Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
ИНСТИТУТ РАДИОТЕХНИКИ И ЭЛЕКТРОНИКИ им. В.А. КОТЕЛЬНИКОВА
РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК

На правах рукописи

Маширов Алексей Викторович

МЕТАМАГНИТОСТРУКТУРНЫЙ ФАЗОВЫЙ ПЕРЕХОД В СПЛАВАХ ГЕЙСЛЕРА СЕМЕЙСТВА Ni-Mn-In

Специальность 01.04.07 – физика конденсированного состояния

Диссертация на соискание учёной степени
кандидата физико-математических наук

Научный руководитель:
д. ф.-м. н., В.В. Коледов

Москва
2017

Оглавление

Введение……..... 4
ГЛАВА 1. Литературный обзор……..... 12
1.1. Сплавы Гейслера. Структура и магнитные свойства сплавов……. 12
1.2. Метамагнитные сплавы Гейслера семейства Ni-Mn-In …….. 17
1.3. Фазовая диаграмма сплава Гейслера семейства Ni-Mn-In по составу и магнитному полю …… 20
1.4. Влияние магнитного поля на метамагнитоструктурный фазовый переход ……. 24
1.5. Скрытая теплота метамагнитоструктурного фазового перехода ……..... 26
1.6. Уравнение Клапейрона-Клаузиуса и индуцированные магнитным полем метамагнитоструктурные фазовые переходы ……... 27
1.7. Магнитокалорический эффект в сплавах Гейслера Ni-Mn-In …….……... 29
1.8. Магнитная память формы в сплаве Гейслера Ni-Mn-In ……..... 31
1.9. Выводы к главе 1 ……..….. 34
ГЛАВА 2. Методика эксперимента и образцы……... 36
2.1. Синтез поликристаллических образцов сплава Гейслера семейства Ni-Mn-In…….. 36
2.2. Определение элементного химического состава образцов……. 40
2.3. Измерение низкополевой и высокополевой намагниченности образцов ….…… 40
2.4. Определение структуры сплавов методами синхротронной и нейтронной дифракции..... 43
2.5. Измерения скрытой теплоты фазовых переходов методом дифференциальной сканирующей калориметрии ……..... 46
2.6. Прямое измерение ΔT- и ΔQ- магнитокалорических эффектов методом экстракционного магнитного калориметра……..... 48
2.6.1. Биттеровский магнит экстракционного магнитного калориметра……... 48
2.6.2. Экстракционный магнитный калориметр …….. 50
2.6.3. ΔT-эффект при различных температурах термостатирования……... 53
2.6.4. ΔQ-эффект при различных температурах термостатирования……. 55
2.6.5. Вычисление величины ΔQ-эффекта и систематическая погрешность измерения МКЭ в квазиизотермическом режиме ……. 56
2.7. Выводы к главе 2 …… 60
ГЛАВА 3. Физические свойства сплава Гейслера семейства Ni-Mn-In……. 61
3.1. Термомагнитный анализ и определение характерных температур метамагнитоструктурного фазового перехода……. 61

3.2. Концентрационная фазовая диаграмма сплавов Ni-Mn-In…….. 75
3.3. Изменение характерных температур мартенситного перехода при включении магнитного поля……. 85
3.4. Скрытая теплота мартенситного превращения, измеренная в нулевом магнитном поле. 90
3.5. Выводы к главе 3……. 95
ГЛАВА 4. Термодинамическая модель для описания влияния внешнего магнитного поля на метамагнитоструктурный фазовый переход первого рода……. 96
4.1. Формулировка задачи. Уравнение Клапейрона-Клаузиуса……. 96
4.1.1. Описание точек потери устойчивости и гистерезиса фазового перехода 1-го рода в первом порядке разложения свободной энергии по изменению поля и температуры……... 98
4.1.2. Описание точек потери устойчивости и температурного гистерезиса фазового перехода 1-го рода во втором порядке разложения свободной энергии по изменению поля и температуры…….…….. 105
4.2. Сравнение с экспериментом……..... 109
4.3. Выводы к главе 4 …….. 119
ГЛАВА 5. Магнитокалорический эффект в сильных магнитных полях…… 120
5.1. ΔT-эффект в сплаве Гейслера системы Ni-Mn-In-Co ……. 120
5.2. ΔQ-эффект в сплаве Гейслера системы Ni-Mn-In-Co ……. 124
5.3. Выводы к главе 5 …… 127
ГЛАВА 6. О принципиальной возможности применения функциональных сплавов Гейслера семейства Ni-Mn-In в микромеханических устройствах для пространственного манипулирования микро-, субмикро- и нанообъектами в микроэлектронике, биологии и медицине……..…..... 128
6.1.Конструкция микропинцета и системы управления……. 128
6.2. Эксперименты по применению микропинцета с ЭПФ для манипулирования объектом биологической природы……..... 130
6.3. Выводы к главе 6 …… 134
Заключение…… 135
Список сокращений и условных обозначений …….. 139
Список статей по теме диссертации.....…….. 140
Список литературы……..... 143
Приложение……..... 155

Введение

Актуальность темы исследования

В последние годы огромный интерес ученых во всем мире вызывает поиск и исследование новых твердотельных соединений и сплавов, демонстрирующих яркие эффекты влияния внешних полей на их структуру и физические свойства. Часто эти эффекты связаны с проявлением различных типов фазовых превращений (ФП). Высказаны амбициозные идеи их широкого применения для создания нового уровня технологии в таких актуальных областях, как робототехника, медицина, альтернативная энергетика. На сегодняшний день исследователями во всем мире активно решаются задачи создания рекордных по миниатюрности актюаторов, твердотельных магнитных холодильников и тепловых насосов, интенсивно ведется поиск материалов, способных выступить в качестве рабочего тела в тепловых машинах нового типа [1].

В основе работы магнитного холодильника лежит эффект увеличения или уменьшения температуры ферромагнетика при внесении или удалении его из магнитного поля. Первое экспериментальное наблюдение данного эффекта приписывают Эмилю Варбургу, а именно его работе, которая была опубликована в 1881 году [2], хотя в ней он не делал такого заявления [1]. Лишь в 1917 году П.-Э. Вейс и О. Пиккард, работая вблизи температуры Кюри никеля, наблюдали уменьшение температуры образца при выключении магнитного поля и дали французское название этому эффекту «magnetocalorique» [3]. В 1930-х годах магнитокалорический эффект (МКЭ) в парамагнитных солях был применен У.Ф. Джиоком для получения температур, близких к абсолютному нулю. За работы по исследованиям при экстремально низких температурах в 1948 году ему была вручена Нобелевская премия по химии.

В 1976 году Дж. В. Браун опубликовал статью [4], в которой предложил использовать редкоземельные элементы с МКЭ в качестве рабочего тела для реализации охлаждающего процесса магнитного рефрижератора, работающего

уже при комнатных температурах. На сегодняшний день среди претендентов на использование в качестве рабочих тел в магнитных холодильниках, работающих при комнатных температурах, представлены: металлический гадолиний и его сплавы, сплав Fe-Rh, сплавы Гейслера системы Ni-Mn-X (X=In, Ga, Sn), манганиты, соединения переходных металлов с элементами пятой группы периодической системы элементов Д.И. Менделеева (пниктиды) и многие другие [5]. Затем последовали другие работы, в которых была выработана определённая методика изучения магнитокалорических свойств различных материалов (см., например, [6]). Эта методика основана на косвенных оценках МКЭ. При этом, редко использовались достаточно сильные магнитные поля, масштаб которых задает сам магнитный материал, а точнее, магнитоиндуцированные ФП, с которыми связаны наибольшие значения МКЭ. Такой экспериментальный подход не всегда давал достаточно полную и достоверную информацию об эффекте. Лишь в самое последнее время для исследований стало типичным применение прямых экспериментальных методов, увеличение напряженности и снижение времени воздействия внешнего поля [7, 8]. Например, авторы работы [7], опубликованной в 2015 году в экспериментах с использованием импульсного магнитного поля амплитудой до 20 Тл с длительностью импульса 10-100 мс, установили, что прямой и обратный МКЭ протекает в сплаве Ni-Mn-In за время не более 150 мс и обратному МКЭ сопутствует значение адиабатического изменения температуры до -7 К. Таким образом, наиболее современная тенденция заключается в экспериментальных исследованиях магнитокалорических материалов прямыми методами, в условиях экстремальных значений изменения магнитного поля, температуры и мощности энергетических магнитоиндуцированных процессов при ФП. Масштаб полей, при которых наблюдаются обратимые магнитоиндуцированные ФП и проявляется «гигантский» МКЭ, диктует экспериментальные подходы исследования, в результате чего, несмотря на значительные трудности, постепенно выявляются главные характеристики будущей технологии магнитного охлаждения [8].

Новые методы исследования фазовых переходов и МКЭ, связанного с ними, призваны надежно установить в прямых экспериментах следующие функциональные свойства материалов: значение МКЭ в квазиадиабатических условиях (ΔT-эффект); значение теплоты, выделившейся или поглотившейся твердотельным образцом вследствие МКЭ в почти (т.е. «квази») изотермических условиях (ΔQ-эффект), магнитное поле, необходимое для индуцирования ФП первого рода во всем объеме материала в адиабатических и изотермических условиях и, как следствие, для насыщения МКЭ, работу магнитного поля, которая производится над образцом в термодинамическом цикле, накладывающую фундаментальные ограничения на коэффициент эффективности процесса (КЭП) будущего магнитного холодильника.

Гигантским изменениям энтропии при МКЭ в материале могут сопутствовать значительные изменения кристаллической решетки. Если симметрия решетки при таком ФП изменяется, то можно говорить о *магнитоструктурном* переходе. Если одновременно с резким изменением магнитных свойств происходит только количественное изменение параметров решетки, то имеет место *магнито-изоструктурный переход*. В результате термоупругого мартенситного перехода по полю наблюдается также необычное явление магнитоуправляемого эффекта памяти формы (ЭПФ) [9, 10, 11].

Исследования сплавов Гейслера – одно из бурно развивающихся в последние 20 лет направлений в области создания новых твердотельных функциональных материалов [12, 13]. Представители этого семейства (их на сегодняшний день известно, более 100) технологичны, доступны, проявляют не только гигантский МКЭ и ЭПФ, но и множество других ярких и многообещающих для применений свойств: полупроводниковые и полуметаллические свойства, свойства топологических изоляторов.

Среди сплавов Гейслера семейство Ni-Mn-In привлекло внимание в 2004 году [14]. Было обнаружено, что в этих сплавах термоупругий структурный мартенситный переход первого рода из высокотемпературной кубической ферромагнитной фазы (аустенита) в низкосимметричную структурную фазу

(мартенсит) может сопровождаться очень резким падением намагниченности в довольно широкой области составов. Такой переход получил название *метамагнитоструктурного*. Характерные температуры этого перехода проявляют чрезвычайно сильную чувствительность к изменению магнитного поля и к механическому напряжению. При этом переходе наблюдаются и магнитоиндуцированный ЭПФ, и значительное падение температуры образца («гигантский» обратный МКЭ) [15, 16]. Это повлияло на выбор предмета исследования в настоящей работе.

Цели и задачи исследования

Целью настоящей работы являлось исследование физических процессов при метамагнитоструктурном фазовом переходе в сплавах Гейслера семейства Ni-Mn-In, а также функциональных свойств, связанных с этим переходом. Для достижения этой цели решались следующие конкретные физические задачи:

1) изучение композиционной фазовой диаграммы в системе сплавов Гейслера семейства Ni-Mn-In, синтез образцов, претерпевающих метамагнитоструктурный фазовый переход;

2) исследование магнитных и термодинамических свойств сплавов с метамагнитоструктурным фазовым переходом;

3) теоретическое и экспериментальное исследование зависимости метамагнитоструктурного фазового перехода в сплавах Гейслера Ni-Mn-In от внешнего магнитного поля;

4) разработка новых экспериментальных методов и исследование МКЭ в сплавах Гейслера семейства Ni-Mn-In в сильных магнитных полях;

5) исследование принципиальной возможности применения сплавов Гейслера в микросистемной технике.

Научная новизна диссертации

1. Синтезированы образцы сплавов Гейслера семейства Ni-Mn-In с рекордными функциональными свойствами, и уточнена тройная фазовая диаграмма сплава.

2. Дано теоретическое обоснование применимости уравнения Клайперона-Клаузиуса для описания метамагнитоструктурного фазового перехода как фазового перехода первого рода. Экспериментально установлены границы применимости уравнения Клайперона-Клаузиуса для описания метамагнитоструктурного ФП в сплавах Гейслера семейства Ni-Mn-In.

3. Предложена термодинамическая модель, позволяющая на основе учета членов второго порядка в разложении свободной энергии по температуре и полю определить зависимость характерных температур метамагнтоструктурного ФП от магнитного поля, включая нелинейную и критическую область.

4. Обнаружено немонотонное поведение зависимости обратного МКЭ в сплавах Гейслера семейства Ni-Mn-In с метамагнитоструктурным переходом при увеличении магнитного поля и дано качественное объяснение этой зависимости.

Теоретическая и практическая значимость работы

Установленные особенности фазовых диаграмм сплавов Ni-Mn-In по составу, температуре и полю позволяют производить поиск перспективных составов как в семействе Ni-Mn-In, так и в других семействах сплавов Гейслера.

Установленная в работе область применения уравнения Клапейрона-Клаузиуса и свойства фазовых диаграмм метамагнитоструктурного ФП по полю дают возможность прогнозировать функциональные свойства сплавов Гейслера семейства Ni-Mn-In при оценке перспектив их применения в качестве рабочего тела в магнитных рефрижераторах и актюаторах с магнитоуправляемым эффектом памяти формы (ЭПФ).

Изготовленные образцы микроактюаторов из сплавов с ЭПФ, а также результаты их испытаний при активации внешним магнитным полем дают возможность заключить, что современный уровень технологии позволяет получать образцы микро- и нанактюаторов, управляемых магнитным полем с рекордной миниатюрностью, достигаемой магнитоиндуцированной деформацией и производимым усилием.

Созданные в ходе работы новые методики и установки для экспериментального исследования МКЭ позволяют повысить достоверность и технологичность измерения широкого класса магнитокалорических функциональных материалов.

Методология и методы исследования

В работе при проведении исследований применялся широкий комплекс структурных и аналитических методик (метод энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии, энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии по длине волны, термомагнитный анализ, дифференциальная сканирующая калориметрия, рентгеновская дифракция, нейтронография). Магнитные и термодинамические свойства экспериментально изучены при помощи традиционных методик: магнитометрии, дифференциальной сканирующей калориметрии и других.

Кроме стандартных, в настоящей работе была предложена и применена оригинальная, защищенная патентом РФ, экспериментальная методика прямого измерения МКЭ в адиабатических и квазиизотермических условиях при помощи экстракционного магнитного калориметра, которая повышает информативность и достоверность данных, сокращает время эксперимента и повышает точность измерений.

Анализ и интерпретация теоретических и экспериментальных данных были осуществлены в основном при помощи феноменологического термодинамического подхода.

Положения, выносимые на защиту

1. В области существования метамагнитоструктурного фазового перехода наблюдается резкая немонотонность зависимости структурного перехода от параметра электронной концентрации e. При постоянном значении $e=const=7{,}82$ также наблюдается резкая немонотонность зависимости температуры метамагнитоструктурного перехода от параметра $\mu=2{,}12C_{Ni}+C_{Mn}+3C_{In}$.
2. Результаты экспериментального исследования фазовых переходов в сплавах Гейслера Ni-Mn-In(Co) и термодинамическая модель, описывающая метамагнитоструктурные фазовые переходы 1-го рода в магнитном поле, качественно объясняющая основные наблюдаемые свойства, включая существование критической точки на T-H фазовой диаграмме.
3. Новая экспериментальная методика прямого измерения МКЭ в квазиизотермических условиях, основанная на измерении магнитоиндуцированного изменения температуры немагнитного блока известной теплоемкости, находящегося в тепловом контакте с исследуемым образцом, отличающаяся простотой, технологичностью измерений и достоверностью.
4. В сплавах Гейслера Ni-Mn-In с метамагнитоструктурным переходом обнаружено и объяснено наличие максимума на полевой зависимости обратного МКЭ.

Степень достоверности и апробация работы

Достоверность результатов подтверждена при многократном проведении экспериментов с применением нескольких проверенных и достоверных методов и установок. Теоретические результаты получены с применением надежных методов. Наблюдается хорошее согласие теоретических и экспериментальных результатов.

Результаты диссертационной работы докладывались на следующих научных конференциях и семинарах: VI Международной конференции «Фазовые

превращения и прочность кристаллов», посвященной памяти академика Г.В. Курдюмова (2010), г. Черноголовка; Международной конференции «Фазовые переходы, критические и нелинейные явления в конденсированных средах» (2010), г. Махачкала; 1-st International Conference on Manipulation, Manufacturing and Measurement on the Nanoscale (3M-NANO 2011), Changchun, China; 9th European Symposium on Martensitic Transformations (ESOMAT 2012), Saint-Petersburg; Joint European Magnetic Symposia (JEMS 2012), Parma, Italy; Международной зимней школе физиков-теоретиков «Коуровка XXXIV» (2012), г. Новоуральск; XIV Всероссийской школе-семинаре по проблемам физики конденсированного состояния вещества (СПФКС- 14), г. Екатеринбург; Donostia International Conference on Nanoscaled Magnetism and Applications (DICNMA-2013), Donostia-San Sebastian, Spain; European Congress and Exhibition on Advanced Materials and Processes (EUROMAT 2013), Sevilla, Spain; международной зимней школе физиков-теоретиков «КОУРОВКА-XXXV» (2014), п. Верхняя Сысерть; международной конференции «Сплавы с эффектом памяти формы: свойства, технологии и перспективы» (2014), г. Витебск, Беларусь; Moscow International Symposium on Magnetism (MISM 2011, 2014), Moscow; International Conference on Highly Frustrated Magnetism (HFM 2014), Cambridge, UK; 10th European Symposium on Martensitic Transformations (ESOMAT 2015) Antwerp, Belgium; 7th International Conference on Magnetic Refrigeration at Room Temperature (Thermag VII, 2016), Turin, Italy; заседании секции «Магнетизм» Научного совета РАН по физике конденсированных сред (2014, 2016); научном семинаре в Институте магнетизма НАН Украины, в Мэрилендском университете в Колледж-Парке, в Институте нанотехнологий Алана Г. МакДиармида Техасского университета в Далласе, в Физическом институте Чешской академии наук.

Глава 1. Литературный обзор

1.1. Сплавы Гейслера. Структура и магнитные свойства сплавов

В русскоязычной литературе имеется два близких по звучанию термина «Гейслеровы сплавы» и «соединения со структурой Гейслера» или «сплавы Гейслера». Гейслеровыми сплавами именуют, как указывается в Физическом словаре, ферромагнитные сплавы из неферромагнитных элементов [17]. Впервые ферромагнетизм в таких сплавах обнаружил Фридрих Гейслер в 1898 году в системе Mn-Sn. В дальнейшем ферромагнетизм был найден у многих подобных сплавов. К примеру, в 1903 году также Ф. Гейслером было обнаружено, что сплав Cu_2MnAl проявляет ферромагнетизм, хотя и состоит из неферромагнитных Cu, Mn и Al [18, 19].

Соединениями со структурой Гейслера или сплавами Гейслера называют тройные интерметаллиды со стехиометрической формулой X_2YZ (рис. 1.1.1), а XYZ – полугейслеровыми. В их составе содержатся, как правило, X и Y -

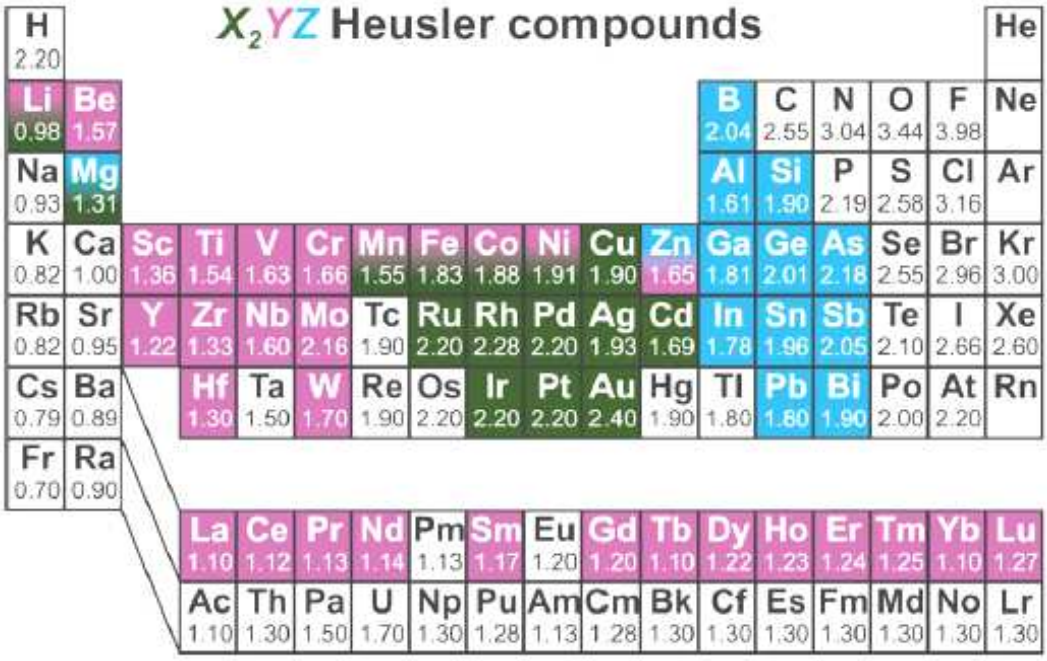


Рис. 1.1.1. Периодическая таблица, демонстрирующая множество возможных сплавов Гейслера. Ниже символа элемента приведено значение электроотрицательности по Полингу [12].

переходные металлы, а Z – элементы 3, 4 или 5 группы периодической таблицы Д.И. Менделеева [12]. Эти соединения часто проявляют новые физические свойства, не присущие компонентам, входящих в его состав. Так, например, соединение TiNiSn является полупроводником, хотя и состоит из металлов [20, 21]. Объемноцентрированная кубическая кристаллическая решетка в сплавах Гейслера была определена лишь спустя 30 лет после открытия этих материалов [21, 22]. В последние десятилетия раскрылся большой потенциал применений этих сплавов в различных областях: спинтронике, полупроводниковой технике, топологических изоляторах и эффекте памяти формы [13].

Многие сплавы Гейслера X_2YZ имеют кубическую решетку Fm3m (символика Германа-Могена), $L2_1$ (символика Браве) [21, 22, 23], например, сплавы Cu_2MnAl, Ni_2MnGa и другие (рис. 1.1.2.). Однако в ряде сплавов эта структура неустойчива и имеет тенденцию к переходу при охлаждении в менее симметричную структуру путем термоупругого мартенситного фазового превращения, [24, 25, 26, 27, 28, 29]. В частности, в сплаве Ni_2MnGa кубическая решетка $L2_1$ при температуре около 200 К превращается в менее симметричную тетрагональную [30]. В современной литературе при термоупругом мартенситном ФП высокосимметричную (часто кубическую) высокотемпературную фазу и низкосимметричную низкотемпературную, например, тетрагональную, принято называть «аустенитная фаза» и «мартенситная фаза», соответственно.

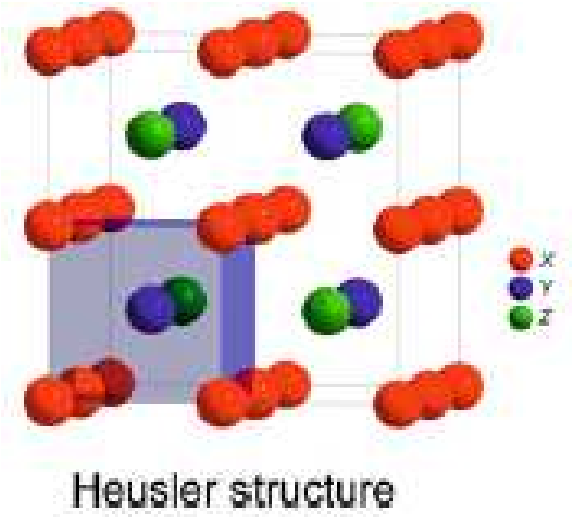


Рис.1.1.2. Кристаллическая структура сплавов Гейслера X_2YZ.

Многим сплавам Гейслера, как и вообще интерметаллидам, свойственна резкая зависимость свойств от состава. Например, в том же Ni_2MnGa увеличение концентрации никеля на 10 атомных процентов за счет марганца при неизменной атомной концентрации галлия приводит к увеличению температуры мартенситного перехода с 200 К до 650 К [31].

В ряде работ для классификации структуры сплавов Гейслера в зависимости от состава применяется подход, впервые сформулированный У. Юмом-Розери для изучения свойств бинарных соединений, например, Cu-Zn, Cu-Al, Cu-Sn и других [32, 33, 34]. В бинарных соединениях симметричная, так называемая β-фаза (например, $Cu_{50}Zn_{50}$ или β-латунь в семействе Cu-Zn, имеющая кристаллическую решетку ОЦК) уступает по устойчивости фазе твердого раствора (α-фазе, ОЦК) при увеличении параметра электронной концентрации *e/a*. По Юму-Розери этот параметр вычисляется как отношение количества валентных электронов к числу атомов, содержащихся в элементарной ячейке сплава [35, 36, 37]. Например, для β-латуни, так как валентность меди равна 1, а цинка 2, имеем *e/a*=3/2. Это выполняется и для многих других β-сплавов, хотя имеются и отклонения [38]. Теоретическое обоснование данного правила получено в работе [39].

В работе [40] изучена композиционная нестабильность объемноцентрированной кубической β-фазы в семействе сплавов $Ni_{2+X}Mn_{1-X}Ga$. Вблизи стехиометрической Гейслеровой композиции кубическая β-фаза неустойчива. При понижении температуры она переходит в тетрагональную низкотемпературную мартенситную фазу. Температура этого превращения имеет тенденцию к повышению при увеличении электронной концентрации (рис. 1.3.2а). Электронная концентрация берется из расчета количества валентных электронов на один атом, так для атома Ni $+3d^84s^2$ (электронная концентрация равна 10), для атома Mn $+3d^54s^2$ (7), для атома Ga $+4s^24p^1$ (3). Таким образом, для Гейслеровой композиции Ni_2MnGa *e/a*=1/4(2×10+7+3)=7,5. Для этого параметра мы будем часто использовать сокращенное обозначение «*e*». Такой подсчет электронной концентрации принят при расчете электронной плотности сплавов Гейслера во многих других работах (см. [41]). Влияние параметра *e/a* на свойства

сплава на тройной композиционной фазовой диаграмме представляет практический и теоретический интерес. Так, всегда существует потребность поиска сплава с нужными свойствами, например, с удобными температурами фазовых переходов. Количество свободных электронов, по-видимому, говорит о силе проявления металлической связи, а свойства инетерметаллида, в целом, формируются в результате конкуренции вкладов ковалентной связи, образующих сплав элементов, и металлической.

Особый интерес вызывают ферромагнитные сплавы Гейслера [5, 42-48]. В них термоупругий структурный переход из кубической аустенитной фазы в низкосимметричную мартенситную происходит в ферромагнитном состоянии и сопровождается резким изменением магнитных свойств. Как следствие, этим переходом можно управлять не только изменением температуры и внешнего механического напряжения, но и изменением приложенного к образцу внешнего магнитного поля. Интерес представляют сплавы, в которых мартенситный переход имеет термоупругий характер и сопровождается эффектами термомеханической памяти [5] или, например, гигантским эффектом Холла [49, 50].

Природа ферромагнетизма в сплавах Гейслера может быть связана с магнитным моментом антиферромагнитного элемента, например, марганца. В сплаве Ni_2MnGa точка Кюри наблюдается при температуре около 380 К в аустенитной фазе сплава. Затем при понижении температуры до 192 К происходит переход в тетрагональную мартенситную ферромагнитную фазу. Намагниченность насыщения мартенсита выше, чем у аустенита. Основной вклад в магнитный момент сплава по данным нейтронографии дает марганец ($4{,}2\mu_B$) [30]. Хотя по данным нейтронографических исследований на порошке Ni_2MnGa магнитный момент никеля обнаружить не удалось, но с использованием рассеяния поляризованных нейтронов был определён вероятный магнитный момент атомов никеля $<0{,}3\mu_B$. Поэтому иногда такие сплавы называют «псевдогейслеровыми» или «квазигейслеровыми», так как в их состав входит ферромагнитный элемент с незначительным магнитным моментом, в данном

случае − никель. По-видимому, ферромагнитные свойства никеля способствуют косвенному обменному взаимодействию между атомами Mn [35], что в итоге обуславливает сильные магнитные свойства и взаимосвязь структурной и магнитной подсистем в этом интерметаллиде.

Природа магнитного упорядочения сплавов Гейслера очень разнообразна. В них часто наблюдается ферромагнетизм, например, в Ni_2MnGa, Co_2MnAl, Ni_2MnIn и многих других. Атомы марганца в нестихеометрических сплавах могут занимать неэквивалентные позиции и образовывать дополнительную магнитную подрешетку, что может приводить к конкуренции ферро- и антиферромагнитного взаимодействия и к ферромагнетизму. В ряде случаев происходит более сложный магнитный порядок, например, в сплаве Ni_2MnAl наблюдается геликоидальное магнитное упорядочение [51].

Таким образом, в сплавах Гейслера имеется широкое разнообразие магнитных и структурных ФП и их комбинаций. В 1996 году после открытия в Ni_2MnGa магнитоуправляемого эффекта памяти формы [52] к сплавам Гейслера было привлечено большое внимание исследователей. И на сегодняшний день система Ni_2MnGa - один из наиболее изученных интерметаллидов. Это явилось катализатором всестороннего изучения большого количества родственных сплавов Ni-Mn-X (где X=In, Sn, Sb, Al и другие).

1.2. Метамагнитные сплавы Гейслера семейства Ni-Mn-In

Одна из первых работ, в которой сообщается о свойствах сплавов Гейслера семейства Ni-Mn-In с ЭПФ, была опубликована в 2004 году [14]. Она посвящена магнитным и структурным фазовым переходам в стехиометрических и нестехиометрических тройных сплавах Гейслера с общей формулой $Ni_{50}Mn_{50-X}Z_X$, где Z – Sn, Sb, In. Во всех трех семействах стехиометрическая композиция $Ni_{50}Mn_{25}X_{25}$ – ферромагнитная, однако в ней не наблюдается мартенситного ФП. На сколько известно, этот факт до сих пор теоретически не обнаружен. В свою очередь, в двойном сплаве $Ni_{50}Mn_{50}$ присутствует структурное превращение из β-фазы в θ-фазу (β-фазе соответствует B2 структура, θ-фазе – $L1_0$) при высокой температуре – около 712ºС [53]. Добавка от 10 до 16,5% элемента III (In) или IV (Sn), V (Sb) приводит к появлению термоупругого мартенситного превращения, температура которого уменьшается при повышении X.

В $Ni_{50}Mn_{50}$ основное состояние сплава антиферромагнитное с точкой Нееля T_N≈1100 K [54]. Таким образом, повышение X от 0 до 16,5% приводит к формированию кубической фазы аустенита с термоупругим мартенситным переходом и ферромагнитного состояния. Фазовые диаграммы и зависимость точки Нееля антиферромагнитного перехода в этом семействе от X, по-видимому, до сих поре не установлены. Характерным является то, что при определенных концентрациях компонентов имеет место совмещение ФП 1-го рода – термоупругого мартенситного перехода и 2-го рода – перехода ферромагнетик-парамагнетик при некоторых концентрация X (см. рис. 1.2.1.). Примечательно, что во всех трех семействах (Z = In, Mn, Sb) совмещение магнитного и структурного переходов происходит вблизи 0ºС. Структура мартенсита этих семейств оказалась сходной - орторомбической с четырехслойной модуляцией.

На рисунке 1.2.2б изображена типичная зависимость намагниченности образца сплава со структурой Гейслера системы $Ni_{50}Mn_{35}In_{16}$ от температуры в магнитном поле H=0,05 Тл. При температуре T_c=290К наблюдается точка Кюри, затем при охлаждении образца намагниченность растет, но в температурном

диапазоне 175-275К происходит резкое падение намагниченности, которое сопровождается гистерезисной аномалией. Это так называемый метамагнитоструктурный фазовый переход (ММСФП), суть которого – совмещение термоупругого мартенситного превращения (фазового перехода первого рода) и метамагнитного перехода.

Приставка «мета» (с греч. μετά – между, после, через) означает, что фазовый переход происходит из одного магнитного упорядоченного состояния в другое, например, из ферромагнитного в антиферромагнитное. В первых работах [14] слабомагнитный мартенсит считался парамагнитным, в 2005 году было высказано предположение об антиферромагнитном упорядочении сплавов Гейслера семейства Ni-Mn-In [24], аналогично сплавам Ni-Mn-Sn в которых было обнаружено антиферромагнитное состояние в мартенситной фазе [55, 56]. Данные нейтронографического исследования сплавов Ni-Mn-In подтвердили это [57], но в последней работе по нейтронографии легированного Ni-Mn-In-Co антиферромагнетизма не обнаружено [58]. Вопрос о наличии антиферромагнитного упорядочения в этом семействе требует более глубокого изучения.

Метамагнитострукрутный фазовый переход 1-го рода характеризуется температурами, указывающими на значения, при которых начинается (M_s, T_{Ms}) или заканчивается (M_f, T_{Mf}) образование мартенситной фазы при охлаждении и начинается (A_s, T_{As}) или заканчивается (A_f, T_{Af}) образование аустенитной фазы при нагреве (рис. 1.2.2, 1.3.6).

При наличии метамагнитоструктурного превращения в сплавах Гейслера системы Ni-Mn-In часто сохраняется область в аустенитной фазе, которой присущ отдельный фазовый переход второго рода ферромагнетик-парамагнетик, который характеризуется классической температурой Кюри и обозначается T_C, T_C^A. При температуре ниже 200К в мартенситной фазе наблюдается область сильных магнитных свойств, которая характеризуется также точкой Кюри (T_C‘, T_C^M). Природа магнитного упорядочения в этой области вызывает много споров, часто говорят о спин-стеклянном состоянии магнитной подсистемы (см. [59, 60]).

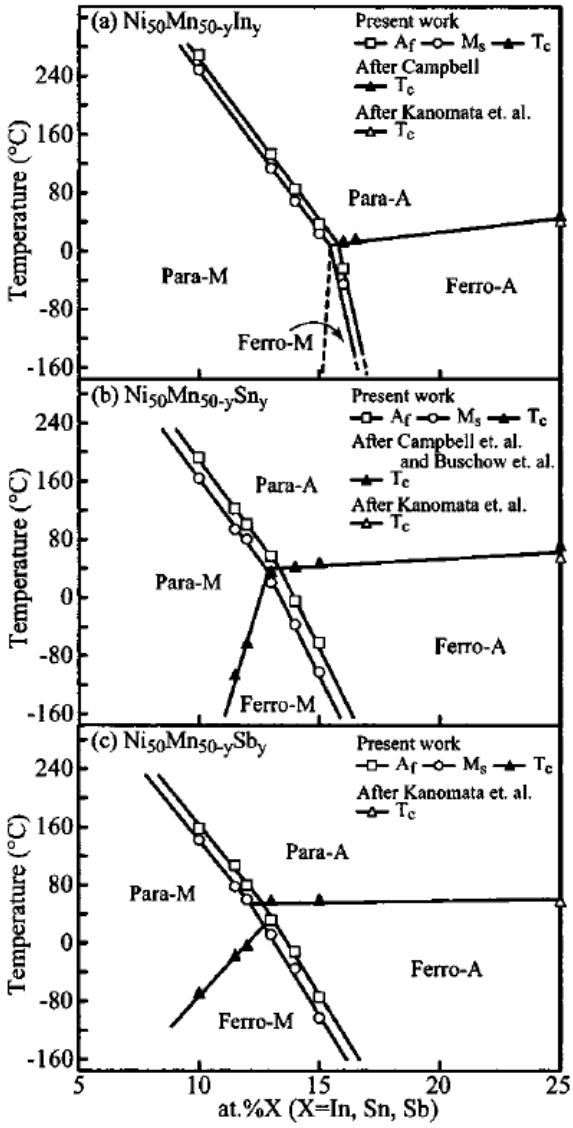


Рис. 1.2.1. Фазовые диаграммы семейств сплавов Гейслера $Ni_{50}Mn_{50-X}In_X$, $Ni_{50}Mn_{50-X}Sn_X$ $Ni_{50}Mn_{50-X}Sb_X$ [14].

