

9 18-1/607

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**

01.04.07 – Физика конденсированного состояния

АВТОРЕФЕРАТ

**диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук**

Москва – 2018

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте радиотехники и электроники имени В.А. Котельникова Российской академии наук (ИРЭ им. В.А. Котельникова РАН)

Научный руководитель: **Коледов Виктор Викторович**
доктор физико-математических наук, старший научный сотрудник

Официальные оппоненты: **Васильев Александр Николаевич**,
доктор физико-математических наук, профессор,
заведующий кафедрой физики низких температур и
сверхпроводимости физического факультета ФГБОУ
ВО «Московский государственный университет имени
М. В. Ломоносова»

Пастушенков Юрий Григорьевич
доктор физико-математических наук, профессор,
заведующий кафедрой физики конденсированного
состояния физико-технического факультета ФГБОУ
ВО «Тверской государственной университет»

Ведущая организация: ФГАОУ ВО "Уральский федеральный университет
имени первого Президента России Б.Н. Ельцина", г.
Екатеринбург



2018538187

Защита диссертации состоится «12» 10 _____ 2018 г. в 10:00 на заседании диссертационного совета Д 002.231.01 на базе Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института радиотехники и электроники имени В.А. Котельникова Российской академии наук (ИРЭ им. В.А. Котельникова РАН) по адресу: 125009, Москва, ГСП-9, ул. Моховая, д.11, корп.7.

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

Автореферат разослан «31» 07 _____ 2018 г.

Учсный секретарь диссертационного
совета, доктор физико-математических
наук, доцент

Кузнецова
Ирен Евгеньевна



ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы исследования. 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), магнитоуправляемый ЭПФ [7-10] и др.

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 достигать 20-30% [13]. Применение более достоверных прямых методов осложняется отсутствием стандартных методик, необходимостью создания адиабатических условий и использования 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 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 накопление систематических погрешностей [14]. Недавно был предложен 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 твердого тела и их вклады в МКЭ. Структура сплавов Гейслера изучается с использованием множества стандартных 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 соединения 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. В связи с вышеизложенным, сформулированы цель и основные задачи диссертационной работы.

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 магнитоструктурного 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-стекляное 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 прямыми методами 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 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 и 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 использовалась методика нейтронной и синхротронной дифракции. 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 $\mu_0 H = 10$ Тл.
3. Магнитные фазовые диаграммы ($T-\mu_0 H$) 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, 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).

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.

Публикации. По материалам диссертации опубликовано 28 научных работ, в том 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, 11 публикаций в трудах всероссийских и международных конференции, 1 патент РФ.

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

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введение обоснована актуальность выбранной темы диссертации, сформулированы цель и задачи работы, аргументирована научная новизна исследований, показана практическая значимость полученных результатов, методология и методы исследования, представлены апробации работы и выносимые на защиту научные положения, раскрыта структура и объем диссертации по главам.

В первой главе даны основные определения, используемые в диссертационной работе, и обсуждены вопросы терминологии. В главе приведен обзор современной научной литературы, посвященной исследованиям кристаллической структуры, магнитных свойств, магнитоструктурных ФП под действием малых и сильных магнитных полей в сплавах Гейслера семейств Ni-Mn-Z ($Z = \text{Ga, Sn, In}$) и соединении MnAs. В частности, проанализированы современные работы по изучению эволюции микроструктуры сплавов Гейслера под действием сильных магнитных полей. Также приведены литературные данные о термодинамических основах МКЭ, его косвенных и прямых методах определения. В главе представлены результаты современных работ по изучению МКЭ в сплавах Гейслера семейств Ni-Mn-Z ($Z = \text{Ga, Sn, In}$) и соединении MnAs косвенными и прямыми методами в магнитных полях до 2 Тл и выше.

Вторая глава посвящена исследуемым образцам, их синтезу и описанию методов экспериментальных исследований. В главе содержится описание лабораторной технологии изготовления, термической обработки сплавов Гейслера семейства Ni-Mn-In-Co и результаты определения элементного состава, химической однородности образцов изготовленных сплавов. Изложены технологии создания сплавов Гейслера семейств Ni-Mn-Z ($Z = \text{Ga, Sn}$) и монокристалла MnAs. Приведены экспериментальные методики, используемые для изучения кристаллических, структурных и магнитных свойств материалов. Описана оригинальная методика прямого измерения МКЭ в сильных магнитных полях до 14 Тл в широком диапазоне температур 4.2 - 350 К. Также в главе представлены схема и принцип работы разработанной установки для оптических исследований в сильных магнитных полях до 14 Тл при адиабатическом и изотермическом условиях в интервале температур от 77 К до 423 К.

