнитокалорический эффект в адиабатических условиях демонстрирует инверсию знака при температуре  $T_{in} = 59,3$  К в магнитном поле  $\mu_0 H = 10$  Тл. Величины обратного и прямого эффектов достигают максимальных значений  $\Delta T_{ad} = -2,1$  К при начальной температуре  $T_0 = 32$  К и  $\Delta T_{ad} = +0,9$  К при начальной температуре  $T_0 = 62$  К, соответственно.
4. В соединении  $\text{Mn}_{1.75}\text{Cu}_{0.25}\text{Sb}$  фазовый переход 1-го рода из ферромагнитного в антиферромагнитное состояние блокируется магнитными полями выше  $\mu_0 H = 5$  Тл при охлаждении от 300 К до 4 К. Магнитоиндуцированный фазовый переход 1-го рода из антиферромагнитного в ферромагнитное состояние сопровождается обратным магнитокалорическим эффектом, максимальное значение которого в магнитном поле  $\mu_0 H = 10$  Тл составляет  $\Delta T_{ad} = -1$  К при начальной температуре  $T_0 = 60$  К.

**Степень достоверности и апробация результатов.** Достоверность представленных в диссертационной работе результатов обеспечивается использованием высокочистых исходных металлов, аттестацией полученных образцов и подтверждается воспроизводимостью результатов, которые не противоречат данным, известным из научной литературы. В расчетах использованы корректные физические модели и математические методы, которые соответствуют полученным экспериментальным результатам.

Основные результаты исследований, докладывались в устной и стендовой форме и обсуждались на следующих семинарах, конкурсах и научно-практических конференциях всероссийского и международного уровня: Международный научный семинар «Дни калорики

в Челябинске: функциональные материалы и их приложения» (Челябинская обл., 2-й семинар – 2021, 6-й семинар – 2025); Международный научный семинар «Дни калорики в Королеве: функциональные материалы и их приложения» (г. Королев, 3-й семинар – 2022); 18-й молодежный конкурс им. И. Анисимкина (г. Москва, 2022); Всероссийская научно-практическая конференция «Вакуумная компрессорная техника и пневмоагрегаты» (г. Москва, 2023); международный научный семинар «Дни калорики в Дагестане: функциональные материалы и их приложения» (г. Дербент, 4-й семинар – 2023); Samarkand International Symposium on Magnetism – SISM-23 (г. Самарканд, Узбекистан, 2023); Международный научный семинар «Дни калорики в Башкортостане: функциональные материалы и их приложения» (с. Новоабзаково, 5-й семинар – 2024); XXIV Всероссийская школа-семинар по проблемам физики конденсированного состояния вещества «СПФКС–24» (г. Екатеринбург, 2024); Международная научная конференция «Физика конденсированного состояния» ФКС-25 (г. Донецк, 2025); XI Международная научная конференция «Актуальные проблемы физики твердого тела» APSSP-25 (г. Минск, Беларусь, 2025).

**Публикации.** По материалам диссертации опубликовано 11 научных работ, в том числе 5 статей в журналах [A1-A5], входящих в Международные реферативные базы данных и системы цитирования Scopus и Web of Science, а также в журналах, входящих в Перечень рецензируемых научных изданий рекомендованных ВАК и индексируемых базой данных RSCI, 6 публикаций в трудах Всероссийских и Международных конференций [A6-A11].

**Личный вклад.** Результаты, изложенные в диссертации, получены автором лично, либо при его непосредственном участии. При выполнении работ по проведению измерений магнитокалорического эффекта, автором внесен определяющий вклад в постановку задач исследования, создание конфигураций измерительных вставок, проведение экспериментов, обработку данных, выполнение физической и теоретической интерпретации полученных результатов.

Синтез и элементный анализ микроструктуры поверхности образцов исследуемых соединений, выполнен совместно со старшим научным сотрудником ИПСМ РАН (г. Уфа), к. ф.- м. н. И.И. Мусабиновым.

Экспериментальные и расчетные рентгенограммы образцов  $\text{DyNi}_2$ ,  $\text{DyAl}_2$  и  $\text{Mn}_5\text{Si}_3$  получены совместно с младшим научным сотрудником отдела магнетизма твердых тел УрФУ им. первого президента России Б.Н. Ельцина (г. Екатеринбург) к. ф.- м. н. М.С. Аникиным.

Измерения намагниченности выполнялись совместно со старшим научным сотрудником лаборатории физики магнитных материалов НПЦ НАН Беларуси по материаловедению к. ф.-м. н. В.И. Митюком.



Прямые измерения магнитокалорического эффекта в адиабатических и изотермических условиях для образца соединения  $\text{DyAl}_2$  выполнены сотрудником лаборатории низких температур и сверхпроводимости ИНТСИ ПАН (г. Вроцлав, Польша) к. ф.-м. н. Ю.С. Кошкидько, при непосредственном участии автора.

Прямые измерения магнитокалорического эффекта образцов соединений  $\text{DyNi}_2$ ,  $\text{Mn}_5\text{Si}_3$  и  $\text{Mn}_{1.75}\text{Cu}_{0.25}\text{Sb}$  выполнены автором лично, в лаборатории магнитных явлений в микроэлектронике ИРЭ им. В.А.Котельникова РАН (г. Москва).

**Соответствие диссертации паспорту специальности.** Содержание диссертации соответствует пункту 3 «Экспериментальные исследования магнитных свойств и состояний веществ различными методами, установление взаимосвязи этих свойств и состояний с химическим составом и структурным состоянием, выявление закономерностей их изменения под влиянием различных внешних воздействий» и пункту 4 «Исследование изменений различных физических свойств вещества, связанных с изменением их магнитных состояний и магнитных свойств» паспорта специальности по шифру 1.3.12 – «Физика магнитных явлений».

**Структура и объем диссертации.** Диссертация состоит из введения, четырех глав, заключения, списка публикаций автора из 11 наименований, списка цитированной литературы из 230 наименований, листа благодарностей. Диссертация изложена на 166 страницах, включая 59 формул, 75 рисунков и 20 таблиц.

## ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **введении** обоснована актуальность выбора темы диссертационной работы, приведено краткое описание состояния проблемы и текущих исследований, сформулированы цели и соответствующие им задачи, научная новизна и практическая значимость работы, изложены основные положения, выносимые на защиту.

В **первой главе** представлен литературный обзор современного состояния исследований в области фазовых переходов I и II рода, МКЭ и функциональных свойств перспективных магнитных материалов на основе диспрозия (Dy) и марганца (Mn). Подробно изложены основные термодинамические соотношения МКЭ, описаны экспериментальные методы косвенного и прямого определения его интегральных величин. Особое внимание уделено состоянию исследований и анализу функциональных свойств перспективных для применения в технологии ТМО материалов: интерметаллидов  $DyMe_2$  ( $Me = Fe, Co, Ni, Al$ ), Mn-содержащих соединений –  $Mn_5Si_3$  и твердых растворов на основе  $Mn_2Sb$ .