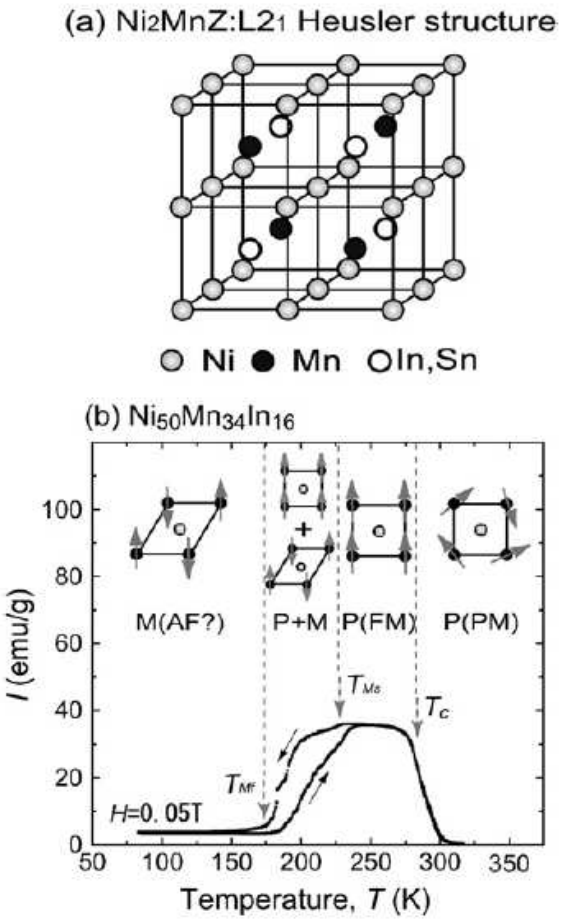


Рис. 1.2.2. (а) – кристаллическая структура сплавов Гейслера Ni_2MnZ и (б) – зависимость намагниченности *I* от температуры *T* для сплава $Ni_{50}Mn_{35}In_{16}$ в магнитном поле B=0,05 Тл [61].

1.3. Фазовая диаграмма сплава Гейслера семейства Ni-Mn-In по составу и магнитному полю

Построению концентрационных и полевых фазовых диаграмм ФП в тройных сплавах Гейслера системы Ni-Mn-In посвящено несколько работ. В работе [62] изучена фазовая диаграмма в зависимости от концентрации марганца и индия при постоянном значении никеля (рис. 1.3.1). Также принято строить фазовую диаграмму [63] в зависимости от параметра приведенной концентрации свободных электронов на элементарную ячейку *e/a* (рис. 1.3.2). При легировании сплава Ni-Mn-In изучают фазовую диаграмму зависимости характерных температур от концентрации легирующего элемента (рис. 1.3.3) [64]. В работе [65] при помощи дифференциальной сканирующей калориметрии получена параболическая зависимость температуры фазового превращения типа порядок-беспорядок B2/$L2_1$ от концентрации индия в соединении $Ni_{50}Mn_{50-X}In_X$ (рис. 1.3.4).

Стоит отметить, что информация по тройным фазовым диаграммам сплавов системы Ni-Mn-In, построенных теоретическим путем, применительно к метамагнитоструктурному переходу, в литературе, по-видимому, на сегодняшний день, отсутствует.

Интересная особенность сплавов Гейслера показана на рисунке 1.3.5. Изменение элементного состава образцов, а именно увеличение концентрации марганца на единицы процента, влияет на поведение намагниченности (увеличивает ее и сдвигает характерные температуры метамагнитоструктурного превращения в область более низких температур) так, как если бы было приложено к образцу магнитное поле напряженностью порядка нескольких тесла (рис. 1.3.6).

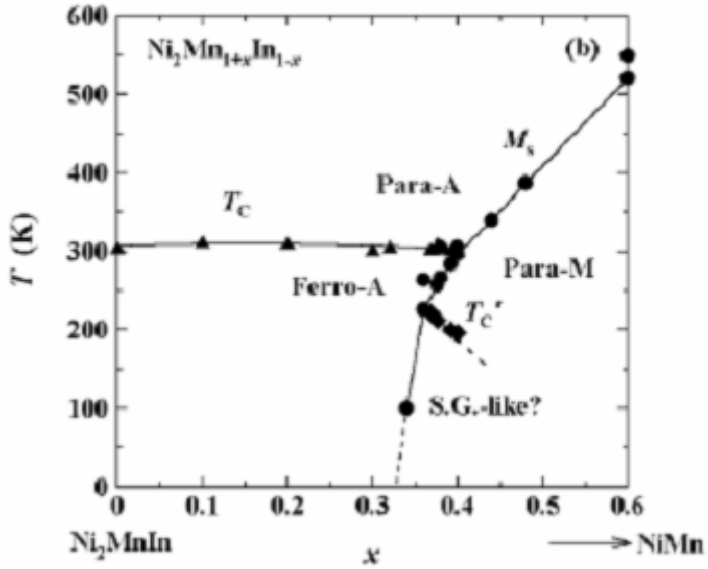


Рис. 1.3.1. Фазовая диаграмма сплава Гейслера системы $Ni_2Mn_{1+x}In_{1-x}$ [62]

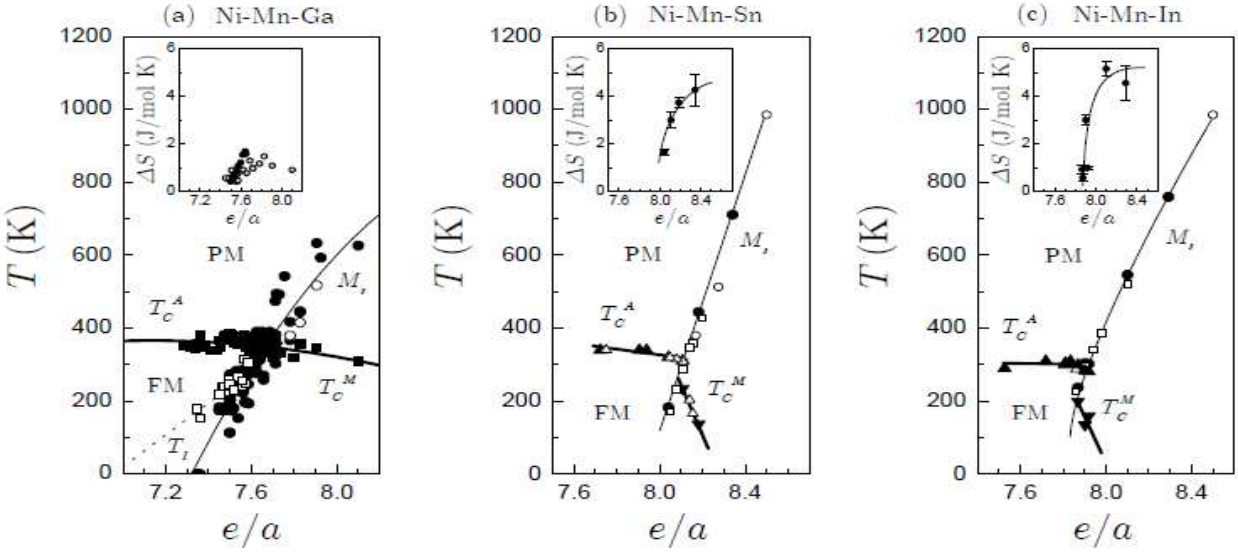


Рис. 1.3.2. Температуры структурного и магнитного фазовых переходов в зависимости от приведенной концентрации свободных электронов e/a для сплавов Ni-Mn-Ga (a), Ni-Mn-Sn (b), Ni-Mn-In (c) [63].

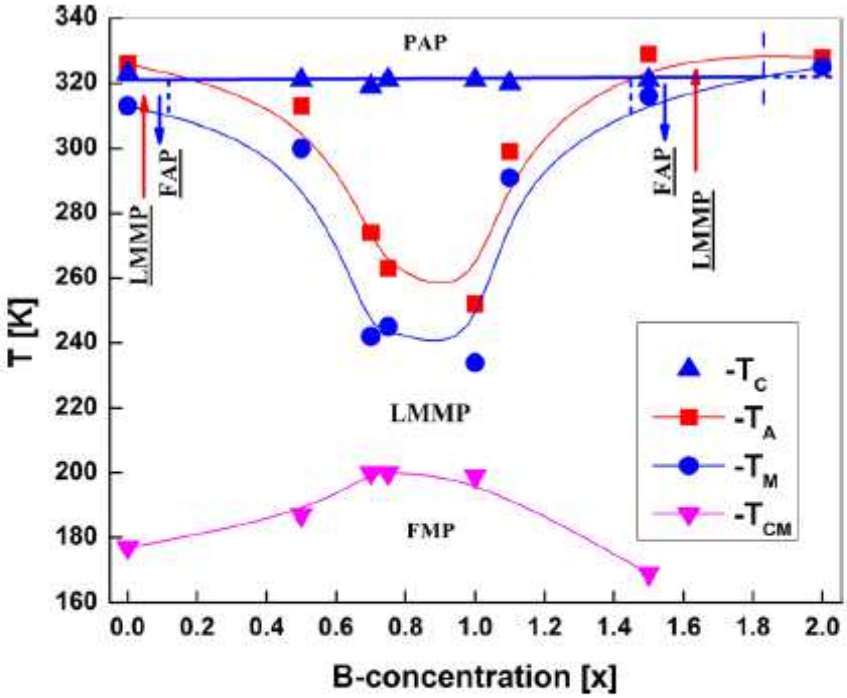


Рис. 1.3.3. (T-x) фазовая диаграмма составов $Ni_{50}Mn_{35}In_{15-x}B_x$, полученная в магнитном поле B=0,05 Тл. Сокращение PAP обозначает парамагнитную аустенитную фазу, FMAP – ферромагнитный аустенит, LMMP - слабомагнитную мартенситную фазу, FMMP – ферромагнитную мартенситную фазу, PMMP – парамагнитную мартенситную фазу. Стрелки и штриховые линии указывают области, в которых фазовый состав зависит от направления изменения температуры [64].

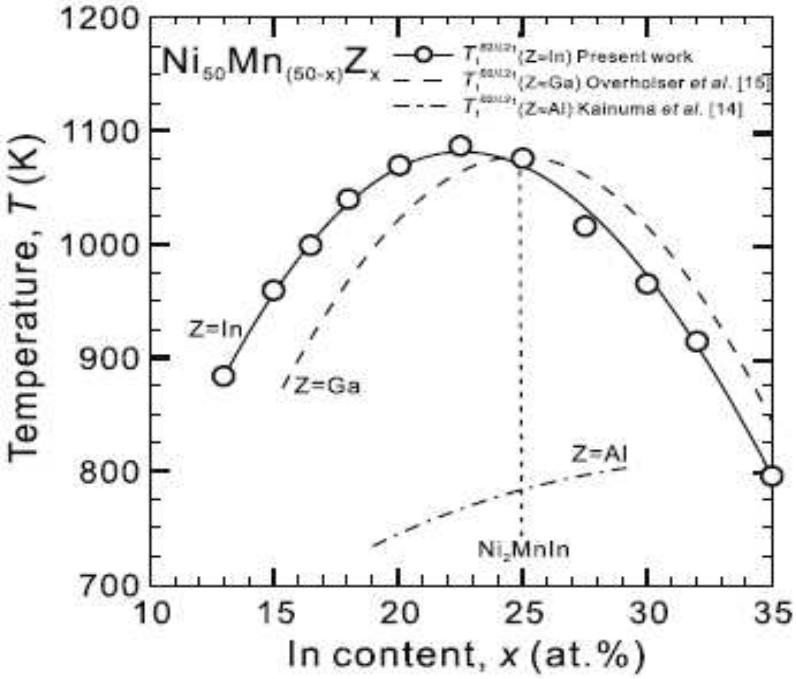
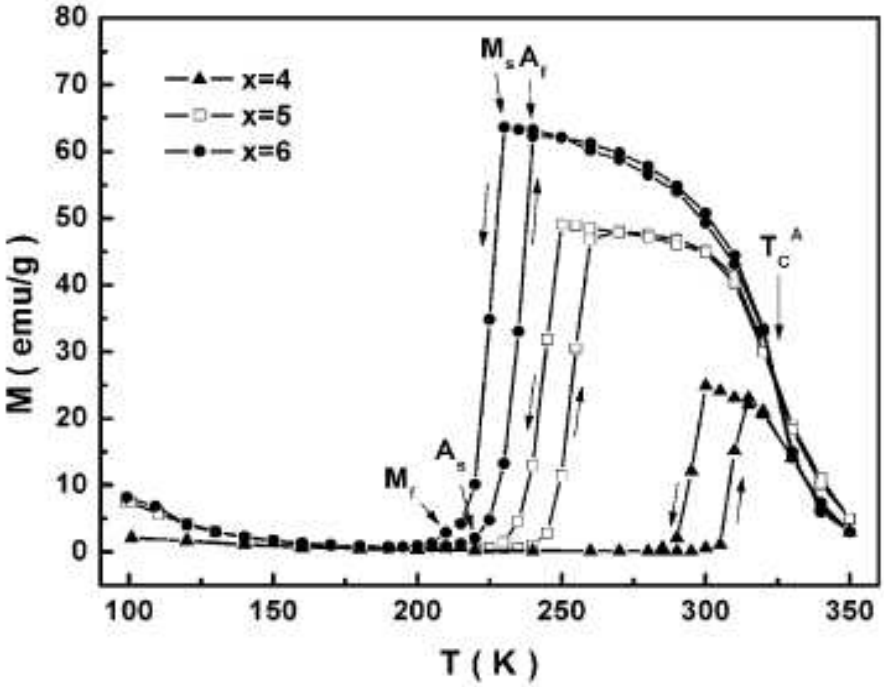


Рис. 1.3.4. Значения температур фазового перехода типа порядок-беспорядок $B2/L2_1$, полученные при момощи дифференциальной сканирующей калориметрии для сплавов $Ni_{50}Mn_{50-x}Z_x$ (Z=In, Ga, Al) в зависимости от концентрации [65].



1.3.5. Зависимость намагниченности образцов *M* сплава $Ni_{50-x}Mn_{38+x}In_{12}$, где x=4, 5, 6 от температуры *T* при нагревании и охлаждении в магнитном поле 0,1 Тл [66].

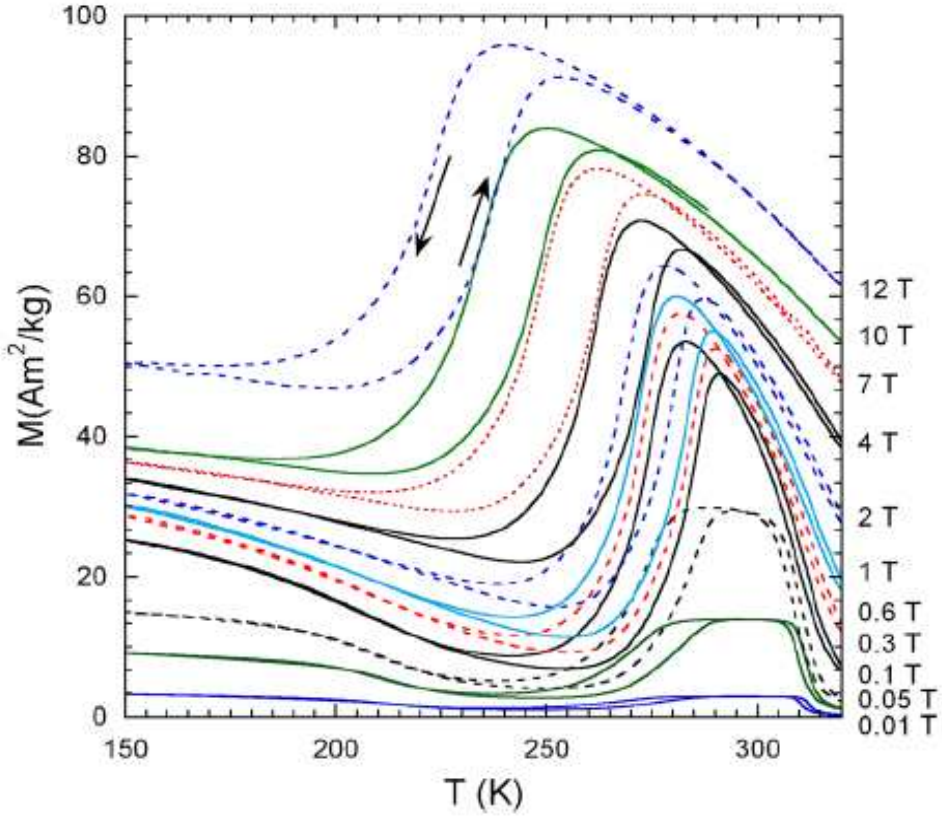


Рис. 1.3.6. Зависимость намагниченности образца *M* сплава $Ni_{50}Mn_{34.5}In_{15.5}$ от температуры *T* при нагревании и охлаждении в магнитных полях от 0,01Тл до 12 Тл [67].

1.4. Влияние магнитного поля на метамагнитоструктурный фазовый переход

Отличительной особенностью сплавов Гейслера системы Ni-Mn-In является высокий коэффициент полевой чувствительности характерных температур метамагнитоструктурного фазового перехода к магнитному полю, по сравнению со сплавами системы Ni-Mn-Ga и Ni-Mn-Sn и другими в настоящее время исследуемыми сплавами Гейслера с фазовым магнитоструктурным переходом первого рода (см. рис. 1.4.1). Для Ni-Mn-In коэффициент полевой чувствительности перехода может достигать значений порядка $dT_{Ms}/dH \approx$ -10-11 К/Тл [68, 69].

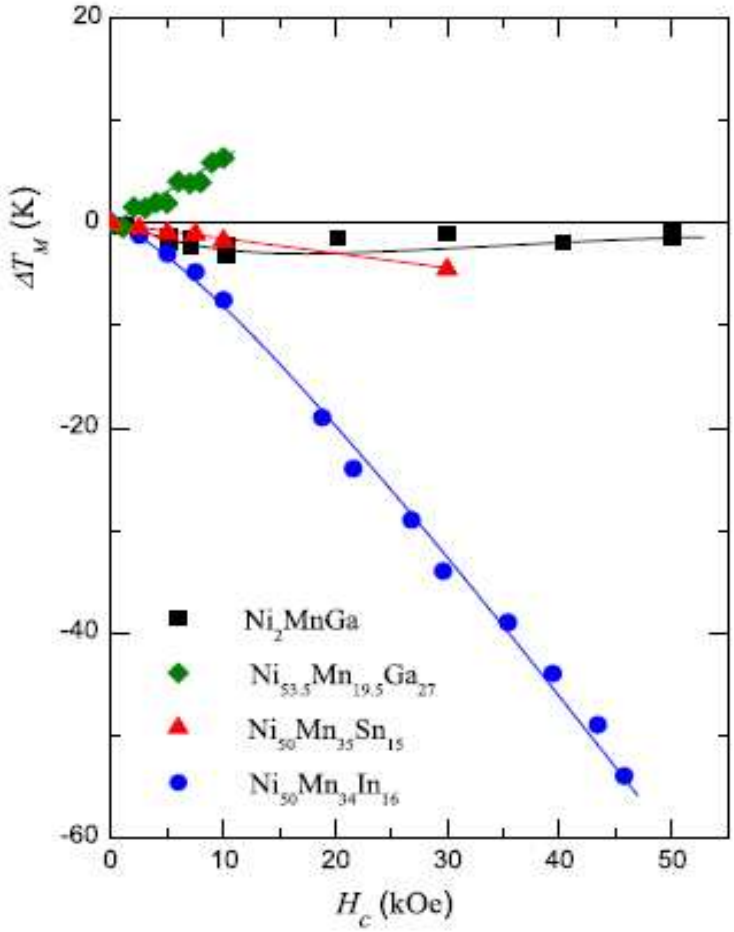


Рис. 1.4.1. Изменение характерных температур ΔT_M мартенситного перехода в зависимости от магнитного поля H_c для сплавов Ni_2MnGa [70], $Ni_{53.5}Mn_{19.5}Ga_{27}$ [71], $Ni_{50}Mn_{35}Sn_{15}$ [72], $Ni_{50}Mn_{34}In_{16}$ [68].

Начиная с 2008 года [73], используя импульсные магнитные поля до 15-20 Тл, экспериментально было установлено, что для сплава Гейслера системы Ni-Mn-In коэффициент полевой чувствительности в магнитных полях свыше 5-6 Тл ведет себя в зависимости от температуры нелинейно, как на рис. 1.4.2, но теоретического объяснения этому до сих пор не было дано. Такое нелинейное поведение в сильных магнитных полях было обнаружено позднее и в сплавах Ni-Mn-Sn, Ni-Mn-Sb, но при значительно больших значениях магнитного поля 50-60 Тл [74].

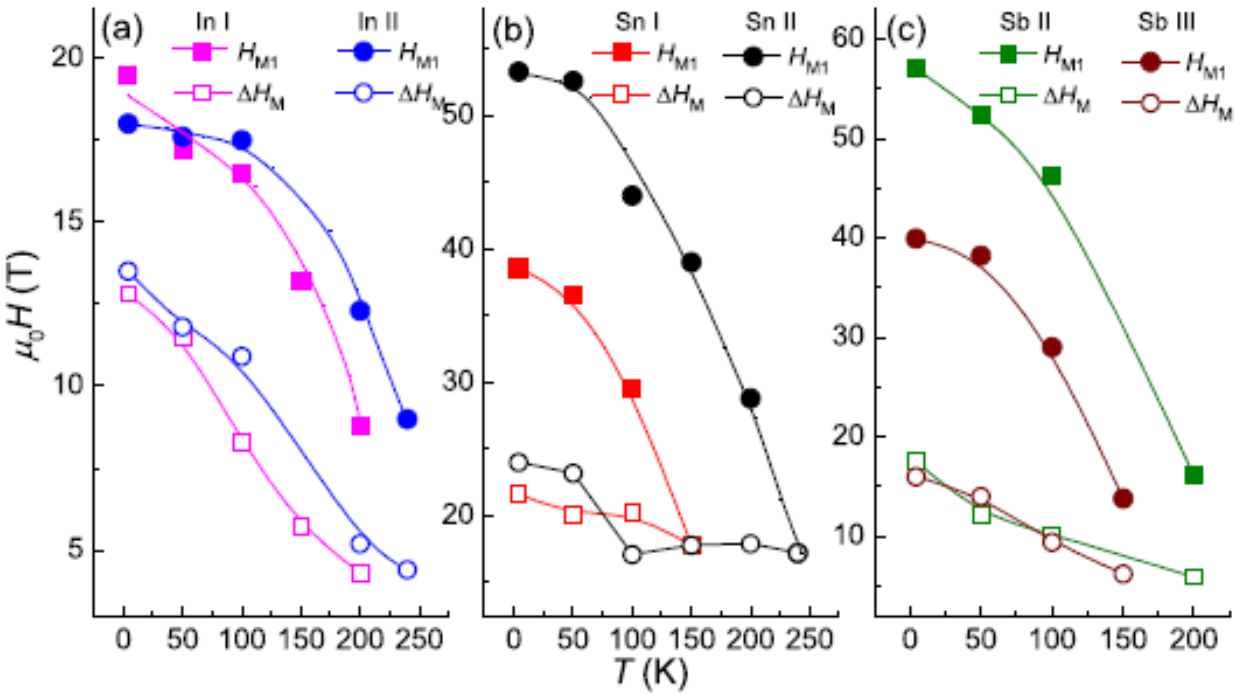


Рис. 1.4.2. Изменение характерных температур сплавов Гейслера системы Ni-Mn-X (где X=In, Sn, Sb) при включении магнитного поля $\mu_0 H$, а именно: H_{M1} – магнитное поле, при котором заканчивается обратный метамагнитоструктурный переход (эквивалент A_f), $\Delta H_M = H_{M1} - H_{M2}$, где H_{M2} – магнитное поле, при котором начинается прямой метамагнитоструктурный переход (эквивалент T_{Ms}) [74].

1.5. Скрытая теплота метамагнитоструктурного фазового перехода

В работе [75] исследовались калориметрические свойства образцов $Ni_{41.5}Co_{9.2}Mn_{32}Ga_{14}In_{3.3}$ («sample In3» с раздельным метамагнитоструктурным переходом относительно точки Кюри в аустенитной фазе на рис.1.5.1) и $Ni_{42.47}Co_{8.87}Mn_{31.67}Ga_{14.98}In_{2.01}$ («sample In2» с слившимся метамагнитоструктурным переходом относительно точки Кюри в аустенитной фазе), в которой экспериментально было показано, что магнитное поле не только смещает характерные температуры, но и уменьшает скрытую теплоту фазового превращения первого рода (рис.1.5.1). В то же время известно об уменьшении скрытой теплоты фазового перехода первого рода в сплавах Гейслера системы Ni-Mn-In при снижении характерных температур метамагнитоструктурного перехода на тройной концентрационной фазовой диаграмме [76].

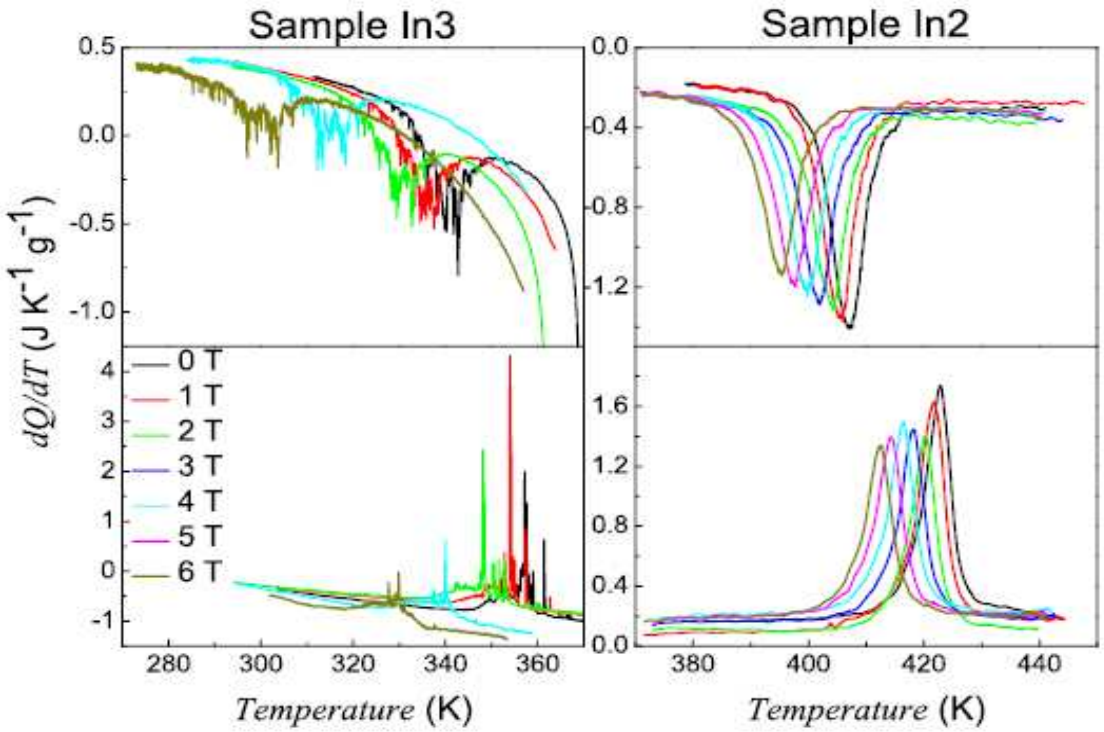


Рис. 1.5.1. Данные калориметрии при нагревании (верхние графики) и охлаждении (нижние графики) образцов $Ni_{41.5}Co_{9.2}Mn_{32}Ga_{14}In_{3.3}$ и $Ni_{42.47}Co_{8.87}Mn_{31.67}Ga_{14.98}In_{2.01}$ при различных значениях магнитного поля [75].

1.6. Уравнение Клапейрона-Клаузиуса и индуцированные магнитным полем метамагнитоструктурные фазовые переходы

В настоящее время исследователи при описании смещения характерных температур метамагнитоструктурного перехода, как частного случая фазового перехода первого рода, в основном используют формулу Клапейрона-Клаузиуса [77, 78, 79, 80, 81]. Применяют эту формулу при рассмотрении не только магнитоструктурных фазовых переходов первого рода, но и при изучении мартенситного превращения индуцированного внешним механическим напряжением [82, 83, 84]. Причем вывод формулы в литературе не приводится или приводится крайне редко [85], и лишь указывается конечное выражение [86]:

$$dT/dH = -\Delta M/\Delta S_M, \qquad (1.6.1)$$

где dT – смещение характерной температуры фазового перехода первого рода при изменении магнитного поля на величину dH, ΔM – изменение магнитного момента образца при переходе из одной фазы в другую, ΔS_M – изменение магнитной части энтропии образца. Физический смысл этого уравнения – линейная зависимость температуры ФП от внешнего поля и обратная пропорциональность от изменения энтропии при ФП. Линейный характер есть следствие того, что уравнение получено в линейном приближении 1-го порядка при разложении потенциала свободной энергии по температуре и полю. Очевидно, что если общий подход правильный, то эта формула должна быть справедливой лишь при не очень больших изменениях внешнего поля.

Обобщение известных экспериментальных данных позволяет заключить, что применение данной формулы для сплавов Гейслера системы Ni-Mn-In с метамагнитоструктурным переходом оправдано в области тех составов, при которых характерные температуры ФП исследуемых образцов $M_s \approx 250$K и в которых наблюдается линейная зависимость характерных температур от прикладываемого магнитного поля, в основном, в диапазоне 0-5 Тл.

По-видимому, первое упоминание об аномальном (не линейном) поведении характерных температур метамагнитоструктурного перехода при воздействии на

вещество сильного магнитного поля было приведено в работе [87]. В ней японским исследователям удалось наблюдать при помощи измерения магнитного момента и электросопротивления образца $Ni_{45}Co_5Mn_{36.7}In_{13.3}$ в магнитном поле до 18 Тл критическое поведение характерных температур, не описываемое уравнением Клапейрона-Клаузиуса (см. рис. 1.6.1.). Авторы, используя уравнение (1.6.1), объясняют лишь поведение средней линии характерных температур $T_0=(A_f+M_s)/2$ тем условием, что при температуре образца меньше 150 К значение ΔS_M практически рано нулю и в этом температурном диапазоне возникает переохлажденная слабомагнитная мартенситная фаза.

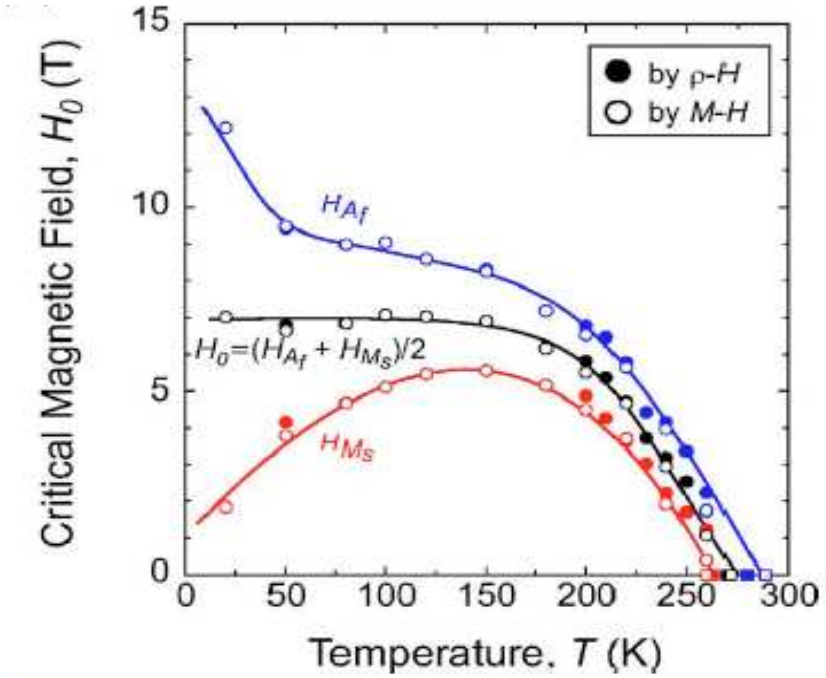


Рис. 1.6.1. Значения характерных температур метамагнитоструктурного перехода образца $Ni_{45}Co_5Mn_{36.7}In_{13.3}$, полученные из данных измерений магнитного момента (пустые точки) и электросопротивления (заполненные точки) в зависимости от магнитного поля [87].

Аналогичное критическое поведение характерных температур наблюдается также в сплавах Гейслера семейства Ni-Mn-Sn, а именно в образце $Ni_{37}Co_{11}Mn_{42.5}Sn_{9.5}$ [88]. В то же время в приведенных статьях отсутствует теоретическое описание критического поведения характерных температур. Авторы этих работ приводят лишь общее заключение о характере поведения членов, составляющих уравнение 1.6.1.

1.7. Магнитокалорический эффект в сплавах Гейслера Ni-Mn-In

В большинстве источников, посвященных измерению МКЭ [89], описывается экспериментальная методика определения магнитокалорического эффекта (МКЭ) прямым методом при адиабатических условиях в магнитных полях от 0 до 2Тл - 5Тл ($\Delta T_{АД}$) или определение МКЭ (ΔS) косвенным методом по данным измерения намагниченности образцов $M=f(T,H)$. Данный комплекс измерений исследователи проводят как для материалов, претерпевающих фазовый переход второго рода, так и первого рода. Использование магнитных полей свыше 5 Тл позволило выявить основные особенности зависимости МКЭ от поля. При прямом магнитокалорическом эффекте зависимость $\Delta T_{АД}$ монотонная. При обратном МКЭ обнаружена немонотонная зависимость $\Delta T_{АД}$ (H) < 0. Показано наличие предельного магнитного поля у материалов, претерпевающих фазовый переход первого рода и обратный магнитокалорический эффект, увеличение поля выше которого не улучшает эффект [90, 91]. Причем наблюдение и описание этого явления для образцов системы Ni-Mn-In-Co было дано автором данной работы немного раньше сообщений других исследовательских коллективов, результаты которых представлены на рисунках 1.7.1 и 1.7.2 [92, 93].

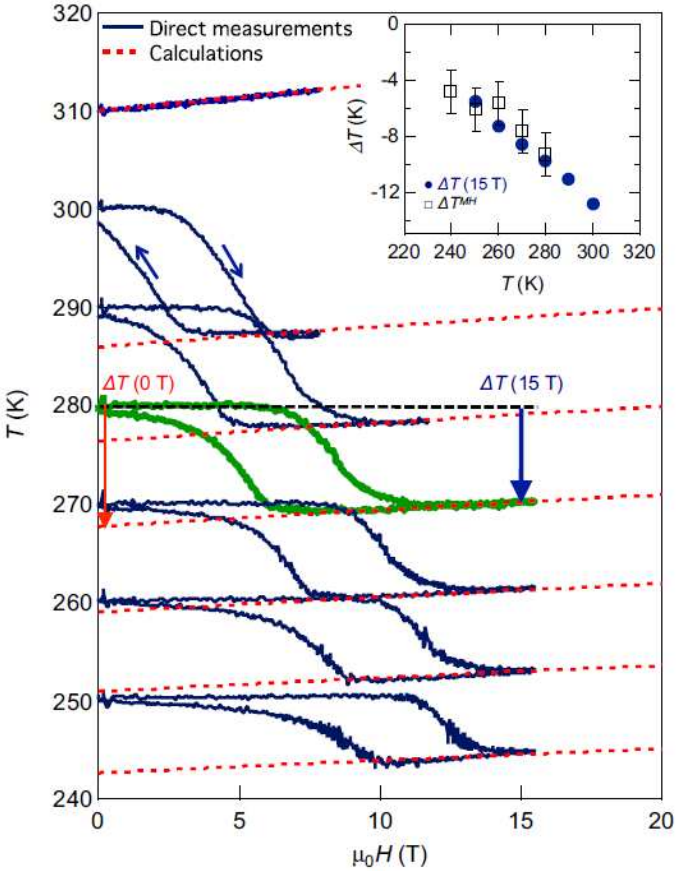


Рис. 1.7.1. Прямое измерение МКЭ ($\Delta T_{АД}$ – ось ординат) при различных температурах в адиабатических условиях в импульсном магнитном поле ($\mu_0 H$ – ось абсцисс) для образца $Ni_{45}Mn_{36.7}In_{13.3}Co_5$ [92]. Видно, что при достижении определенного значения магнитного поля значение обратного МКЭ (знак минус) перестает увеличиваться по абсолютной величине и уменьшается.