В третьей главе приведены результаты экспериментального исследования магнитоструктурного перехода, кристаллической структуры, типа магнитного упорядочения и магнитных свойств сплавов Гейслера семейства Ni-Mn-In-Co и Ni-Mn-Sn, обладающих обратным МКЭ вблизи ФП 1-го рода. Описаны результаты прямых измерений q и ΔT_{ad} в полях до 10 Тл. Приводится сравнение результатов исследования МКЭ прямыми и косвенными методами. В главе представлены результаты исследований микроструктуры сплава Гейслера семейства Ni-Mn-Sn в сильных магнитных полях в изотермических условиях, ее влияние на магнитокалорические свойства материала.

В разделе 3.1 представлены результаты исследований магнитных и термодинамических свойств 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 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 (рис. 1). Также с помощью температурных зависимостей намагниченности сплавов Гейслера семейства $\text{Ni}_{43}\text{Mn}_{(50-y)}\text{In}_y\text{Co}_7$ ($12.35 \geq y \geq 12.1$) выявлена

зависимость характерных температур ФП от химического состава. При постоянном значении концентрации $Ni = 43\%$ и $Co = 7\%$, увеличении концентрации Mn и уменьшения In температуры ФП 1-го рода сдвигаются в область более низких температур, т.е. элементы Mn и In управляют характерными температурами ФП 1-го рода (см. рис. 1). При этом температура Кюри $T_c \approx 427$ К остается постоянной вне зависимости от концентраций Mn и In для всех исследуемых сплавов Гейслера семейства Ni-Mn-In-Co, температура

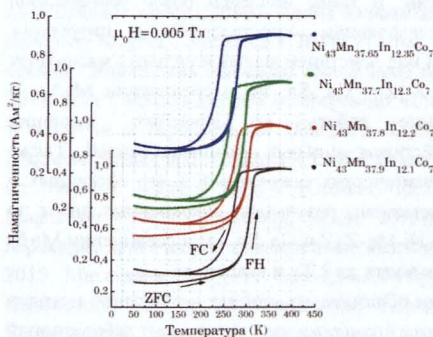


Рис. 1 – Температурные зависимости намагниченности сплавов Гейслера $Ni_{43}Mn_{37.9}In_{12.1}Co_7$, $Ni_{43}Mn_{37.8}In_{12.2}Co_7$, $Ni_{43}Mn_{37.7}In_{12.3}Co_7$, $Ni_{43}Mn_{37.65}In_{12.35}Co_7$ в магнитном поле $\mu_0 H = 0.005$ Тл

нейтронной и синхротронной дифракции. Выше температуры структурного перехода (аустенитная фаза) в сплавах $Ni_{43}Mn_{37.9}In_{12.1}Co_7$, $Ni_{43}Mn_{37.7}In_{12.3}Co_7$ и $Ni_{43}Mn_{37.65}In_{12.35}Co$ установлена кубическая структура $L2_1$ (группа симметрии $Fm\bar{3}m$), кристаллические структуры мартенситной фазы $Ni_{43}Mn_{37.7}In_{12.3}Co_7$ и $Ni_{43}Mn_{37.65}In_{12.35}Co$ представляют собой смесь из двух моноклинных структур $5M$ и $7M$ с модуляциями $(P1\ 2/m\ 1)$ (рис. 2a). Кристаллическая структура сплава $Ni_{43}Mn_{37.9}In_{12.1}Co_7$ в фазе мартенсита отличается от остальных. Она представляет собой смесь $6M$ и $8M$, модулированных моноклинных структур $(P1\ 2/m\ 1)$. Для образца сплава Гейслера $Ni_{43}Mn_{37.9}In_{12.1}Co_7$ параметр решетки a структуры $L2_1$ был дополнительно рассчитан при пяти разных температурах в диапазоне от 300 до 600 К. Параметр решетки a линейно увеличивается с увеличением температуры. Линейный тепловой коэффициент расширения этого сплава в диапазоне 300-600 К был вычислен, и равняется $9.2056 \pm 0.0043 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, что примерно составляет 70 % от чистого Ni ($1.44 \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1}$)

Результаты определения позиций замещения показали, что 97% замещенных атомов Co обычно занимают позиции атомов Ni , а остальные - узлы Mn . Это наблюдение находится в хорошем согласии с результатами, полученными теоретическими первопринципными методами [13]. Предпочтение позиций атомов Ni может быть объяснено с точки зрения атомных радиусов атомов Co и Ni . Во всех изучаемых сплавах ($Ni_{43}Mn_{37.65}In_{12.35}Co_7$, $Ni_{43}Mn_{37.7}In_{12.3}Co_7$, $Ni_{43}Mn_{37.9}In_{12.1}Co_7$) позиции In заняты атомами Mn и In примерно с вероятностью 50%. Атомы Mn занимают все три позиции. Однако,

Кюри зависит только от Ni и Co (в данных сплавах процентное соотношение Ni и Co постоянно). Полученные зависимости хорошо согласуются с литературными данными [3]. При этом отмечено, что чем ниже характерные температуры ФП 1-го рода, тем более широкий гистерезис магнитоструктурного перехода имеют сплавы. Объяснение данной зависимости дано на основе вкладов решеточной и магнитных подсистем в рамках теории, представленной в работе [3].