**Вторая глава** посвящена описанию объектов исследования, методам их синтеза, аттестации и исследования магнитных и магнитокалорических свойств в сильных магнитных полях. В **разделе 2.1** рассматриваются методы синтеза поликристаллических образцов интерметаллических соединений на основе диспрозия ( $DyNi_2$  и  $DyAl_2$ ) и марганца – сплав  $Mn_5Si_3$  и твердый раствор  $Mn_{1.75}Cu_{0.25}Sb$ , их последующая аттестация с помощью рентгеноструктурного анализа и сканирующей электронной микроскопии (СЭМ). Поликристаллические образцы соединений  $DyNi_2$ ,  $DyAl_2$  и  $Mn_5Si_3$ , были синтезированы методом дуговой плавки в атмосфере аргона из высокочистых навесок металлов Dy, Ni, Al, Mn и Si. Для обеспечения гомогенности проводились многократные переплавы с переворотом слитка. Твердый раствор  $Mn_{1.75}Cu_{0.25}Sb$ , был получен прямым сплавлением в однозонной печи сопротивления мелкодисперсных порошков Mn, Cu и Sb, взятых в необходимых расчетных количествах и тщательно перемешанных. Учитывая летучесть Mn, в шихту добавлялось его избыточное содержание, которое определялось эмпирическим путем. Полученные образцы подвергались отжигу в вакуумированных кварцевых ампулах для устранения фазовых неоднородностей. Фазовый состав и параметры кристаллической решетки синтезированных образцов, были определены методом рентгеновской дифракции на порошковом дифрактометре D8 Advance (Bruker) с использованием Cu-K $\alpha$  излучения ( $\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$ ). Измерения проводились при комнатной температуре в режиме  $\theta$ - $2\theta$  сканирования в угловом диапазоне  $10$ - $90^\circ$  с шагом  $0,02^\circ$ . Обработка рентгенограмм выполнялась методом полнопрофильного анализа Ритвельда [16] с использованием программного пакета FullProf Suite. Микроструктурный СЭМ-анализ и определение химической однородности образцов проводилось на растровом электронном микроскопе Vega 3SBH (TESCAN),

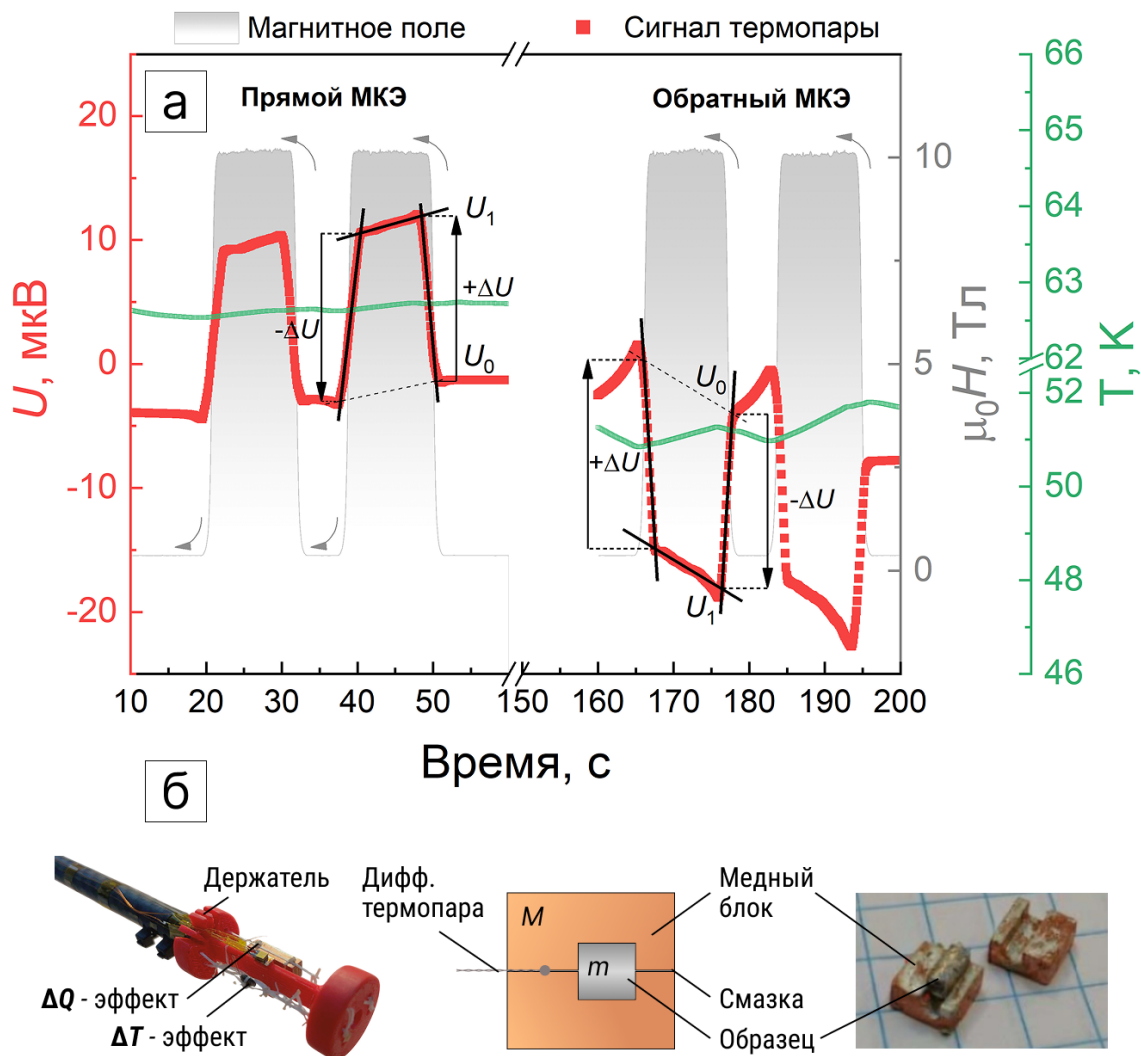
оборудованном детекторе дифракции обратно-рассеянных электронов (ДОРЭ) и энергодисперсионным спектрометром X-АСТ (Oxford Instruments). Исследования выполнялись при ускоряющем напряжении 20 кВ и рабочем расстоянии 10 мм, что обеспечивало пространственное разрешение порядка 50 нм. Перед проведением анализа, образцы подвергались тщательной механической обработке для получения металлографического шлифа. **Раздел 2.2** описывает методы измерения температурных  $M(T)$  и полевых  $M(\mu_0 H)$  зависимостей намагниченности с использованием вибрационных магнетометров: P525 VSM на основе системы PPMS-9T (Quantum Design, США) и 14T CFM VSM на основе системы CFMS (Cryogenic Limited, Великобритания). В **разделе 2.3** представлены методы измерения теплоёмкости. В **разделе 2.4**, подробно описаны используемые оригинальные методы прямого измерения МКЭ экстракционным способом [A1, A6, 17]. В частности, в **разделе 2.4.1** изложен метод прямого измерения адиабатического изменения температуры  $\Delta T_{ad}$  и изотермического выделения/поглощения тепла  $\Delta Q$  с помощью дифференциальной медь-константановой микротермопары типа Т с диаметром проводов 50 мкм (см. рис. 1). Оценка магнитокалорического  $\Delta T$  – эффекта осуществлялась следующим образом: вычислялась разность  $\Delta U$  между сигналом напряжения перед экстракцией  $U(H_0, T_0)$  и после нее  $U(H_1, T_1)$  (см. рис. 1а), затем вычислялась величина  $\Delta T_{ad}$  по следующему соотношению:

$$\Delta T_{ad} = \frac{\Delta U}{U_s} \pm \delta U_N \quad (1)$$

где  $U_s = dU/dT$  – чувствительность сигнала термопары;  $\delta U_N$  – поправка на шумы при наведении магнитного поля на сигнал термопары во время экстракции. Для измерения  $\Delta Q$  – эффекта использовался медный массивный блок, выполненный в виде двух частей, внутри которого размещался исследуемый образец (см. рис. 1б). Масса медного массивного блока была в 8 раз больше, чем масса образца для соблюдения изотермических условий передачи тепла [A2, A4]. Оценка величины  $\Delta Q$  осуществлялась следующим образом:

$$\Delta Q \cong \frac{M}{m_s} C_b \Delta T_b \quad (2)$$

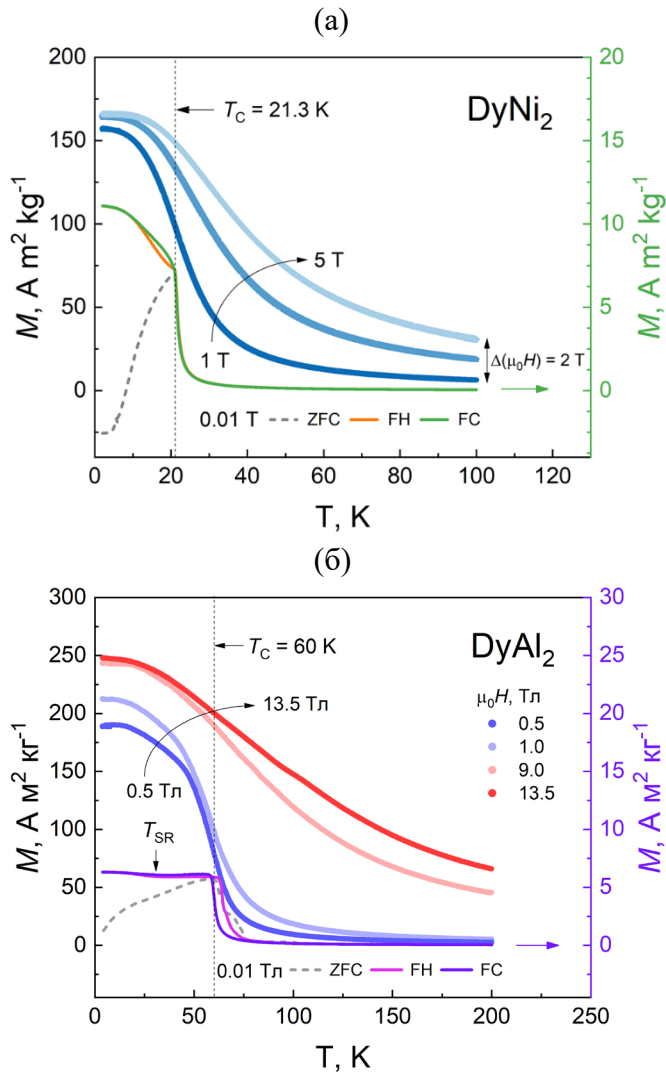
где  $M$  – масса медного массивного блока;  $m_s$  – масса исследуемого образца;  $C_b$  – удельная теплоёмкость медного блока,  $\Delta T_b$  – изменение температуры медного блока при изменении магнитного поля. При обсуждении результатов прямых измерений МКЭ подразумевалось равенство абсолютной и начальной температур  $T = T_0$ . В разделах **2.4.2-2.4.3** приведено описание двух оригинальных экспериментальных установок: на основе биттеровского ( $\mu_0 H \leq 14$  Тл) и сверхпроводящего магнитов ( $\mu_0 H \leq 10$  Тл). В разделе **2.4.4** представлены методы косвенного определения МКЭ по данным магнито- и термометрии.



**Рис. 1.** (а) – временной профиль сигнала термопары во время экстракций образца  $\text{Mn}_5\text{Si}_3$  в область магнитного поля при измерениях  $\Delta T$  – эффекта в адиабатических условиях; (б) – держатель для измерений  $\Delta T$ – и  $\Delta Q$  – эффекта, схема и фотографии блока с образцом для измерения  $\Delta Q$  – эффекта;

В разделе 2.4.5 осуществляется оценка потерь на вихревые токи проводящего медного массивного блока с размерами  $10 \times 5 \times 5$  мм и массой  $M = 846,4$  мг при размещении в область магнитного поля с разными скоростями ввода  $0,33 \text{ Тл/с} \leq dT/dt \leq 3,33 \text{ Тл/с}$ .

**Третья глава** посвящена экспериментальным исследованиям кристаллической структуры, магнитных свойств и прямого МКЭ в интерметаллических соединениях  $\text{DyNi}_2$  и  $\text{DyAl}_2$  [A1, A4, A6, A7]. В разделе 3.1 методами рентгенофазового анализа подтверждено формирование основной фазы 1:2 со структурой типа  $\text{MgCu}_2$  (C15), имеющей кубическую гранецентрированную симметрию с пространственной группой  $Fd\bar{3}m$ . Преобладание разрешенных рефлексов с четными индексами подтверждает симметрию  $Fd\bar{3}m$  и свидетельствует о том, что образцы преимущественно однофазны с содержанием доли основной фазы  $\geq 97\%$ . В разделе 3.2 из температурных  $M(T)$  и полевых  $M(\mu_0 H)$  зависимостей



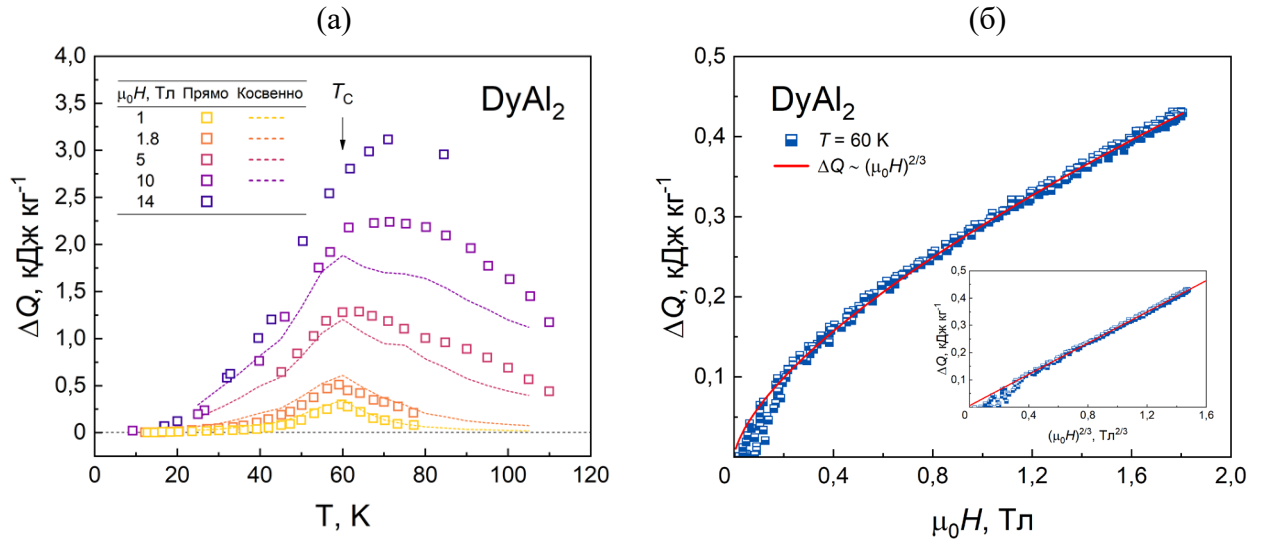
**Рис. 2.** Зависимости  $M(T)$  в слабых (левая шкала) и сильных (правая шкала) магнитных полях для образцов соединений: а –  $\text{DyNi}_2$ ; б –  $\text{DyAl}_2$ .

$J = 15/2$  для ионов  $\text{Dy}^{3+}$ ;  $R = 8,31$  Дж (моль К) $^{-1}$  – универсальная газовая постоянная; была найдена температура Дебая  $\Theta_D = 251$  К с коэффициентом электронной теплоемкости  $\gamma = 15,8$  мДж моль $^{-1}$  К $^{-2}$ . В разделе 3.4 представлены экспериментальные результаты прямых измерений магнитокалорического  $\Delta T$  – эффекта в соединении  $\text{DyNi}_2$  [A1, A7], магнитокалорических  $\Delta T$  – и  $\Delta Q$  – эффекта в соединении  $\text{DyAl}_2$  в области температур магнитных ФП в полях до 14 Тл [A4], а также определенной величины  $\Delta S_{\text{mag}}$  в полях до 13,5 Тл. Для соединения  $\text{DyNi}_2$  показано, что величина наблюдаемого эффекта зависит от скорости изменения температуры при измерениях: в режиме адиабатического намагничивания с низкой скоростью  $dT/dt \leq 1,5$  К/мин, максимальное значение  $\Delta T_{\text{ad}} = 11,1$  К при  $T_0 = 25$  К при  $\mu_0 H = 10$  Тл, тогда как в режиме адиабатического размагничивания с высокой скоростью  $dT/dt = 3-7$  К/мин, максимальное значение составляет лишь  $\Delta T_{\text{ad}} = -6,2$  К и демонстрирует смещение на +24 К относительно температуры  $T_C$ .