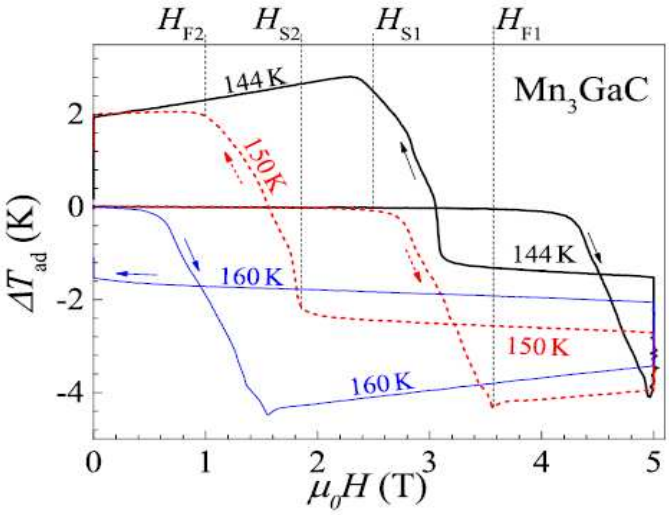


Рис. 1.7.2. Прямое измерение МКЭ ($\Delta T_{АД}$ – ось ординат) при различных температурах в адиабатических условиях в импульсном магнитном поле ($\mu_0 H$ – ось абсцисс) для образца Mn_3GaC [93]. Видно, что при достижении определенного значения магнитного поля значение обратного МКЭ (знак минус) перестает увеличиваться по абсолютной величине и уменьшается.

1.8. Магнитная память формы в сплаве Гейслера Ni-Mn-In

Управлять метамагнитоструктурным фазовым переходом в сплавах Гейслера семейства Ni-Mn-In, то есть переводить вещество из слабомагнитной низкосимметричной мартенситной фазы в ферромагнитную кубическую аустенитную фазу, возможно при помощи изменения температуры, внешнего механического напряжения или внешнего магнитного поля. В работе [94] было показано, что если монокристаллический образец $Ni_{45}Mn_{63,5}Co_5In_{13,5}$ поместить в магнитное поле при температуре образца ферромагнитной аустенитной фазы, то увеличится внешнее механическое напряжение, необходимое для индуцирования метамагнитоструктурного ФП. Так на рис. 1.8.1а приведена зависимость относительной деформации при сжатии монокристаллического образца $Ni_{45}Mn_{36,5}Co_5In_{13,5}$ от внешнего механического напряжения в магнитных полях 0-1,6 Тл при температуре 273 К. Разный цвет кривых зависимости показывает влияние магнитного поля на относительную деформацию образца при увеличении механического напряжения. Рисунок 1.8.1а отображает метамагнитоструктурный фазовый переход индуцированный механическим напряжением в различных магнитных полях. Если рассмотреть сечение графика на рис. 1.8.1а при относительной деформации образца 4%, то можно увидеть увеличение на 30 МПа механического напряжения, необходимого для индуцирования метамагнитоструктурного ФП в различных магнитных поля от 0Тл до 1,6Тл (рис. 1.8.1б).

Если же создать условия, когда внешнее механическое напряжения постоянно (см. рис. 1.8.2а), а изменять только магнитное поле, то можно индуцировать метамагнитоструктурный фазовый переход магнитным полем [95]. На рис. 1.8.2б показана зависимость относительной деформации образца $Ni_{45}Mn_{36,5}Co_5In_{13,5}$ при сжатии под нагрузкой 75 МПа от внешнего магнитного поля при температурах 100, 150, 200, 250 К. Здесь для температуры 250К (самой близкой в температуре начала метамагнитоструктурного ФП) видно, что магнитное поле около 8 Тл полностью переводит образец в аустенитную фазу при

относительной деформации порядка 2%. С этим ярким эффектом связано решение актуальной прикладной задачи, создания магнитоуправляемых микроэлектромеханических систем (МЭМС) на основе композитов с ЭПФ, которые позволят функционировать данным МЭМС при комнатной температуре и как следствие работать с объектами биологического происхождения.

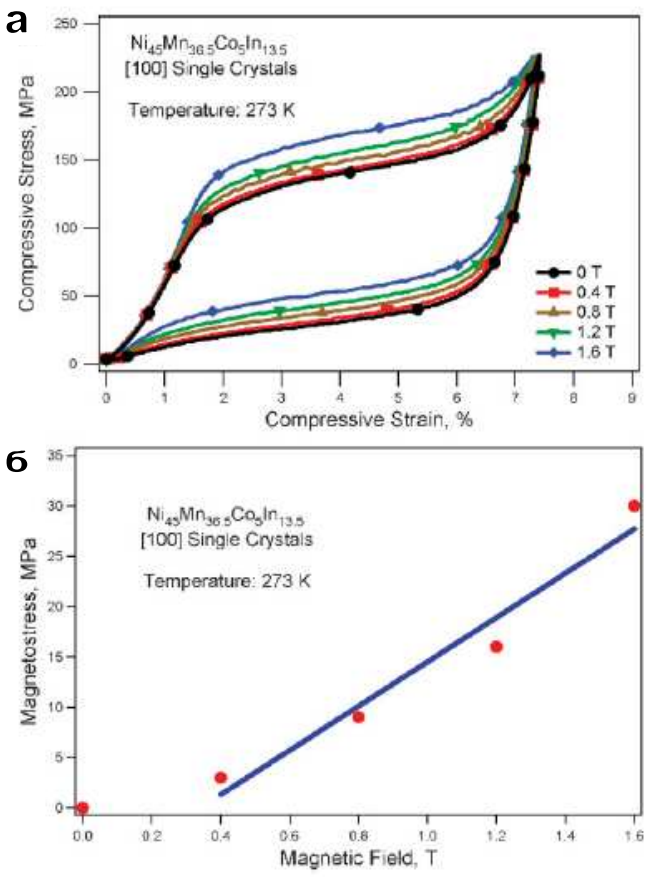


Рис. 1.8.1. (а) - зависимость относительной деформации (ось абсцисс) монокристаллического образца от внешнего механического напряжения (ось ординат) в магнитных полях 0-1,6 Тл при температуре 273 К; (б) - увеличение механического напряжения (ось ординат) в зависимости от магнитного поля (ось абсцисс), в котором находится образец, при относительной деформации образца 4% [94].

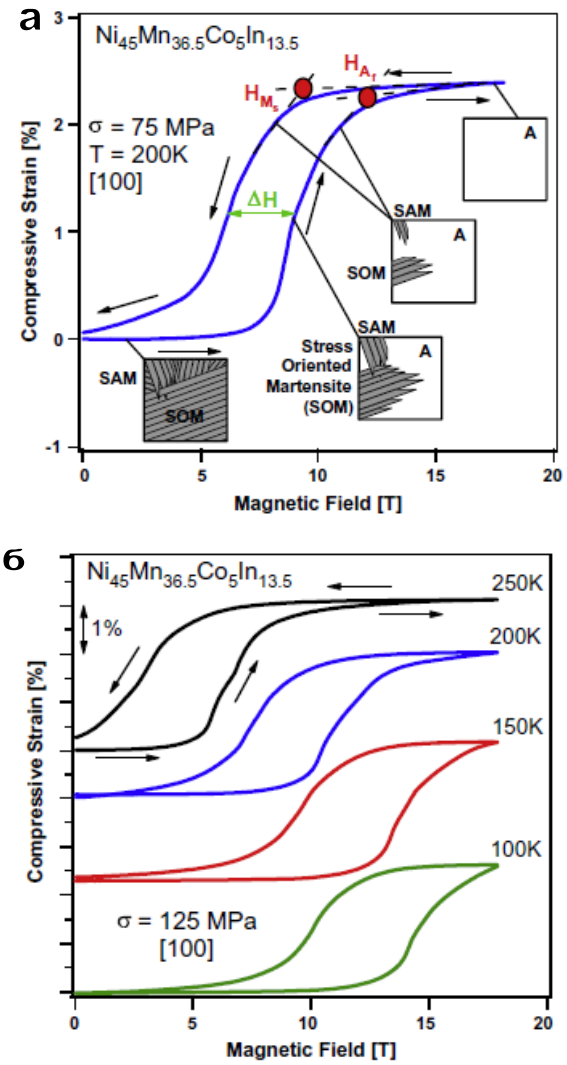


Рис. 1.8.2. (а) – зависимость относительной деформации монокристаллического образца $Ni_{45}Mn_{63,5}Co_5In_{13,5}$ (ось ординат) от внешнего магнитного поля (ось абсцисс) при механическом напряжения 75 МПа для температуры 200 К; (б) - зависимость относительной деформации (ось ординат) образца $Ni_{45}Mn_{36,5}Co_5In_{13,5}$ при сжатии под нагрузкой 75 МПа от внешнего магнитного поля при температурах 100, 150, 200, 250 К (ось абсцисс) [95].

В описанных работах показано, как при воздействии магнитным полем и механическим напряжением на образец можно управлять характерными температурами, что значит метамагнитоструктурным фазовым переходом. В сплавах Гейслера семейства Ni-Mn-In внешнее магнитное поле уменьшает значение характерных температур, внешнее механическое напряжение увеличивает. Это утверждение продемонстрировано на рис. 1.8.3. Если рассмотреть смещение средней характерной температуры при нулевом механическом напряжении (черные закрашенные квадратные точки) до 250К, то для этого необходимо магнитное поле величиной около 3 Тл. При механическом напряжении 125 МПа (синие закрашенные треугольные точки) для смещения средней характерной температуры до 250К потребуется магнитное поле величиной около 6 Тл.

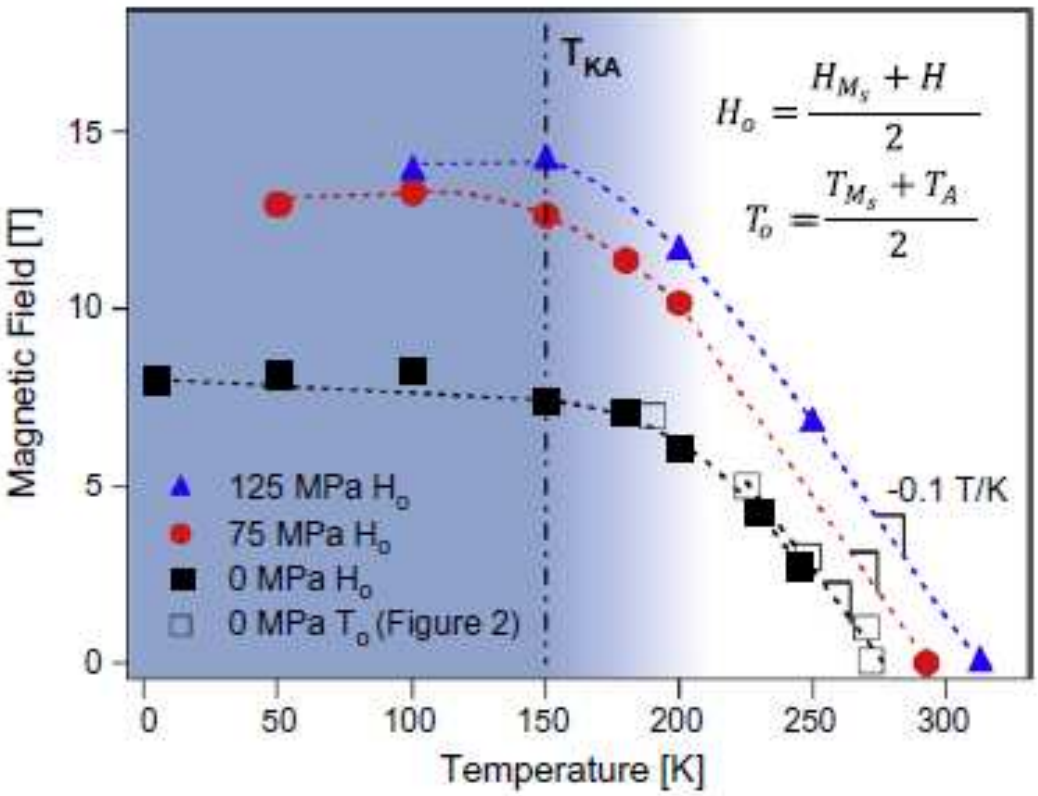


Рис. 1.8.3. Зависимость средних характерных температур T_0 и H_0 от магнитного поля при воздействии внешним механическим напряжением 0, 75 и 125 МПа на монокристаллический образец $Ni_{45}Mn_{63,5}Co_5In_{13,5}$ [95].

1.9. Выводы к главе 1

Сплавы Гейслера – одно из самых интенсивно исследуемых и перспективных семейств твердотельных материалов в последние 10-20 лет. Наиболее интересное физическое явление, описанное в этой главе, – это совмещение в веществе термоупругого мартенситного и метамагнитного переходов в единое магнитоструктурное или метамагнитоструктурное превращение в сплавах Гейслера системы Ni_2MnX. Оно наблюдается в довольно большом количестве сплавов и сопровождается характерными температурными зависимостями намагниченности, теплоемкости, а также такими яркими эффектами, как МКЭ, магнитоуправляемый ЭПФ, и очень сильной зависимостью характерных температур мартенситного термоупругого ФП от магнитного поля.

Сплавы Гейслера, в целом, и Ni-Mn-X, в частности, демонстрируют резкую зависимость структуры и магнитных свойств от состава. Для анализа характерных температур ФП применяется правило электронной концентрации, связывающее температуру ФП с параметром электронной концентрации *e/a*. Поиск новых полезных композиций сплавов – трудоемкий процесс, требующий развитие подходов и моделей, которыми можно было бы руководствоваться материаловедам при их синтезе.

Большой интерес к сплавам Гейслера обусловлен перспективами приложений. Ниболее интересные приложения сплавов Гейслера с метамагнитоструктурным ФП связаны с областью комнатных температур. Для этого материаловеды создают такие сплавы, которые испытывают ФП в диапазоне температуры от 273К до 333К. Для понижения напряженности магнитного поля и механических напряжений, индуцирующих метамагнитоструктурный ФП, подробно изучаются основные термодинамические соотношения, описывающие ФП, в частности, уравнение Клапейрона-Клаузиуса.

Традиционный взгляд на МКЭ, как правило, ограничен термодинамическими процессами в адиабатическом режиме. Самые современные

тенденции в экспериментальных исследованиях МКЭ заключаются в прямых экспериментах, в изучении МКЭ не только в адиабатическом, но и изотерическом режимах, а также в изучении кинетических процессов при ФП в сильных постоянных и импульсных магнитных полях.

Глава 2. Методика эксперимента и образцы

В главе, посвященной образцам и экспериментальным методикам, описаны образцы сплавов Гейслера и способ их изготовления. Представлены стандартные методики по исследованию физических, термодинамических, а также магнитных свойств. Подробно излагается новая экспериментальная методика, предложенная в настоящей работе, восполняющая существенный пробел при изучении магнитокалорических свойств твердотельных материалов. Информацию, полученную прямыми методами об МКЭ в квазиизотермическом режиме, очень трудно восполнить путем обработки данных по прямому измерению ΔT-эффекта. Дело в том, что теплоемкость, которая связывает изменение температуры с потоком тепла вблизи фазовых переходов, испытывает сильные аномалии, резко зависит от магнитного поля. Многими авторами оспаривается правомерность применения понятия «теплоемкости» к твердым телам в окрестности структурных ФП 1-го рода.

2.1. Синтез поликристаллических образцов сплава Гейслера семейства Ni-Mn-In

Методом дуговой плавки был изготовлен двадцать один образец сплава тройной системы Ni-Mn-In. Первоначально были подготовлены навески исходных компонентов из порошков высокочистых металлов (99,99%) Ni, Mn, In суммарной массой около 30 г каждая. Взвешивание навесок образцов производилось на весах ViBRA AF с погрешностью измерения ± 0,1мг. Навески перед плавкой подвергались прессованию на гидравлическом прессе в пресс-форме при нагрузке 25 тонн. Компримированные образцы помещались с рабочую камеру на медный водоохлаждаемый кристаллизатор вакуумной дуговой печи, где в атмосфере аргона производилось сплавление с тремя переворотами и четырьмя переплавками. Время плавки одного компримированного образца составляло около 1 минуты, остывание перед переворотом и последующей переплавкой -

1 минута, переворот осуществлялся без разгерметизации рабочей камеры печи, окончательное время остывания - 15 минут. Таким образом, методом аргонно-дуговой плавки был получен двадцать один поликристаллический образец сплава Ni-Mn-In (см. табл. 2.1.1 и рис. 2.1.1) в виде слитков.

Таблица 2.1.1 − Навески порошков сплава Ni-Mn-In

№ п/п	Маркировка образца	Ni, %	Mn, %	In, %	$m_{навески}$, г
1	1v	43	46	11	29,8342
2	2v	46	41	13	29,8323
3	3v	47,5	38,5	14	30,0048
4	4v	49	36	15	29,9633
5	5v	52	30	18	30,0040
6	6v	60	16	24	29,7990
7	1g	35	40	25	29,8415
8	2g	41	40,5	18,5	29,8144
9	3g	46	41	13	30,0284
10	4g	47,5	41	11,5	29,8455
11	5g	49	41	10	29,8527
12	6g	51	41	8	30,0079
13	0-1	46	42	12	-
14	1-1	46	41	13	-
15	2-1	46	43	11	-
16	3-1	46	43	11	-
17	4-1	46	41	13	-
18	5-1	46	42	12	-
19	Indian1	50	34	16	-
20	Indian2	50	34,5	15,5	-
21	Indian3	50	35	15	-

После плавки образцов с целью гомогенизации производился их отжиг при температуре 900ºС в течение 48 часов в вакуумной печи CarboliteSTF 16/180 при давлении $0.96 \cdot 10^{-1}$-$6.18 \cdot 10^{-1}$ Па. Достижение температуры отжига производилось со скоростью 15ºС/мин, а охлаждение образцов происходило естественным образом в вакууме до комнатной температуры. После отжига образцы разрезались на пластины толщиной около 1 мм на электроэрозионном станке.

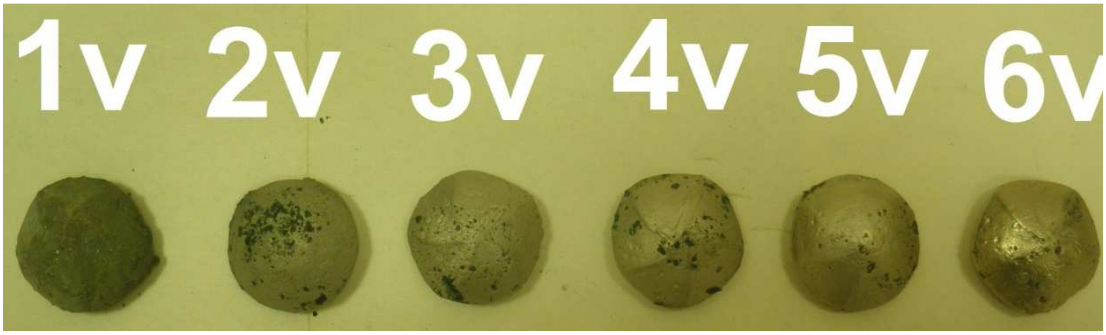
Для увеличения температуры ММСФП рядом исследователей применялось легирование Co, что позволяет увеличить M_s примерно до 300К [69, 78]. В настоящей работе также исследованы сплавы кобальтом (табл. 2.1.2).

Образцы с маркировкой «0-1», «1-1», «2-1», «3-1», «4-1», «5-1» были изготовлены в 2009 году В.Ю. Золоторевым в ИРЭ им. В.А. Котельникова РАН, серия «Indian1», «Indian2», «Indian3» в 2011 году группой профессора С. Муджамдара в г. Калькутте Индия, серия «1V», «2V», «3V», «4V», «5V», «6V», «1G», «2G», «3G», «4G», «5G», «6G» в 2011 году А.В. Машировым в АО «Гиредмет», серия «7-3», «7-4», «7-5», «7-6» в 2012 году в ИМЕТ им. А.А. Байкова РАН в 2012 году А.В. Машировым и Э.Т. Дильмиевой. Маркировка указывается в числителе через знак дроби, а в знаменателе приводится концентрационная формула сплава.

Таблица 2.1.2 − Навески порошков сплава Ni-Mn-In-Co

№ п/п	Маркировка образца	Ni, %	Mn, %	In, %	Co, %
1	7-3	43	37,65	12,35	7
2	7-4	43	37,7	12,30	7
3	7-5	43	37,8	12,2	7
4	7-6	43	37,9	12,1	7

а



б

Рис. 2.1.1. Внешний вид поликристаллических образцов сплава Ni-Mn-In: а – серия 1g..6g, б – серия 1v..6v.

2.2. Определение элементного химического состава образцов

Подготовка поверхности образцов для элементного химического анализа проводилась стандартными методами механической и электролитической обработки [96, 97]. При помощи алмазной пасты шлифовались и полировались образцы с последовательным уменьшением среднего размера частиц абразива от 5 до 1 мкм; анализируемая поверхность образцов доводилась до зеркальной шероховатости и очищалась суспензией DiaDuo 1 μm.

Определение элементного химического состава образцов (таблица 2.2.1), подготовленных вышеописанным способом, проводилось при помощи энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (energy-dispersive X-ray spectroscopy − EDX), а также отдельных образцов методом дисперсионной рентгеновской спектроскопии по длине волны (wavelength dispersive X-ray spectroscopy − WDX) .

2.3. Измерение низкополевой и высокополевой намагниченности образцов

Для исследования магнитных свойств исследуемых образцов использовались вибрационные магнитометры системы VersaLab ”Quantum Design” и систем для измерения физических свойств PPMS-9T и PPMS-14T ”Quantum Design” (рис. 2.3.1). Эти вибрационные магнитометры позволяют проводить измерения магнитного момента чувствительностью не меньше 10^{-6} emu в магнитных полях от 0 до 3 Тл и 9 Тл, 14 Тл соответственно. При направлении магнитного поля вдоль измеряемого объема однородность поля составляет не менее 0,1%, разрешение по полю может достигать не менее 0,2 мТл (Quantum Design: [сайт]. URL: http://www.qdusa.com). Элементный химический состав образцов, определенный методами EDX и WDX, показан в таблице 2.3.1.

Таблица 2.3.1. − Элементный химический состав образцов, определенный методами EDX и WDX

№ п/п	Маркировка образца	Номинальное значение По навескам			Данные элементного анализа EDX/WDX		
		Ni, %	Mn, %	In, %	Ni, %	Mn, %	In, %
1	1v	43	46	11	-/43.18	-/45.15	-/11.67
2	2v	46	41	13	-/45.37	-/40.91	-/13.72
3	3v	47,5	38,5	14	-/46.78	-/38.43	-/14.80
4	4v	49	36	15	-/48.58	-/35.65	-/15.77
5	5v	52	30	18	-	-	-
6	6v	60	16	24	-	-	-
7	1g	35	40	25	-	-	-
8	2g	41	40,5	18,5	-	-	-
9	3g	46	41	13	-/45.48	-/40.52	-/14.00
10	4g	47,5	41	11,5	-	-	-
11	5g	49	41	10	-	-	-
12	6g	51	41	8	-	-	-
13	0-1	46	42	12	50/-	41,2/-	8,8/-
14	1-1	46	41	13	50,2/-	39,8/-	10/-
15	2-1	46	43	11	46,8/-	44/-	9,2/-
16	3-1	46	43	11	48/-	43,3/-	8,7/-
17	4-1	46	41	13	49,3/-	40,4/-	10,3/-
18	5-1	46	42	12	49,4/-	41,4/-	9,2/-
19	Indian1	50	34	16	-	-	-
20	Indian2	50	34,5	15,5	-	-	-
21	Indian3	50	35	15	-	-	-

Измерения зависимости намагниченности образцов от температуры в различных магнитных полях или измерение зависимости намагниченности от магнитного поля в изотермических условиях проводились в автоматическом режиме после задания протокола эксперимента. Размеры исследуемых образцов на VersaLab «Quantum Design» составляли 2x2x1мм, вес каждого около 30 мг, на PPMS-9T и PPMS-14T «Quantum Design» – 0,5x0,5x1, вес – около 0,5-1 мг.

Рис. 2.3.1. Вибрационный магнитометр VersaLab фирмы «Quantum Design» (слева) и система для измерения физических свойств PPMS-9T «Quantum Design» (справа).

Исследуемый образец подвергали измерениям согласно следующему протоколу: режим «ZFC» – образец от комнатной температуры охлаждали до температуры 50 К и включали магнитное поле, далее в изотермических условиях температуру образца увеличивали до 400 К; «FC» – образец охлаждали от 400 К до 50 К при включенном магнитном поле в изотермических условиях; режим «FH» – образец нагревали от 50 К до 400 К при включенном магнитном поле в изотермических условиях. Таким образом, были проведены эксперименты в магнитных полях 50 Э, 10 кЭ, 20 кЭ, 30 кЭ, 70 кЭ, 140 кЭ. Также система для измерения физических свойств PPMS-14T «Quantum Design» позволяет проводить измерение электросопротивления образца в зависимости от магнитного поля в изотермических условиях, что и было осуществлено для поиска характерных температур метамагнитоструктурного перехода в магнитных полях до 140 кЭ.

2.4. Определение структуры сплавов методами синхротронной и нейтронной дифракции

Для определения кристаллической и магнитной структуры использовались синхротронный источник Advanced Photon Source Argonne National Laboratory [98], с помощью которого представляется возможность изучать фазовые превращения при изменении температуры (T=4-400K) и магнитного поля (до 7 Тл), энергии пучка 115 кэВ, а также нейтронные источники в лабораториях Oak Ridge National Laboratory (HFIR) [99] и Los Alamos National Laboratory (SMARTS).

Для исследования кристаллической структуры при помощи *in-situ* синхротронного пучка 11-ID-C (длина волны 0,0108040 нм) Advanced Photon Source Argonne National Laboratory было отобрано три образца 7-3/$Ni_{43}Mn_{37,65}In_{12,35}Co_{7,}$ 7-4/$Ni_{43}Mn_{37,7}In_{12,3}Co_{7}$, 7-5/$Ni_{43}Mn_{37,8}In_{12,2}Co_{7}$. Магнитная структура образца 1-1/$Nn_{50.2}Mn_{39.8}In_{10}$ исследовалась в Los Alamos National Laboratory.

Для исследования структуры с помощью нейтронной и синхротронной дифракции использовались отполированные образцы размером 10x5x5 (мм).

Методом синхротронной дифракции показано, что кристаллическая структура сплавов 7-3/$Ni_{43}Mn_{37,65}In_{12,35}Co_{7}$ и 7-4/$Ni_{43}Mn_{37,7}In_{12,3}Co_{7}$ изменяется из кубической $L2_1$ (Fm3m) с параметром решетки a=0,599 нм в аустените при температуре 300K в смешанную моноклинную (P1 2/m 1) 5M (a=0,451 нм, b=0,580 нм, c=2,254 нм, $\alpha=\gamma=90^0$, $\beta=89,12^0$) и 7M (a=0,427 нм, b=0,548 нм, c=2,863 нм, $\alpha=\gamma=90^0$, $\beta=91,05^0$) модулированную в мартенсите при температуре 205-230K [58].

В образце 7-5/$Ni_{43}Mn_{37,8}In_{12,2}Co_{7}$ обнаружено, что его кристаллическая структура изменяется из кубической $L2_1$ (Fm3m) с параметром решетки a=0,601 нм в аустените при температуре 600K в смешанную моноклинную (P1 2/m 1) 6M (a=0,440 нм, b=0,554 нм, c=2,582 нм, $\alpha=\gamma=90^0$, $\beta=93,65^0$) и 8M (a=0,443 нм, b=0,557 нм, c=3,288 нм $\alpha=\gamma=90^0$, $\beta=91,05^0$) модулированную в мартенсите при температуре 205-230K [58].

Рис. 2.4.1 схематично демонстрирует кристаллическую структуру сплава 7-5/$Ni_{43}Mn_{37,8}In_{12,2}Co_{7,}$ полученную при помощи данных эксперимента по нейтронной дифракции. Эти схемы строились в программе «DRAWxtl» [100].

Наблюдения методами нейтронной дифракции в образце 1-1/$Nn_{50.2}Mn_{39.8}In_{10}$ показали, что в мартенситной фазе сплава появляются пики (рис.2.4.2), отвечающие удвоенному периоду магнитной решетки, по сравнению с кристаллической (химической) [57]. Наличие этих пиков может указывать на антиферромагнитное упорядочение мартенсита, поскольку на синхротронных дифрактограммах подобных пиков не наблюдается. При понижении температуры образца пики удвоенной магнитной решетки увеличиваются по амплитуде. В образце 7-6/$Ni_{43}Mn_{37,9}In_{12,1}Co_{7}$ признаков антиферромагнетизма не наблюдалось [58].

Наличие антиферромагнетизма в мартенситной фазе является ключевым моментом, поскольку изменение энтропии при магнитоиндуцированном магнитоструктурном переходе из ферромагнитного аустенита в неферромагнитный мартенсит зависит от характера магнитного упорядочения мартенсита. Парамагнитное состояние всегда имеет большую энтропию, чем ферромагнитное, а антиферромагнитное упорядочение имеет меньшую энтропию, чем парамагнитное. Вклад антиферромагнитной фазы в магнитную составляющую изменения энтропии при переходе может быть оценен на основании учета параметра порядка антиферромагнитной фазы.

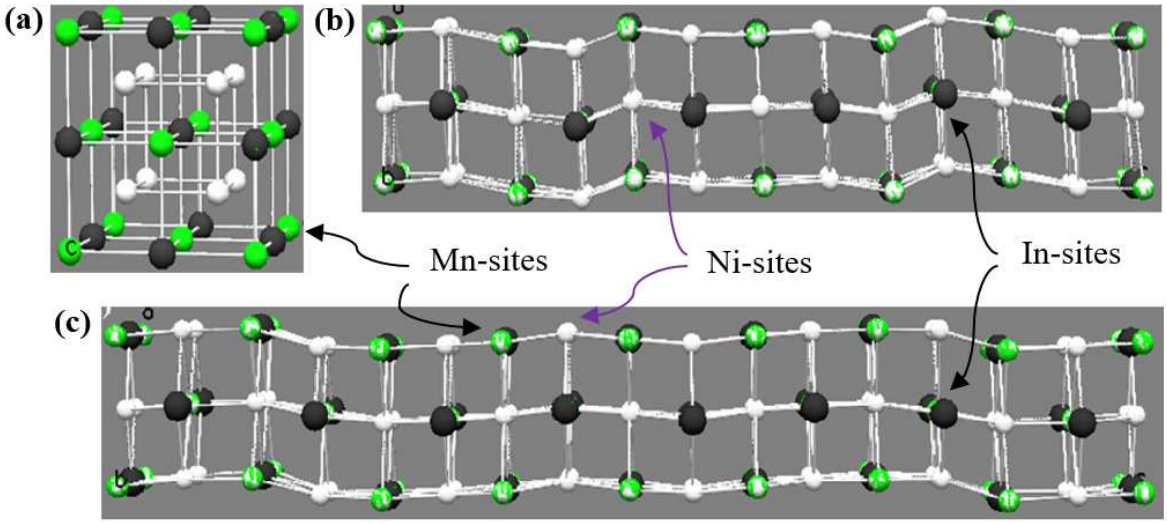


Рис. 2.4.1. Схема кристаллической структуры сплава 7-5/$Ni_{43}Mn_{37,8}In_{12,2}Co_7$ полученная при помощи данных эксперимента по нейтронной дифракции: (a) – кубическая кристаллическая структура аустенита $L2_1$ при температуре 400К; (b) – 6М модулированная и (c) – 8М модулированная структура мартенсита при температуре 250К.

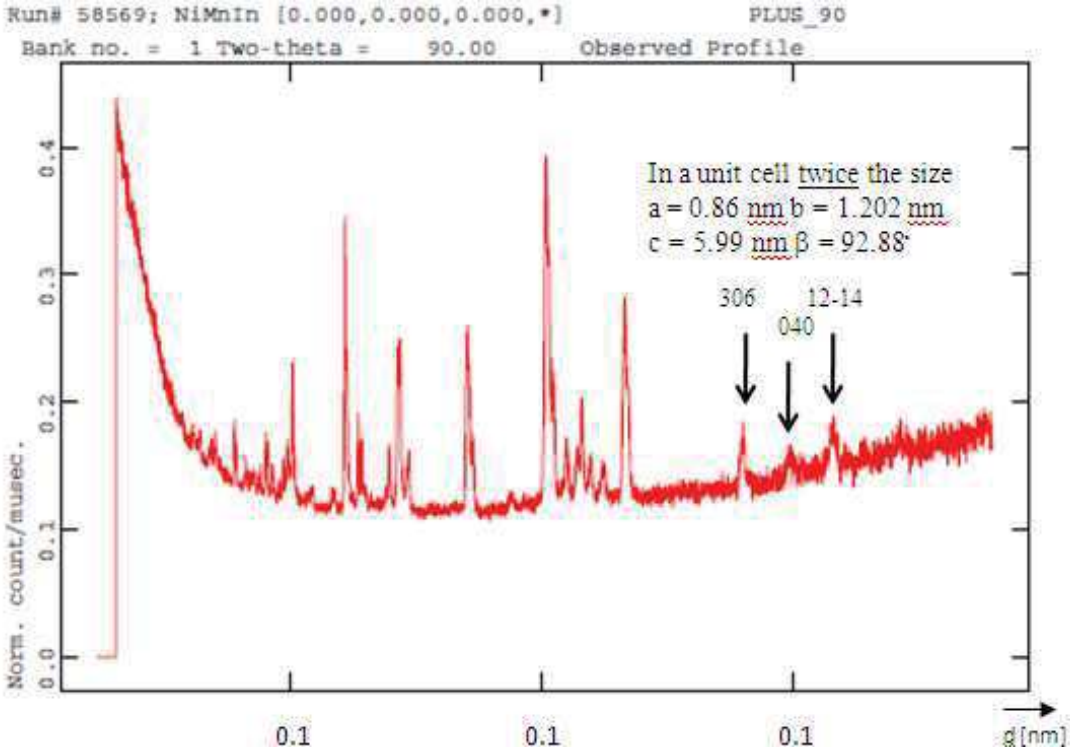


Рис. 2.4.2. Нейтронная дифрактограмма мартенситной фазы сплава 1-1/$Nn_{50.2}Mn_{39.8}In_{10}$ в мартенситной фазе при 290 К. Стрелки показывают пики удвоенной антиферромагнитной решетки [57].

2.5. Измерения скрытой теплоты фазовых переходов методом дифференциальной сканирующей калориметрии

Исследование термофизических свойств образцов проводилось на установке дифференциального сканирующего калориметра DSC 204 F1 фирмы "NETZSCH", предназначенного для измерения термодинамических характеристик (скрытая теплота и температуры фазовых переходов, теплоемкость) твердых, жидких и порошкообразных материалов в интервале температур от -150°С до +600°С (см. рис. 2.5.1).

В методе дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) измеряется тепловой поток (производная полученной/переданной теплоты образцом по времени) в двух точках измерительной системы в один момент времени $\Phi \sim \Delta T = T(x_2) - T(x_2) = f(x)$ [101].

Измерения проводятся в динамическом режиме при программируемом линейном изменении температуры нагревателя с заданнной скоростью β=0,001-100°/мин. Дифференциальный сканирующий калориметр состоит из двух идентичных измерительных ячеек (см. рис. 2.5.2): в одну помещают исследуемый образец (S), в другую либо образец сравнения (R) или оставляют ее пустой. Далее производится одновременное нагревание (F) ячеек с заданной скоростью и экспериментально (термопарами T_{mS} и T_{mR}) измеряют временную зависимость разницы температур между ячейками.

В основе процессов, протекающих в измерительной системе ДСК, лежит то, что, как вытекает из условия нестационарности теплового потока, получаемый сигнал разности сигналов от двух измерительных ячеек, ДСК описывается выражением $DSC \sim \Delta T_{SR} = -r\Phi_r - \beta r \Delta C_{p,SR} - \tau_1 \frac{d\Delta T_{SR}}{dT}$ [98], где ΔT_{SR} – измеряемая разница температур исследуемого образца и эталона, τ_1 – константа времени, определяющая время запаздывания сигнала относительно спровоцировавшего его события $\tau_1 = rC_{p,S}$, $\Delta C_{p,SR}$ - разница теплоемкостей исследуемого образца и эталона, r – коэффициент физического и геометрического подобия измерительной

системы образца и эталона, β – скорость нагревания, Φ – дополнительный тепловой поток при фазовых переходах с выделением или поглощением тепла. В результате получают график зависимости сигнала $DSC=f(T)$ исследуемого образца, по которому можно определить скрытую теплоту фазового перехода 1-го рода, скачек теплоемкости при фазовом переходе 2-го рода и определить значения температур переходов.

Рис. 2.5.1. Дифференциальный сканирующий калориметр "NETZSCH" DSC 204 F1 для измерения термодинамических характеристик.