В разделе 3.2 описаны результаты исследования кристаллической структуры, магнитного упорядочения, позиций замещения, температурной зависимости фазового состава методами

большинство атомов Mn находятся – на позициях Mn (60%), 35% - на позициях In и 5% - на позициях Ni (см. рис. 2а (I)).

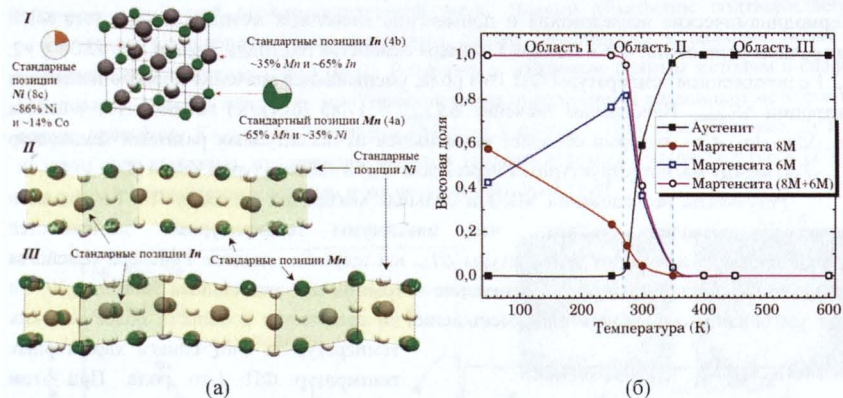


Рис. 2 – (а) Схема кристаллических структур сплава $Ni_{43}Mn_{37.9}In_{12.1}Co_7$, (I) - при температуре 300 К сплав находится в аустенитной фазе со структурой $L2_1$. Также приведены данные о замещении позиций атомов. При 220 К сплав представляет собой смесь $5M$ (II) и $7M$ (III) модулированного мартенсита ($P12/m1$); (б) Изменение фазовой доли аустенита, общего мартенсита, мартенситных фаз $6M$ и $8M$ в интервале 50-600 К

Для образца $Ni_{43}Mn_{37.9}In_{12.1}Co_7$ методом нейтрографии продемонстрирована температурная зависимость фазового состава сплава в диапазоне температур от 50 до 600 К (рис. 2б). 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, и является доминирующей мартенситной фазой чуть ниже температуры фазового перехода 1-го рода. Увеличение фазы $6M$ происходит за счёт уменьшения доли мартенсита $8M$. При температуре 50 К, отношение $8M$ к фазе $6M$ составляет около 60% на 40%. Во области 270-350 К имеют места три фазы: аустенитная, модулированные мартенситные фазы $6M$ и $8M$. При $T = 300$ К аустенитная фаза является доминирующей, дифракционная картина и вклад от $8M$ модулированной фазы минимальны. Тем не менее, существует значительный вклад от $6M$ модулированной мартенситной фазы. При температуре 270 К, весовая доля фазы $8M$ составляет менее 15%, и она убывает при дальнейшем повышении температуры. В области от 350 К до 600 К, сплав представляет собой однофазный аустенит. Все наблюдаемые брэгговские пики относятся к кубической структуре $L2_1$, и следов мартенситной фазы не наблюдается.

Результаты изучения магнитного упорядочения сплава $Ni_{43}Mn_{37.9}In_{12.1}Co_7$ следующие. Методом нейтронной дифракции в сплаве Гейслера $Ni_{43}Mn_{37.9}In_{12.1}Co_7$ вплоть до 50К не обнаружено наличия характерных антиферромагнитных брэгговских пиков, что говорит об отсутствии антиферромагнитного упорядочения в мартенситной фазе. При низких температурах (< 100 К) в мартенситной фазе при магнитных измерениях с помощью СКВИД, идентифицируется магнитная структура типа спинового стекла. Температура спин-стекольного перехода составляет ~ 19 К.

В разделе 3.3 описаны результаты исследования МКЭ косвенным и прямыми методами в синтезированных сплавах Гейслера семейства Ni-Mn-Z ($Z = \text{In, Sn}$). Термодинамические исследования и применение косвенных методов для расчета МКЭ позволили установить, что в сплавах Гейслера семейства $\text{Ni}_{43}\text{Mn}_{(50-y)}\text{In}_y\text{Co}_7$, где $12.35 \geq y \geq 12.1$ с понижением температуры ФП 1-го рода, уменьшаются значения полного изменения энтропии $\Delta S_{\text{общее}}$. Наибольшее значение $\Delta S_{\text{общее}} = 17.85$ Дж/(кгК) наблюдается у сплава $\text{Ni}_{43}\text{Mn}_{37.8}\text{In}_{12.2}\text{Co}_7$, который обладает наименьшей из исследуемых разницей температур $(T_C - T_M)$ между магнитоструктурным переходом (T_M) и температурой Кюри (T_C).