намагниченности были определены температуры Кюри  $T_C = 21,3$  К (рис. 2а) для  $\text{DyNi}_2$  и  $T_C = 60$  К (рис. 2б) для  $\text{DyAl}_2$ . Ход кривых  $M(T)$  демонстрирует форму вейсовского типа, что характерно для ФП 2-го рода. Определены величины магнитных моментов в пара- и ферромагнитном состоянии. В разделе 3.3 представлены результаты исследования теплоемкости  $C_p(T)$  соединения  $\text{DyNi}_2$ . В рамках линейной комбинации функций Зоммерфельда и Дебая кривой  $C_p(T)$  определены вклады электронной  $C_{\text{el}}$ , фононной  $C_{\text{ph}}$  и магнитной подсистем  $C_{\text{mag}}$ ; рассчитана магнитная энтропия, максимальная величина которой  $S_{\text{mag}} = 17,4$  Дж (моль К) $^{-1}$  при  $T > T_C$  не достигает теоретического предела, который определяется, как [18]:

$$S_{\text{mag}} = R \ln(2J + 1) \quad (3)$$

где величина полного углового момента



**Рис. 3.** Температурные (а) и полевые (б) зависимости адиабатического изменения температуры  $\Delta T_{\text{ad}}$  образца соединения  $\text{DyAl}_2$ ; **вставка** к рис. 3б –  $\Delta Q \sim (\mu_0 H)^{2/3}$ .

Соединение  $\text{DyAl}_2$  в интервале температур магнитного ФП 2-го рода демонстрирует прямой магнитокалорический эффект, максимальное значение которого в магнитном поле  $\mu_0 H = 14$  Тл при начальной температуре  $T_0 = 60$  К составило  $\Delta T_{\text{ad}} = 12,9$  К в адиабатических условиях и  $\Delta Q = 3,1$  кДж/кг при  $T_0 = 71$  К в изотермических (см. рис. 3). Экспериментально показано (рис. 3б), что для соединения  $\text{DyAl}_2$  выполняется линейная зависимость  $\Delta Q$  от  $(\mu_0 H)^{2/3}$  в области магнитных полей от 0 до 1,8 Тл, что указывает на справедливость применения модели среднего поля [19]. В **разделе 3.5** проведён сравнительный анализ величин МКЭ и выполнена оценка относительной охлаждающей способности  $RCP$ , как показателя потенциального применения соединений в качестве рабочих тел для ТМО (см. табл. 1).

**Таблица 1.** Температура упорядочения  $T_C$ , максимальные: изменение энтропии  $-\Delta S_{\text{mag}}$ , изотермическое выделение тепла  $\Delta Q$ , относительная охлаждающая способность  $RCP$  и диапазон рабочих температур  $\Delta T_{\text{FWHM}}$  для исследуемых соединений  $\text{DyNi}_2$ ,  $\text{DyAl}_2$  в магнитных полях 1, 2 и 5 Тл

Соединение	$T_C$ , К	$\mu_0 H$ , Тл	$-\Delta S_{\text{mag}}$ , Дж (кг К) $^{-1}$	$\Delta Q$ , Дж кг $^{-1}$	$RCP$ , Дж кг $^{-1}$	$\Delta T_{\text{FWHM}}$ , К	$T_{\text{cold}}$ , К	$T_{\text{hot}}$ , К
$\text{DyNi}_2$	21,3	1	4,0	80	65	16,5	11	27,5
		2	9,9	198	183	18,8	10,5	29,3
		5	20,3	428	515	26	10,5	36,5
$\text{DyAl}_2$	60,0	1	5,7	301	124	21,6	45,8	67,4
		2	10,2	510	350	34,5	37,6	72,1
		5	20,1	1279	1122	55,9	29	84,9

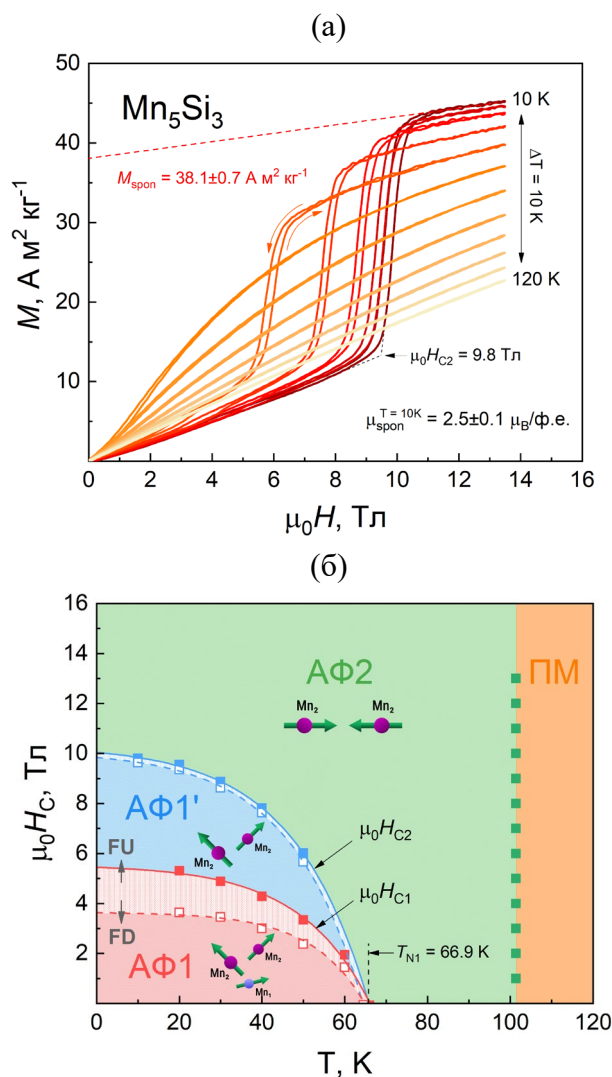
Данные в таблице позволяют сделать вывод о том, что соединения потенциально могут быть использованы в качестве рабочих тел для установок ТМО на основе термодинамических циклов Эриксона или Брайтона [20] и в идеальном случае – Карно, при температурах

сжижения азота  $N_2$  или водорода  $H_2$ . В разделе 3.6. представлена теоретическая интерпретация экспериментальных результатов магнитных и магнитокалорических свойств соединений  $DyNi_2$ ,  $DyAl_2$  в рамках  $s-d$  модели Иное-Шимизу для анализа магнитного ФП.

Содержание четвертой главы посвящено результатам исследования структурных и магнитных свойств, обратного магнитокалорического эффекта в соединениях на основе Mn: сплав  $Mn_5Si_3$  и твердый раствор  $Mn_{1.75}Cu_{0.25}Sb$ . Раздел 4.1 посвящен описанию физических свойств  $Mn_5Si_3$  [A3, A5, A8-A11].