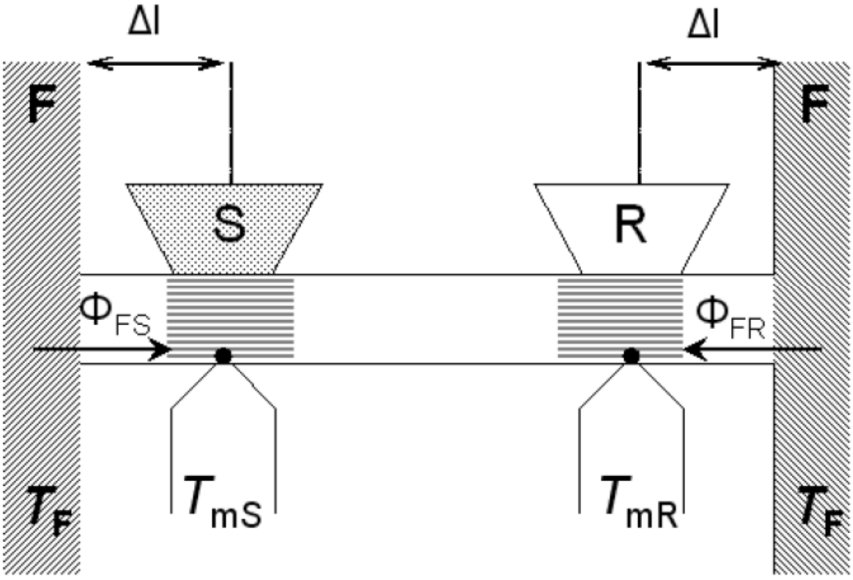


Рис. 2.5.2. Принципиальная схема установки дифференциальной сканирующей калориметрии [101].

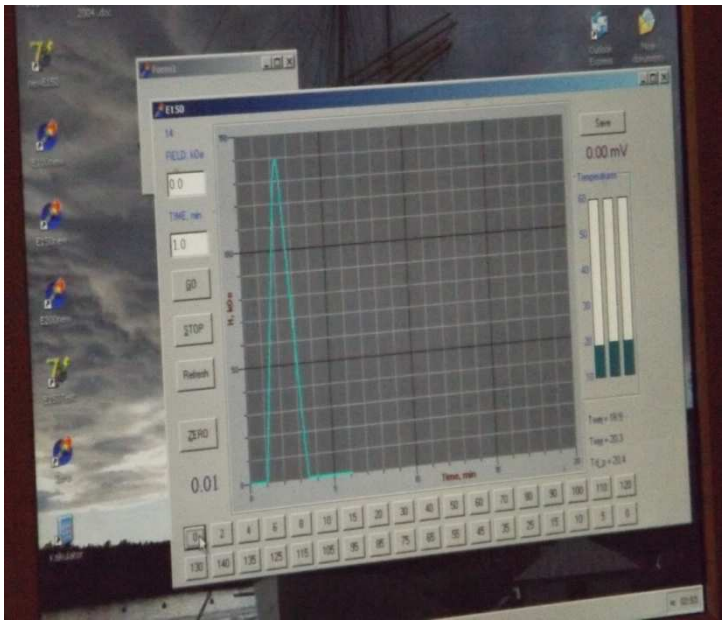
2.6 Прямое измерение ΔT- и ΔQ- магнитокалорических эффектов методом экстракционного магнитного калориметра

2.6.1 Биттеровский магнит экстракционного магнитного калориметра

Как было отмечено выше, для измерения МКЭ прямым методом в настоящей работе применялась оригинальная, специально сконструированная установка, основанная на использовании источника квазистационарного сильного магнитного поля - Биттеровского магнита E150 (рис. 2.6.1а). Биттеровский магнит E150 мощностью 4,2 МВт Международной лаборатории сильных магнитных полей и низких температур (г. Вроцлав Польша) может создавать максимальное магнитное поле напряженностью 145 кЭ и имеет рабочее отверстие 34 мм [102]. Электропитание данного магнита осуществляется с помощью мотор-генераторов общей мощностью до 9 МВт, служащих для преобразования переменного тока в постоянный.

Управление Биттеровским магнитом E150 автоматизировано и осуществляется посредством персонального компьютера. Оператор при помощи компьютерной программы задает режим работы магнита (величину и скорость изменения магнитного поля, время включения магнита). На рисунке 2.6.1б показан монитор компьютера рабочего места оператора, где отображается процесс включения и выключения магнитного поля заданной величины до 14 Тл (ось Y – напряженность магнитного поля, шкала деления 1 Тл; ось X – соответствующее время в минутах, цена деления 1 минута), в приведенном случае магнитное поле сначала увеличивали с 0 Тл до 14 Тл за 1,25 минуту, затем уменьшали с 14 Тл до 0 Тл за такое же время (голубая линия). Данная скорость включения магнитного поля является максимальной, поэтому для увеличения скорости изменения магнитного поля, воздействующего на образец (до 10 Тл/сек), использовалась экстракция измерительной вставки из магнита.

а



б

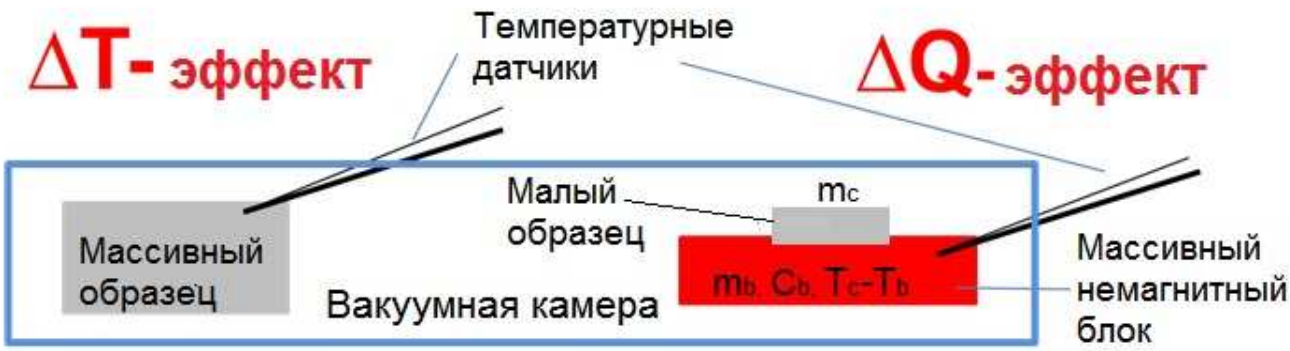
Рис. 2.6.1. (а) - общий вид Биттеровского магнита E150, (б) - окно компьютерной программы управления Биттеровским магнитом E150.

2.6.2. Экстракционный магнитный калориметр

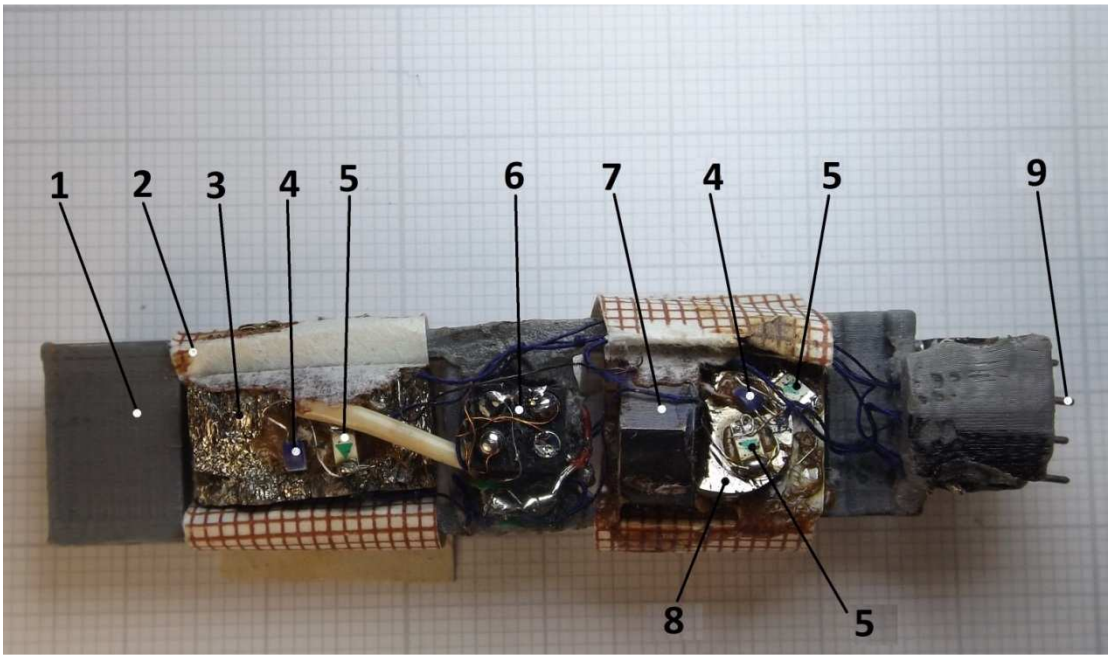
Магнитный калориметр предназначен для одновременного измерения МКЭ в адиабатическом режиме (ΔT-эффект) и в квазиизотермическом режиме (ΔQ-эффект). Принципиальная схема устройства измерительной вставки магнитного калориметра и её общий вид представлены на рисунке 2.6.2. В состав вставки входят два образца одного и того же состава: массивный и малый (соотношение масс малого и массивного образов порядка 1:10–1:30. Вставка состоит из текстолитового держателя (1), на котором при помощи бумаги и хлопчатобумажных нитей (2) закреплен массивный образец (в данном случае Ni-Mn-In(Co)) (3). Предприняты меры, для того чтобы исследуемый образец не касался во избежание теплового контакта текстолитового держателя. К массивному образцу для измерения его температуры теплопроводящим клеем приклеены миниатюрные платиновый терморезистор (4) и/или измерительный диод (5). В разъеме (6) установлен датчик Холла для измерения магнитного поля в процессе эксперимента. Кроме того, в составе вставки имеется еще одни образец – малый (8), который теплопроводящим клеем соединен с массивным немагнитным блоком (7). Датчики температуры (4 и 5) прикреплены и к малому образцу (8), и к массивному немагнитному блоку (7). Немагнитный блок изготавливался из различных материалов, например, меди и вольфрама. Соотношение масс блока и малого образца также выбиралось порядка 1:10–1:30.

Вся система измерения включает: Биттеровский магнит, криостат (в данном конкретном случае ледяной), в который помещена вакуумная камера, в которой размещена измерительная вставка, систему управления магнитом, систему сбора данных от датчиков температуры и датчика Холла, механический экстрактор.

Измерения производятся следующим образом: включается Биттеровский магнит, на котором устанавливается определенное магнитное поле, далее при помощи экстрактора ледяной термостат вместе с вакуумной камерой и измерительной вставкой опускается в рабочую зону магнита, при этом датчик



а



б

Рис. 2.6.2 (а) − схема размещения исследуемых образцов и датчиков на измерительной вставке; (б) − фотография измерительной вставки с образцами: текстолитовый держатель (1); бумага, закрепляемая при помощи хлопчатобумажных нитей (2); массивный образец NiMnInCo (3); терморезистор (4); диод (5) для измерения изменения температуры образца при проведении эксперимента; разъем (6) с установленным датчиком Холла; массивный немагнитный блок (7); малый образец Ni-Mn-In(Co) (8), приклееный к немагнитному блоку (7), контакты (9).

Холла фиксирует изменение магнитного поля, а датчики температуры − изменение температур массивного образца, малого образца и немагнитного блока. Вышеприведенную процедуру назовем экстракцией. Данная экстракция повторяется несколько раз при постоянном значении магнитного поля магнита, затем значение магнитного поля изменяют и экстракцию повторяют.

МКЭ в адиабатическом режиме ΔT-эффект измеряется прямым методом, и показания температурного датчика массивного образца в экстракционных условиях принимается за значение ΔT-эффекта. ΔQ-эффект (Дж/кг) вычисляется, используя значение температуры, измеряемое датчиком температуры, установленным на немагнитном блоке по формуле (2.6.2.3).

Для пояснения принципа измерения МКЭ в квазиизотеримическом режиме проанализируем тепловой обмен в системе «немагнитный блок+малый образец». Из условия адиабатичности экстракции, если пренебречь разогревом малого образца и немагнитного блока токами Фуко, имеем, что

$$\Delta U = \Delta Q, \qquad (2.6.2.1)$$

где ΔQ – количество тепла, переданное малым образцом, в котором наблюдается МКЭ, немагнитному блоку в квазиизотермических условиях при изменении магнитного поля, Дж/кг; ΔU – изменение внутренней энергии немагнитного блока и малого образца, Дж/кг, тогда имеем:

$$\Delta U = m_b C_b \Delta T_b + m_s C_s \Delta T_s, \qquad (2.6.2.2)$$

где m_b, m_s – масса немагнитного блока и малого образца, соответственно, кг; C_b, C_s – удельная теплоемкость материала немагнитного блока и малого образца, соответственно, Дж/(кг·К); $\Delta T_b, \Delta T_s$ – изменение температуры немагнитного блока и малого образца, соответственно, при изменении магнитного поля, К.

Малый образец материала, в котором наблюдается МКЭ, находится в тепловом контакте с массивным немагнитным блоком с известной теплоемкостью и хорошей теплопроводностью. Для обеспечения условий квазиизотермичности была выбрана масса малого образца m_s в 10-20 раз меньше массы блока m_b. Тогда, если пренебречь массой малого образца, учитывая, что сокращение члена

$m_s C_s \Delta T_s$ в уравнении (2.6.2.2) приведет к систематической погрешности, можно записать:

$$\Delta Q = \frac{m_b}{m_s} C_b \Delta T_b. \qquad (2.6.2.3)$$

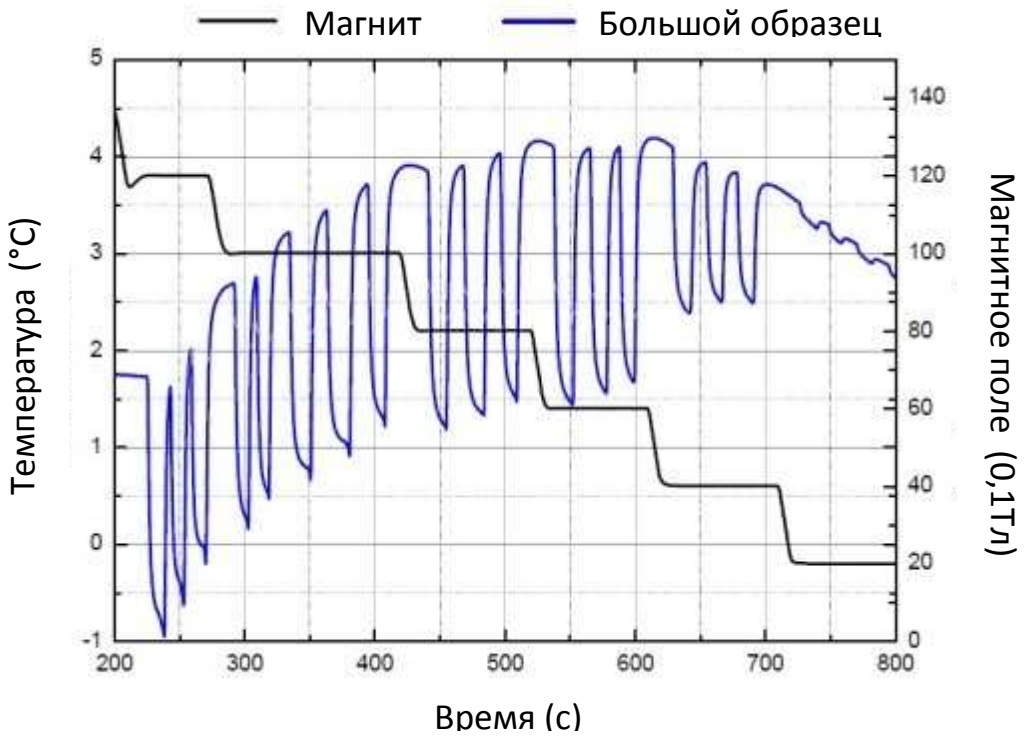
Здесь значение ΔQ приведенное к массе малого образца и есть магнитокалорический эффект в квазиизотермических условиях.

2.6.3. ΔT-эффект при различных температурах термостатирования

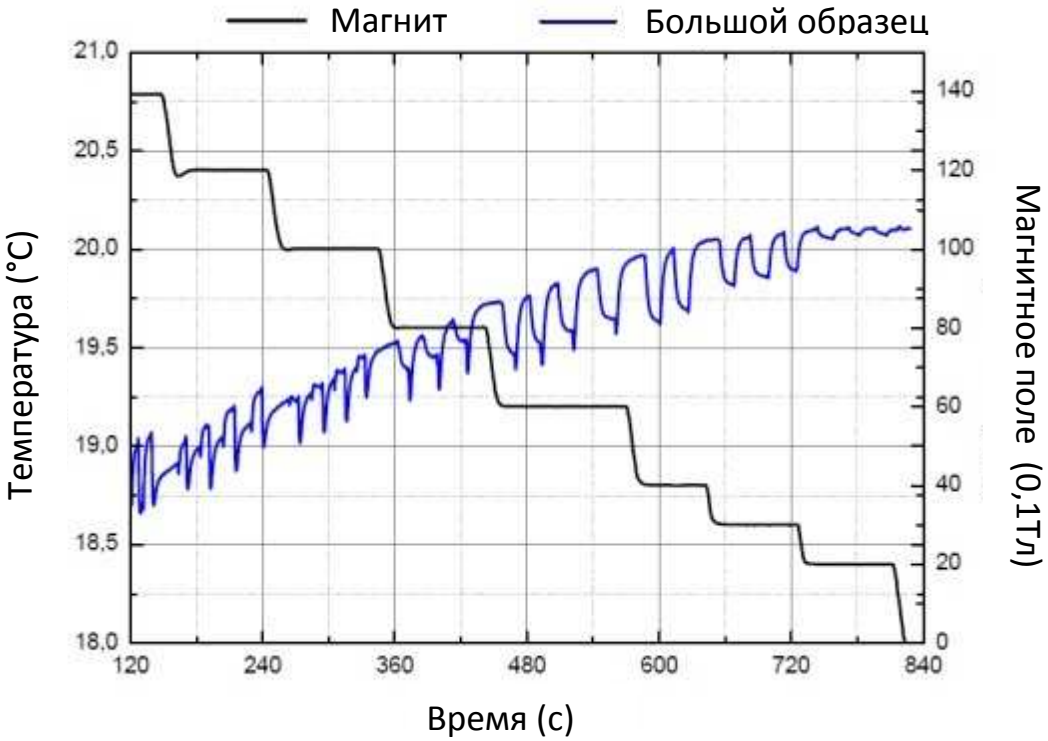
На рисунке 2.6.3 приведены зависимости изменения температур массивного образца $Ni_{43}Mn_{37,8}In_{12,2}Co_7$ и значения квазистационарного (медленно изменяющегося почти постоянного магнитного поля) от времени в ходе экстракционного эксперимента. Рисунок 2.6.3а отражает данные, полученные в результате эксперимента при начальной температуре образца равной 0ºС, рисунок 2.6.3б − 20ºС. Черная линия показывает значения магнитного поля до 14 Тл, которые устанавливаются в Биттеровским магните, синяя – адиабатическое изменение температуры большого образца (ΔT-эффект) в процессе экстракции.

При постоянном магнитном поле квазипериодичное изменение значений синей кривой показывает эффект от экстракции: при вводе в рабочую область магнита исследуемого образца наблюдается резкое уменьшение температуры образца. Это и есть обратный МКЭ. При выводе из рабочей области магнита исследуемого образца указанная температура увеличивается практически до первоначального значения.

Необходимо отметить температурный дрейф, который сопровождает окончание экстракции. В процессе всего эксперимента он занимает десятки минут и достигает около 2К.



а



б

Рис. 2.6.3. Зависимость изменения температуры большого образца $Ni_{43}Mn_{37,8}In_{12,2}Co_7$ (синяя линия) от прикладываемого магнитного (черная линия) во временной развертке при температурах термостатирования (а) − 0ºС и (б) − 20 ºС.

2.6.4. ΔQ-эффект при различных температурах термостатирования

Пример реализации способа измерения МКЭ в квазиизотермическом режиме показан на рис. 2.6.4. Значения ΔQ-эффекта вычисляются по формуле (2.6.2.3), используя изменение температуры (см. рис. 2.6.4) массивного немагнитного блока (материал блока – медь, C_b=385Дж/кг·К, m_b=4,896 г) в процессе экстракции, к которому теплопроводящим клеем был прикреплен исследуемый образец $Ni_{43}Mn_{37,8}In_{12,2}Co_7$ с массой m_s = 0,285 г, m_b /m_s ≈ 17.

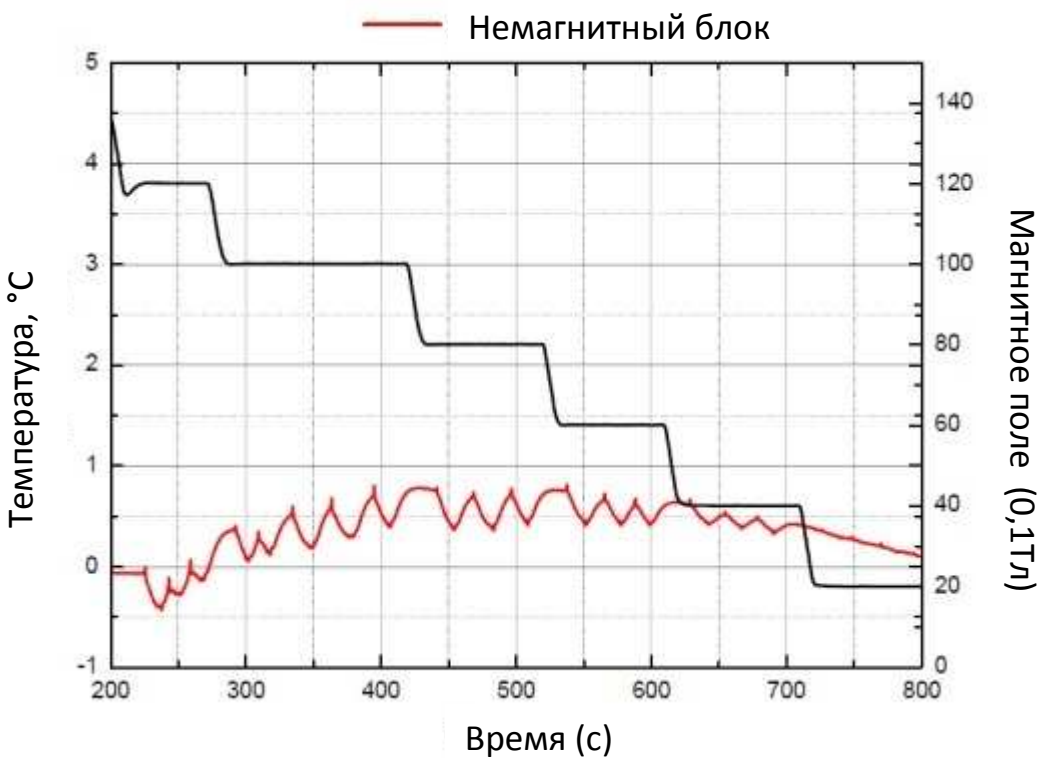


Рис. 2.6.4. Зависимость изменения температуры немагнитного блока T_b (красная линия) от прикладываемого магнитного (черная линия) во временной развертке при температуре термостатирования 0ºС.

На основании данных, отраженных на рис. 2.6.4, можно восстановить значение ΔQ-эффекта образца сплава.

2.6.5. Вычисление величины ΔQ-эффекта и систематическая погрешность измерения МКЭ в квазиизотермическом режиме

Прежде всего следует напомнить физический смысл величины МКЭ. Под МКЭ часто понимают изменение температуры магнетика, который, насколько это возможно, помещен в идеальные адиабатические условия. Однако тепло принято характеризовать двумя величинами: температурой тел (в градусах), так и энергией тепла, которой они обмениваются (в Дж или калориях). Для магнитокалорических экспериментов, кроме величины адиабатического изменения температуры, можно ввести не менее важную физическую величины количества тепла, которое тело принимает или отдает в изотермическом режиме окружающей среде. Эту величину принято называть ΔQ-эффектом. С практической точки зрения, значение этой величины легко оценить, если учесть, что, например, бытовой холодильник характеризуется не одним параметром – температурой холодильной камеры, а по крайней мере еще и охлаждающей мощностью – количеством литров воды, которое может быть в нем заморожено в единицу времени.

Приведем вывод формулы для вычисления величины ΔQ-эффекта согласно предложенному нами способу и сделаем оценку систематической погрешности полученных значений. Если присоединить с надежным тепловым контактом образец с массой m_s к массивному немагнитному хорошо теплопроводящему блоку с массой m_b, то при изменении поля на величину ΔH температура обоих через некоторое время изменится на величины ΔT_s и ΔT_b , соответственно, причем в случае идеального теплового контакта $\Delta T_b = \Delta T_s$. Если поместить образец с присоединенным блоком в вакуум, максимально приблизившись к адиабатическому режиму, то изменение поля вызовет перетекание тепла ΔQs и ΔQb, в каждом из них, соответственно, причем $\Delta Qs + \Delta Qb = 0$. Таким образом, измеряя ΔQb, мы, тем самым, вполне точно определяем и ΔQs. Неустранимая погрешность этого метода заключается в том, что после изменения магнитного поля, по крайней мере, небольшое изменение температуры системы блок+образец $\Delta T_b = \Delta T_s$, по сравнению с исходной, неизбежно, и режим измерения будет не вполне изотермическим, а лишь *квазиизотермическим*.

Получим оценку относительной погрешности измерения ΔQ-эффекта в

квазиизотермическом режиме в первом порядке разложения по малому параметру, равному отношению теплоемкости образца и блока $\gamma = C_s/C_b$, которое всегда можно сделать малым, если достаточно мал параметр - отношение масс образца и блока - $\mu = m_s/m_b$.

Пусть изменение внутренней энергии блока и образца при изменении магнитного поля равны соответственно: ΔUs и ΔUb, а тепло, переданное/полученное блоком и образцом от внешней среды в вакуумной камере пренебрежимо мало. Предположим, что тепловой обмен возможен только через контакт между блоком и образцом. Пусть количество тепла, которым обменивается образец и блок, равны ΔQs и ΔQb, соответственно. Тогда, согласно первому принципу термодинамики, можно записать:

$$\Delta Us = \Delta Qs + \Delta Ws + dAs\ , \qquad (2.6.1)$$

$$\Delta Ub = \Delta Qb + \Delta Wb\ , \qquad (2.6.2)$$

где ΔWs, ΔWb – тепловая энергия разогрева образца и блока вихревыми токами, обусловленными, зависящим от времени магнитным полем, $dAs = HdM$ − работа, совершаемая внешним магнитным полем H над магнитным образцом, dM – изменение его намагниченности при изменении магнитного поля [112]. При этом выражение для изменения внутренней энергии немагнитного блока можно записать в виде:

$$\Delta U_b = m_b \cdot c_b \cdot \Delta T_b. \qquad (2.6.3)$$

Здесь c_b - удельная теплоемкость материала немагнитного блока, m_b – его масса.

Следует отметить, что выражение для внутренней энергии образца $\Delta Us\ (H,\ T)$ большинства перспективных магнитокалорических твердотельных материалов с фазовыми переходами не известно и представляет серьезную проблему для изучения. Однако ясно, что максимум МКЭ лежит вблизи магнитных фазовых переходов 1-го или 2-го рода, где все термодинамические характеристики материалов, включая внутреннюю энергию и теплоемкость, имеют аномалии, резкие скачки и пики, а также области гистерезиса как по температуре, так и по полю.

Если условия в камере устройства принять идеально адиабатическими, то тепловой обмен возможен только через контакт между блоком и образцом.

Имеем:

$$\Delta Qs + \Delta Qb = 0, \qquad (2.6.4)$$

и если качество теплового контакта идеальное, то ·

$$\Delta T_b = \Delta T_s = \Delta T. \qquad (2.6.5)$$

Тогда, применив (2.6.4), получаем, что изменение внутренней энергии системы блок+образец по закону сохранения энергии равно:

$$\Delta Us + \Delta Ub = \Delta Qs + \Delta Qb + \Delta Ws + \Delta Wb + dAs = \Delta Ws + \Delta Wb + dAs. \qquad (2.6.6)$$

Если разогрев вихревыми токами за время эксперимента мал, для чего можно применить блок из материала с высоким удельным сопротивлением и ускорить процесс измерения путем экстракции измерительной вставки из магнита, то выражение для суммарной внутренней энергии системы блок+образец принимает вид:

$$\Delta Us + \Delta Ub = dAs = \Delta Us + m_b \cdot c_b \Delta T. \qquad (2.6.7)$$

До настоящего момента мы не делали никаких предположений о виде зависимости $Us\ (T,H)$. Сделаем искусственное предположение о том, что

$$Us\ (T,H) = Us_0 + m_s \cdot c_s(T,H) \cdot T, \qquad (2.6.8)$$

где Us_0 – постоянная величина, $c_s\ (H,T)$ – удельная теплоемкость образца, ничего не предполагая о свойствах этой функции, кроме дифференцируемости, то есть, мы допускаем, что она, возможно, сложная, неоднозначная функция температуры и магнитного поля, тогда приближенно получаем:

$$dAs = m_s \cdot \Delta\ Us\ (T,H) + m_b \cdot c_b \Delta T = m_s \cdot \Delta\ [c_s\ (H,T) \cdot T] + m_b \cdot c_b \Delta T. \qquad (2.6.9)$$

При малом изменении внешних условий приближенное выражение для изменения внутренней энергии образца ΔUs при изменении магнитного поля складывается из двух членов:

$$\Delta Us = m_s \cdot \Delta[c_s\ (H,T) \cdot T] = m_s \cdot [\Delta c_s\ (H,T) \cdot T + c_s\ (H,T) \cdot \Delta\ T]. \qquad (2.6.10)$$

Закон сохранения энергии позволяет записать:

$$dAs = \Delta Us + m_b \cdot c_b \cdot \Delta T = m_s \cdot [\Delta c_s\ (H,T) \cdot T + c_s\ (H,T) \cdot \Delta\ T] + m_b \cdot c_b\ \Delta T, \qquad (2.6.11)$$

Если теперь обозначить:

$$\Delta Q = \Delta Qs = \Delta Qb = m_b \cdot c_b \cdot \Delta T, \qquad (2.6.12)$$

$$\Delta Q_0 = dA_s - m_s \cdot \Delta c_s\ (H,T) \cdot T, \qquad (2.6.13)$$

получаем выражение для величины ΔQ, которая измеряется при реализации предлагаемого способа:

$$\Delta Q = (dA_s - m_s \cdot \Delta c_s (H,T) \cdot T)\,(1 + m_s \cdot c_s / m_b \cdot c_b)^{-1}) = \Delta Q_0\,(1 + m_s \cdot c_s / m_b \cdot c_b)^{-1}). \quad (2.6.14)$$

Если предположить, что теплоемкость блока намного превосходит теплоёмкость образца, то есть выполняется условие малости параметра

$$\gamma = Cs/Cb = m_s \cdot c_s / m_b \cdot c_b = \mu \cdot c_s / c_b << 1, \quad (2.6.15)$$

тогда в первом приближении по этому параметру имеем:

$$\Delta Q \approx \Delta Q_0\,(1 - m_s \cdot c_s / (m_b \cdot c_b)). \quad (2.6.16)$$

Таким образом, так как ΔQ_0 – это есть по определению МКЭ в изотермическом режиме (2.6.12), то смысл полученного результата (2.6.16) заключается в том, что в первом приближении по малому параметру γ, равному отношению теплоемкостей образца и блока, относительная погрешность измерения величины ΔQ_0 за счет неидеальной изотермичности образца пропорциональна этому параметру. Заметим, что знак поправки в (2.6.16) – отрицательный. Это значит, что в прямом эксперименте по измерению МКЭ по предлагаемому новому способу измерения получается оценка для ΔQ_0 снизу. Тем самым гарантируется, что результат измерения не будет завышен.

Экспериментальная проблема заключается в том, что, как правило, заранее, до эксперимента, теплоемкость образца вблизи точки максимума МКЭ неизвестна. В случае фазового перехода ее реальное значение может значительно превосходить теплоемкость вдали от перехода. В настоящей работе предполагается принять $10 < m_s/m_b < 30$, что практически гарантирует погрешность определения ΔQ_0 менее 10 % везде, где теплоемкости образца и блока одного порядка величины. Разумеется, при практическом осуществлении измерений по предлагаемому способу выполнение условия (2.6.15) необходимо тщательно проверять вблизи критических точек фазовых переходов, влияющих на МКЭ. При необходимости можно увеличивать массу блока для уверенного выполнения соотношения (2.6.15). Техническая трудность заключается в том, что если блок на много порядков более теплоемкий, чем образец, то сигнал датчика температуры ослабляется, и шумы термодатчика температуры не позволят проводить достаточно точные измерения. Однако возможно применение процедуры

накопления результатов измерений при многократном повторении эксперимента.

Обратим внимание на структуру выражения (2.6.12) для величины МКЭ в изотермическом режиме − ΔQ_0. Оно имеет 2 слагаемых:

$$\Delta Q_0 = \Delta Q_{01} + \Delta Q_{02}, \qquad (2.6.17)$$

где 1-й член − $\Delta Q_{01} = dA_s = HdM$ имеет при увеличении магнитного поля всегда положительный знак и отвечает за увеличение энергии магнетика, в результате того что внешнее магнитное поле производит работу по его намагничиванию. Второй член:

$$\Delta Q_{02} = - m_s \cdot \Delta c_s (H,T) \cdot T \qquad (2.6.18)$$

отвечает, собственно, за МКЭ материала. Он обусловлен перераспределением энергии между внутренними подсистемами магнитного тела при изменении магнитного поля. Он может быть при включении поля как отрицательным, так и положительным. В зависимости от этого говорят либо о *прямом*, либо об *обратном* МКЭ.

2.7. Выводы к главе 2

В данной работе для исследования физических свойств сплава Гейслера Ni-Mn-In применен широкий спектр современных методов. Основная особенность – прямое изучение МКЭ в достаточно сильном поле, которое требуется для осуществления полного обратимого перехода 1-го рода по полю.

Однако даже этого явно недостаточно, так как, кроме МКЭ в адиабатическом режиме (ΔT – эффект) для количественной оценки эффекта необходимо знание ΔQ-эффекта. В настоящей работе этот пробел должен быть заполнен.

Глава 3. Физические свойства сплавов Гейслера семейства Ni-Mn-In

Ниже приводятся результаты экспериментальных исследований структуры и физических свойств образцов сплавов Гейслера системы Ni-Mn-In в зависимости от состава (концентрацией свободных электронов), магнитного поля или температуры. Основное внимание уделено проявлениям ФП, в частности, метамагнитоструктурного фазового перехода.

3.1. Термомагнитный анализ и определение характерных температур метамагнитоструктурного фазового перехода

Проведены измерения намагниченности образцов сплавов Гейслера системы Ni-Mn-In как функции температуры и магнитного поля *M(T,H)*. Детали технологии приготовления образцов описаны выше в главе 2, маркировка образцов приведена в табл. 3.1.1. На основе полученных данных определены характерные температуры ФП, которые сведены в таблицу 3.1.1. Опишем наиболее характерные зависимости *M(T,H)*. Ниже приведены графики зависимости намагниченности образцов от температуры в магнитных полях напряженностью *H*=0,005 Тл, 1 Тл, 2 Тл, 3 Тл по протоколу измерений, описанному в подразделе 2.3.

Для примера рассмотрим результаты измерения зависимостей *M(T,H)* образца 1V/$Ni_{43,2}Mn_{45,1}In_{11,7}$, графики которых представлены на рис. 3.1.1. График зависимости намагниченности от температуры в малом поле – 0,005 Тл (верхний рисунок, черная кривая), показывает, что точка Кюри лежит вблизи 326 К, затем при понижении температуры до 280 К наблюдается очень резкая гистерезисная аномалия, отвечающая метамагнитоструктурному переходу от ферромагнитного аустенита к слабомагнитному мартенситу. Затем ниже 120-150 К наблюдается область неоднозначной зависимости намагниченности от температуры. В этой области нагрев в небольшом поле после охлаждения без поля (heating after zero field cooling или «ZFC») дает кривую с малой намагниченностью и размытым пиком вблизи 110 К, который при дальнейшем термоциклировании в поле уже не повторяется (охлаждение в поле и нагрев в поле – field heating «FH» и field cooling

«FC») и не сопровождается каким-либо гистерезисом. В литературе эту область называют «областью фрустрации» или областью спин-стекольного состояния.