Результаты исследований МКЭ в сильных магнитных полях до 14 Тл прямыми методами позволили выявить, что максимумы температурных зависимостей адиабатического изменения температуры ΔT_{ad} исследуемых сплавов Гейслера семейства Ni-Mn-In-Co, также как и общее изменение энтропии, при постоянном значении Ni, Co при увеличении содержания Mn , уменьшении In сдвигаются в область более высоких температур за счет сдвига характерных температур ФП 1-го рода. При этом имеет место рост максимального значения ΔT_{ad} . Это объясняется сближением характерных температур ФП 1-го рода T_M и температуры Кюри T_C данных сплавов. При конкуренции вкладов магнитной и структурной подсистем приближение характерных температур ФП 1-го рода к температуре ФП 2-го рода увеличивается величина отрицательного вклада решеточной подсистемы (скрытая теплота перехода и общее изменение энтропии по результатам ДСК растет), и уменьшается величина положительного вклада магнитной подсистемы, вследствие уменьшения спонтанной намагниченности высокотемпературной (аустенитной) фазы (рис. 3) [3].

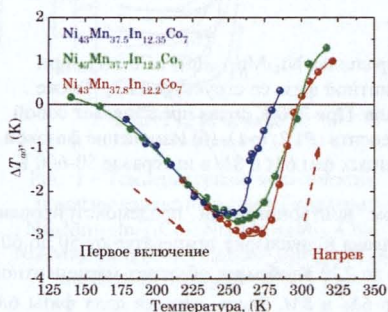


Рис. 3 – Температурные зависимости ΔT_{ad} сплавов Гейслера $\text{Ni}_{43}\text{Mn}_{37.8}\text{In}_{12.2}\text{Co}_7$, $\text{Ni}_{43}\text{Mn}_{37.7}\text{In}_{12.3}\text{Co}_7$, $\text{Ni}_{43}\text{Mn}_{37.65}\text{In}_{12.35}\text{Co}_7$, измеренные прямым методом в магнитном поле $\mu_0 H = 10$ Тл

Наибольшим значением МКЭ в области ФП 1-го рода из исследуемых образцов обладает сплав $\text{Ni}_{43}\text{Mn}_{37.8}\text{In}_{12.2}\text{Co}_7$. Адиабатическое изменение температуры в магнитном поле 10 Тл при $T = 267$ К равняется $\Delta T_{ad} = -3$ К. 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, тем самым достижения максимума отрицательного вклада структурной подсистемы при увеличивающемся положительном вкладе магнитной подсистемы.

Сравнение результатов исследования изотермического выделения/поглощения тепла сплава Гейслера $\text{Ni}_{43}\text{Mn}_{46}\text{Sn}_{11}$ прямым методом с данными, полученными косвенными методами, показали следующее. В сплаве Гейслера $\text{Ni}_{43}\text{Mn}_{46}\text{Sn}_{11}$ в области магнитоструктурного перехода при первом включении поля $\mu_0 H = 10$ Тл происходит

изотермическое поглощение тепла равно $q = -5.5$ кДж/кг, и $q = -4.6$ кДж/кг при втором. Разница значений q при первом и втором включении магнитного поля обусловлена наличием остаточной низкотемпературной фазы. Данное объяснение подтверждается результатами исследования микроструктуры сплава $Ni_{43}Mn_{46}Sn_{11}$ в сильных полях в изотермических условиях (рис. 4 (б-д)). Величина q , найденная прямым методом в сплаве Гейслера $Ni_{43}Mn_{46}Sn_{11}$ оказалось приблизительно равна определенной косвенным методом на основе уравнения Клаперона-Клаузиуса ($\Delta Q = 5.3$ кДж/кг). При этом методом ДСК в нулевом поле выявлено, что значение скрытой теплоты перехода больше ($\lambda = 6.6$ кДж/кг), чем q и ΔQ , определенные прямым и косвенным методами (табл. 1).

