\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_**2Методы исследования твердотельных функциональных материалов**

*А.М. Алиев, А.Б. Батдалов, Э.Т. Дильмиева, А.П. Каманцев, В.В. Коледов, Ю.С. Кошкидько, А.В. Маширов, Е.В. Морозов, С.Ю. Федотов, В.Г. Шавров*

**Введение**

Если калорический материал при какой-то заданной начальной температуре испытывает изменение внешнего поля, то можно определить адиабатическое изменение температуры *ΔT*, изотермическое изменение энтропии *ΔS* и изотермическое тепло *q*. Прямые измерения желательны, но они могут быть трудоёмкими, так что зачастую используются косвенные и полупрямые методы. В идеале, как *ΔT*, так и *q* должны быть измерены независимо вблизи ФП, при которых калорические эффекты достигают максимума, поскольку их взаимное преобразование через *q ≈ -cΔT* выполняется при допущении, что удельная теплоемкость *с* не зависит от температуры и поля. Энтропия *S* не может быть измерена непосредственно, поэтому, как правило, чаще сообщается о *ΔS* вместо *q*.

Прямые измерения изменения температуры могут быть выполнены с использованием контактной или бесконтактной термометрии, с пространственным разрешением или без. Прямые измерения тепла редки, а некоторые существующие калориметры дают возможность приложения различных магнитных, электрических полей или полей напряжений. Значения *ΔT* и *q*, которые напрямую измерены при нагревании и охлаждении могут быть занижены вследствие утечек тепла между образцами и окружающей средой, особенно в случае БК материалов, окруженных сжатой средой. В калориметрии измеренное тепло не соответствует *q*, если внешнее поле меняется слишком быстро для того, чтобы поддерживать изотермические условия, также ошибки возникают, если датчик точно не откалиброван на характерное время измерения, или если датчик имеет плохой тепловой контакт с образцом. Если есть вихревые токи нагрева (МК материалы), Джоулев нагрев (эК материалы) или нагрев трением (мК материалы), то значения *ΔT* и *q,* полученные при охлаждении будут, как правило, более точны, чем значения, полученные при нагреве.

**Косвенное определение магнитокалорического эффекта**

Экспериментальное определение вызванного полем изотермического изменения энтропии обычно основывается на уравнении (1.2.7). Это – косвенное определение, полагающееся на измерение *М* от *H* в достаточно узких температурных интервалах (когда изменение энтропии соответствует изменению поля от *0 → H*, нужно обратить внимание, что для всех изотерм начальное состояние при *H = 0* является размагниченным состоянием.). Тогда изменение энтропии записывается как [49]

 (1.21)

где *T*(*k*) = (*Tk*+1 + *Tk*)/2, Δ*Tk* = *Tk*+1 − *Tk*  и интегралы подсчитаны численно. При использовании предыдущего выражения для вычисления, вызванного полем изменения энтропии вблизи магнитоструктурного перехода, полученный результат содержит вклады от возможных зависимостей поля и температуры от намагниченности вне перехода. При достаточно больших полях этот вклад может привести к изменению энтропии, большему, чем изменение энтропии при переходе. Из надлежащей оценки и вычета этого вклада для полного изменения энтропии, было показано, что для полей, достаточно больших, чтобы завершить переход, остаточный вклад соответствует изменению энтропии при переходе, полученному, например, из уравнения Клаузиуса-Клапейрона [50].

**Калориметрия в сильных магнитных полях**

Индуцированное полем изменение энтропии также может быть получено из измерений теплоемкости при выбранных значениях магнитного поля (см. [49, 51]), из которых энтропия может быть вычислена как

 (1.22)

Тогда, изменение энтропии при температуре *T,* связанное с изменением поля 0 *→ H*, может быть оценено как

 (1.23)

Измерение потока теплоты методом дифференциальной сканирующей калориметрии позволяет прямое определение Δ*S*(0*→ H*) [52-68]. Эти калориметры хорошо приспособлены для изучения МК эффектов, связанных с магнитоструктурными переходами первого рода. В этом случае калориметрические пики (тепловая мощность *q'* от времени) могут быть получены при изменении магнитного поля и удерживании постоянной температуры. Интегрирование калориметрического сигнала даст *q*(0 *→ H*) */ T*, которое, может отличаться от Δ*S*(0 *→ H*), если изучаемый процесс происходит неравновесно. Когда диссипативные эффекты слабы, как при рассматриваемых нами магнитоструктурных переходах, *q / T* даёт хорошую оценку для изменения энтропии индуцированного полем (см., например, [69]).

**Измерения в импульсных магнитных полях**

Индуцированное полем адиабатическое изменение температуры обычно определяется из прямых термометрических измерений. Это требует использования достаточно больших образцов, чтобы избежать влияния термометра. Адиабатичность обеспечивается надлежащей изоляцией образца от окружающей среды и достаточно быстрым приложением поля. Адиабатическое изменение температуры тогда оценивается как разность между температурами образца, полученными до и после приложения поля (см., например, [70]). Это изменение температуры также может быть вычислено из кривых намагниченности, используя уравнение (1.2.8). В этом случае, необходимы также измерения теплоемкости. Если теплоемкость мало зависит от магнитного поля и изменения температуры малы, то Δ*T*(0 → *H*) может быть оценено с хорошим приближением как

  (1.24)

Согласно уравнению (1.2.19), несоответствия между прямыми и косвенными определениями Δ*T*(0*→ H*) должны быть связаны с неравновесными эффектами. Количественная оценка диссипативных эффектов на МК свойства вблизи непрерывных переходов и переходов первого рода, основанная на сравнении прямых и косвенных измерений адиабатических изменений температуры, обеспечивает, как было показано в [71], хорошие результаты. Другой интересный метод основан на сравнении ряда изотермических кривых и адиабатической кривой намагниченности. Адиабатичность достигается приложением достаточно короткого импульса магнитного поля. Точки пересечения адиабаты с набором изотерм определяют поля, в которых изучаемый образец находится при данной температуре. Поэтому, адиабатическое изменение температуры может быть получено для каждого поля [72].