Для того чтобы проанализировать зависимость ФП от поля, все графики нормированы по максимальному значению намагниченности, которая в образце 1V/$Ni_{43.2}Mn_{45.1}In_{11.7}$ наблюдается вблизи точки *Ms* = 277 К (см. нижний рисунок рис. 3.1.1). Видно, что при увеличении магнитного поля до 3 Тл начинается смещение гистерезисной петли метамагнитоструктурного перехода влево, в область низких температур, примерно со скоростью несколько градусов на Тесла. С увеличением поля исчезает неоднозначность зависимости М(Т) в мартенсите, области спин-стекольного состояния.

Анализ таблицы 3.1.1, которая обобщает данные обо всех исследованных образцах, показывает, что метамагнитоструктурный переход демонстрируют образцы 1V/$Ni_{43,2}Mn_{45,1}In_{11,7}$ (рис. 3.1.1), 2V/$Ni_{45,4}Mn_{40,9}In_{13,7}$ (рис. 3.1.2.), 3G/$Ni_{45,5}Mn_{40,5}In_{14}$ (рис.3.1.6). В них при примерно одинаковой температуре Кюри аустенитной фазы T_{CA}=327К с уменьшением концентрации свободных электронов *e/a* наблюдается увеличение температурного интервала существования аустенитной фазы (см. рис. 3.1.1, 3.1.2, 3.1.6). Оно сопровождается уменьшением характерных температур метамагнитоструктурого мартенситного перехода 1-го рода и увеличением ширины его температурного гистерезиса до 12К, 17К и 26К, соответственно.

Как уже было отмечено, при увеличении внешнего магнитного поля в образцах с метамагнитоструктурным переходом происходит смещение всех четырех его характерных температур в сторону более низких значений (рис. 3.1.1, 3.1.2 и 3.1.6). В таблице 3.3.1 приведены экспериментально полученные значения коэффициента полевой чувствительности $k=\Delta Ms/dH$ для исследуемых образцов в области средних полей до 3 Тл.

Полученные зависимости *M=f(T)* для образцов неиспывающих метамагнитоструктурного мартенситного перехода – это серия: 3V/$Ni_{46,8}Mn_{38,4}In_{14,8}$, 4V/$Ni_{48,6}Mn_{35,6}In_{15,8}$, 5V/$Ni_{52}Mn_{30}In_{18}$ и серия: 1G/$Ni_{50,2}Mn_{39,8}In_{10}$, 2G/$Ni_{46,8}Mn_{44}In_{9,2}$ показали, что их температуры Кюри аустенитной фазы приближенно равные T_{CA}=324 К и 333 К, соответственно. Обе серии демонстрируют с увеличением концентрации Ni в химическом составе

снижение проявлений неоднозначной зависимости M(H) в слабых полях, характерных для спин-стекольного состояния.

Таблица 3.1.1. − Характерные температуры ФП образцов Ni-Mn-In (таблица образцов)

Концентрация элементов $Ni_xMn_YIn_Z$ в образце (Маркировка/EDX, WDX-данные)	Температура Кюри аустенита, T_{ca}, К (DSC)	A_s, К (DSC)	A_f, К (DSC)	M_s, К (DSC)	M_f, К (DSC)	Температура Кюри мартенсита, T_{cm}
1V/$Ni_{43,2}Mn_{45,1}In_{11,7}$	333 (н.д.*)	285 (285)	292 (н.д.)	280 (283)	267 (255)	153 (н.д.)
2V/$Ni_{45,4}Mn_{40,9}In_{13,7}$	325 (н.д.)	219 (226)	231 (237)	214 (216)	205 (202)	162 (н.д.)
3V/$Ni_{46,8}Mn_{38,4}In_{14,8}$	322 (н.д.)	-	-	-	-	-
4V/$Ni_{48,6}Mn_{35,6}In_{15,8}$	323 (н.д.)	-	-	-	-	-
5V/$Ni_{52}Mn_{30}In_{18}$	327 (н.д.)	-	-	-	-	-
6V/$Ni_{60}Mn_{16}In_{24}$	255 (н.д.)	-	-	-	-	-
1G/$Ni_{50,2}Mn_{39,8}In_{10}$	335 (н.д.)	-	-	-	-	-
2G/$Ni_{46,8}Mn_{44}In_{9,2}$	332 (н.д.)	-	-	-	-	-
3G/$Ni_{45,5}Mn_{40,5}In_{14}$	324 (н.д.)	н.д. (н.д.)	144 (н.д.)	118 (н.д.)	н.д. (н.д.)	н.д. (н.д.)
4G/$Ni_{47,5}Mn_{41}In_{11,5}$	-	- (410)	- (430)	- (409)	- (402)	170 (н.д.)
5G/$Ni_{49}Mn_{41}In_{10}$	-	- (518)	- (534)	- (520)	- (504)	239 (н.д.)
6G/$Ni_{52}Mn_{41}In_{8}$	-	(н.д.)	(н.д.)	(н.д.)	(н.д.)	239 (н.д.)
0-1/$Ni_{50}Mn_{41,2}In_{8,8}$	402 (н.д.)	339 (н.д.)	344 (345)	338 (н.д.)	333 (н.д.)	181 (н.д.)
1-1/$Ni_{50,2}Mn_{39,8}In_{10}$	326 (319)	342 (н.д.)	300 (300)	296 (290)	228 (н.д.)	172 (н.д.)
2-1/$Ni_{46,8}Mn_{44}In_{9,2}$	331 (335)	304 (н.д.)	324 (325)	319 (н.д.)	294 (н.д.)	179 (н.д.)

3-1/$Ni_{48}Mn_{43,3}In_{8,7}$	393 (н.д.)	341 (н.д.)	352 (348)	343 (н.д.)	332 (н.д.)	176 (н.д.)
4-1/$Ni_{49,3}$Мяп$_{40,4}In_{10,3}$	326 (н.д.)	219 (н.д.)	240 (н.д.)	225 (н.д.)	199 (н.д.)	171 (н.д.)
5-1/$Ni_{49,4}Mn_{41,4}In_{9,2}$	369 (н.д.)	338 (н.д.)	346 (344)	337 (332)	327 (н.д.)	147 (н.д.)
Indian1/$Ni_{50}Mn_{34}In_{16}$	349 (322)	310 (н.д.)	319 (316)	312 (308)	303 (н.д.)	201 (н.д.)
Indian2/$Ni_{50}Mn_{34,5}In_{15,5}$	- (н.д.)	355 (н.д.)	372 (н.д.)	366 (н.д.)	347 (н.д.)	223 (н.д.)
Indian3/$Ni_{50}Mn_{35}In_{15}$	-	-	-	-	-	-

*н.д. – нет данных

Образцы 4G/$Ni_{47,5}Mn_{41}In_{11,5}$, 5G/$Ni_{49}Mn_{41}In_{10}$, 6G/$Ni_{51}Mn_{41}In_{8}$ (рис. 3.1.7. и 3.1.8.) по характеру зависимости *M=f(T)* демонстрировали только область магнитной неоднозначности в области точки Кюри мартенситной фазы. По данным этих измерений прогнозировалось наличие мартенситного фазового перехода выше 400К (технически предельного для эксперимента значения измерений намагниченности от температуры), что и было подтверждено при помощи дифференциальной сканирующей калориметрии (см. ниже, раздел 3.3).

В образце 6V/$Ni_{60}Mn_{16}In_{24}$ наблюдался только ФП ферромагнетик-парамагнетик при T_{CA}=255К.

Отметим, что на графиках зависимостей *M(T)* на рисунках 3.1.1-3.1.6 при фазовом переходе ферромагнетик-парамагнетик в аустенитной фазе систематически наблюдается гистерезис 3-7 К, что, возможно, есть следствие экспериментальной погрешности, связанной с высокой скоростью изменения температуры образца 5К/мин при эксперименте. Хотя экспериментальные данные, полученные при термоциклировании 2К/мин, не показывают исчезновение гистерезисной петли в описываемой области.

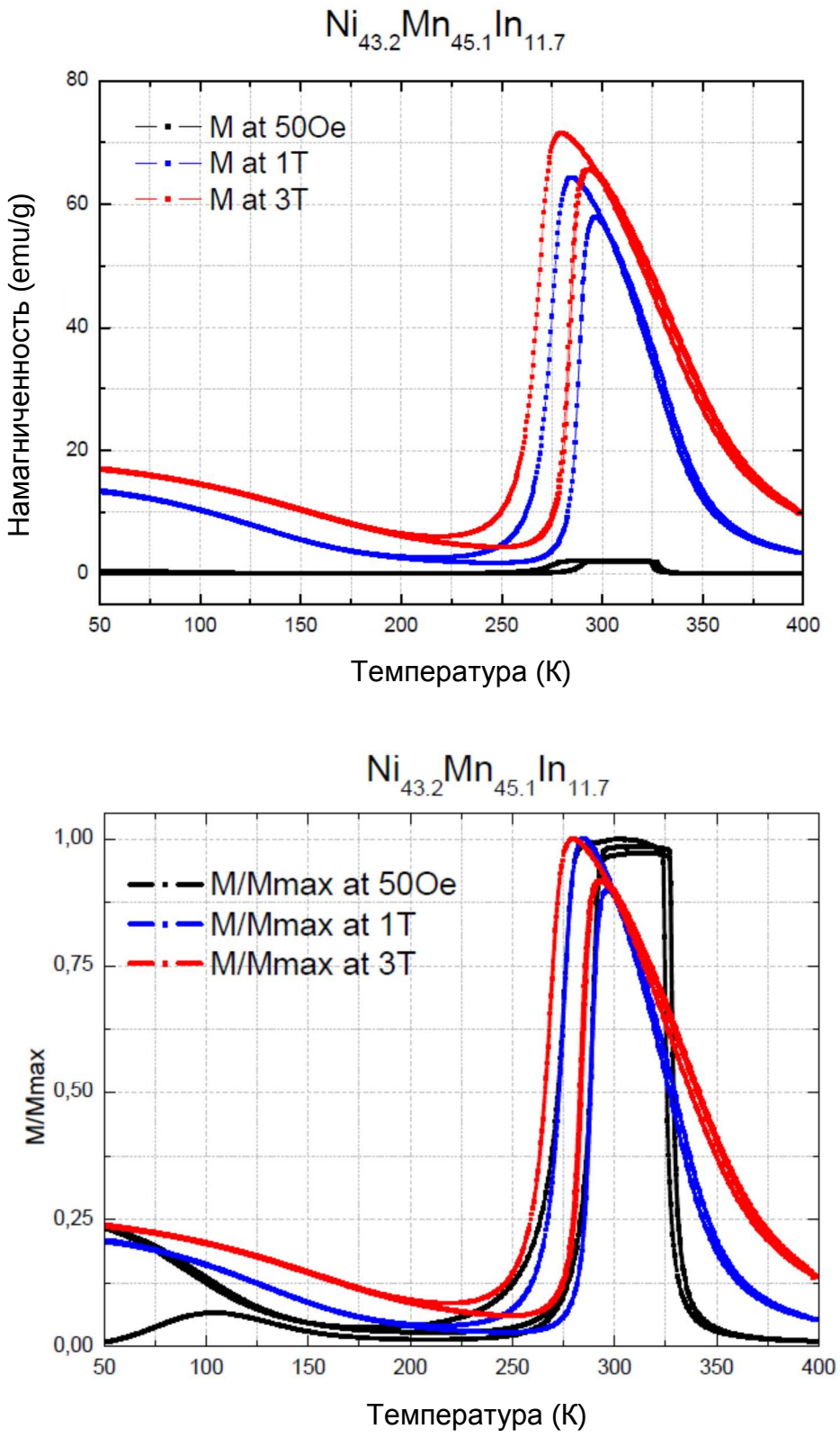
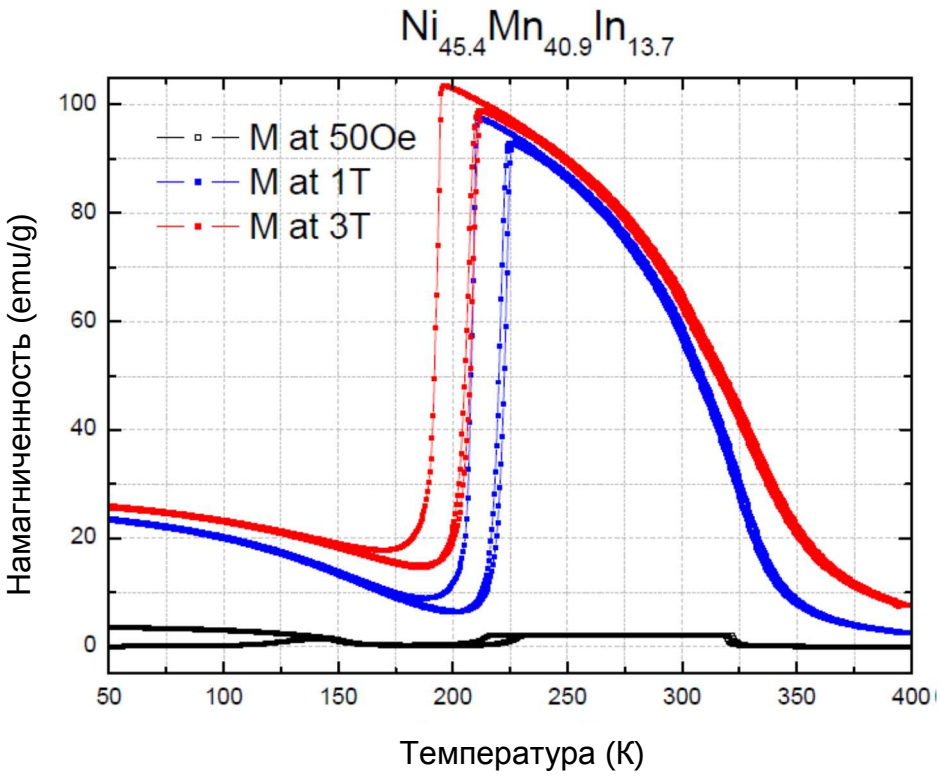


Рис. 3.1.1. Графики зависимостей намагниченности M образца «1V» от температуры в магнитных полях B=0,005 Тл, 1 Тл, 3 Тл – вверху, они же, приведенные к максимальным значениям намагниченности Mmax в прикладываемых полях – внизу.



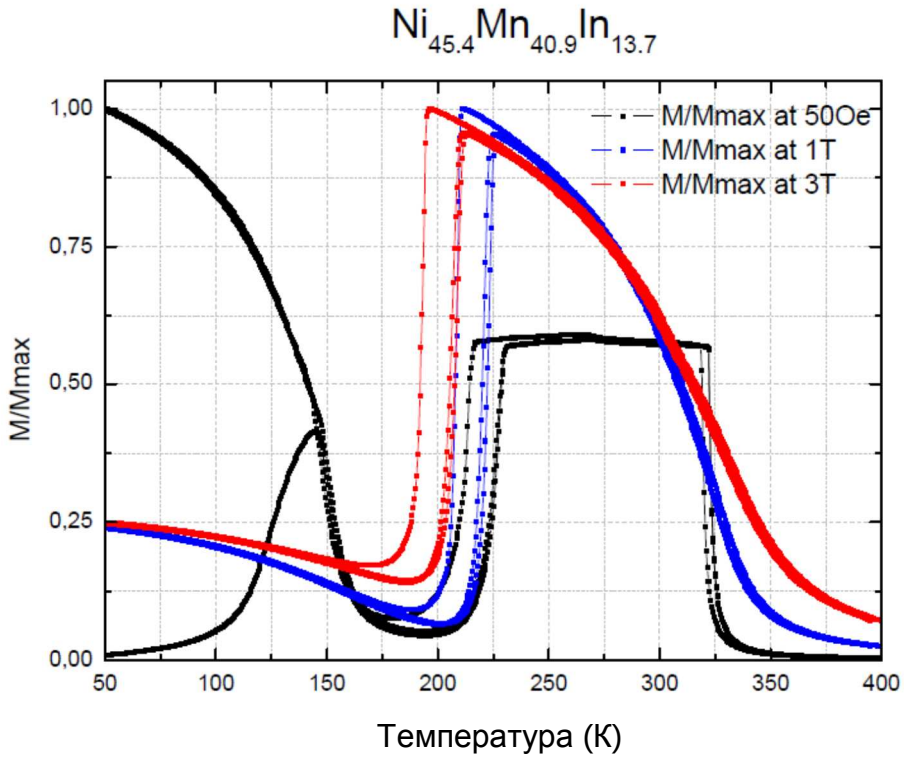
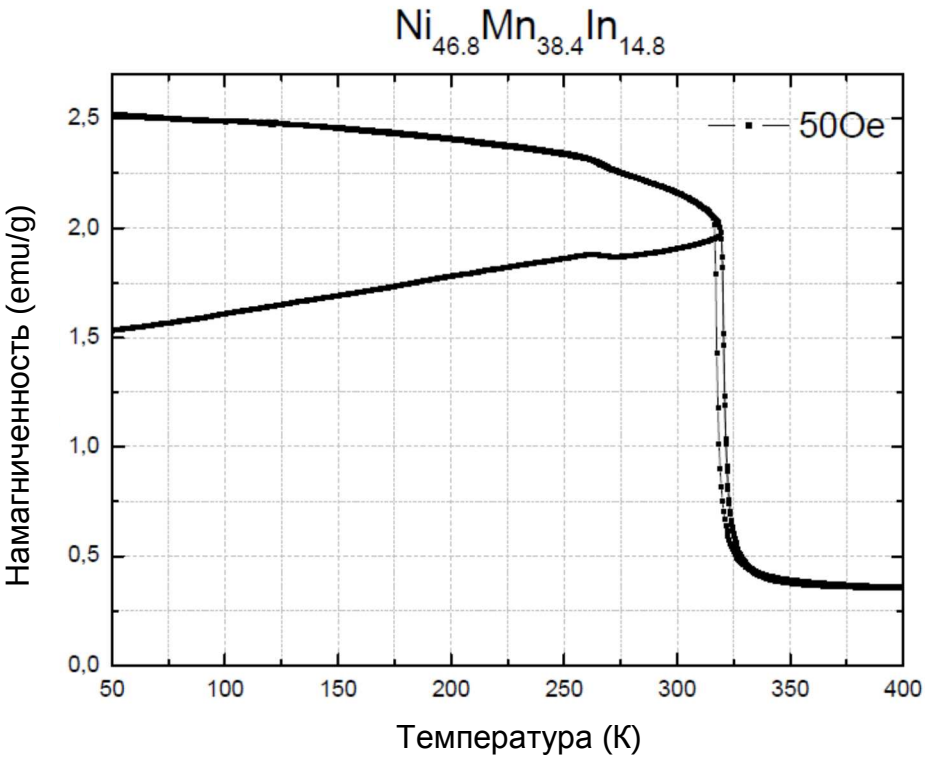


Рис. 3.1.2. Графики зависимости намагниченности M образца «2V» от температуры в магнитных полях B=0,005 Тл, 1 Тл, 3 Тл – вверху, они же, приведенные к максимальным значениям намагниченности Mmax в прикладываемых полях – внизу.



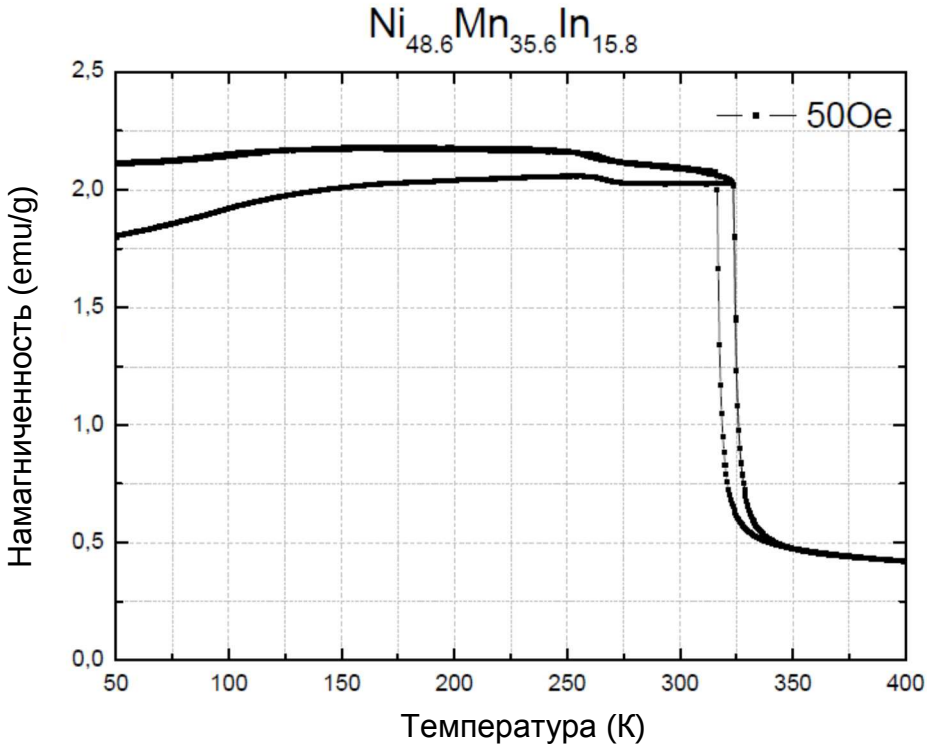
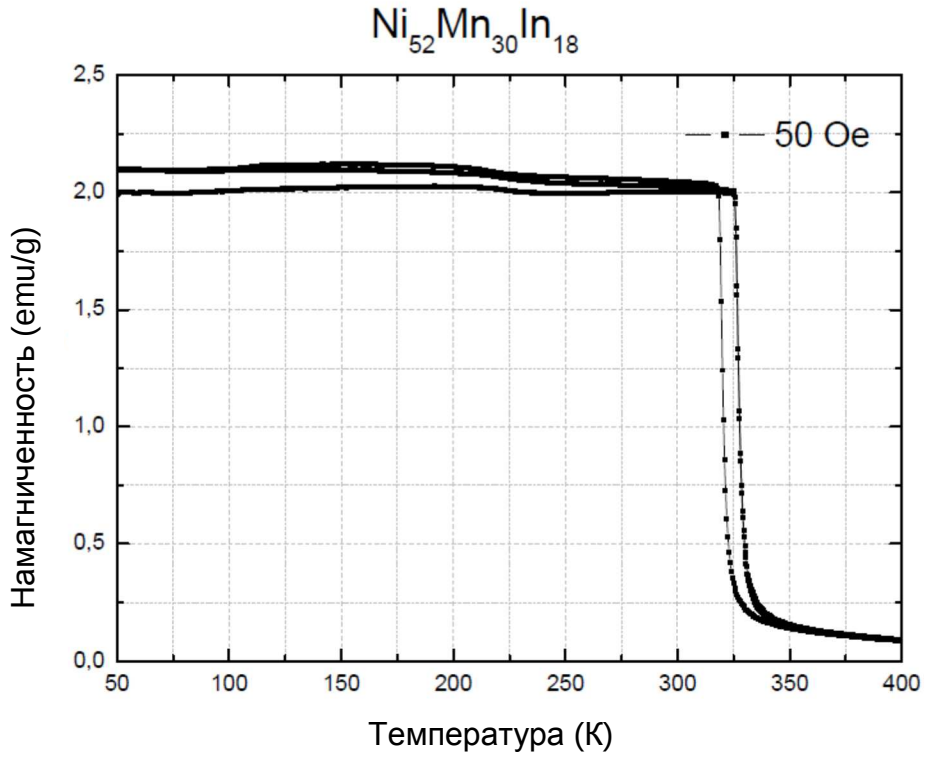


Рис. 3.1.3. Графики зависимости намагниченности M образцов («3V» - вверху, «4V» - внизу) от температуры в магнитном поле B=0,005 Тл.



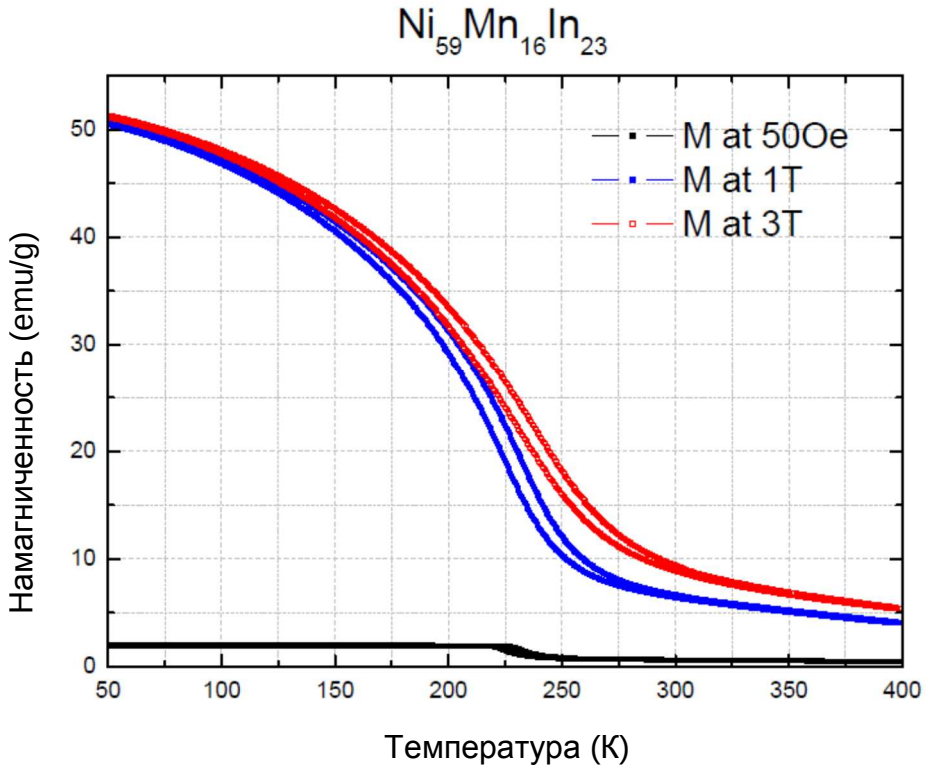
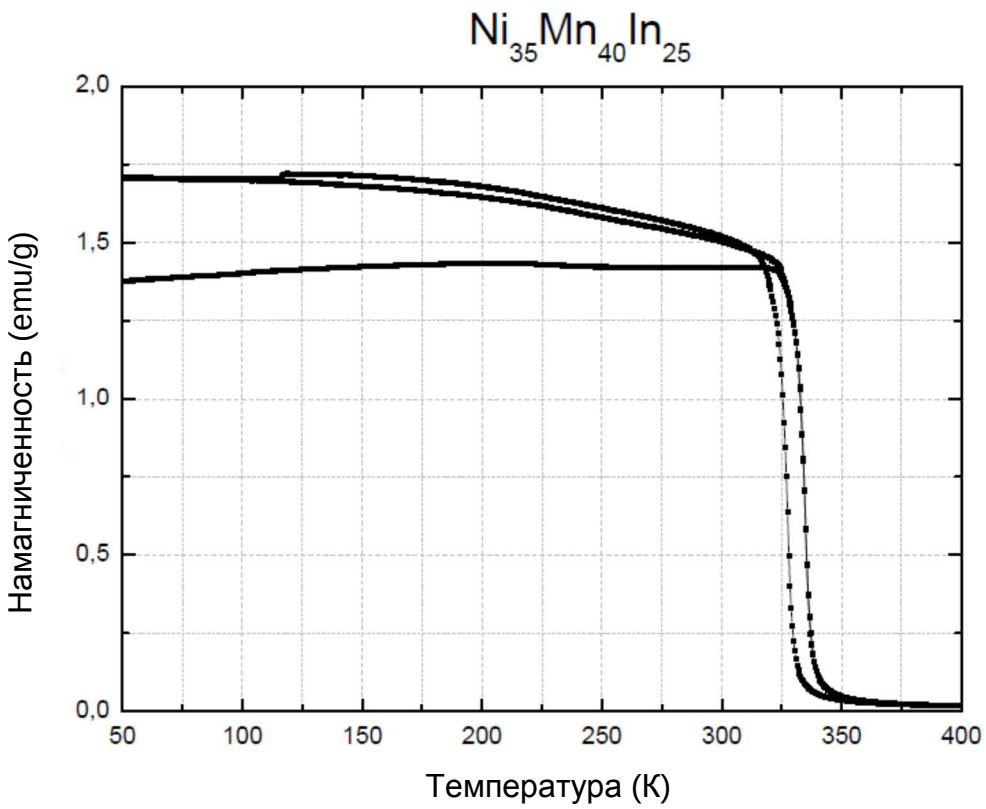


Рис. 3.1.4. Графики зависимости намагниченности M образцов («5V» - вверху, «6V» - внизу) от температуры в магнитных полях B=0,005 Тл и B=0,005 Тл, 1 Тл, 3 Тл, соответственно.



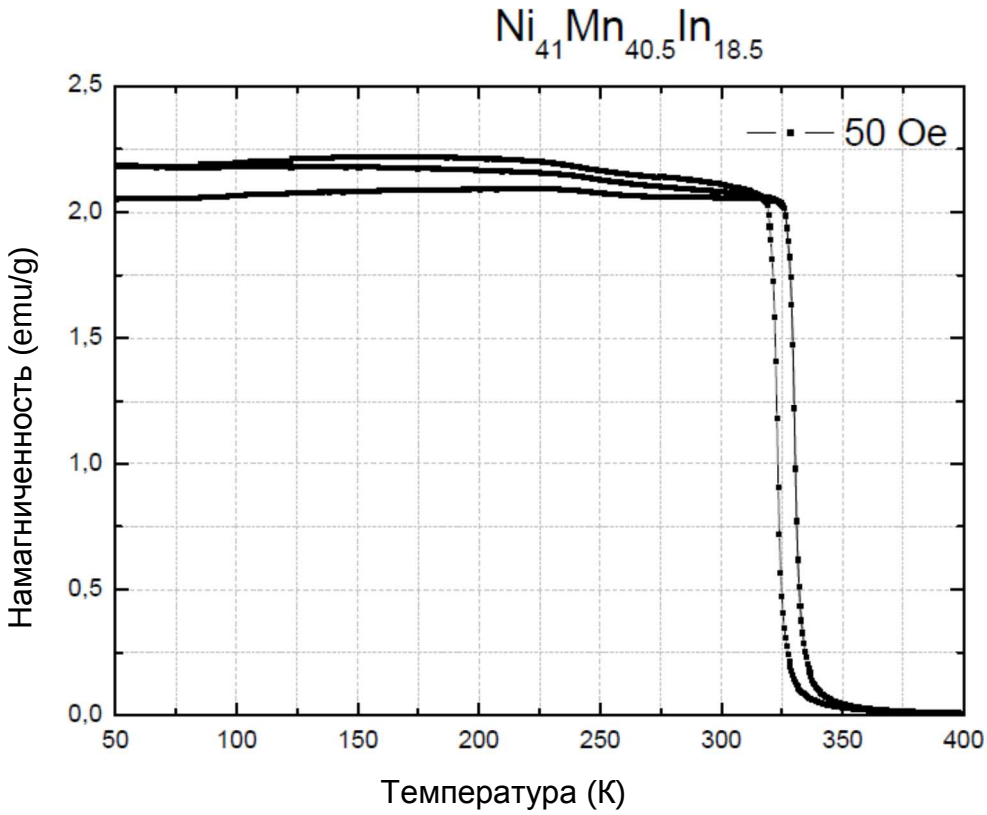


Рис. 3.1.5. Графики зависимости намагниченности M образцов («1G» - вверху, «2G» - внизу) от температуры в магнитном поле B=0,005 Тл.

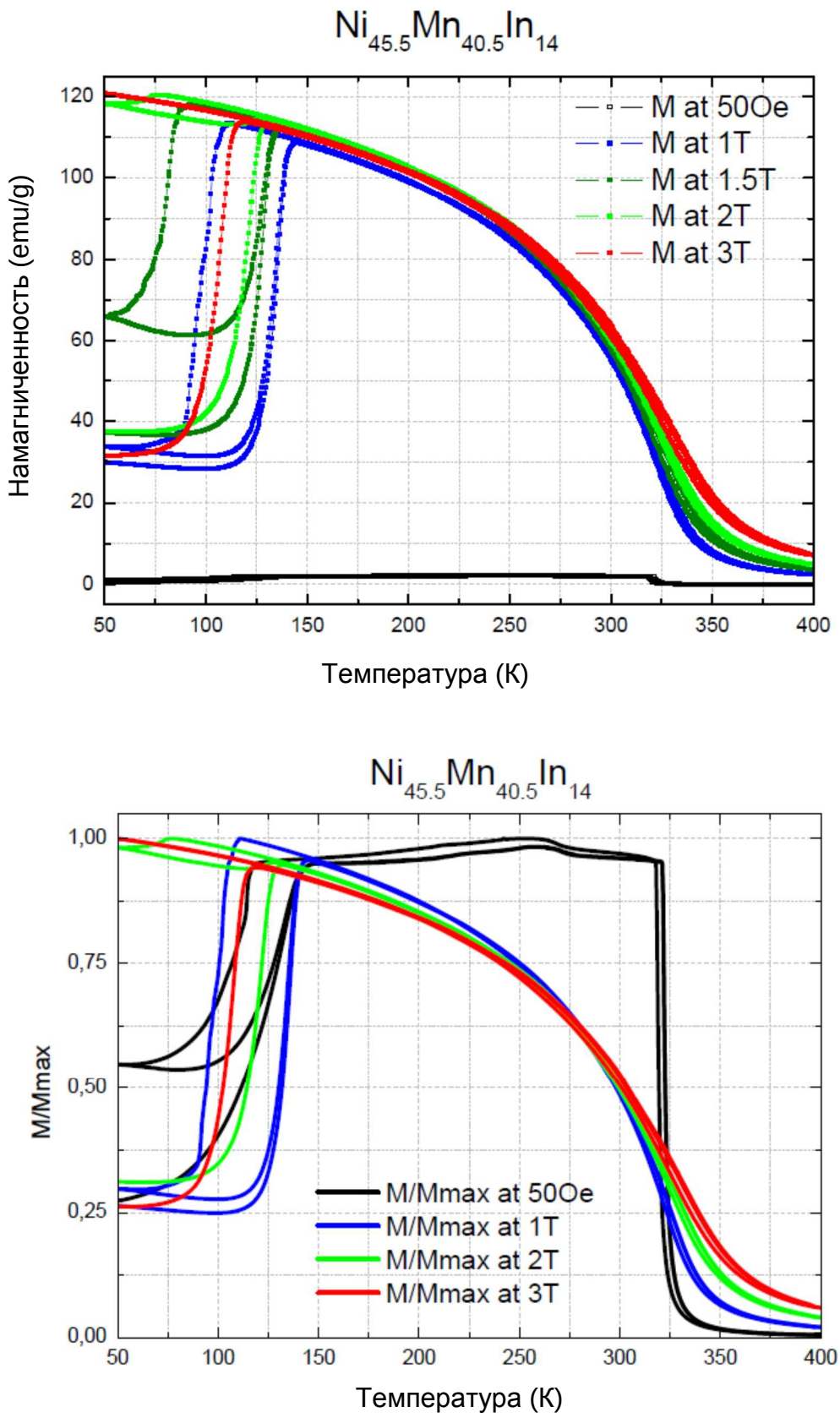
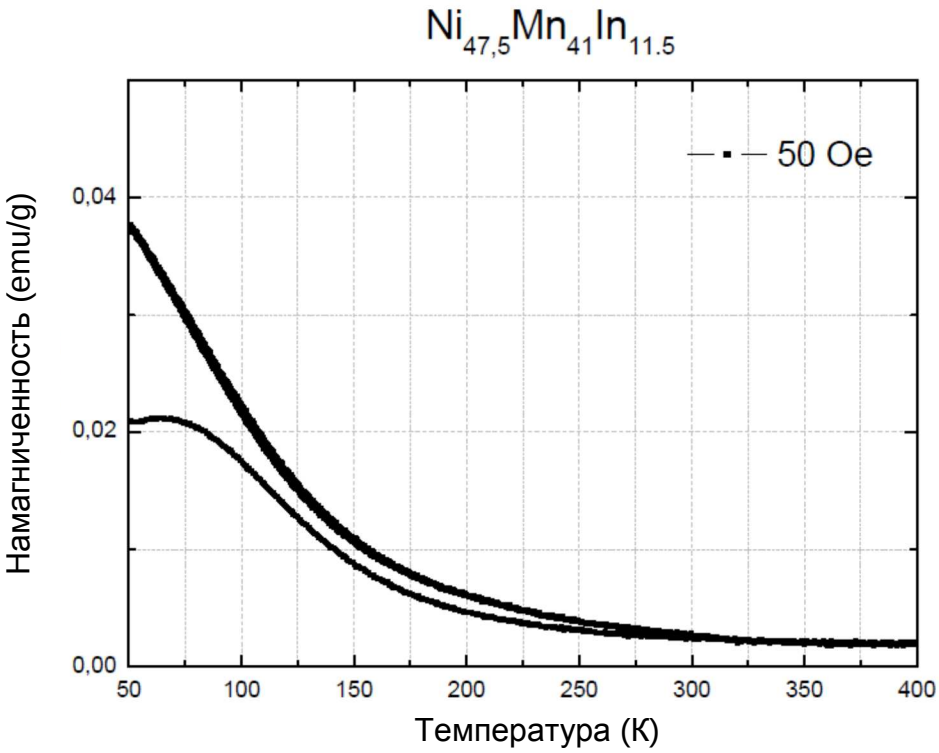


Рис. 3.1.6. Графики зависимости намагниченности M образца «3G» от температуры в магнитных полях B=0,005 Тл, 1 Тл, 1,5 Тл, 2 Тл, 3 Тл – вверху, они же, приведенные к максимальным значениям намагниченности Mmax в прикладываемых полях – внизу.