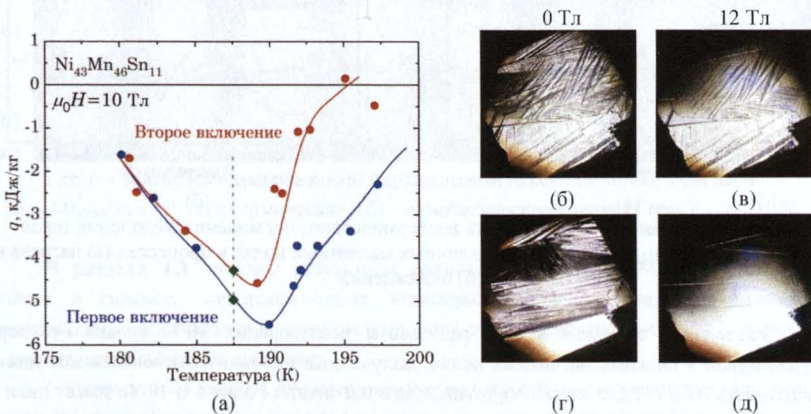


Рис. 4 – (а) Температурная зависимость q сплава Гейслера $Ni_{43}Mn_{46}Sn_{11}$. Красная кривая – эффект первого включения магнитного поля, синяя кривая – второе включение. Зеленые символы «ромб» соответствуют данным q при $T = 187.5$ К. Фотографии (б) – (д) – микроструктура сплава Гейслера $Ni_{43}Mn_{46}Sn_{11}$ при $T = 187.5$ К в магнитном поле 0 Тл (б, г) и 12 Тл (в, д), при этом (б, в) – результаты без термоциклирования, (г, д) – после термоциклирования. Сравнение (в) и (д) выявляет остаточную низкотемпературную структурную фазу в образце без термоциклирования

Результаты изучения магнитоиндуцированной микроструктуры сплава Гейслера $Ni_{43}Mn_{46}Sn_{11}$ в сильных магнитных полях в изотермических условиях при наличии и в отсутствии термоциклирования, а также влияния остаточной низкотемпературной фазы на МКЭ описаны в разделе 3.4. С помощью разработанной установки в сплаве Гейслера $Ni_{43}Mn_{46}Sn_{11}$ изучена эволюция структурных фаз под действием сильных магнитных полей до 10 Тл в изотермических условиях. Построена магнитная фазовая диаграмма ($T-\mu_0 H$) в области магнитоструктурного перехода. Фазовая диаграмма имеет линейный характер и коэффициент наклона -2.8 К/Тл. Сопоставление результатов прямых измерений МКЭ и оптических наблюдений микроструктуры в сильных магнитных полях сплава $Ni_{43}Mn_{46}Sn_{11}$ продемонстрировало влияние остаточной низкотемпературной структурной фазы на значения q (рис. 4).

В четвертой главе приведены результаты исследования магнитоструктурного перехода, измерения $\Delta T_{од}$ и q прямым методом в сильных магнитных полях до 14 Тл в сплаве Гейслера семейства Ni-Mn-Ga и монокристалле MnAs. Данные материалы

обладают прямым МКЭ. Также результаты прямого измерения МКЭ сравниваются с данными, полученными косвенными методами. В главе представлены результаты исследования оптическим методом эволюции магнитоиндуцированной микроструктуры поли- и монокристаллических сплавов Гейслера семейства Ni-Mn-Ga в адиабатическом и изотермическом режимах.

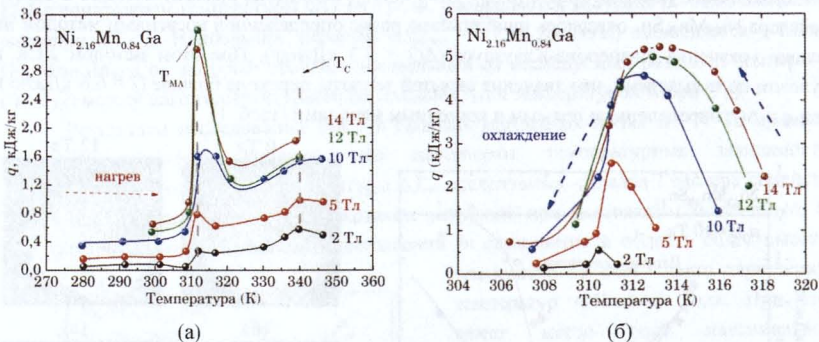


Рис. 5 – Температурная зависимость изотермического поглощения/выделения тепла сплава Гейслера $\text{Ni}_{2.16}\text{Mn}_{0.84}\text{Ga}$ при различных магнитных полях в процессах (а) нагрева и (б) охлаждения

Раздел 4.1 содержит в себе результаты исследования МКЭ сплава Гейслера $\text{Ni}_{2.16}\text{Mn}_{0.84}\text{Ga}$ в сильных магнитных полях, полученные прямым и косвенным методами. Зависимость $\Delta T_{ad}(T)$ для сплава $\text{Ni}_{2.16}\text{Mn}_{0.84}\text{Ga}$ в магнитных полях 5 и 10 Тл имеет пики в области температур ФП 1-го и 2-го рода. Величина ΔT_{ad} сплава $\text{Ni}_{2.16}\text{Mn}_{0.84}\text{Ga}$ в районе температуры Кюри составляет 2.4 и 3.8 К, а в области магнитоструктурного перехода -3.3 К и 4.7 К в магнитных полях 5 и 10 Тл, соответственно. Максимальное значение $\Delta S_{общее}(T)$, определенное косвенным методом в промежутке температур от 311 до 319 К, наблюдается при $T = 311.5$ К и равняется 21.4 кДж/кг. Величина $q = 3.1$ кДж/кг в области мартенситного перехода в сплаве Гейслера $\text{Ni}_{2.16}\text{Mn}_{0.84}\text{Ga}$, значительно превышает $q = 1.8$ кДж/кг, измеренное в районе точки Кюри (рис. 5). При сравнении результатов выделяемой теплоты при ФП 1-го рода сплава $\text{Ni}_{2.16}\text{Mn}_{0.84}\text{Ga}$ прямым и косвенным методом получилось, что величина $q = 3.1$ кДж/кг определенная прямым методом, меньше, чем результат применения косвенного метода на основе соотношения Клаперона-Клаузиуса $\Delta Q = 6.7$ кДж/кг. При этом значение скрытой теплоты перехода в нулевом поле ($\lambda = 9.4$ кДж/кг), найденное методом ДСК, больше, чем q и ΔQ , определенные прямым и косвенным методами.