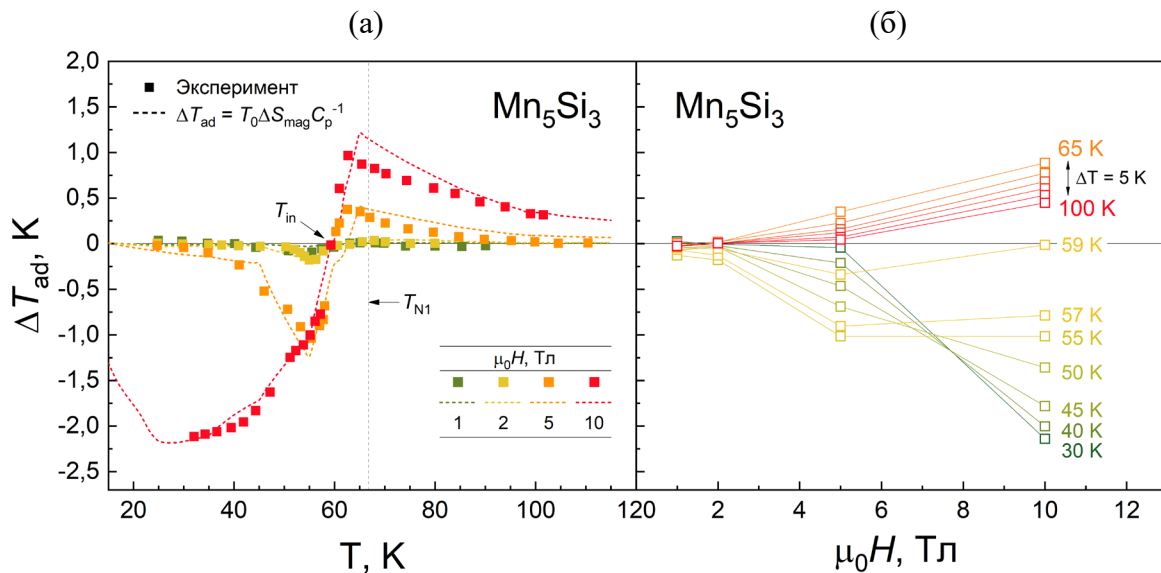
В разделе 4.1.1 показано, что рентгенограммы  $Mn_5Si_3$  с высокой степенью сходимости описываются гексагональной структурой типа  $D8_8$  с пространственной группой  $P6_3/mcm$ . Элементный анализ и СЭМ-анализ показали высокую однородность образца (содержание примесной фазы  $\leq 2\%$ ). В разделе 4.1.2 по результатам измерений температурных  $M(T)$  и полевых зависимостей  $M(\mu_0 H)$  (см. рис. 4а) подтверждены два магнитных ФП: из параваллинеарное антиферромагнитное (АФ2) состояние с магнитной фрустрацией подрешеток Mn при  $T_{N2} = 101,4$  К и метамангнитоструктурный ФП 1-го рода из коллинеарного АФ2 в некопланарное антиферромагнитное (АФ1) состояние при  $T_{N1} = 66,9$  К. Построена магнитная фазовая  $\mu_0 H, T$  – диаграмма (рис. 4б), которая демонстрирует дополнительную АФ1' фазу, существующую выше

критического поля  $\mu_0 H_{C1} = 5,3$  Тл до полного разрушения АФ1 фазы при достижении критического поля  $\mu_0 H_{C2} = 10,3$  Тл согласно данным  $M(\mu_0 H)$ . Переход из некопланарной фазы АФ1 в неколлинеарную фазу АФ1' происходит с полевым гистерезисом шириной 1,7 Тл при  $T = 20$  К; анализируются магнитные свойства и проводится их сравнение с известными данными в литературе [21, 22]; раздел 4.1.3 содержит анализ температурных зависимостей теплоемкости  $C_p(T)$ : определены вклады электронной  $C_{el}$ , фононной  $C_{ph}$  и магнитной



**Рис. 4** Изотермы намагниченности соединения  $Mn_5Si_3$  – а; Магнитная фазовая  $\mu_0 H-T$  диаграмма, построенная по данным  $M(\mu_0 H)$  – б.

подсистем  $C_{\text{mag}}$ ; рассчитана магнитная энтропия, насыщение которой достигается при  $14,3 \text{ Дж (моль К)}^{-1}$ , что соответствует теоретическому пределу при  $T > T_{N2}$ . Пик магнитного вклада  $C_{\text{mag}}$  в теплоемкость при температуре, близкой к  $T_{N1}$  имеет значение, в 4 раза превышающее таковое при  $T_{N2}$ , что подтверждает ФП 1-го рода и результаты измерений намагниченности. В рамках аппроксимации экспериментальной кривой  $C_p(T)$  линейной комбинацией функций Зоммерфельда и Дебая, определены коэффициент электронной теплоемкости и температура Дебая, значения которых были найдены равными  $\gamma = 12,3 \text{ мДж моль}^{-1} \text{ К}^{-2}$  и  $\Theta_D = 391,8 \text{ К}$ , соответственно. В разделе 4.1.4 представлены результаты прямых измерений МКЭ, по результатам которых наблюдается инверсия знака от обратного со значением  $\Delta T_{\text{ad}} = -2,1 \text{ К}$  при  $T_0 = 32 \text{ К}$  к прямому с  $\Delta T_{\text{ad}} = +0,9 \text{ К}$  при  $T_0 = 62 \text{ К}$  в поле  $\mu_0 H = 10 \text{ Тл}$  (рис. 5а, б) [A5]. Данные прямых измерений (точки) и косвенных расчетов (пунктирные линии) качественно согласуются. Температура инверсии знака в магнитном поле  $\mu_0 H = 10 \text{ Тл}$ , была найдена равной  $T_{\text{in}} = 59,3 \text{ К}$ .

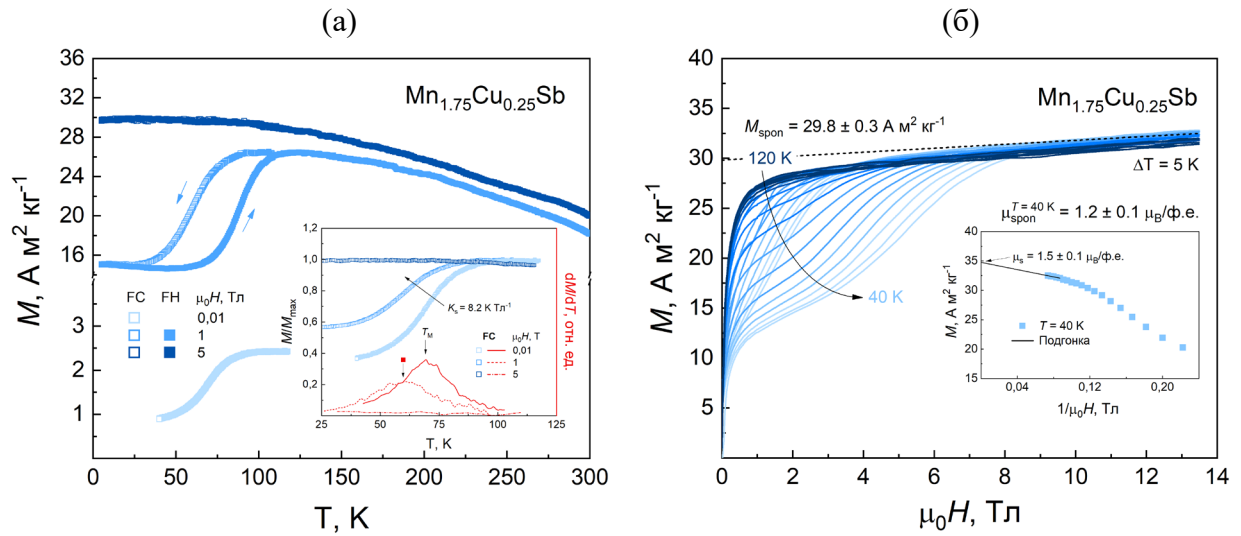


**Рис. 5.** Зависимость адиабатического изменения температуры  $\Delta T_{\text{ad}}$  образца соединения  $\text{Mn}_5\text{Si}_3$ : от начальной температуры в стационарных магнитных полях 1, 2, 5 и 10 Тл в режиме адиабатического намагничивания – а; от магнитного поля при начальной температуре от 30 до 100 К – б.

В разделе 4.2 содержится описание физических свойств соединения  $\text{Mn}_{1.75}\text{Cu}_{0.25}\text{Sb}$ . В разделе 4.2.1 показано, что экспериментальная рентгенограмма  $\text{Mn}_{1.75}\text{Cu}_{0.25}\text{Sb}$  описывается тетрагональной структурой типа  $\text{Cu}_2\text{Sb}$  (C38) с пространственной группой  $P4/nmm$ ; Обнаружена гексагональная никель-арсенидная фаза с долей примесного содержания 5-7%, что типично для твердых растворов  $\text{Mn}_{2-x}\text{Me}_x\text{Sb}$  ( $\text{Me} = \text{Cr}, \text{Co}, \text{Cu}$ ) [23]. В разделе 4.2.2 представлены зависимости  $M(T)$  и  $M(\mu_0 H)$ , из анализа которых установлено, что с понижением температуры соединение претерпевает метамгнитоструктурный ФП 1-го рода из ферри- в антиферромагнитное состояние (ФИМ – АФМ) при  $T_M = 70,3 \text{ К}$  ( $\mu_0 H = 0,01 \text{ Тл}$ ) с