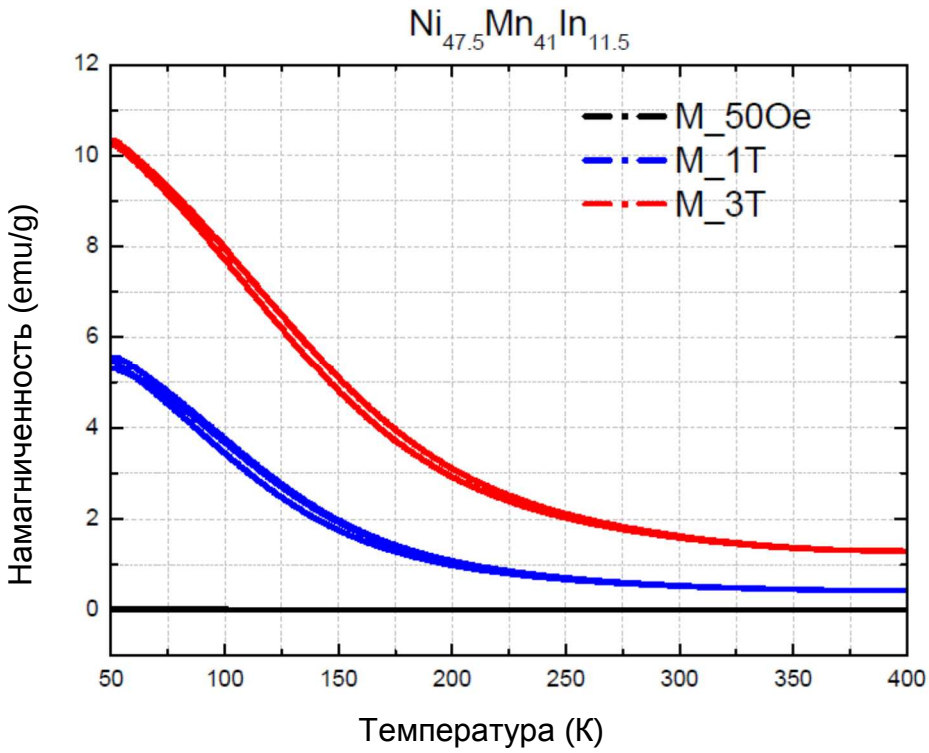
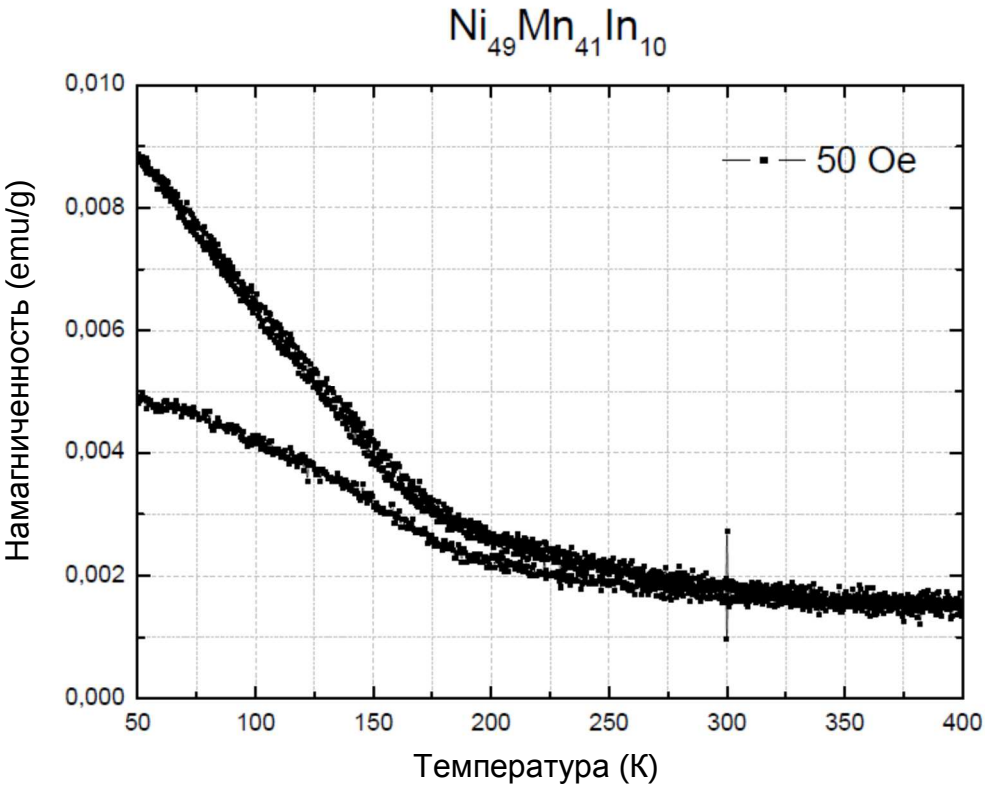


Рис. 3.1.7. Графики зависимости намагниченности M образца «4G» от температуры в магнитных полях B=0,005 Тл - вверху и B=0,005 Тл, 1 Тл, 3 Тл - внизу.



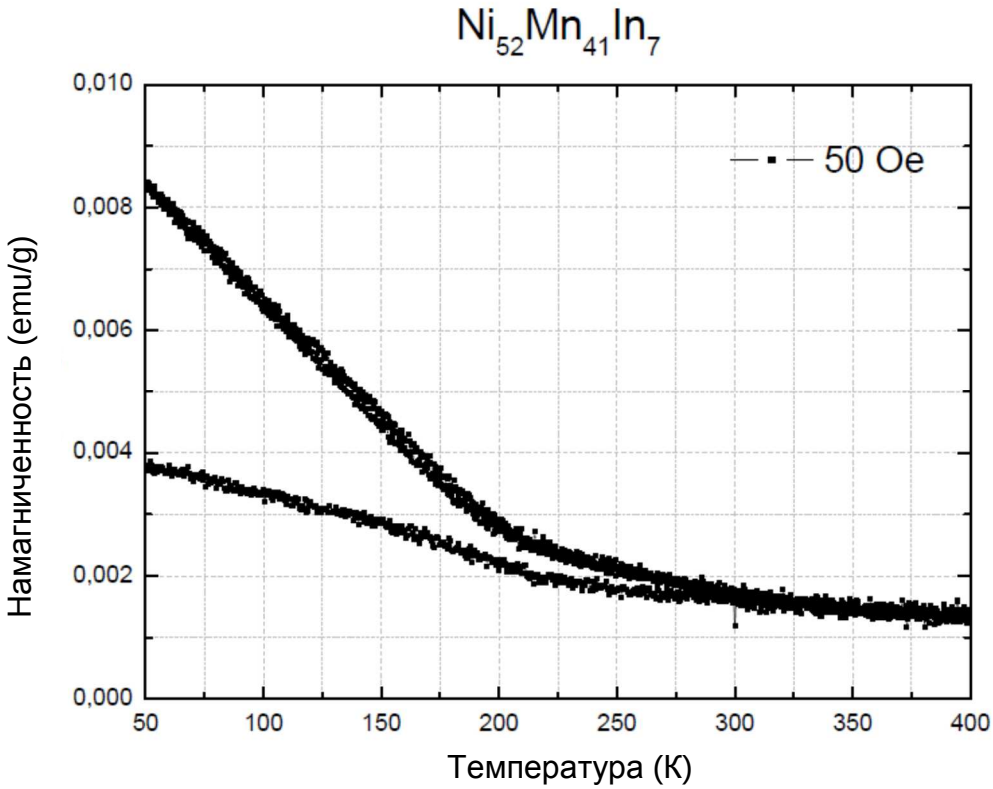


Рис. 3.1.8. Графики зависимости намагниченности M образцов («5G» - вверху, «6G» - внизу) от температуры в магнитном поле B=0,005 Тл.

На слабо полевых зависимостях $M_i(T)$ при B=0,005 Тл образцов, имеющих T_{CA}≈325К 2V/$Ni_{45,4}Mn_{40,9}In_{13,7}$, 3V/$Ni_{46,8}Mn_{38,4}In_{14,8}$, 4V/$Ni_{48,6}Mn_{35,6}In_{15,8}$, 3G/$Ni_{45,5}Mn_{40,5}In_{14}$ при температурах 265К, 263К, 262К, 263К четко, а образцов T_{CA}≈333К 1G/$Ni_{50,2}Mn_{39,8}In_{10}$, 2G/$Ni_{46,8}Mn_{44}In_{9,2}$ менее выражены точки экстремумов, которые, очевидно, свидетельствуют о процессах, сопровождающих мартенситный ФП первого рода. На это указывает гистерезис при их проявлении (см. рис.3.1.2, 3.1.3, 3.1.6, 3.1.5).

Серия «1V-6V» и «1G-6G» (рис. 3.1.1-3.1.8) продемонстрировала наличие в образцах либо ферромагнитного упорядочения при отсутствии мартенситного перехода, либо раздельный метамагнитоструктурный переход с высокотемпературной точкой Кюри, либо же высокотемпературный мартенситный переход, при котором отсутствует ферромагнетизм.

Кроме этого, образцы серии Indian1/$Ni_{50}Mn_{34}In_{16}$, Indian2/$Ni_{50}Mn_{34,5}In_{15,5}$, Indian3/$Ni_{50}Mn_{35}In_{15}$ демонстрируют слияние метамагнитоструктурного перехода с высокотемпературной точкой Кюри (рис. 3.1.9). Такое поведение характеризуется низким значением намагниченности ферромагнитной аустенитной фазы (на два порядка меньше, чем при раздельном метамагнитоструктурном переходе с высокотемпературной точкой Кюри). В то же время образцы данной серии демонстрируют на своей поверхности характерный рельеф мартенситных двойников при визуализации термоиндуцированного мартенситного превращения (рис. 3.1.10), несколько отличающийся по внешнему виду и четкости проявления от образцов с раздельными ФП.

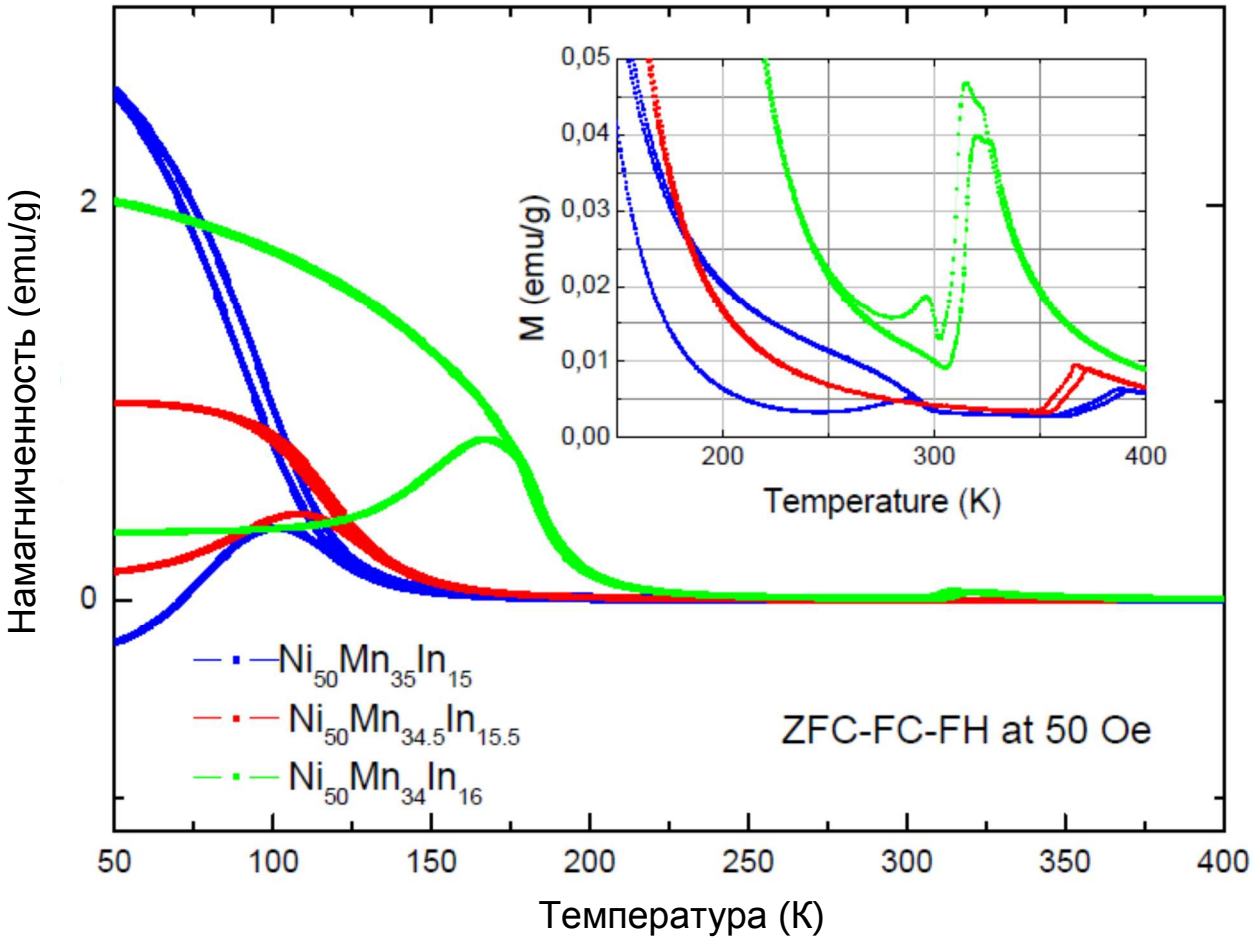


Рис. 3.1.9. Графики зависимостей намагниченности M образцов «Indian1» - $Ni_{50}Mn_{34}In_{16}$, «Indian2» - $Ni_{50}Mn_{34,5}In_{15,5}$, «Indian3» - $Ni_{50}Mn_{35}In_{15}$ от температуры (ось абсцисс) в магнитном поле B=0,005 Тл; вставка вверху справа - они же, но в увеличенном масштабе, относительно значения намагниченности метамагнитоструктурного перехода образцов.

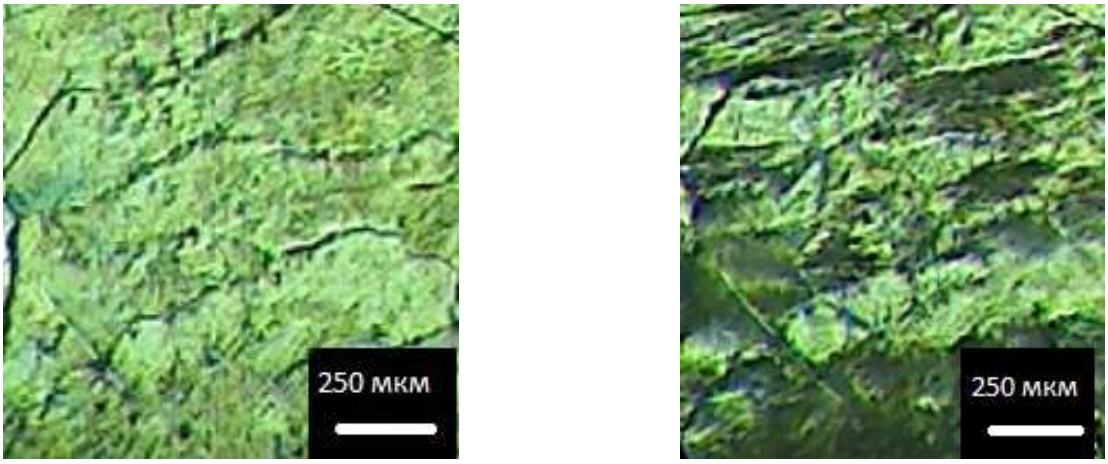


Рис. 3.1.10. Поверхностный рельеф образца Indian1/$Ni_{50}Mn_{34}In_{16}$, полученный при помощи оптического микроскопа, при термоиндуцированнном метамагнитоструктурном переходе: слева – поверхность образца в аустенитной фазе температура образца T = 360 K, справа – поверхность образца в мартенситной фазе T = 300 K.

3.2. Концентрационная фазовая диаграмма сплавов Гейслера семейства Ni-Mn-In

Одной из целей настоящей работы была проверка широко принятого в литературе представления [103] о том, что температура структурного ФП, который в семействе сплавов Гейслера Ni-Mn-X (X=Sn, In, Ga) может сливаться с метамагнитным ФП, то есть протекать как единый метамагнитоструктурный ФП, определяется на тройной фазовой диаграмме, главным образом, концентрацией свободных электронов *e*. Были изготовлены две серии образцов, которые имели составы, которые были бы наиболее характерными для проверки этой гипотезы: образцы «вертикальной» серии (6 образцов), для которых параметр *e* примерно постоянен и равен 7,82 (данное значение соответствует красной линии на треугольной фазовой диаграмме рис. 3.2.1), а для второй «горизонтальной» (6 образцов) параметр *e*, наоборот, наиболее резко изменяется от 7,05 до 8,28 (синяя линия на рис. 3.2.1).

Как уже отмечалось в главе 1, концентрация свободных электронов в ячейке сплава Ni-Mn-In рассчитывается по формуле: $e=10C_{Ni}+7C_{Mn}+3C_{In}$. , где C_{Ni} – атомная концентрация никеля в сплаве Ni-Mn-In, C_{Mn} – атомная концентрация марганца, C_{In} – атомная концентрация индия. Данное выражение представляет уравнение прямой в аффинной системе координат Ni-In на тройной фазовой диаграмме, этот факт строго доказывается ниже в приложении 1.

Первая «вертикальная» серия подобрана таким образом, чтобы в ней концентрация свободных электронов *e* была постоянна, а вторая серия так, чтобы *e* изменялось максимально при постоянном параметре μ. Геометрические места точек на плоской диаграмме тройного сплава, отвечающие постоянным параметрам $e=const$ и $\mu=const$, – перпендикулярные прямые, задающие на тройной диаграмме декартову систему координат (см. приложение). В работе выбрано, что пересечению прямых e=7,82 и μ=1,65 отвечает сплав $Ni_{45.5}Mn_{40.5}In_{14}$. Композиции остальных изготовленных сплавов лежат в интервале параметров *e*, μ: 7,05<e<8,28, $\mu=1$,65 и e=7,82, 1,59<μ<1,87.

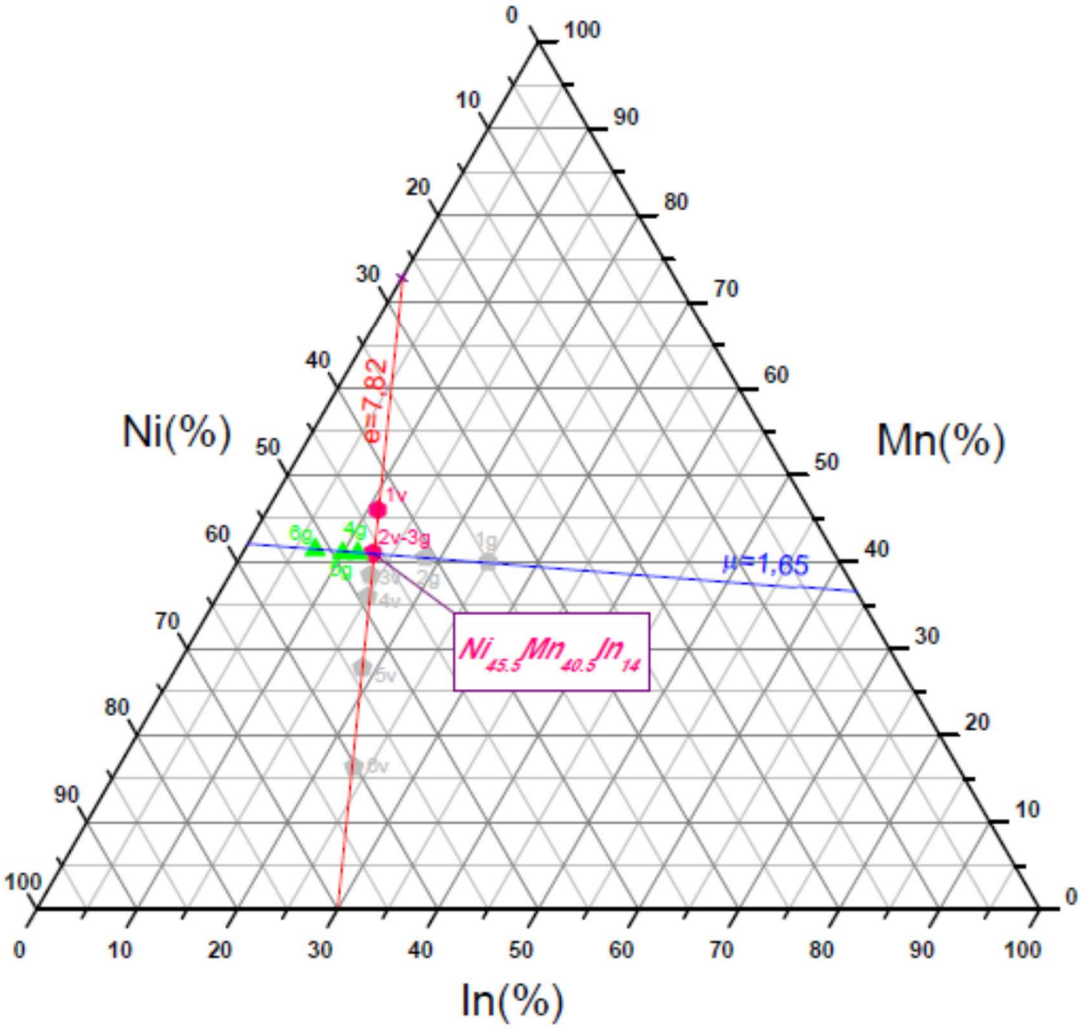


Рис. 3.2.1. Тройная фазовая диаграмма химического элементного состава образцов сплава Гейслера Ni-Mn-In (номинальные составы), «вертикальной» и «горизонтальной» серий. Обозначения: ⬟ - образцы в которых наблюдается ферромагнитный переход без мартенситного, ▲ - наблюдается мартенситный переход без ферромагнитного, ⬢ - наблюдается раздельный метамагнитоструктурный переход с высокотемпературной точкой Кюри

На тройной фазовой диаграмме, приведенной на рисунке 3.2.2, обобщены данные из мировой литературы и экспериментальные данные, полученные в настоящей работе. Изученный характер ФП в образцах, которые исследуются в настоящей работе, отражен на рис. 3.2.3а. Если добавить к ним данные из литературы, то получим рис. 3.2.3б.

На этих тройных диаграммах выделяются четыре различных области, отвечающие качественно различным проявлениям ФП и физическим свойствам сплавов (рис. 3.2.4): 1-я область, в которой отсутствует мартенситный переход, но имеется ферромагнитное упорядочение; 2-я область раздельного метамагнитоструктурного перехода с высокотемпературной точкой Кюри; 3-я область слияния метамагнитоструктурного перехода с высокотемпературной точкой Кюри и 4-я область сплавов с высокотемпературным мартенситным превращением, в которой отсутствует ферромагнетизм.

Проанализируем данные о ФП сплавов Гейслера в зависимости от параметров e и μ. Анализ совокупности этих данных опровергает предположение о том, что температура метамагнитоструктурного перехода определяется только параметром e. При данном e=7,82 зависимость температуры Кюри слабая, зависимость температуры мартенситного перехода от параметра μ резко немонотонна (см. рисунок 3.2.7). При минимальных исследованных значениях $1{,}59<\mu<1{,}67$ с увеличением μ наблюдается уменьшение температуры метамагнитоструктурного превращения, далее при $1{,}67<\mu<1{,}69$ метамагнитоструктурный переход исчезает, остается только ФП ферромагнетик-парамагнетик, при $1{,}69<\mu<1{,}73$ метамагнитоструктурный переход проявляет себя вновь, а при дальнейшем увеличении $\mu<1{,}73$, опять исчезает, остается только точка Кюри, которая снижается при увеличении μ. Обратим внимание на резкий немонотонный характер зависимости. На сегодняшний день остается открытым вопрос о поведении фазовой диаграммы в областях, обозначенных штриховыми линиями на рис. 3.2.7. В частности, предстоит выяснить: исчезновение перехода происходит непрерывно, снижением до абсолютного нуля или скачкообразно, при некотором значении температуры и параметра μ.

Рассмотрение ФП в исследуемых сплавах Гейслера дает следующее (см. рис. 3.2.5 и 3.2.6). Из серий «1V-6V» и «1G-6G» свойствами метамагнитоструктурного или структурного фазового перехода обладали образцы, в которых с уменьшением параметра *e* (*e*=8,07; 7,97; 7,83; 7,81; 7,80 см. табл. 3.1) наблюдается уменьшение значений характерных температур мартенситного перехода 510К, 418К, 280К, 214К, 118К для *Ms*, соответственно (рис. 3.2.5).

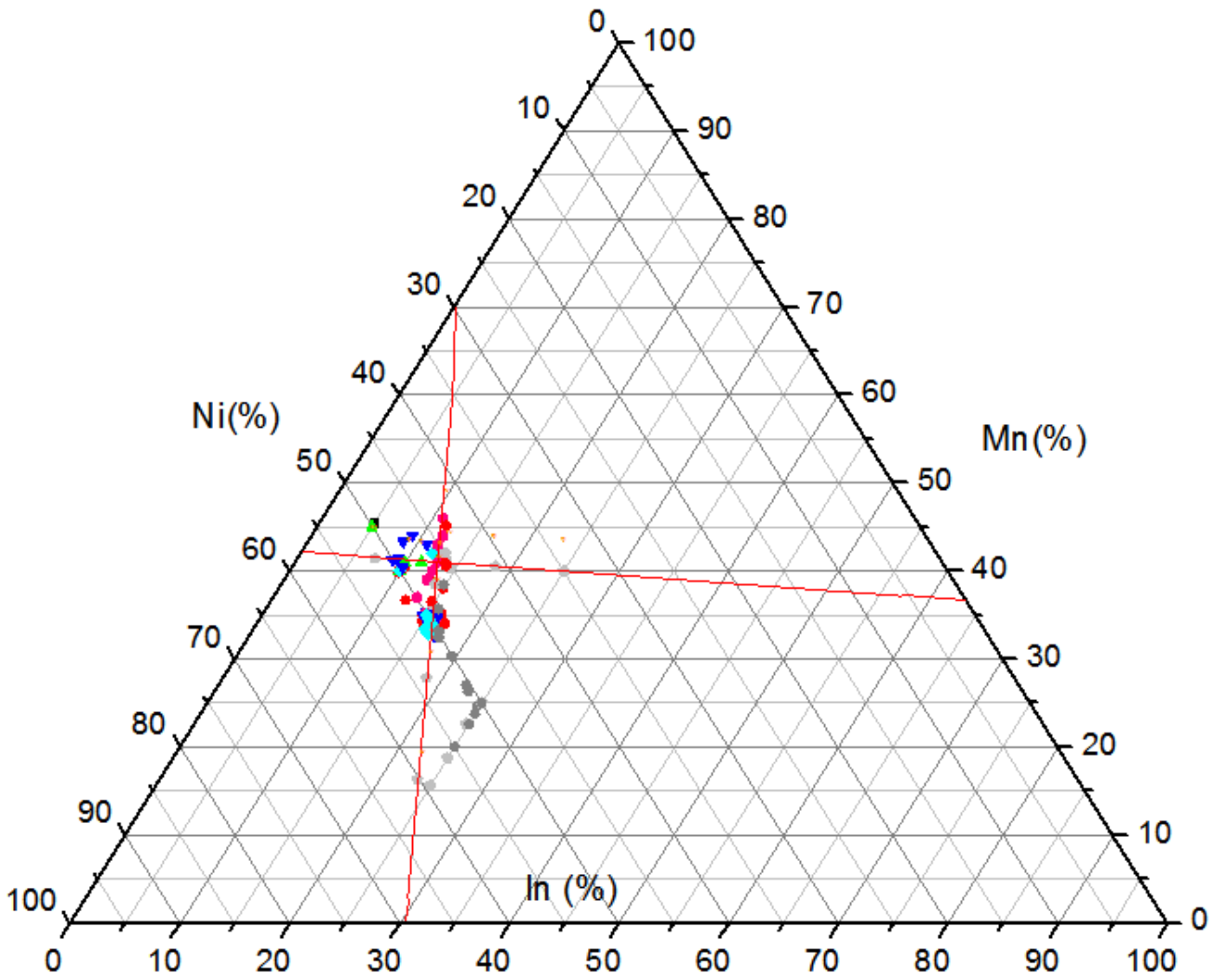
В свою очередь, экспериментальное измерение намагниченности в слабом магнитном поле *H*=50 Ое образцов первой серий показало, что у всей серии температуры Кюри (температура Кюри определялась по исчезновению самопроизвольной намагниченности [104], путем экстраполяции кривой зависимости *M(T)* до *M*=0 emu/g) равна ≈330К, за исключением образца с наибольшей концентрацией никеля (≈250 К). А у второй серии температура Кюри у трех образцов с пониженным содержанием никеля равна ≈340К, и оставшихся трех образцов с повышенной концентрацией никеля явно не наблюдается в измеряемом диапазоне температур. Таким образом, зависимость температуры Кюри от параметра *e* в исследованных сериях образцов практически не выявлена.

На рисунке 3.2.5 черными точками обозначены значения концентраций фазовой диаграммы для сплава $Ni_{0,5}Mn_{0,5-x}In_x$ при $0,05<x<0,25$, а красными - полученные в результате данной работе нестехиометрических образцов. Из этого можно заключить, что значения температур метамагнитоструктурного перехода для различных составов зависят от соотношения концентрации валентных электронов к межатомному расстоянию, причем тенденция увеличения температуры мартенситного перехода с увеличением *e* выполняется. Например, при *e* = 7,8 Тм = 100 К, а при *e* = 8,8 T_M = 700 К. Однако при постоянном значении μ=1,64 наблюдается отклонение от монотонности (см рис. 3.2.6). Можно сделать несколько предположений: отклонение от монотонности – результат не вполне точного определения состава; влияние неоднородности состава, которая определяется не только композицией, но и качеством термообработки, влиянием других факторов, например, примесей.

В целом можно заключить, что нестехиометрические составы на тройной фазовой диаграмме системы Ni-Mn-In формируют области различных свойств сплавов, приведенные на рисунке 3.2.3б, которые имеют довольно сложную топологию в пространстве диаграммы. Введение параметров e и μ в данной работе представляет попытку заменить три зависимых параметра – компонентов тройного сплава – Ni, Mn, In (они в сумме равны 1) на два независимых. Если смысл параметра e более менее ясен, то смысл параметра μ требует пояснения. Как показано в приложении, уравнения e и μ возможно интерпретировать как наличие фиктивного магнитного поля, зависимого от концентрации атомом Ni и Mn в сплаве или как наличие внутреннего отрицательного и положительного напряжения, создаваемого избытком атомом Ni и Mn.

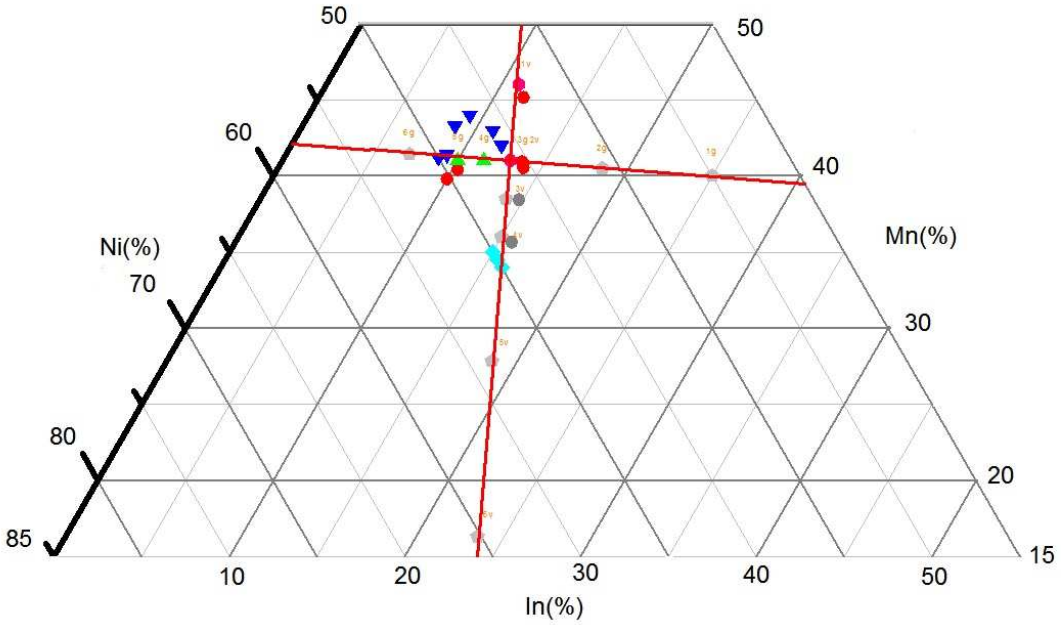
Тогда можно предположить наличие в сплавах Гейслера системы Ni-Mn-In такого критического состояния вещества в вершинах параболических зон, при котором будет наблюдаться метамагнитоструктурный фазовый переход, индуцированный малым магнитным полем или механическим напряжением. С данной гипотезой можно связать перспективу дальнейшего изучения физических свойств сплавов Гейслера системы Ni-Mn-In.

Для дальнейших экспериментов отобраны образцы с сочетанием ферромагнетизма и мартенситного перехода и наибольшей чувствительностью метамагнитоструктурного перехода к магнитному полю. Исследования методом нейтронной дифракции показали, что в сплаве $Ni_{50,2}Mn_{39,8}In_{10}$ (e=7,86, μ=5,98) в слабомагнитной мартенситной фазе присутствует антиферромагнитное упорядочение (см. подробнее раздел 2.4.).