В разделе 4.2 излагаются результаты исследования эволюции мартенситной двойниковой структуры под действием сильных магнитных полей до 14 Тл в адиабатическом и изотермическом режимах для поли- и монокристаллических сплавов Гейслера $\text{Ni}_{2.16}\text{Mn}_{0.84}\text{Ga}$ и $\text{Ni}_{2.19}\text{Mn}_{0.81}\text{Ga}$, соответственно. На основе данных исследований построены магнитные фазовые диаграммы ($T-\mu_0H$) в области ФП 1-го рода. Фазовые диаграммы имеют линейный характер и соответствующие коэффициенты наклона: 0.7 К/Тл, 0.5 К/Тл. Также обнаружено, что в адиабатических условиях для полного структурного перехода из аустенита в мартенсит в сплаве Гейслера $\text{Ni}_{2.16}\text{Mn}_{0.84}\text{Ga}$

требуется существенно большее магнитное поле, чем в изотермическом режиме (рис. 6). Для объяснения разницы протекания магнитоиндуцированного ФП 1-го рода сплава Гейслера $Ni_{2.16}Mn_{0.84}Ga$ при разных термодинамических условиях разработана качественная модель. А в монокристаллическом сплаве Гейслера $Ni_{2.19}Mn_{0.81}Ga$ выявлено, что остаточная низкотемпературная структурная фаза способствует зарождению мартенсита при меньших значениях магнитного поля. Это объясняется гетерогенным типом зарождения низкотемпературной структурной фазы.

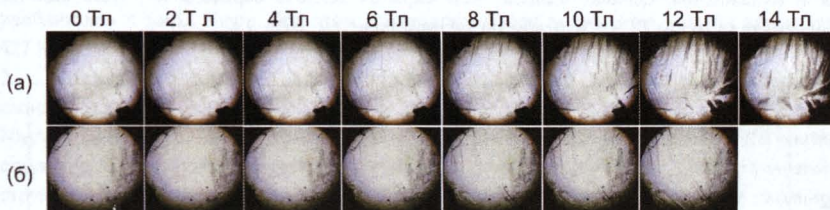


Рис. 6 – Магнитоиндуцированный мартенситный переход в сплаве Гейслера $Ni_{2.16}Mn_{0.84}Ga$ в (а) – изотермических, (б) – адиабатических условиях при $T_{нач} = 310 K$

В разделе 4.3 описаны результаты прямого исследования МКЭ и магнитных свойств в сильных магнитных полях монокристалла $MnAs$. Также представлено сопоставление магнитокалорических свойств, определенных прямым методом, с данными полученными косвенными методами.

По результатам анализа температурных зависимостей намагниченности при разных магнитных полях монокристалла $MnAs$ установлено следующее. Температура магнито-структурного перехода 1-го рода (β орторомбическая парамагнитная фаза - α

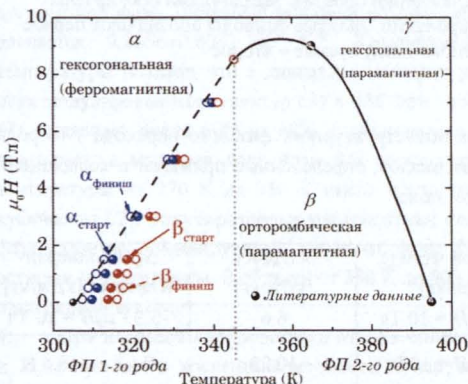


Рис. 7 – Магнитная фазовая диаграмма монокристалла $MnAs$, построенная по результатам измерения температурных зависимостей намагниченности.

Литературные данные приведены из работ [14,15,16]

гексагональная ферромагнитная фаза) с увеличением магнитного поля повышается, гистерезис сужается и при $\mu_0 H = 8.5 Tл$ и $T = 345 K$ гистерезис исчезает, т.е. наблюдается критическая точка на $T-\mu_0 H$ фазовой диаграмме (рис. 7). Полученные результаты хорошо согласуются с данными работы [14]. Отличие от предыдущих работ заключается в уточнении данных тройной критической точки.