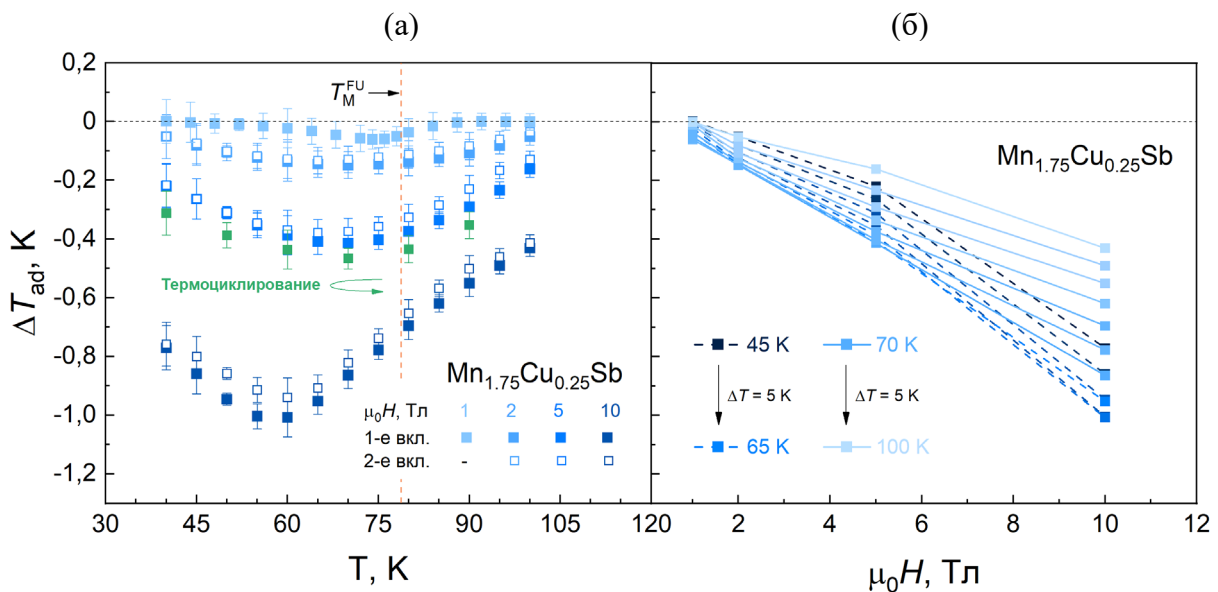


максимальной шириной температурного гистерезиса  $T_{\text{hys}} = 28,2$  К в магнитном поле  $\mu_0 H = 1$  Тл; изополевая зависимость  $M(T)$  в приложенном магнитном поле  $\mu_0 H = 5$  Тл демонстрирует эффект кинетической блокировки низкотемпературной АФМ фазы при охлаждении от 300 К до 4 К (см. рис. 6а, б).



**Рис. 6.** Температурные (а) и полевые (б) зависимости намагниченности образца соединения  $\text{Mn}_{1.75}\text{Cu}_{0.25}\text{Sb}$

Используя зависимости  $M(\mu_0 H)$  построена магнитная фазовая  $\mu_0 H, T$  – диаграмма, которая отражает три фазовых состояния образца: ферромагнитное, антиферромагнитное и область гистерезиса, в которой эти состояния могут быть метастабильны. **Раздел 4.2.3** содержит результаты косвенных расчетов и прямых измерений обратного МКЭ в области температур метамангнитоструктурного ФП 1-го рода. В режиме адиабатического намагничивания по протоколу нагрева, максимальное значение обратного МКЭ составило  $\Delta T_{\text{ad}} = -1$  К при  $T_0 = 60$  К в адиабатических условиях в поле  $\mu_0 H = 10$  Тл [A11] (см. рис. 7);



**Рис. 7.** Температурные (а) и полевые (б) зависимости адиабатического изменения температуры  $\Delta T_{\text{ad}}$  образца соединения  $\text{Mn}_{1.75}\text{Cu}_{0.25}\text{Sb}$

При измерениях по протоколу термоцилирования (зеленые закрытые символы) в магнитном поле  $\mu_0 H = 5$  Тл, максимальная величина эффекта при температуре  $T_0 = 70$  К выше и составляет  $\Delta T_{ad} = -0,5$  К, что больше на 0,1 К (по модулю) чем значение, полученное согласно протоколу последовательного нагрева в том же поле.

По результатам циклических испытаний соединения  $Mn_{1.75}Cu_{0.25}Sb$  в температурном диапазоне метамангнитоструктурного ФП 1-го рода в магнитном поле 5 Тл обнаружено, что рост частоты включений от 0,20 до 0,25 Гц понижает величину обратного МКЭ на 14% при температуре  $T_0 = 68$  К и на 10% при температуре  $T_0 = 76$  К. Стабилизация эффекта прогнозируется после 150 циклов включения при частоте  $f = 0,20$  Гц и после 200 циклов включения при частоте  $f = 0,25$  Гц. Явление объясняется неполным структурным восстановлением в процессе многократного намагничивания образца [24]. В разделе 4.3 проведен сравнительный анализ магнитокалорических свойств исследованных Mn-содержащих соединений (см. табл. 2). Данные материалы имеют существенно меньшие значения  $RCP$  по сравнению с исследуемыми в работе интерметаллидами на основе Dy.

**Таблица 2.** Температура упорядочения ( $T_M$ ), максимальные: изменение энтропии  $-\Delta S_{mag}$ , изотермическое выделение тепла  $\Delta Q$ , относительная охлаждающая способность  $RCP$  и диапазон рабочих температур  $\Delta T_{FWHM}$  для соединений  $Mn_5Si_3$  и  $Mn_{1.75}Cu_{0.25}Sb$  в магнитных полях 1, 2 и 5 Тл

Соединение	$T_M$ , К	$\mu_0 H$ , Тл	$-\Delta S_{mag}$ , Дж (кг К) <sup>-1</sup>	$\Delta Q$ , Дж кг <sup>-1</sup>	$RCP$ , Дж кг <sup>-1</sup>	$\Delta T_{FWHM}$ , К	$T_{cold}$ , К	$T_{hot}$ , К
$Mn_5Si_3$	66,9	1	-0,1	4,5	0,9	10,6	49,1	59,7
		2	-0,4	24,3	4,3	9,8	49,4	59,2
		5	-3,2	175,4	30,6	9,6	49,2	58,8
$Mn_{1.75}Cu_{0.25}Sb$	82,4	1	-0,4	30,6	10,5	29,3	60,7	90,0
		2	-0,8	64,8	22,6	29,0	60,4	89,4
		5	-1,6	116,7	62,8	41,1	46,7	87,8

Особенности метамангнитоструктурного ФП в соединении  $Mn_{1.75}Cu_{0.25}Sb$  и обнаруженный знакопеременный МКЭ в соединении  $Mn_5Si_3$ , открывают потенциал управления их магнитным состоянием для применения в спинтронных устройствах [25]. В разделе 4.4 представлена теоретическая интерпретация экспериментальных результатов магнитных и магнитокалорических свойств соединений  $Mn_5Si_3$  и  $Mn_{1.75}Cu_{0.25}Sb$  в рамках  $s-d$  модели Иное-Шимизу для анализа магнитного ФП.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В заключении сформулированы основные результаты работы:

1. Методами рентгенофазового анализа, анализа элементного состава и исследования микроструктуры поверхности показано, что соединения  $\text{DyNi}_2$  и  $\text{DyAl}_2$  имеют гранецентрированную кубическую структуру типа  $\text{MgCu}_2$  (C15, симметрия  $Fd-3m$ ), свойственную для фаз Лавеса типа  $AB_2$ . Соединение  $\text{Mn}_5\text{Si}_3$  описывается гексагональной плотноупакованной структурой типа  $D8_8$  (симметрия  $P6_3/mcm$ ). Соединение  $\text{Mn}_{1.75}\text{Cu}_{0.25}\text{Sb}$  имеет тетрагональную кристаллическую структуру типа  $\text{Cu}_2\text{Sb}$  (C38, симметрия  $P4/nmm$ ).
2. Прямым экстракционным способом выполнены измерения МКЭ для образцов соединений  $\text{DyNi}_2$ ,  $\text{DyAl}_2$ . Максимальное значение адиабатического изменения температуры в образце соединения  $\text{DyNi}_2$  составило  $\Delta T_{\text{ad}} = 11,1$  К при начальной температуре  $T_0 = 25$  К в режиме адиабатического намагничивания в магнитном поле  $\mu_0 H = 10$  Тл. Максимальные значения прямого МКЭ в образце соединения  $\text{DyAl}_2$  составили  $\Delta T_{\text{ad}} = 12,9$  К при начальной температуре  $T_0 = 60$  К в адиабатических и  $\Delta Q = 3,1$  кДж  $\text{кг}^{-1}$  при  $T_0 = 71$  К в изотермических условиях в магнитном поле  $\mu_0 H = 14$  Тл. Показано, что полевые зависимости  $\Delta T_{\text{ad}}(\mu_0 H)$  соединений  $\text{DyNi}_2$  и  $\text{DyAl}_2$  качественно подчиняются степенному закону с показателем  $n = 2/3$  в приближении среднего поля. Для соединения  $\text{DyNi}_2$ , количественные значения показателя при температуре, близкой к  $T_C$ , составили  $n = 0,72$  и лучше согласуются с уравнением состояния Аррота-Ноакса. Экспериментально показано, что для соединения  $\text{DyAl}_2$  выполняется линейная зависимость  $\Delta Q$  от  $(\mu_0 H)^{2/3}$  в области магнитных полей от 0 до 1,8 Тл в изотермическом режиме.
3. Показано, что соединение  $\text{Mn}_5\text{Si}_3$  претерпевает два последовательных ФП при понижении температуры: из парамагнитного состояния с гексагональной симметрией в коллинеарное антиферромагнитное (АФ2) с ромбической при  $T_{N2} = 101,4$  К и последующий метамагнитоструктурный ФП 1-го рода из АФ2 состояния в некопланарную антиферромагнитную фазу (АФ1) с моноклинной симметрией при  $T_{N1}' = 60,1$  К. Магнитная фазовая  $\mu_0 H, T$  – диаграмма демонстрирует полевой гистерезис шириной  $\mu_0 H_{\text{hys}} = 1,7$  Тл при переходе из АФ1 фазы в промежуточную неколлинеарную антиферромагнитную фазу (АФ1'), что свидетельствует о метамагнитоструктурном ФП 1-го рода. Область существования АФ1' фазы находится в интервале от  $\mu_0 H_{C1} = 5,3$  Тл до  $\mu_0 H_{C2} = 9,5$  Тл при  $T = 20$  К, при повышении температуры эта область сужается и полностью исчезает при  $T_{N1} = 66,9$  К. Показано, что соединение  $\text{Mn}_{1.75}\text{Cu}_{0.25}\text{Sb}$  претерпевает метамагнитоструктурный ФП 1-го рода из ферри- в антиферромагнитное состояние с понижением температуры при  $T_M = 70,3$  К. Изополевая зависимость  $M(T)$  в приложенных магнитных полях выше  $\mu_0 H = 5$  Тл демонстрирует эффект кинетической

блокировки низкотемпературной антиферромагнитной фазы при охлаждении от 300 К до 4 К. Магнитная фазовая  $\mu_0 H, T$  – диаграмма, построенная из данных  $M(\mu_0 H)$  отражает три фазовых состояния: ферромагнитное, антиферромагнитное и область полевого гистерезиса от  $\mu_0 H_C = 1,7$  Тл до  $\mu_0 H_C = 5,2$  Тл при  $T = 40$  К, в котором эти состояния могут быть метастабильны.

4. По результатам прямых измерений в адиабатических условиях, в температурном интервале метамagnetоструктурного ФП 1-го рода соединения  $\text{Mn}_5\text{Si}_3$  наблюдается инверсия знака МКЭ при температуре  $T_{\text{in}} = 59,3$  К. Величина обратного МКЭ достигает максимального значения  $\Delta T_{\text{ad}} = -2,1$  К при температуре  $T_0 = 32$  К, тогда как величина прямого с максимальным значением  $\Delta T_{\text{ad}} = +0,9$  К достигается при  $T_0 = 62$  К в магнитном поле  $\mu_0 H = 10$  Тл, что обусловлено влиянием нескольких конкурирующих вкладов: образованием коллинеарной АФ2 фазы, вызванное индуцированным магнитным полем ФП 1-го рода  $\text{АФ1} \rightarrow \text{АФ2}$  и эффектами парапроцесса. В соединении  $\text{Mn}_{1.75}\text{Cu}_{0.25}\text{Sb}$  в температурном интервале метамagnetоструктурного ФП 1-го рода наблюдается обратный МКЭ, максимальное значение которого в магнитном поле  $\mu_0 H = 10$  Тл составило  $\Delta T_{\text{ad}} = -1$  К при температуре  $T_0 = 60$  К в адиабатических условиях.

## Список цитированной литературы

1. Tishin A. M., Spichkin Y. I. The magnetocaloric effect and its applications. – CRC Press, 2016.
2. Franco V., Blázquez J. S., Conde A. Field dependence of the magnetocaloric effect in materials with a second order phase transition: A master curve for the magnetic entropy change //Applied physics letters. – 2006. – T. 89. – №. 22.
3. Moya X., Kar-Narayan S., Mathur N. D. Caloric materials near ferroic phase transitions //Nature materials. – 2014. – T. 13. – №. 5. – C. 439-450.
4. Balli M. et al. *Advanced materials for magnetic cooling: Fundamentals and practical aspects* //Applied Physics Reviews. – 2017. – T. 4. – №. 2.
5. Gschneidner Jr K. A., Pecharsky V. K. Magnetocaloric materials //Annual review of materials science. – 2000. – T. 30. – №. 1. – C. 387-429.
6. Spichkin Y. I., Tishin A. M. Magnetocaloric effect at the first-order magnetic phase transitions //Journal of alloys and compounds. – 2005. – T. 403. – №. 1-2. – C. 38-44.
7. Bean C.P., Rodbell D.S. Magnetic disorder as a first-order phase transformation //Phys. Rev. – 1962. – T. 126. – №. 1. – C. 104-115.
8. Grazhdankina N. P. Magnetic first order phase transitions //Soviet Physics Uspekhi. – 1969. – T. 11. – №. 5. – C. 727.
9. Liu J. et al. Giant magnetocaloric effect driven by structural transitions //Nature materials. – 2012. – T. 11. – №. 7. – C. 620-626.
10. Franco V. et al. Magnetocaloric effect: From materials research to refrigeration devices //Progress in Materials Science. – 2018. – T. 93. – C. 112-232.
11. Zhang H. et al. Review on the materials and devices for magnetic refrigeration in the temperature range of nitrogen and hydrogen liquefaction //Physica B: Condensed Matter. – 2019. – T. 558. – C. 65-73.
12. Liu W. et al. A matter of performance and criticality: a review of rare-earth-based magnetocaloric intermetallic compounds for hydrogen liquefaction //arXiv preprint arXiv:2405.01128. – 2024.
13. Liu W. et al. A study on rare-earth Laves phases for magnetocaloric liquefaction of hydrogen //Applied Materials Today. – 2022. – T. 29. – C. 101624.
14. Tegus O. et al. Magnetic-phase transitions and magnetocaloric effects //Physica B: Condensed Matter. – 2002. – T. 319. – №. 1-4. – C. 174-192.
15. Brück E. et al. A review on Mn based materials for magnetic refrigeration: Structure and properties //International journal of refrigeration. – 2008. – T. 31. – №. 5. – C. 763-770.