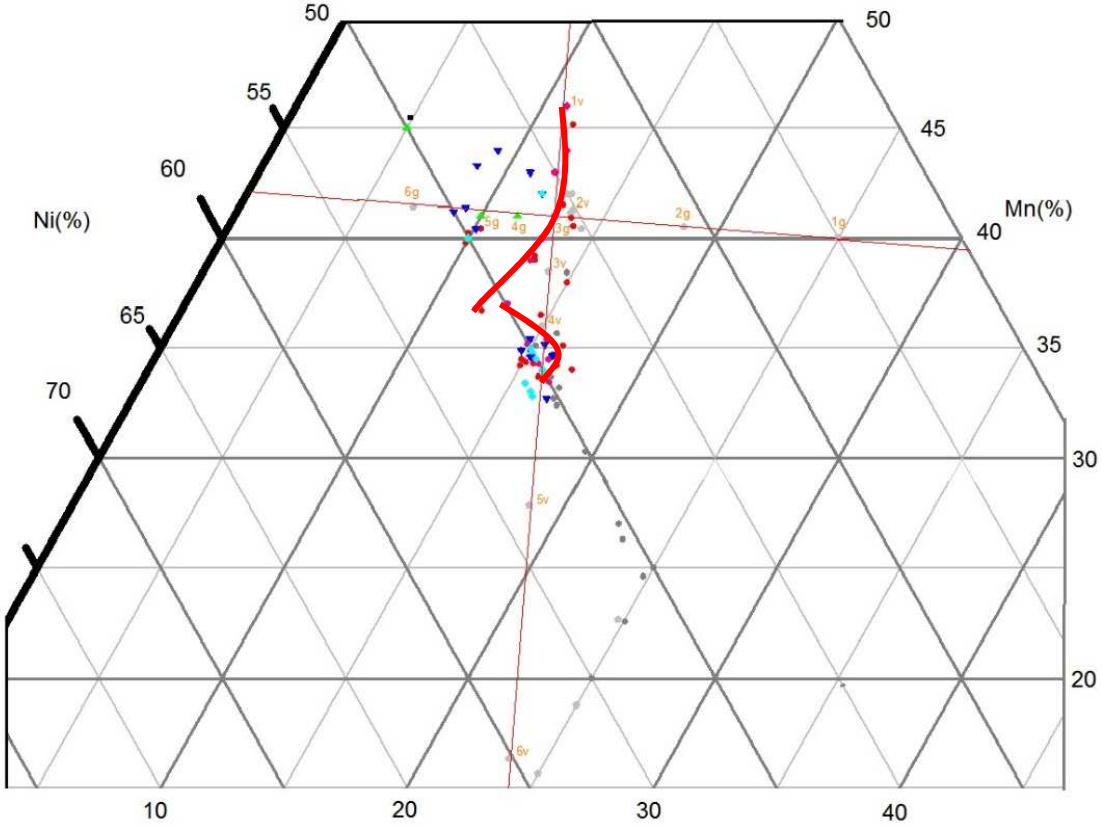


- присутствует ферромагнитный переход без мартенситного с данными композиции по EDX
- присутствует мартенситный переход без ферромагнитного с данными композиции по EDX
- присутствует раздельный метамагнитоструктурный переход с высокотемпературной точкой Кюри с данными композиции по EDX
- присутствует слившийся метамагнитоструктурный переход с высокотемпературной точкой Кюри с данными композиции по EDX
- присутствует ферромагнитный переход без мартенситного с данными композиции номинального состава
- присутствует мартенситный переход без ферромагнитного с данными композиции номинального состава
- присутствует раздельный метамагнитоструктурный переход с высокотемпературной точкой Кюри с данными композиции номинального состава
- присутствует слившийся метамагнитоструктурный переход с высокотемпературной точкой Кюри с данными композиции номинального состава

Рис. 3.2.2. Тройная фазовая диаграмма сплава Ni-Mn-In с данными из литературы и экспериментальными данными, полученными в результате исследования

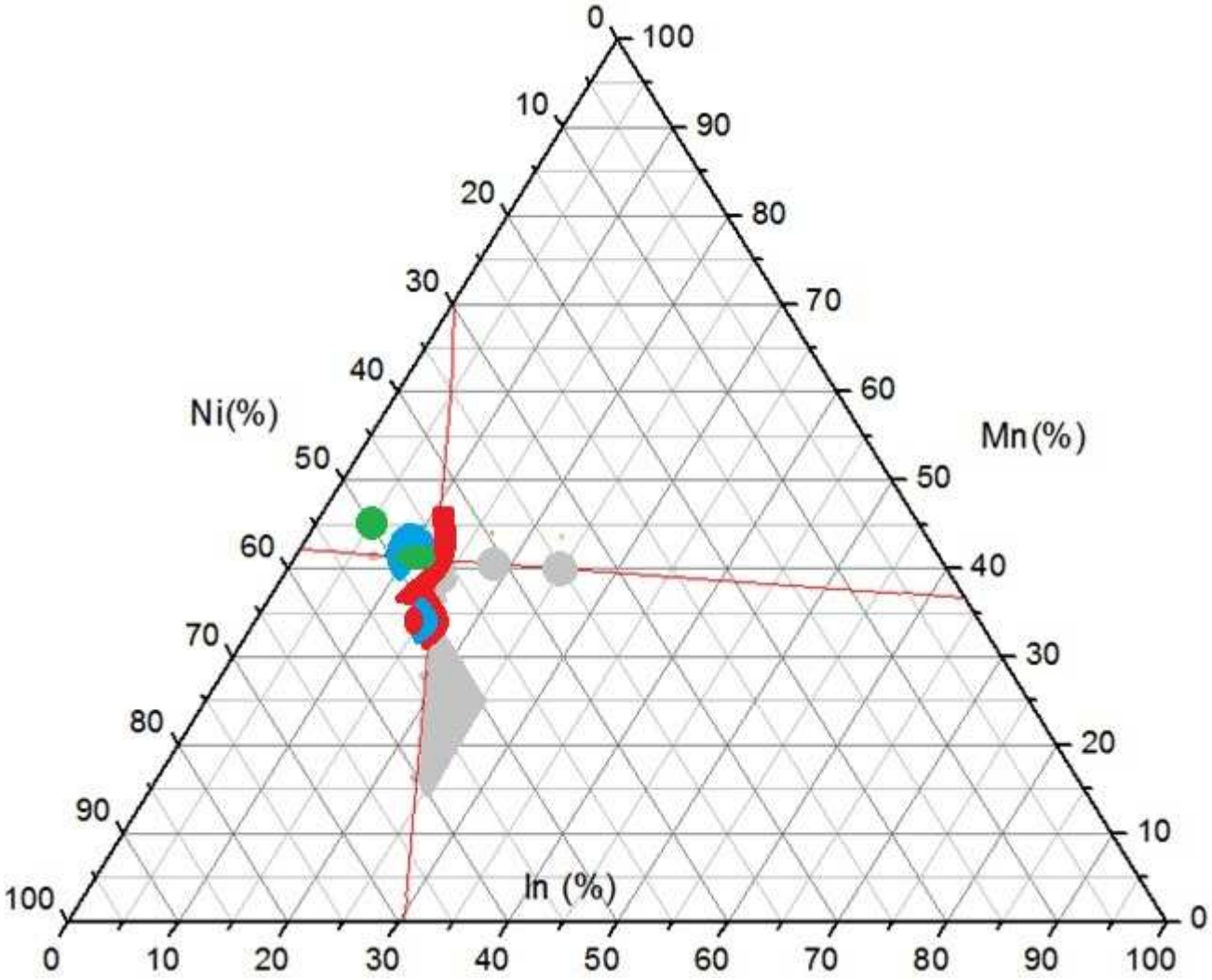


а



б

Рис. 3.2.3. Увеличенные участки тройной фазовой диаграммы сплава Ni-Mn-In: (а) − экспериментальные данные, полученные в результате исследования; (б) − данные из литературы и экспериментальные данные.



- раздельный метамагнитоструктурный переход с высокотемпературной точкой Кюри

- ферромагнитное упорядочение при отсутствии мартенситного перехода

- слияние метамагнитоструктурного перехода с высокотемпературной точкой Кюри

- высокотемпературный мартенситный переход, при котором отсутствует ферромагнетизм

Рис. 3.2.4. Тройная фазовая диаграмма сплава Ni-Mn-In и области с качественно различными физическими свойствам

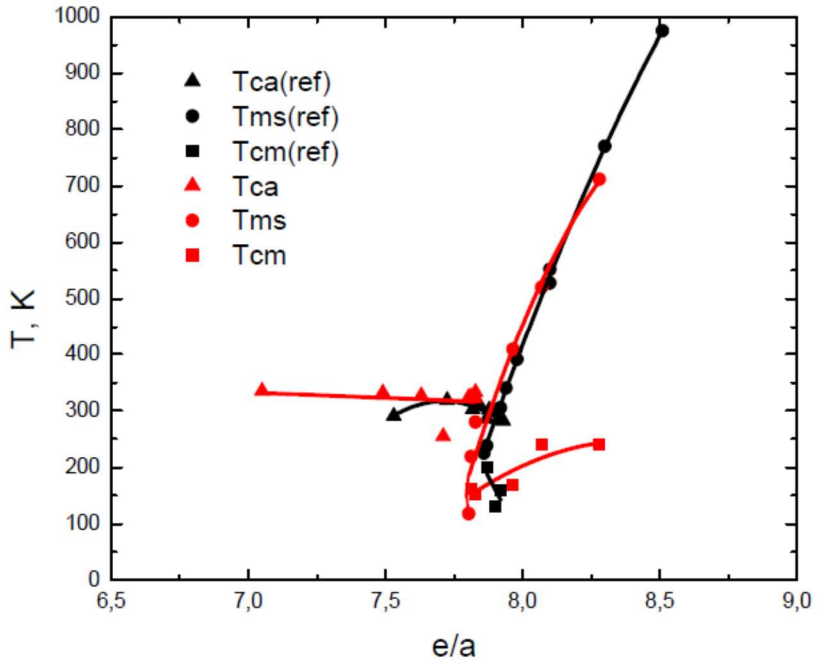


Рис. 3.2.5. Значения характерных температур (ось ординат) структурного и магнитного фазовых переходов в зависимости от параметра *e/a* (ось абсцисс) в сплаве Ni-Mn-In по данным [20] показаны черным цветом, красным – значения температуры начала мартенситного перехода T_{Ms}=*Ms*, температуры Кюри аустенитной фазы T_{ca} и температуры Кюри мартенситной фазы T_{cm} для образцов серий «1v-6v» и «1g-6g», исследуемых в настоящей работе.

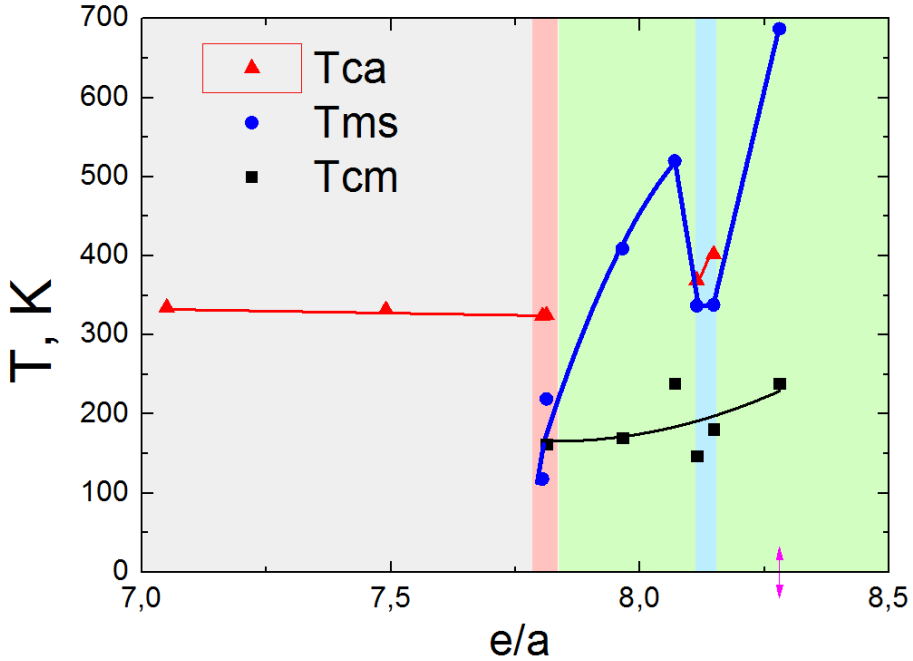


Рис. 3.2.6. Зависимость температуры (ось ординат) начала мартенситного перехода T_{Ms}=*Ms*, температуры Кюри аустенитной фазы T_{ca} и температуры Кюри мартенситной фазы T_{cm} от параметра *e* (ось абсцисс) в сплавах Гейслера семейства Ni-Mn-In при постоянном значении

μ=1,64 (цвета областей согласно легенде рис. 3.2.4.).

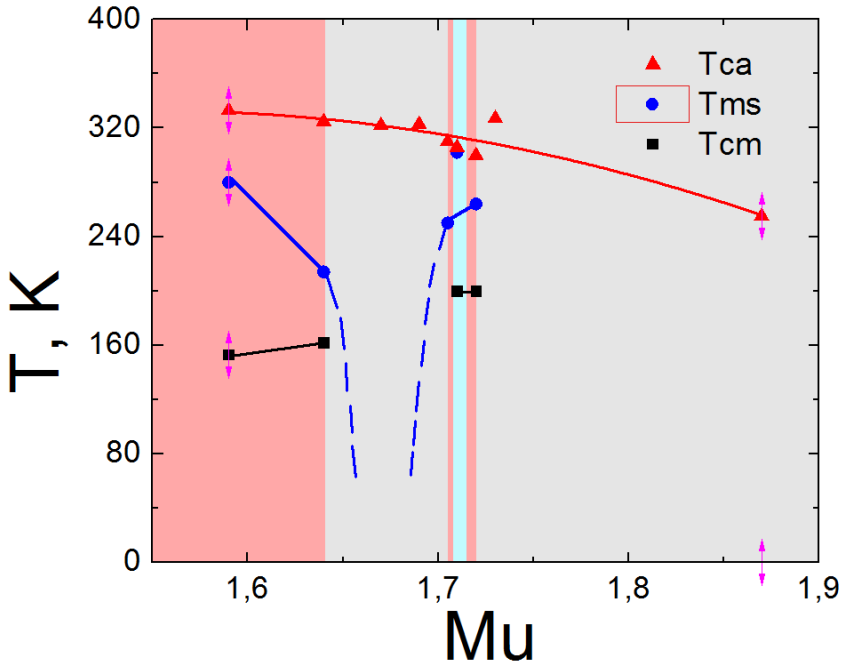


Рис. 3.2.7. Зависимость температуры (ось ординат) начала мартенситного перехода T_{Ms}=*Ms*, температуры Кюри аустенитной фазы T_{ca} и температуры Кюри мартенситной фазы T_{cm} от параметра μ (ось абсцисс) в сплавах Гейслера семейства Ni-Mn-In при постоянном значении *e*=7,82. Штриховые синие линии − возможная зависимость температуры превращения от параметра μ в области составов вблизи исчезновения мартенситного перехода.

3.3. Изменение характерных температур мартенситного перехода при включении магнитного поля

В данном разделе изучается полевая зависимость структурного перехода, которая есть следствие резкого различия магнитных свойств кристаллических фаз.

Рассмотрев литературные данные по изменению характерных температур метамагнитоструктурного фазового перехода при включении магнитного поля (чувствительность магнитоструктурного перехода к магнитному полю или полевая чувствительность $k=dMs/dH$), известно, что в сплавах Ni_2MnGa коэффициент полевой чувствительности составляет порядка (или несколько меньше) 1 К/Тл, в сплавах NiMnSn k = − (2-4) К/Тл [5]. Физическая причина этого заключается в том, что мартенситное превращение в этих сплавах совмещается с магнитным фазовым переходом из ферромагнитного в слабомагнитное (возможно, антиферромагнитное) состояние. Намагниченность мартенсита практически равна нулю. Отрицательный знак указывает на снижение температуры мартенситного превращения Ms при включении магнитного поля. Магнитное поле расширяет температурный диапазон существования сильно намагниченной, аустенитной фазы и сдвигает магнитоструктурный мартенситный переход влево по оси температур, происходит изменение характерных температур мартенситного перехода. Так этот эффект проявляется в сплаве NiMnIn и в работе [76] сообщается, что в сплаве $Ni_{46}Mn_{41}In_{13}$ коэффициент полевой чувствительности k= – 10 К/Тл при M_s=210К имеет рекордное значение для сплавов семейства Ni-Mn-X.

Одной из задач данной работы является оценка k − значения коэффициента чувствительности метамагнитоструктурного перехода к магнитному полю исследуемых образцов и получение сплавов с рекордным значением k.

Максимальный коэффициент полевой чувствительности характерных температур мартенситного перехода (см. табл. 3.3.1) наблюдался в сплаве $Ni_{45,5}Mn_{40,5}In_{14}$, где dM_s/dH= – 14,8 К/Тл, dM_f/dH < – 30 К/Тл, где зависимости $M_s(H)$ и $M_f(H)$ являются нелинейными. Полученные значения превышают наибольшее из опубликованных ранее, известных автору из статьи [76].

Таблица 3.3.1 – Значения коэффициента чувствительности метамагнитоструктурного фазового перехода для характерной температуры M_s

Маркировка образца / концентрация элементов $Ni_xMn_YIn_Z$ в образце	Температура начала ММСФП M_s, К	$\Delta M_s/dH$, смещение точки M_s ММСФП, К/Тл
1V/$Ni_{43,2}Mn_{45,1}In_{11,7}$	280	–3,0
2V/$Ni_{45,4}Mn_{40,9}In_{13,7}$	214	–7,5
3G/$Ni_{45,5}Mn_{40,5}In_{14}$	118	–14,8
0-1/$Ni_{50}Mn_{41,2}In_{8,8}$	338	–0,7
1-1/$Ni_{50,2}Mn_{39,8}In_{10}$	296	–3,8
2-1/$Ni_{46,8}Mn_{44}In_{9,2}$	319	–1,0
3-1/$Ni_{48}Mn_{43,3}In_{8,7}$	343	–0,1
4-1/ $Ni_{49,3}Mn_{40,4}In_{10,3}$	225	–6,7
5-1/$Ni_{49,4}Mn_{41,4}In_{9,2}$	337	–0,4
Indian1 $Ni_{50}Mn_{34}In_{16}$	312	–0,01
Indian2 $Ni_{50}Mn_{34.5}In_{15.5}$	366	–0,01
Indian3 $Ni_{50}Mn_{35}In_{15}$	387	–0,01

Перспективы технических применений метамагнитных сплавов с эффектом памяти формы Ni-Mn-In связаны с поиском композиций, способных к реверсивному мартенситному переходу вблизи комнатных температур и «гигантским» эффектам в полях постоянных магнитов B < 2Тл, данные эффекты ожидаются в сплавах с высокой полевой чувствительностью. Однако составы с рекордной полевой чувствительностью обладают характерными температурами гораздо ниже комнатной, например, для сплавов $Ni_{45,4}Mn_{41,5}In_{13,1}$ M_s=250К, $Ni_{50}Mn_{34}In_{16}$ M_s=264К [5], а полученные экспериментальные данные в данной работе показали dM_s/dH= –14,8 К/Тл для $Ni_{45,5}Mn_{40,5}In_{14}$ M_s=118К.

После легирования сплавов было выявлено, что максимальный коэффициент полевой чувствительности характерных температур ММСФП перехода (см. табл. 3.3.2) наблюдается в сплаве 7-3/$Ni_{43}Mn_{37,65}In_{12,35}Co_7$ при M_s=247К, где dM_s/dH= –14,4 К/Тл.

Таблица 3.3.2. – Характерные температуры легированных кобальтом сплавов

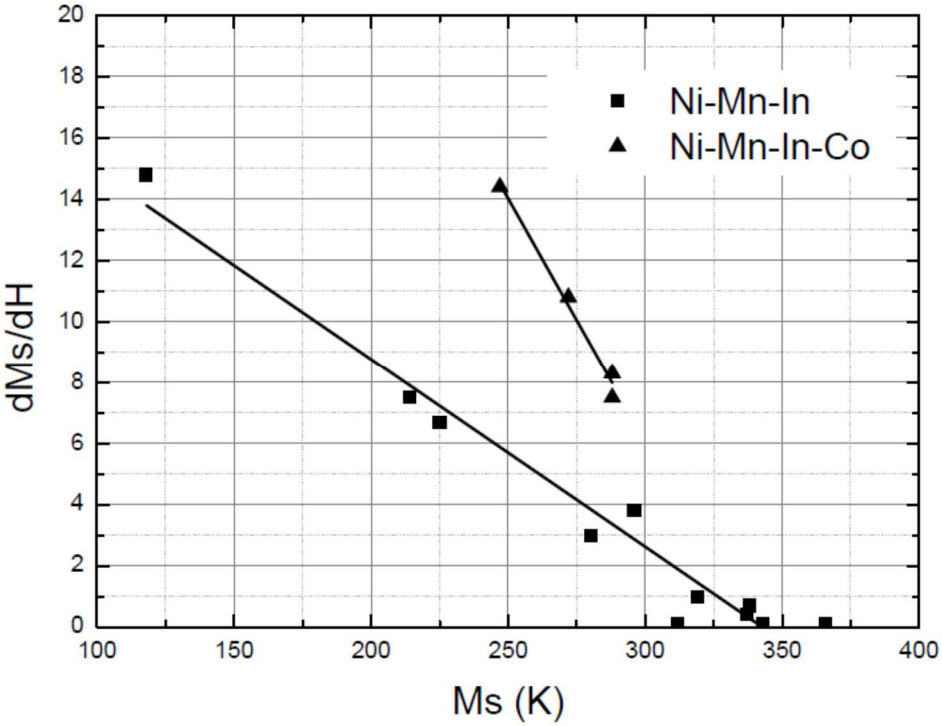
Маркировка образца / концентрация элементов $Ni_xMn_YIn_Z$ в образце	Температура Кюри, T_{ca},К (DSC)	A_s,К (DSC)	A_f,К (DSC)	M_s,К (DSC)	M_f,К (DSC)	$\Delta Ms/dH$, смещение точки мартенситного перехода, К/Тл
7-3/ $Ni_{43}Mn_{37,65}In_{12,35}Co_7$	424	258	287	247	218	–14,4
7-4/$Ni_{43}Mn_{37,7}In_{12,3}Co_7$	419	278	305	272	240	–10,8
7-5/ $Ni_{43}Mn_{37,8}In_{12,2}Co_7$	421	291	319	288	255	–8,3
7-6/ $Ni_{43}Mn_{37,9}In_{12,1}Co_7$	422	286	322	288	249	–7,5

Таким образом, можно сделать вывод об экспериментальном подтверждении увеличения коэффициента полевой чувствительности характерных температур ММСФП при легировании кобальтом (в показанном случае увеличение коэффициента более чем в два раза см. рис. 3.3.1а), но с примечанием того, что изготовить образцы заданной композиции очень сложно.

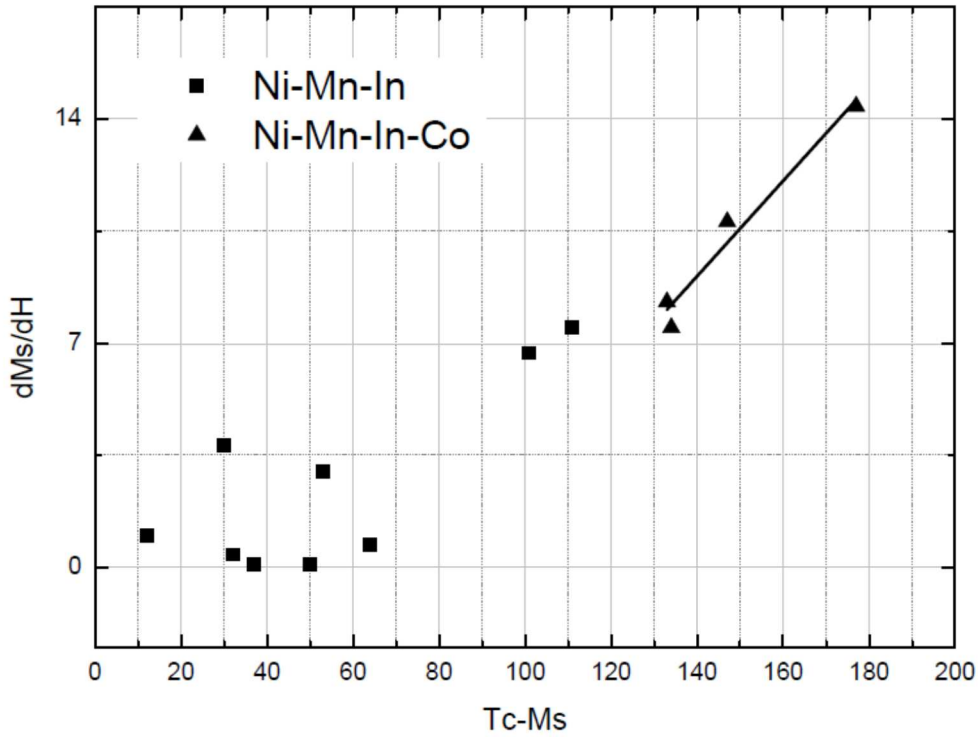
На рис. 3.3.1б показана зависимость коэффициента полевой чувствительности характерных температур ММСФП от температурного интервала существования ферромагнитной аустенитной фазы T_C-M_s (T_C – точка Кюри аустенита). Здесь видно, что увеличение температурного интервала существования аустенитной фазы влечет за собой увеличение коэффициента полевой чувствительности характерных температур ММСФП. Из данного качественного пояснения можно предположить, что при

магнитоиндуцированнном ММСФП изменение характерных температур должно происходить нелинейно.

В то же время необходимо заметить, что при увеличении внешнего магнитного поля при термомагнитном анализе от 0Тл до 3Тл, изменение $M_s(H)$ происходит линейно, а $M_f(H)$ – нелинейно, для которых на интервале от 0Тл до 1Тл систематически имеет место обратный знак коэффициента полевой чувствительности характерных температур ММСФП, что может в дальнейшем сказаться на технологических характеристиках прикладного назначения эффектов связанных с метамагнитоструктурным фазовым переходом.



а



б

Рис. 3.3.1. Зависимость коэффициента полевой чувствительности характерных температур -dM_s/dH для образцов с различными температурами *Ms* при *dH*=3Тл – (а) и оно же в зависимости от удаленности характерных температур от температуры Кюри T_c аустенитной фазы – (б).

3.4. Скрытая теплота мартенситного превращения, измеренная в нулевом магнитном поле

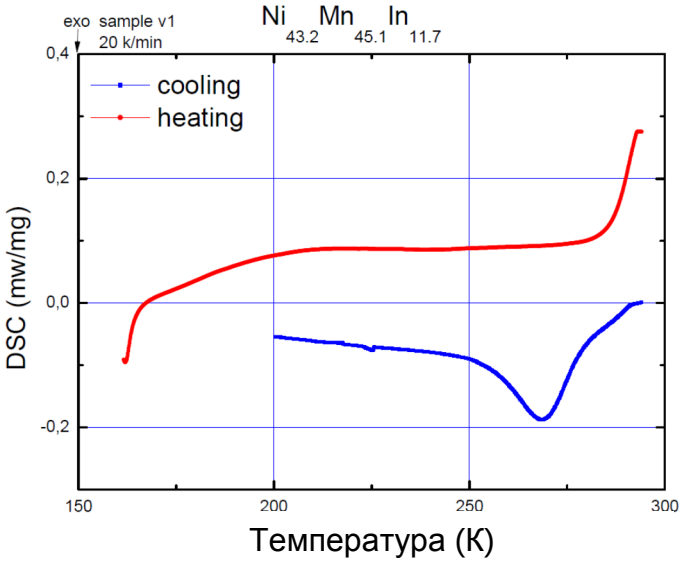
После термомагнитного анализа было проведено экспериментальное определение характерных температур фазовых переходов в исследуемых образцах методом дифференциальной сканирующей калориметрии.

Данный метод позволяет уточнить значения характерных температур фазовых переходов (см. таблица 3.3.1. данные в скобках), полученные при помощи термомагнитного анализа, а также определить значения скрытой теплоты фазовых переходов. Ниже приведены наиболее характерные графики, по которым определялись вышеуказанные значения.

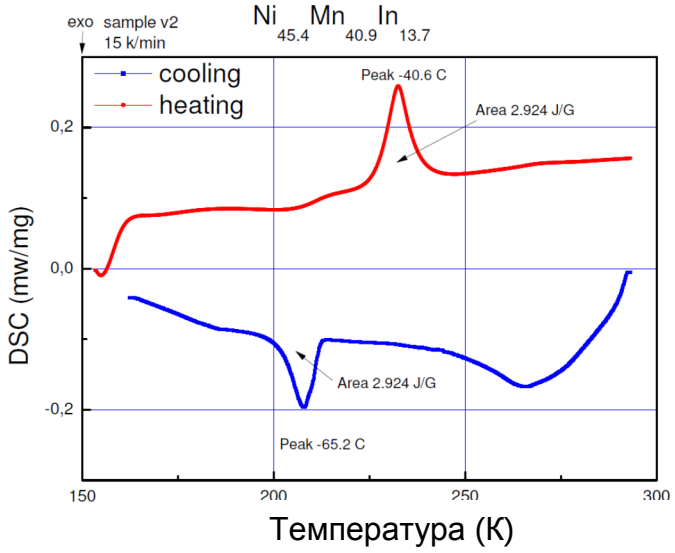
На рисунках 3.4.1-3.4.2. видны фазовые переходы первого рода (пики кривых при нагревании и охлаждении) в образцах 1V, 2V, 3G, 4G, 5G, 6G.

Образцы 4G, 5G, 6G претерпевают только мартенситное превращение против 1V, 2V, 3G с метамагнитоструктурным фазовым переходом, но для всех характерно превышение скрытой теплоты фазового перехода при нагревании (образование аустенитной фазы) скрытой теплоты фазового перехода при охлаждение (образование мартенситной фазы).

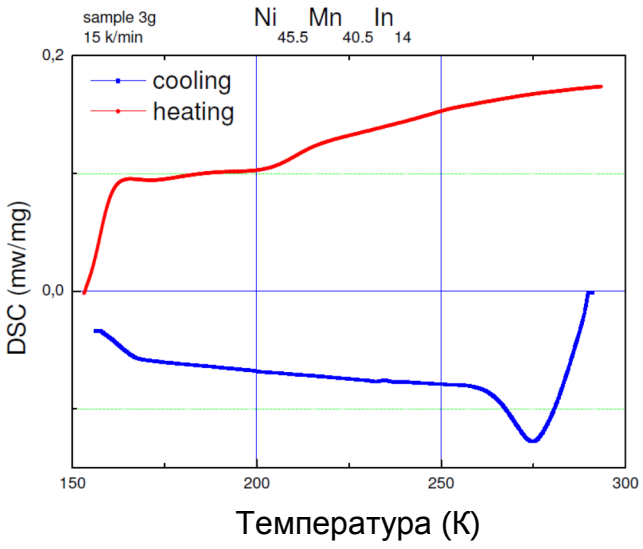
В работах [78, 105] проводилась оценка возможности применения уравнения Клайперона-Клаузиуса. Используя экспериментальные данные $M=f(T)$, вычисляли значение изменения энтропии, вызванное магнитным полем ΔS_M, которое затем сравнивали с изменением энтропии при фазовом переходе ΔS_t, количественное значение которого получали методом дифференциальной сканирующей калориметрии. В результате чего было установлено, что при условии экспоненциальной зависимости $T_t=f(H)$ (см. рис. 3.4.3) значение ΔS_M, вычисленное из уравнения Клайперона-Клаузиуса, равно значению ΔS_t, полученному методом дифференциальной сканирующей калориметрии в пределах пятипроцентной погрешности.



а



б



в

Рис. 3.4.1. Кривые дифференциальной сканирующей калориметрии образцов, красная кривая – при нагревании образца, синяя – при охлаждении:
(а) – образец 1V/$Ni_{43,2}Mn_{45,1}In_{11,7}$;
(б) – образец 2V/$Ni_{45,4}Mn_{40,9}In_{13,7}$;
(в) – образец 3G/$Ni_{45,5}Mn_{40,5}In_{14}$.

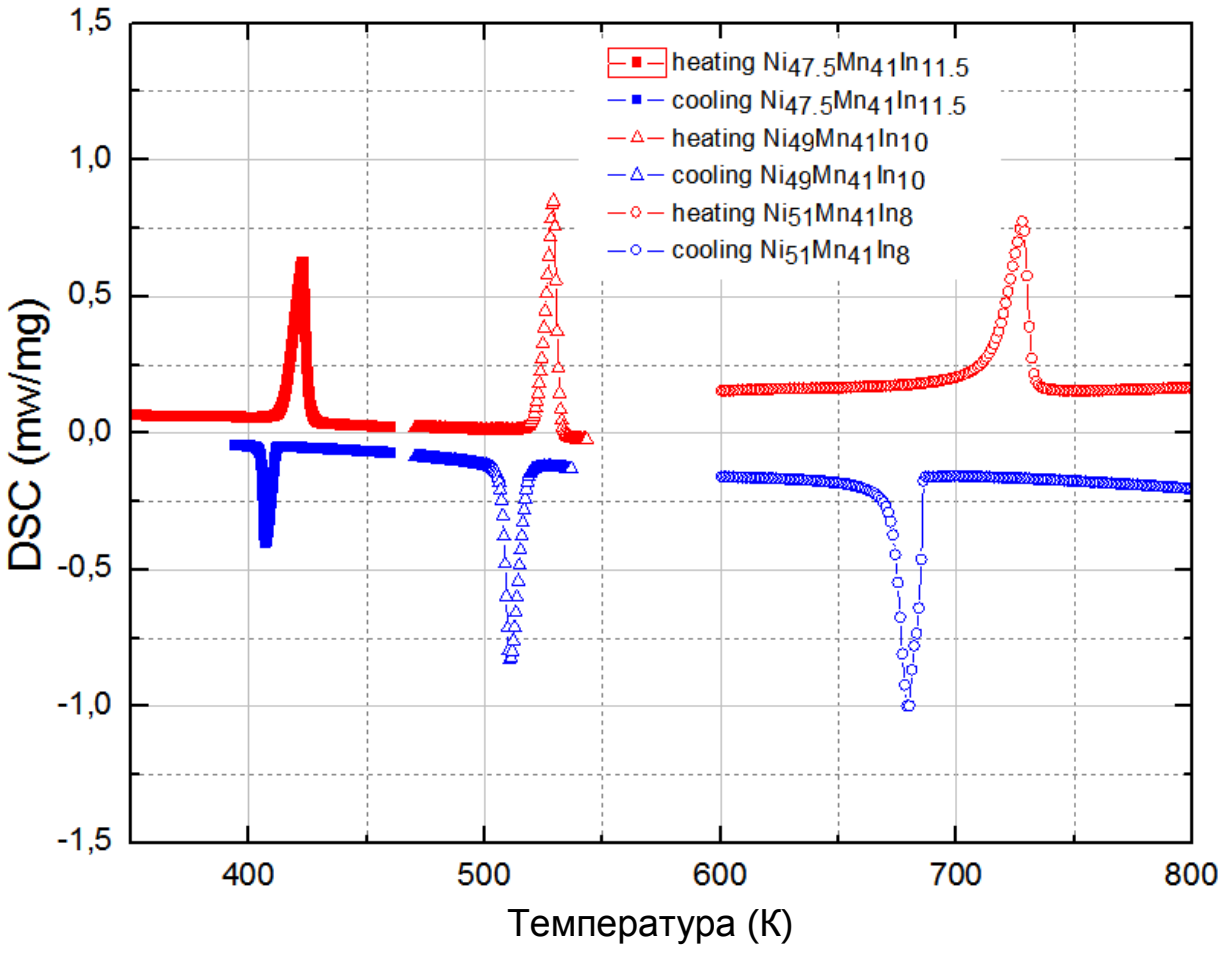


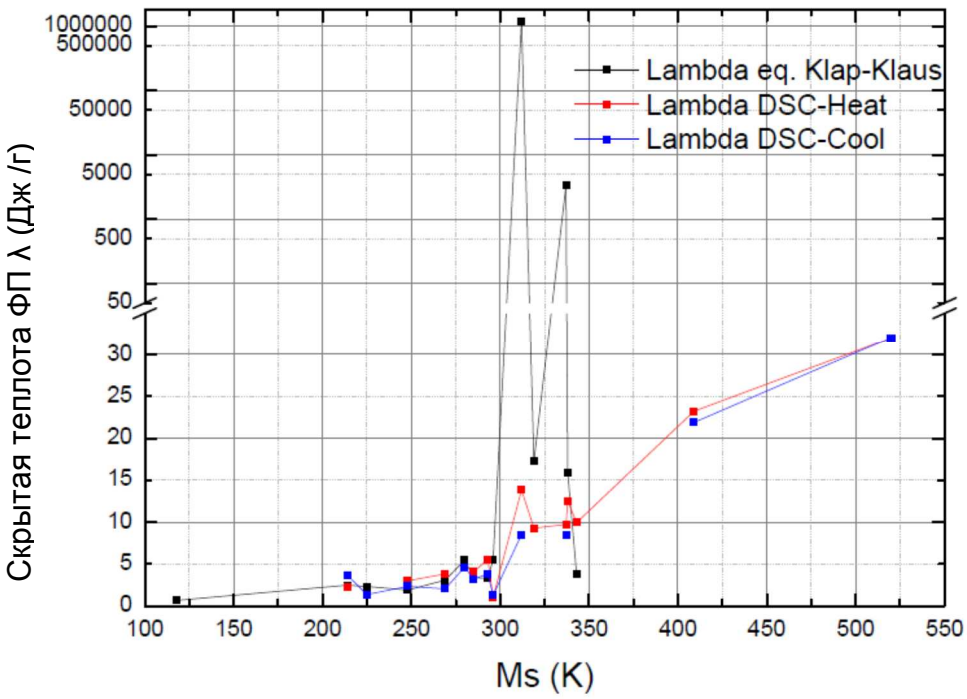
Рис. 3.4.2. Кривые дифференциальной сканирующей калориметрии образцов, красная кривая – при нагревании образца, синяя – при охлаждении.

В свою очередь, в данной работе был проведен термомагнитный анализ 25 образцов сплавов Гейслера системы Ni-Mn-In (см. табл. 3.4.1), в результате чего косвенные значения $\Delta S_M = \lambda_{косв} T$, полученные из уравнения Клайперона-Клаузиуса при изменении магнитного поля до 3 Тл, сравнивались со значениями $\lambda_{прям}$ прямых измерений ΔS_t методом дифференциальной сканирующей калориметрии, как в указанных выше работах. Данное сравнение значений теплоты фазового перехода приведено в табл. 3.3.1. и на рис. 3.3.3.