Прямые измерения МКЭ монокристалла $MnAs$ выявили максимальные значения $\Delta T_{ad} = 15 K$ при $T = 311 K$ и $q = 9.3 kJ/(kg \cdot K)$ при $T=318 K$ в магнитном поле 10 Tл (рис.8 а,б). Полученные значения в совокупности являются рекордными

среди известных в литературе для твердотельных магнитокалорических материалов для $\mu_0 H = 10$ Тл. Значения МКЭ, вычисленные косвенными методами по температурным зависимостям намагниченности в процессе нагрева, составляют $\Delta S = 26$ Дж/(кг·К) при $T = 318.4$ К и $\mu_0 H = 8.5$ Тл, а значение ΔQ , вычисленное по уравнению Клаперона-Клаузиуса – $\Delta Q = 9$ кДж/кг при $T = 318.4$ К и $\mu_0 H = 8.5$ Тл. Значение МКЭ в изотермическом режиме, полученное прямым методом хорошо согласуется со значениями, полученными косвенным методом и на основе уравнения Клаперона-Клаузиуса, как в случае нагрева, так и охлаждения. Однако, меньше, чем скрытая теплота перехода $\lambda = 10.2$ кДж/кг, измеренная методом ДСК в нулевом магнитном поле (см. табл. 1.)

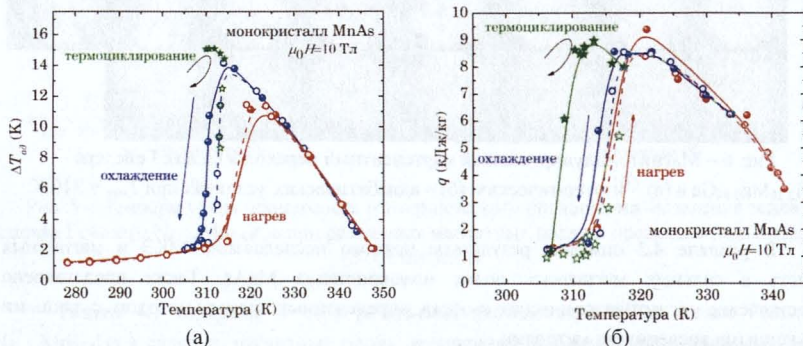


Рис. 8 – (а) Температурные зависимости адиабатического изменения температуры, монокристалла MnAs в магнитном поле $\mu_0 H = 10$ Тл. (б) Температурные зависимости изотермического выделения/поглощения теплоты q монокристалла MnAs в магнитном поле $\mu_0 H = 10$ Тл. На обоих графиках красные символы обозначают значения при нагревании образца, а синие - при охлаждении образца. Звездочками обозначены значения, полученные при термоциклировании. Залитые символы обозначают первое включение магнитного поля, пустые – второе

Табл. 1 – Энергетические параметры магнитоструктурного фазового перехода 1-го рода твердотельных магнитокалорических материалов, определенные прямыми и косвенными методами в сильных и нулевом магнитном поле

Образец	Процесс	q (прямой метод), [кДж/кг]	λ (ДСК), [кДж/кг]	ΔQ (Клаперон-Клаузиус) [кДж/кг]
$Ni_{43}Mn_{46}Sn_{11}$	нагрев	$-5.5 / \mu_0 H = 10$ Тл	6.6	$-5.3 / \mu_0 H = 10$ Тл
Монокристалл MnAs	нагрев	$9.3 / \mu_0 H = 10$ Тл	10.23	$9 / T = 318.4$ К
$Ni_{2.16}Mn_{0.84}Ga$	нагрев	$3.38 / \mu_0 H = 14$ Тл	9.36	$6.67 / T = 311.5$ К

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В заключении сформулированы основные результаты работы:

1. Методом аргоно-дуговой плавки изготовлена серия образцов сплавов Гейслера семейства $Ni_{43}Mn_{(50-y)}In_yCo_7$, 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 меняется и равна примерно 427 К.
2. Методом нейтронной и синхротронной дифракции определены структурные свойства синтезированных сплавов Гейслера $Ni_{43}Mn_{37.9}In_{12.1}Co_7$, $Ni_{43}Mn_{37.7}In_{12.3}Co_7$ и $Ni_{43}Mn_{37.65}In_{12.35}Co_7$. В аустенитной фазе во всех трех сплавах установлена кубическая структура $L2_1$ (группа симметрии $Fm\bar{3}m$). В мартенситной фазе кристаллические структуры сплавов $Ni_{43}Mn_{37.7}In_{12.3}Co_7$ и $Ni_{43}Mn_{37.65}In_{12.35}Co_7$ представляют собой смесь из двух моноклинных фаз с модуляциями $5M$ и $7M$ ($P 1 2/m 1$). Кристаллическая структура сплава $Ni_{43}Mn_{37.9}In_{12.1}Co_7$ 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 $6M$ находятся – на позициях Mn (60%), 35% - на позициях In и 5% – на позициях Ni .
3. В сплаве $Ni_{43}Mn_{37.9}In_{12.1}Co_7$ в низкотемпературной фазе методом нейтронной дифракции установлено отсутствие антиферромагнитного упорядочения, при этом измерениями намагничивания на СКВИД магнетометре обнаружено наличие 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 $Ni_{43}Mn_{(50-y)}In_yCo_7$ ($12.35 \geq y \geq 12.1$) 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, 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/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 , 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, полученные с применением прямого и косвенного методов определения изотермического поглощения/выделения тепла q , приближенно совпадают ($\text{Ni}_{43}\text{Mn}_{46}\text{Sn}_{11}$: $|q_{\text{прямой метод}}| = 5.5$ кДж/кг, $|\Delta Q_{\text{Кларейрон-Клаузиус}}| = 5.3$ кДж/кг; MnAs : $|q_{\text{прямой метод}}| = 9.3$ кДж/кг, $|\Delta Q_{\text{Кларейрон-Клаузиус}}| = 9$ 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 ($\text{Ni}_{43}\text{Mn}_{46}\text{Sn}_{11}$: $|\lambda_{ДСК}| = 6.6$ кДж/кг; MnAs : $|\lambda_{ДСК}| = 10.2$ кДж/кг), чем изотермическое поглощение/выделение 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 адиабатических и изотермических условиях 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 $\mu_0H = 8.5$ 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.

СПИСОК ОСНОВНЫХ ПУБЛИКАЦИЙ АВТОРА ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

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

- A1. Дильмиева, Э.Т. Формирование структуры мартенситных двойников в сплаве гейслера $\text{Ni}_{2.16}\text{Mn}_{0.84}\text{Ga}$ 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 $\text{Ni}_{45.37}\text{Mn}_{40.91}\text{In}_{13.72}$ / 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 $\text{Ni}_{43}\text{Mn}_{37.9}\text{In}_{12.1}\text{Co}_7$ / 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. 15. – № 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 $Ni_{50}Mn_{35}In_{14.25}B_{0.75}$ / 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 $Ni_{52}Mn_{25}In_{16}Co_7$ 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 $Ni_{41}Mn_{39}In_{12}Co_8$ 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. 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.
- A18. V.V. Marchenkov, S.M. Emelyanova, E.B. Marchenkova, Yu.S. Koshkid'ko, J. Ćwik, 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.
- A19. E.T. Dilmieva, Yu.S. Koshkid'ko, J. Ćwik, 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 Symposium (JEMS-2016), 21-26 August 2016, Glasgow, UK, p. 229.

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, ИПЭ им. В.А. Котельникова РАН – № 2014127189/28; заявл. 03.07.14; опубл. 20.12.2015, Бюл. № 35

СПИСОК ЦИТИРУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

- [1] Planes, A. Magnetocaloric effect and its relation to shape-memory properties in ferromagnetic Heusler alloys / A. Planes, L. Mäosa, M. Acet // J. Phys.: Condens. Matter. – 2009 V. 21 (23). – № 233201. – P. 1-29.
- [2] Webster, P. Magnetic order and phase transformation in Ni_2MnGa / 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] 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.
- [4] 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.
- [5] 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.
- [6] 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.
- [7] 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.
- [8] 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.

- [9] Moya, X. Caloric materials near ferroic phase transitions / X. Moya, S. KarNarayan and N.D Mathur // *Nature Materials*. – 2014. – Т. 13 – P. 439-450.
- [10] 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. Zywczak, P. Ozga, M. Bramowicz, S. Kulesza, J. Dutkiewicz // *Intermetallics*. – 2014. – V. 55. – P. 1-8.
- [11] 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.
- [12] 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.
- [13] 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.
- [14] Pytlik, L. Magnetic phase diagram of MnAs / L. Pytlik, A. Zieba. // *JMMM*. – 1985. – V. 51. – P. 199-210.
- [15] Tocado, L. Adiabatic measurement of the giant magnetocaloric effect in MnAs / L. Tocado, E. Palacios, R. Burriel. // *J. Therm. Anal. Calorim.* – 2006. – V. 84. №. 1. – P. 213–217.
- [16] Chernenko, V. Effect of magnetic field on phase transformations in MnAs and Ni₂MnGa compounds / V. L'vov, E. Ccsari, P. McCormick // *Materials Transitions* – 2000. –V. 41. – №. 8. – P. 928-932.

Подписано в печать: 06.07.2018
Заказ № 12456 Тираж - 120 экз.
Бумага офсетная. Формат 60х90/16. Объем: 1,5 уся.п.л.
Типография «11-й ФОРМАТ»
ИНН 7726330900
115230, Москва, Варшавское ш., 36
(977) 518-13-77 (499) 788-78-56
www.autoreferat.ru riso@mail.ru

2018538187