**Литература**

1. Pecharsky V. K., Gschneidner Jr K. A. Magnetocaloric effect from indirect measurements: magnetization and heat capacity //Journal of Applied Physics. – 1999. – Т. 86. – №. 1. – С. 565-575.
2. Casanova F. et al. Entropy change and magnetocaloric effect in Gd5(SixGe1-x)4 //Physical Review B. – 2002. – Т. 66. – №. 22. – С. 100401.
3. Tocado L., Palacios E., Burriel R. Direct measurement of the magnetocaloric effect in Tb5Si2Ge2 //Journal of magnetism and magnetic materials. – 2005. – Т. 290. – С. 719-722.
4. Plackowski T., Wang Y., Junod A. Specific heat and magnetocaloric effect measurements using commercial heat-flow sensors //Review of scientific instruments. – 2002. – Т. 73. – №. 7. – С. 2755-2765.
5. Marcos J. et al. A high-sensitivity differential scanning calorimeter with magnetic field for magnetostructural transitions //Review of scientific instruments. – 2003. – Т. 74. – №. 11. – С. 4768-4771.
6. Moya X. et al. Calorimetric study of the inverse magnetocaloric effect in ferromagnetic Ni–Mn–Sn //Journal of Magnetism and Magnetic Materials. – 2007. – Т. 316. – №. 2. – С. e572-e574.
7. Basso V. et al. A Peltier cell calorimeter for the direct measurement of the isothermal entropy change in magnetic materials //Review of Scientific Instruments. – 2008. – Т. 79. – №. 6. – С. 063907.
8. Jeppesen S. et al. Indirect measurement of the magnetocaloric effect using a novel differential scanning calorimeter with magnetic field //Review of Scientific Instruments. – 2008. – Т. 79. – №. 8. – С. 083901.
9. Miyoshi Y. et al. Heat capacity and latent heat measurements of CoMnSi using a microcalorimeter //Review of Scientific Instruments. – 2008. – Т. 79. – №. 7. – С. 074901.
10. Sasso C. P. et al. Direct measurements of the entropy change and its history dependence in Ni–Mn–Ga alloys //Journal of Applied Physics. – 2008. – Т. 103. – №. 7. – С. 07B306.
11. Карташев А. В. и др. Исследования интенсивного магнетокалорического эффекта //Физика твердого тела. – 2008. – Т. 50. – №. 11.
12. Podgornykh S. M. et al. Heat capacity of the Ni50Mn37 (In0. 2Sn0. 8) 13 alloy //Journal of Physics: Conference Series. – IOP Publishing, 2011. – Т. 266. – №. 1. – С. 012004.
13. Habarnau Y. R. et al. Direct observation of magnetocaloric effect by differential thermal analysis: Influence of experimental parameters //Physica B: Condensed Matter. – 2012. – Т. 407. – №. 16. – С. 3305-3307.
14. Kamarád J., Kaštil J., Arnold Z. Practical system for the direct measurement of magneto-caloric effect by micro-thermocouples //Review of Scientific Instruments. – 2012. – Т. 83. – №. 8. – С. 083902.
15. Porcari G. et al. Convergence of direct and indirect methods in the magnetocaloric study of first order transformations: The case of Ni-Co-Mn-Ga Heusler alloys //Physical Review B. – 2012. – Т. 86. – №. 10. – С. 104432.
16. Porcari G. et al. Direct magnetocaloric characterization and simulation of thermomagnetic cycles //Review of Scientific Instruments. – 2013. – Т. 84. – №. 7. – С. 073907.
17. Cugini F., Porcari G., Solzi M. Non-contact direct measurement of the magnetocaloric effect in thin samples //Review of Scientific Instruments. – 2014. – Т. 85. – №. 7. – С. 074902.
18. Stern-Taulats E. et al. Magnetocaloric effect in the low hysteresis Ni-Mn-In metamagnetic shape-memory Heusler alloy //Journal of Applied Physics. – 2014. – Т. 115. – №. 17. – С. 173907.
19. Stern-Taulats E. et al. Barocaloric and magnetocaloric effects in Fe49Rh51 //Physical Review B. – 2014. – Т. 89. – №. 21. – С. 214105.
20. Bourgault D. et al. Entropy change of a Ni45. 5Co4. 5Mn37In13 single crystal studied by scanning calorimetry in high magnetic fields: Field dependence of the magnetocaloric effect //Applied Physics Letters. – 2015. – Т. 107. – №. 9. – С. 092403.
21. Casanova F. et al. Direct observation of the magnetic-field-induced entropy change in Gd5 (SixGe1− x) 4 giant magnetocaloric alloys //Applied Physics Letters. – 2005. – Т. 86. – №. 26. – С. 262504.
22. Dinesen A. R., Linderoth S., Mørup S. Direct and indirect measurement of the magnetocaloric effect in La0. 67Ca0. 33− xSrxMnO3±δ () //Journal of Physics: Condensed Matter. – 2005. – Т. 17. – №. 39. – С. 6257.
23. Moya X. et al. Cooling and heating by adiabatic magnetization in the Ni 50 Mn 34 In 16 magnetic shape-memory alloy //Physical Review B. – 2007. – Т. 75. – №. 18. – С. 184412.
24. Levitin R. Z. et al. Magnetic method of magnetocaloric effect determination in high pulsed magnetic fields //Journal of magnetism and magnetic materials. – 1997. – Т. 170. – №. 1. – С. 223-227.