16. Rodriguez-Corvajal, J. Recent advances in magnetic structure determination by neutron powder diffraction FullProf / J. Rodriguez-Corvajal // *Physica B.* – 1993. – V. 192. – P. 55-69.
17. 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.
18. Blundell S. *Magnetism in condensed matter.* – OUP Oxford, 2001.
19. Мушников Н. В. Магнетизм и магнитные фазовые переходы : учеб. пособие / Н. В. Мушников ; М-во образования и науки Рос. Федерации, Урал. федер. ун-т. — Екатеринбург: Изд-во Урал. ун-та, 2017. — 168 с.
20. Kitanovski A. Energy applications of magnetocaloric materials // *Advanced Energy Materials.* – 2020. – Т. 10. – №. 10. – С. 1903741.
21. Das S. C. et al. Observation of inverted hysteresis loop and thermomagnetic irreversibility in the antiferromagnetic Mn<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> alloy // *Physical Review B.* – 2019. – Т. 100. – №. 2. – С. 024409.
22. Leciejewicz J. et al. Magnetic Properties of the Mn<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> Compound // *Acta Physica Polonica A.* – 2008. – Т. 113. – №. 4. – С. 1193-1203.
23. Mitiuk V. I. et al. Magnetic and Magnetocaloric Characteristics of the Mn<sub>1.9</sub>Cu<sub>0.1</sub>Sb Alloy // *Journal of Communications Technology and Electronics.* – 2023. – Т. 68. – №. 4. – С. 431-435.
24. Aliev A. M., Gamzatov A. G. Magnetocaloric Effect in Alternating Magnetic Fields: A Review // *Physics of Metals and Metallography.* – 2024. – Т. 125. – №. 14. – С. 1901-1926.
25. Baltz V. et al. Antiferromagnetic spintronics // *Reviews of Modern Physics.* – 2018. – Т. 90. – №. 1. – С. 015005.

## Список основных публикаций по теме диссертационной работы

Публикации в журналах, входящих в Международные базы данных и системы цитирования Scopus и Web of Science, а также в журналах, входящих в Перечень рецензируемых научных изданий, рекомендованных ВАК и индексируемых базой данных RSCI

- [A1] Кузнецов, А.С. Магнитокалорический эффект при адиабатическом размагничивании поликристаллического сплава DyNi<sub>2</sub> / А.С. Кузнецов, А.В. Маширов, А.М. Алиев, А.О. Петров, М.С. Аникин, И.И. Мусабиров, А.А. Амиров, И.А. Кон, В.В. Коледов, В.Г. Шавров // Физика металлов и металловедение. – 2022. – Т. 123. – № 4. – С. 425–429. {Kuznetsov, A.S. The magnetocaloric effect upon adiabatic demagnetization of a polycrystalline DyNi<sub>2</sub> alloy / A.S. Kuznetsov, A.V. Mashirov, A.O. Petrov, I.A. Kon, V.V. Koledov, V.G. Shavrov, A.M. Aliev, A.A. Amirov, M.S. Anikin, I.I. Musabirov // Physics of Metals and Metallography. – 2022. – V. 123. – № 4. – P. 397–401.}.
- [A2] Колесов, К.А. Контактное термосопротивление в области криогенных температур в сильных магнитных полях / К.А. Колесов, А.В. Маширов, А.С. Кузнецов, В.В. Коледов, А.О. Петров, В.Г. Шавров // Радиотехника и электроника. – 2023. – Т. 68. – № 4. – С. 360–365. {Kolesov, K.A. Thermal contact resistance at cryogenic temperatures in the presence of strong magnetic fields / К.А. Kolesov, A.V. Mashirov, A.S. Kuznetsov, V.V. Koledov, A.O. Petrov, V.G. Shavrov // Journal of Communications Technology and Electronics. – 2023. – V. 68. – № 4. – P. 420–424.}.
- [A3] Кузнецов, А.С. Обратный магнитокалорический эффект в соединении Mn<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> / А.С. Кузнецов, А.В. Маширов, И.И. Мусабиров, В.И. Митюк, М.С. Аникин, А.П. Каманцев, В.В. Коледов, В.Г. Шавров // Радиотехника и электроника. – 2023. – Т. 68. – № 4. – С. 353–359. {Kuznetsov, A.S. Inverse magnetocaloric effect in Mn<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> compound / A.S. Kuznetsov, A.V. Mashirov, I.I. Musabirov, V.I. Mitsiuk, M.S. Anikin, A.P. Kamantsev, V.V. Koledov, V.G. Shavrov // Journal of Communications Technology and Electronics. – 2023. – V. 68. – № 4. – P. 413–419.}.
- [A4] Kuznetsov, A.S. Quasi-isothermal magnetocaloric effect in the DyAl<sub>2</sub> alloy in magnetic field up to 14 T / A.S. Kuznetsov, A.V. Mashirov, I.I. Musabirov, M.S. Anikin, V.I. Mitsiuk, Yu.S. Koshkid'ko, J. Świk, A.P. Kamantsev, E.E. Kokorina, K.A. Kolesov, V.G. Shavrov // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. – 2024. – V. 612. – P. 172612.
- [A5] Кузнецов, А.С. Метамагнитный фазовый переход в соединении Mn<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> / А.С. Кузнецов, А.В. Маширов, И.И. Мусабиров, В.И. Митюк, А.В. Кошелев, К.А. Колесов, Р.Ю. Гайфуллин, В.В. Коледов, В.Г. Шавров // Радиотехника и электроника. – 2025. – Т. 70. – № 1. – С. 53–64.}.

- [A6] Кузнецов А. С. и др. Магнитокалорический эффект в поликристаллическом сплаве  $\text{DyNi}_2$  в магнитных полях до 10 Тл / А.С. Кузнецов, А.В. Маширов, А.М. Алиев, А.О. Петров, В.В. Коледов, А.П. Крюков, В.Г. Шавров // Дни калорики в Челябинске: функциональные материалы и их приложения : тезисы докладов 2-го международного научного семинара, 16-20 августа 2021 г., Челябинск. – 2021. – С. 33-35.
- [A7] Маширов А. В. и др. Оценка потенциальной холодопроизводительности магнитного криогенного рефрижератора / А.В. Маширов, Ю.С. Кошкидько, А.С. Кузнецов, И.И. Мусабилов, А.П. Каманцев, В.В. Коледов, В.Г. Шавров // Дни калорики в Королеве: функциональные материалы и их приложения : сборник тезисов 3-го Международного научного семинара, 16-20 августа 2022 г., Королев. – 2022. – С. 115-117.
- [A8] Кузнецов А. С. и др. Обратный магнитокалорический эффект в поликристаллическом соединении  $\text{Mn}_5\text{Si}_3$  / А.С. Кузнецов, А.В. Маширов, И.И. Мусабилов, В.И. Митюк, В.В. Коледов, В.Г. Шавров // Дни калорики в Королеве: функциональные материалы и их приложения : сборник тезисов 3-го Международного научного семинара, 16-20 августа 2022 г., Королев. – 2022. – С. 78-80.
- [A9] Кузнецов А. С. и др. Магнитные свойства и обратный магнитокалорический эффект в поликристаллическом соединении  $\text{Mn}_5\text{Si}_3$  в сильных магнитных полях до 10 Тл / А.С. Кузнецов, А.В. Маширов, И.И. Мусабилов, В.И. Митюк, К.А. Колесов, В.В. Коледов, В.Г. Шавров // Дни калорики в Дагестане: функциональные материалы и их приложения : сборник тезисов, Дербент, 27-30 мая 2023 г. – 2023. – С. 68-70.
- [A10] Кузнецов А. С. и др. Электросопротивление и метамагнитный фазовый переход в бинарном полуметаллическом соединении  $\text{Mn}_5\text{Si}_3$  / А.С. Кузнецов, А.В. Маширов, И.И. Мусабилов, В.И. Митюк, А.В. Кошелев, К.А. Колесов, В.В. Коледов, В.Г. Шавров // Дни калорики в Башкортостане: функциональные материалы и их приложения : сборник тезисов 5-го научного семинара, Башкортостан, с. Новоабзаково, 16–20 сентября 2024 г. – 2024. – С. 9-11.
- [A11] Кузнецов А. С. и др. Одновременное измерение интегральных характеристик МКЭ в соединении системы  $\text{Mn-Cu-Sb}$  / А.С. Кузнецов, А.В. Маширов, К.А. Колесов, В.И. Митюк // Дни калорики в Челябинске: функциональные материалы и их приложения : сборник тезисов 6-го международного научного семинара, Челябинск, 26–30 мая 2025 г. – 2025. – С. 61-63.