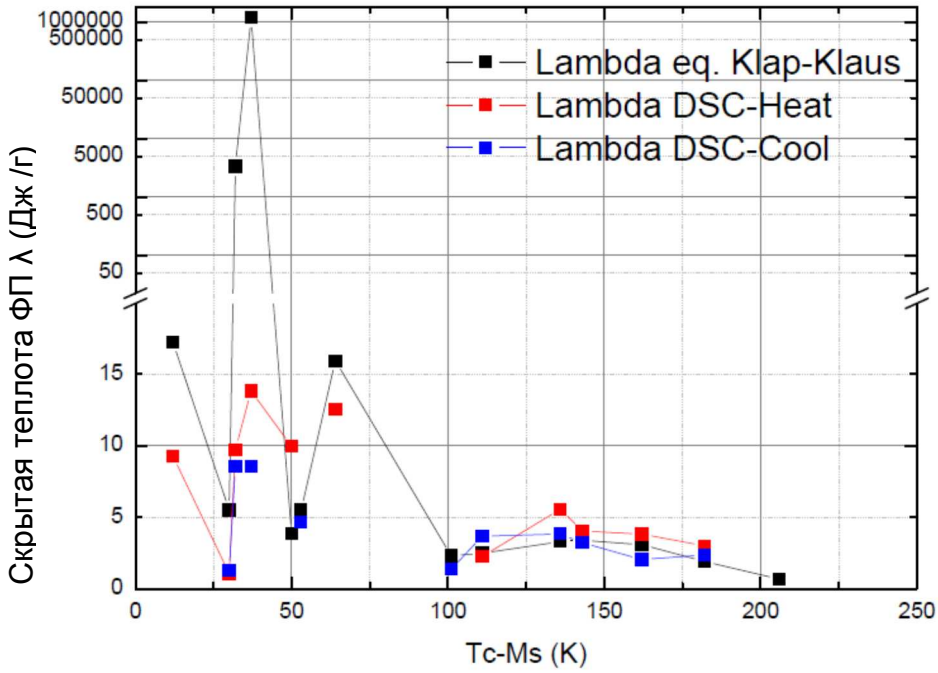
Таблица 3.4.1. – Данные по срытой теплоте фазовых переходов первого рода

Маркировка образца/ Концентрация элементов $Ni_XMn_YIn_Z$ в образце по данным EDX, WDX	dM_s/dH K/T	M_s (M_{sDSC}), K	$\lambda_{косв\ H=3Э}$, теплота фазового перехода, рассчитанная по экспериментальным данным $M=f(H, T)$, Дж/г	$\lambda_{прям\ H=0Э}$, теплота фазового перехода, измеренная методом ДСК, Дж/г
3G/$Ni_{45.5}Mn_{40.5}In_{14}$	−14.8	118	−0,67	н. д.
2V/$Ni_{45.4}Mn_{40.9}In_{13.7}$	−7.5	214	−2,479	при охл. 2,25 (при нагр. −3,67)
4-1/$Ni_{49,3}Mn_{40,4}In_{10,3}$	−6.7	225	−2.311	(−1.355)
1V/$Ni_{43.2}Mn_{45.1}In_{11.7}$	−3.0	280	−5,45	4,64
1-1/ $Ni_{50,2}Mn_{39,8}In_{10}$	−2,48	296 (290)	−5,486	1,282 (−1,048)
3-1/ $Ni_{48}Mn_{43,3}In_{8,7}$	−0,63	343 (н.д.)	−3,836	(−9,939)
2-1/ $Ni_{46,8}Mn_{44}In_{9,2}$	−0,5	319 (н.д.)	−17,246	(−9,277)
0-1/ $Ni_{50}Mn_{41,2}In_{8,8}$	−0,37	338 (н.д.)	−15,928	(−12,528)
5-1/ $Ni_{49,4}Mn_{41,4}In_{9,2}$	−0,01	337 (332)	$-3,377*10^3$	8,524 (−9,716)
Indian1/ $Ni_{50}Mn_{34}In_{16}$	−0,01	312 (н.д.)	$-1,186*10^6$	8,52 (−13,82)
4G/$Ni_{47.5}Mn_{41}In_{11,5}$	н. д.	(409) (н.д.)	нет данных	8,35 (−22,74)
5G/$Ni_{49}Mn_{41}In_{10}$	н. д.	(520) (н.д.)	нет данных	31.98 (−32.05)
7-3/ $Ni_{43}Mn_{37,65}In_{12,35}Co_7$	−13,1	247	−1,907	2,349 (−3,006)
7-4/ $Ni_{43}Mn_{37,7}In_{12,30}Co_7$	−11,4	272	−3,081	2,048 (−3,815)
7-5/ $Ni_{43}Mn_{37,8}In_{12,2}Co_7$	−8,2	288	−3,296	3,828 (−5,570)
7-6/ $Ni_{43}Mn_{37,8}In_{12,2}Co_7$	−8,1	288	−3,384	3,208 (−4,038)

*н.д. – нет данных



а



б

Рис. 3.4.3. Зависимость скрытой теплоты фазовых переходов (ось ординат) от характерных температур превращений (ось абсцисс): (а) – в зависимости от M_s, (б) – в зависимости от разницы T_C-M_S. Черные квадратные точки – значения, вычисленные при помощи уравнения Клайперона-Клаузиуса, красные – значения, полученные при помощи ДСК при нагревании, синии – ДСК при охлаждении.

В результате на данном этапе работы можно заключить, что уравнение Клапейрона-Клаузиуса приемлемо использовать только для сплавов системы Ni-Mn-In с температурой мартенситного перехода M_s не выше 300К (для сильных магнитных полей) или при условии, что точка Кюри превышает M_s не менее, чем на 50К (термомагнитный анализ показывает, что при таких условиях отсутствуют слившийся метамагнитоструктурный переход и фазовый переход ферромагнетик-парамагнетик в аустенитной фазе).

В температурном диапазоне M_s от 300К до 350К при слившихся метамагнитоструктурном фазовом переходе и переходе ферромагнетик-парамагнетик в аустенитной фазе наблюдается малая величина dT_t/dH, что влечет за собой большую ошибку косвенных данных и уравнение Клапейрона-Клаузиуса не применимо.

Для сплавов системы Ni-Mn-In для диапазона свыше 400К на данный момент нет данных для такого рода сопоставления. Предполагается, что в области выше 400К отсутствуют ферромагнитные свойства, вещество парамагнитно, и следовательно уравнение Клапейрона-Клаузиуса не применимо.

3.5. Выводы к главе 3

1. Получены сплавы с рекордно высоким коэффициентом полевой чувствительности характерных температур мартенситного перехода, равной при комнатной температуре.

2. В различных образцах систем Ni-Mn-In и Ni-Mn-In-Co с уменьшением температуры магнитоструктурного перехода линейно увеличивается коэффициент полевой чувствительности характерных температур данного фазового превращения (рис. 3.3.1).

3. Для составов системы Ni-Mn-In и Ni-Mn-In-Co при приближении температуры магнитоструктурного перехода (оно же при повышении этой температуры) к высокотемпературной точке температуре Кюри аустенитной фазы коэффициент полевой чувствительности характерных температур уменьшается практически до нуля.

4. Уравнение Клапейрона-Клаузиуса для косвенного определения скрытой теплоты метамагнитоструктурного перехода (или характерных температур данного перехода) применимо только при соблюдении условий, которые исключают наличие слившегося метамагнитоструктурного фазового перехода с высокотемпературной точкой Кюри в аустенитной фазе.

Глава 4. Термодинамическая модель для описания влияния внешнего магнитного поля на метамагнитоструктурный фазовый переход первого рода

Как показано в предыдущих разделах, в семействе сплавов Гейслера Ni-Mn-In у различных составов имеется несколько основных характерных черт проявления ФП. Температуры мартенситного перехода чувствительны к полю и уменьшаются при его увеличении. При метамагнитоструктурном переходе наблюдается температурный гистерезис. Левый и правый край петли гистерезиса имеют различные скорости изменения при увеличении поля. В результате – гистерезис увеличивается с полем, а скрытая теплота ФП уменьшается. Рассмотрим простую термодинамическую модель для объяснения этих фактов.

4.1. Формулировка задачи. Уравнение Клапейрона-Клаузиуса

Необходимым условием реализации любого фазового перехода является равенство термодинамических потенциалов фаз [104] при некоторой температуре. При условиях наблюдения перехода при заданных температурах и магнитном поле для расчета равновесия фаз должен быть выбран термодинамический потенциал свободной энергии F магнетика [106, 107, 108]:

$$F = U - TS - MH. \tag{4.1.1}$$

Изменение свободной энергии равно:

$$dF = -SdT - MdH. \tag{4.1.2}$$

Минимум F задает условие термодинамического равновесия магнитного тела с ФП при обратимом процессе, протекающем в условиях постоянных температуры и внешнего магнитного поля. Необходимо отметить, что изменение свободной энергии dF равно работе, производимой над телом при обратимом изотермическом процессе при постоянном внешнем поле.

Пусть равенство свободной энергии фаз аустенита – F_A и мартенсита − F_M магнетика с ФП 1-го рода без поля наблюдается при температуре T_0: $F_A(0)=F_M(0)=F_0$, тогда при включении магнитного поля H точка равновесия фаз будет смещаться от начальной температуры T_0 до некоторой температуры $T_t=T_t(H)$,

которую можно рассчитать в первом приближении, переходя в дифференциальном равенстве (4.1.2) к конечным разностям:

$$F_A - F_0 = - S_A(T_t - T_0) - M_A H, \quad (4.1.3)$$

$$F_M - F_0 = - S_M(T_t - T_0) - M_M H, \quad (4.1.4)$$

где M_A, M_M – намагниченности аустенитной и мартенситной фаз, соответственно. Вычитая (4.1.3) из (4.1.4), получаем:

$$(S_A - S_M)(T_t - T_0) + (M_A - M_M)H = 0, \text{ или}$$

$$(T_t - T_0) = - H(M_A - M_M)/(S_A - S_M). \quad (4.1.5)$$

Это соотношение принято называть уравнением Клапейрона-Клаузиуса. В рассмотренном в предыдущем разделе случае для сплавов Ni-Mn-In с избытком Ni намагниченностью мартенсита M_M можно пренебречь по сравнению с намагниченностью аустенита M_A, из чего следует:

$$\Delta T(H)/T_0 = (T_t - T_0)/T_0 = - M_A H/\lambda, \quad (4.1.6)$$

где $\lambda_0 = T_0(S_A - S_M)$; – скрытая теплота метамагнитоструктурного ФП 1-го рода. Заметим, что при выводе соотношения (4.1.6) мы пренебрегли зависимостью энтропии фаз магнетика от температуры в интервале от T_0 до $T_0 + \Delta T(H)$ и от магнитного поля в интервале изменения значений поля от 0 до H. Изменение температуры ФП при включении магнитного поля оказалось отрицательным, как и наблюдается качественно в эксперименте. Физический смысл данного выражения: при изменении магнитного поля от 0 до величины H изменение температуры фазового перехода $\Delta T(H)$ пропорционально изменению поля и намагниченности магнетика ΔM, отнесенным к скрытой теплоте ФП 1-го рода. Знак эффекта поля отвечает более общему принципу термодинамики – принципу Ле Шателье-Брауна.

4.1.1. Описание точек потери устойчивости и гистерезиса фазового перехода 1-го рода в первом порядке разложения свободной энергии по изменению поля и температуры

Для того чтобы описать поведение точек потери устойчивости фаз (границ гистерезиса) в промежуточной области вблизи ФП 1-го рода, запишем выражения для разложения свободной энергии структурных фаз аустенита и мартенсита $F_A(T,H)$ и $F_M(T,H)$ вблизи точки их равенства T_0 с учетом зависимости энергии аустенитной и мартенситной фаз от их деформации $(\varepsilon_A - \varepsilon_{A0})$ и $(\varepsilon_M - \varepsilon_{M0})$:

$$F_A - F_0 = -S_A(T-T_0) - M_A H + 1/2\, E_A\, (\varepsilon_A - \varepsilon_{A0})^2, \qquad (4.1.7)$$

$$F_M - F_0 = -S_M(T-T_0) - M_M H + 1/2\, E_M\, (\varepsilon_M - \varepsilon_{M0})^2, \qquad (4.1.8)$$

здесь E_M, E_A – упругие модули мартенситной и аустенитной фаз. Параметры $(\varepsilon_A-\varepsilon_{A0})$ и $(\varepsilon_M- \varepsilon_{M0})$ в настоящем элементарном рассмотрении будем считать скалярными. Однако зависимостью энтропии фаз от поля априорно пренебрегать не будем.

Примем, что свободная энергия сплава в промежуточной области ФП 1-го рода равна (см. рис. 4.1.1):

$$F = \min(F_A, F_M), \qquad (4.1.9)$$

где $$F_A - F_0 = -S_A(T-T_0) - M_A H + 1/2\, E_A\, (\varepsilon_A - \varepsilon_{A0})^2, \qquad (4.1.10)$$

$$F_M - F_0 = -S_M(T-T_0) - M_M H + 1/2\, E_M\, (\varepsilon_M - \varepsilon_{M0})^2. \qquad (4.1.11)$$

Если допустить, что спонтанная равновесная деформация мартенсита и аустенита ε_{A0}, ε_{M0} не зависят от температуры, тогда для нахождения температур T_B и T_H – абсолютной потери устойчивости фаз (верхней и нижней границы петли гистерезиса ФП 1-го рода), в магнитном поле H получим следующие выражения:

$$F_A\,(T_H, H, \varepsilon_{A0}) = F_M\,(T_H, H, \varepsilon_{A0}), \qquad (4.1.12)$$

$$F_A\,(T_B, H, \varepsilon_{M0}) = F_M\,(T_B, H, \varepsilon_{M0}), \qquad (4.1.13)$$

откуда следует:

$$-S_A(T_H-T_0) - M_A H = -S_M(T_H-T_0) - M_M H + 1/2\, E_M\, (\varepsilon_{A0} - \varepsilon_{M0})^2 \qquad (4.1.14)$$

$$-S_M(T_B-T_0) - M_M H = -S_A(T_B-T_0) - M_A H + 1/2\, E_A\, (\varepsilon_{M0} - \varepsilon_{A0})^2. \qquad (4.1.15)$$

Здесь обозначено $\Delta\varepsilon = \varepsilon_{A0} - \varepsilon_{M0}$. Эти выражения позволяют вычислить величины $Tв$ и T_M, и ширину петли гистерезиса ФП 1-го рода $\Delta T = Tв - T_M$:

$$Тн - T_0 = -(E_M(\Delta\varepsilon)^2 + 2H(M_A - M_M)) / (2(S_A - S_M)), \quad (4.1.16)$$

$$Тв - T_0 = -(-E_A(\Delta\varepsilon)^2 + 2H(M_A - M_M)) / (2(S_A - S_M)), \quad (4.1.17)$$

$$\Delta T = Тв - Тн = (E_M + E_A)(\Delta\varepsilon)^2 / (2(S_A - S_M)). \quad (4.1.18)$$

ΔT – не зависит в первом порядке по $\Delta T/T_0$ от поля H.

Учтем зависимость энтропии фаз от магнитного поля:

$$S_A(H) = S_{A0}(1 - \sigma_A H), \quad (4.1.19)$$

$$S_M(H) = S_{M0}(1 - \sigma_M H). \quad (4.1.20)$$

Для случая ММСФП в системе Ni-Mn-In, описанных выше в разделе 3.1, намагниченность мартенсита вблизи ФП 1-го рода практически отсутствует. Следовательно, мы можем положить, что намагниченность $\sigma_M = 0$.

Из (4.1.16) и (4.1.17) запишем уравнения смещения температур – верхней и нижней границ петли температурного гистерезиса при включении магнитного поля

$$Тн = T_0 - (E_M(\Delta\varepsilon)^2 + 2H(M_A - M_M)) / (2(S_A - S_M)), \quad (4.1.21)$$

$$Тв = T_0 + (E_A(\Delta\varepsilon)^2 - 2H(M_A - M_M)) / (2(S_A - S_M)), \quad (4.1.22)$$

и с учетом данных таблицы 4.1.1 решим его.

Используя систему компьютерной алгебры, построим графическую зависимость *Тн* и *Тв* от *H* без учета влияния магнитного поля энтропию фаз (см. рис. 4.1.2 «а»), исходя из:

$$Тн = T_0 - (E_M(\Delta\varepsilon)^2 + 2H(M_A - M_M)) / (2(S_A - S_M)), \quad (4.1.23)$$

$$Тв = T_0 - (-E_A(\Delta\varepsilon)^2 + 2H(M_A - M_M)) / (2(S_A - S_M)). \quad (4.1.24)$$

Далее учтем влияние магнитного поля на энтропию фаз исходя из (4.1.21) и (4.1.22), если

$$(S_A - S_M) = S_{A0} - S_{M0} - \sigma_A H S_{A0} = \lambda_{A-M}(H) / T_0 = \lambda_{A-M}(0) / T_0 - \sigma_A H S_{A0}, \quad (4.1.25)$$

то, формально заменив $\sigma_A H S_{A0} = \alpha H$, получим

$$Тн = T_0 - ((E_M(\Delta\varepsilon)^2 + 2H(M_A - M_M)) / (2 \cdot (\lambda_{A-M}(0) / T_0 - \alpha_н H)) \quad (4.1.26)$$

$$Тв = T_0 + ((E_A(\Delta\varepsilon)^2 - 2H(M_A - M_M)) / (2 \cdot (\lambda_{M-A}(0) / T_0 - \alpha_в H)), \quad (4.1.27)$$

приняв, что $\lambda_{A-M}(0) = \lambda_{M-A}(0)$ и $\alpha_н = \alpha_в = \alpha$ построим последние две зависимости (рис. 4.1.2б).

Зная, что по экспериментальным значениям $\lambda_{A-M}(0)$ и $\lambda_{M-A}(0)$ отличны, и если

$$(S_A\text{-}S_M)= S_{A0} - S_{M0} - \sigma_A H S_{A0} =\lambda_{A\text{-}M}(H)/ T_0= \lambda_{A\text{-}M}(0)/ T_0 - \sigma_A H S_{A0}, \quad (4.1.28)$$

то формально заменив $\sigma_A H S_{A0}=\alpha H$, получим

$$Тн = T_0 - ((E_M(\Delta\varepsilon)^2+2H(M_A\text{-}M_M)) /(2\cdot(\lambda_{A\text{-}M}(0)/ T_0 - \alpha_н H)) \quad (4.1.29)$$

$$Тв = T_0 + ((E_A(\Delta\varepsilon)^2\text{-}2H(M_A\text{-}M_M)) /(2\cdot(\lambda_{M\text{-}A}(0)/ T_0 - \alpha_в H)), \quad (4.1.30)$$

приняв $\alpha_н= \alpha_в= \alpha$, также построим эту зависимость (рис. 4.1.3а).

Учтем зависимость энтропии фаз от магнитного поля и от температуры:

$$S_A(H) = S_{A0}(1\text{-}\sigma_A H\text{-}\tau_A T), \quad (4.1.31)$$

$$S_M(H) = S_{M0}(1\text{-}\sigma_M H\text{-}\tau_M T). \quad (4.1.32)$$

Далее учтем влияние магнитного поля и температуры на энтропию фаз исходя из (4.1.21, 4.1.22). Если

$$(S_A\text{-}S_M)= S_{A0} - S_{M0} - \sigma_A H S_{A0} - \tau_A T S_{A0}+ \tau_M T S_{M0} =$$
$$<\lambda_{A\text{-}M}>(0)/ T_0 - \sigma_A H S_{A0}- \tau_A T S_{A0}+ \tau_M T S_{M0}, \quad (4.1.33)$$

то формально заменив $-\sigma_A H S_{A0}\text{-}T(\tau_A S_{A0}- \tau_M S_{M0})=-\alpha H\text{-}\beta T$, получим

$$Тн = T_0 -((E_M(\Delta\varepsilon)^2+2H(M_A\text{-}M_M)) /(2\cdot(\lambda_{A\text{-}M}(0)/ T_0 - \alpha_н H\text{-}\beta_н T)), \quad (4.1.34)$$

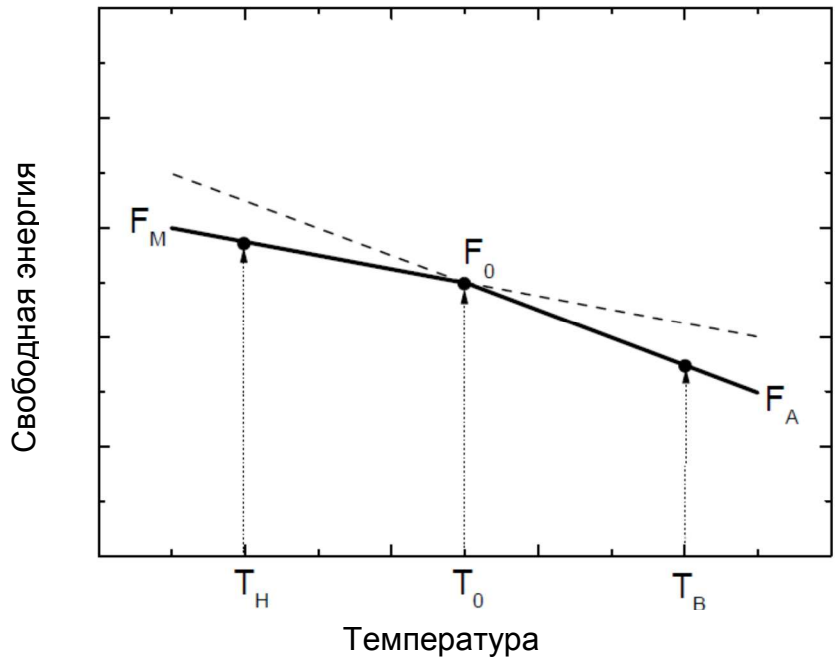
$$Тв = T_0 + ((E_A(\Delta\varepsilon)^2\text{-}2H(M_A\text{-}M_M)) /(2\cdot(\lambda_{M\text{-}A}(0)/T_0 - \alpha_в H\text{-}\beta_в T)), \quad (4.1.35)$$

приняв, что $\lambda_{A\text{-}M}(0) \neq \lambda_{M\text{-}A}(0)$ (данные значения взяты из эксперимента ДСК), $\alpha_н= \alpha_в=\alpha$ и $\beta_н=\beta_в=\beta$ построим эту зависимость (рис. 4.1.4б).

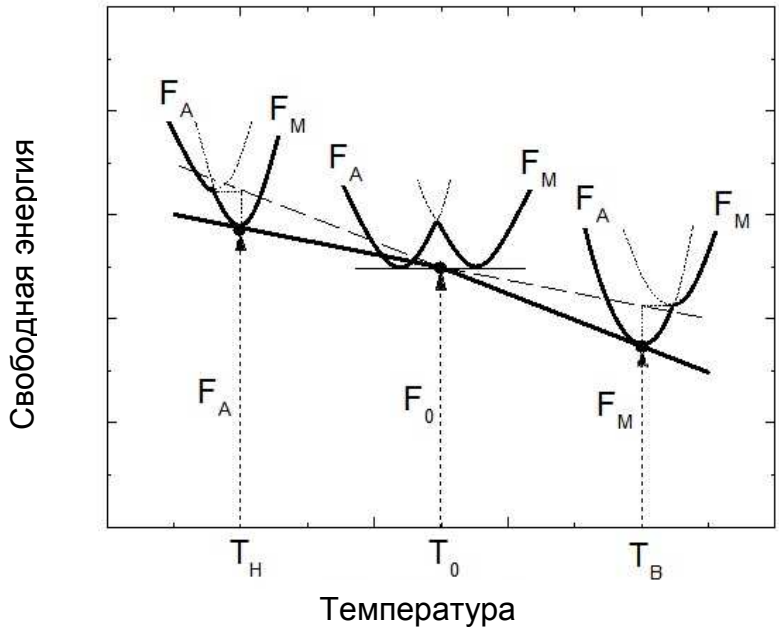
Таким образом, полученное предварительное значение температурного гистерезиса, рассчитанное согласно вышеприведенной теории, качественно согласуется с данными, полученными в результате эксперимента.

Таблица 4.1.1. − Физические характеристики исследуемого образца 2V/$Ni_{45,4}Mn_{40,9}In_{13,7}$

Величина	Значение	Источник данных
$<M_A\text{-}M_M>$	60 emu/g=75 Ам^2/кг	эксперимент *M=f(T,H)*
T_0	222,5 К	эксперимент *M=f(T,H)*
$\lambda(H) / T_0$	13,3 Дж/кг·К	эксперимент *ДСК*
$\Delta\varepsilon$	0,011	не более чем в [109]
E_A	10 ГПа	[110]
E_M	10 ГПа	[110]
ρ	6138 кг/м^3	[110]
$\Delta T_{теоретическое}$	17,5 К	эксперимент *M=f(T,H)*
$Тв_{теоретическое}$	231,4 К	-
$Тн_{теоретическое}$	213,6 К	-
$\Delta T_{эксперимента}$	17 К	эксперимент *M=f(T,H)*
$Тв_{эксперимента}$	231 К	эксперимент *M=f(T,H)*
$Тн_{эксперимента}$	214 К	эксперимент *M=f(T,H)*

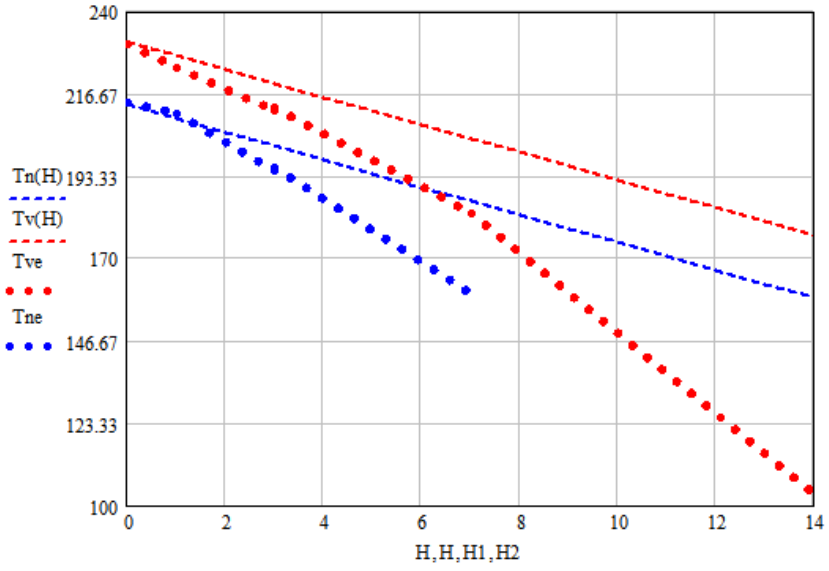


а

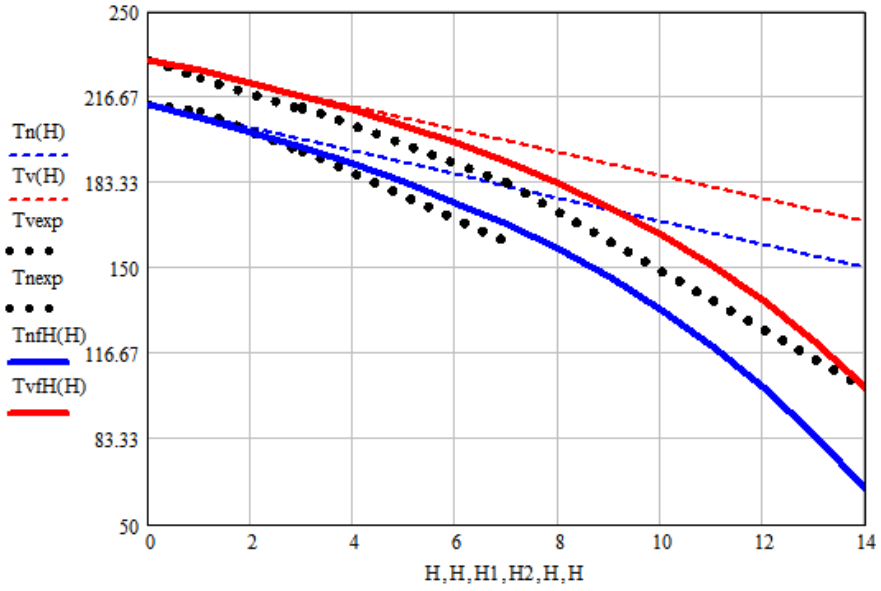


б

Рис. 4.1.1. (а) и (б) − поведение точек потери устойчивости фаз в промежуточной области вблизи ФП 1-го рода при выполнении условия $F = min(F_A, F_M)$

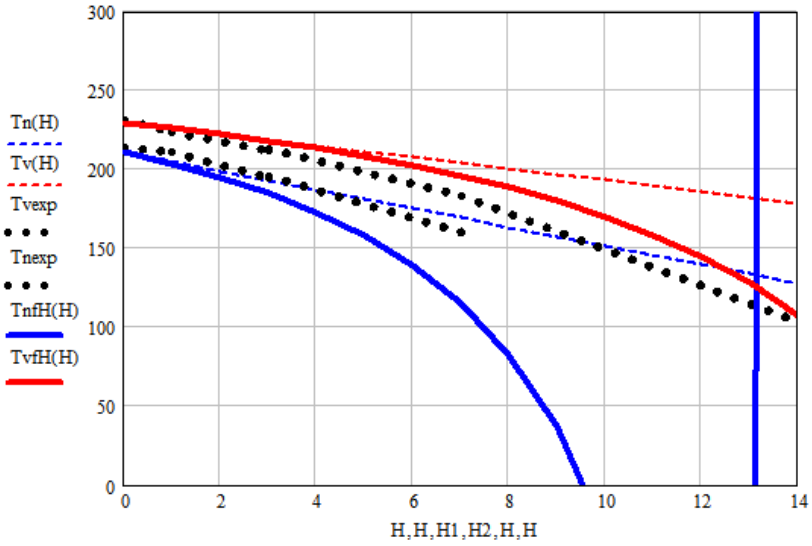


а

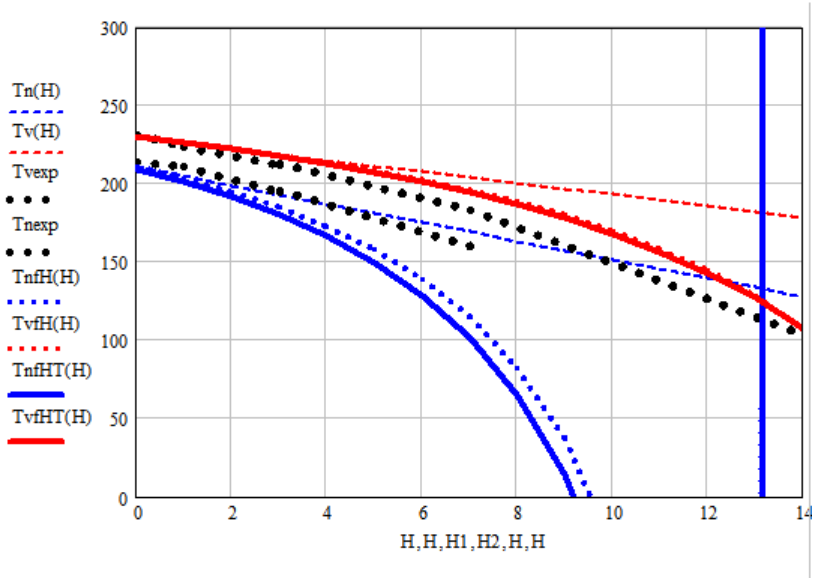


б

Рис. 4.1.2. (а) - сопоставление экспериментальных данных с расчетными, согласно формулам (3.4.23) и (3.4.24), ось Y - температура (К): *Тв экспериментальное* – красная пунктирная линия, *Тн экспериментальное* – синяя пунктирная линия, *Тв расчетно*е – красная штриховая, *Тн расчетное* – синяя штриховая в зависимости от магнитного поля ось X (Тл); (б) - сопоставление экспериментальных данных с расчетными, согласно формулам (3.4.25) и (3.4.26), ось Y - температура (К): *Тв и Тн экспериментальные* – черные пунктирные линии, *Тв расчетное* с учетом влияния магнитного поля на энтропию фаз – красная сплошная, *Тн расчетное* с учетом влияния магнитного поля на энтропию фаз – синяя сплошная, в зависимости от магнитного поля ось X (Тл).



а



б

Рис. 4.1.3. (а) - сопоставление экспериментальных данных с расчетными, согласно формулам (4.1.29) и (4.1.30) с учетом неравенства величин скрытой теплоты, ось Y - температура (К): *Тв* и *Тн экспериментальные* – черные пунктирные линии, *Тв расчетное* с учетом влияния магнитного поля на энтропию фаз – красная сплошная, *Тн расчетное* с учетом влияния магнитного поля на энтропию фаз – синяя сплошная, в зависимости от магнитного поля ось X (Тл); (б) - сопоставление экспериментальных данных с расчетными, согласно формулам (4.1.34) и (4.1.35) с учетом неравенства величин скрытой теплоты, ось Y - температура (К): *Тв* и *Тн экспериментальные* – черные пунктирные линии, *Тв расчетное* с учетом влияния магнитного поля на энтропию фаз – красная сплошная, *Тн расчетное* с учетом влияния магнитного поля на энтропию фаз – синяя сплошная, в зависимости от магнитного поля ось X (Тл).

4.1.2. Описание точек потери устойчивости и температурного гистерезиса фазового перехода 1-го рода во втором порядке разложения свободной энергии по изменению поля и температуры

Разложим свободную энергию в точке равенства фаз в ряд Тейлора до членов второго порядка по ΔT и ΔH:

$$F = F_0 + \frac{\partial F}{\partial T}\Delta T + \frac{\partial F}{\partial H}\Delta H + \frac{1}{2}\frac{\partial^2 F}{\partial T^2}\Delta T^2 + \frac{1}{2}\frac{\partial^2 F}{\partial H^2}\Delta H^2 + \frac{\partial^2 F}{\partial T \partial H}\Delta T \Delta H\,. \qquad (4.2.1)$$

Примем во внимание, что

$$\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_H = -S, \left(\frac{\partial F}{\partial H}\right)_T = -M, \frac{\partial^2 F}{\partial T \partial H} = \frac{\partial^2 F}{\partial H \partial T}, \text{ следовательно, } \frac{\partial S}{\partial H} = \frac{\partial M}{\partial T}. \qquad (4.2.2)$$

Последнее равенство принято называть соотношением Максвелла.

$$\frac{\partial^2 F}{\partial T^2} = -\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_H = \frac{-C_H}{T} = -\tau, \frac{\partial^2 F}{\partial H^2} = -\left(\frac{\partial M}{\partial H}\right)_T = -\sigma, \frac{\partial^2 F}{\partial T \partial H} = -\frac{\partial S}{\partial H} = -\gamma \qquad (4.2.3)$$

Для фаз аустенита и мартенсита соответственно получаем выражения для разложения свободной энергии структурных фаз аустенита и мартенсита $F_A(T,H)$ и $F_M(T,H)$ вблизи точки их равенства T_0:

$$F_A - F_0 = -S_A \Delta T - M_A \Delta H - \frac{1}{2}\tau_A \Delta T^2 - \frac{1}{2}\sigma_A \Delta H^2 - \gamma_A \Delta T \Delta H\,, \qquad (4.2.4)$$

$$F_M - F_0 = -S_M \Delta T - M_M \Delta H - \frac{1}{2}\tau_M \Delta T^2 - \frac{1}{2}\sigma_M \Delta H^2 - \gamma_M \Delta T \Delta H\,. \qquad (4.2.5)$$

Вычитая уравнение (4.2.4) из (4.2.5.), получим:

$$(S_A - S_M)\Delta T + (M_A - M_M)\Delta H + \frac{1}{2}(\tau_A - \tau_M)\Delta T^2 + \frac{1}{2}(\sigma_A - \sigma_M)\Delta H^2 + (\gamma_A - \gamma_M)\Delta T \Delta H = 0, \qquad (4.2.6.)$$

учтем, что $(S_A\text{-}S_M) = \lambda_0 / T_0$, получим

$$\lambda_0 \Delta T + T_0(M_A - M_M)\Delta H + \frac{1}{2}T_0(\tau_A - \tau_M)\Delta T^2 + \frac{1}{2}T_0(\sigma_A - \sigma_M)\Delta H^2 + T_0(\gamma_A - \gamma_M)\Delta T \Delta H = 0. \qquad (4.2.7)$$

Уравнение (4.2.7) можно назвать уравнением Клапейрона-Клаузиуса во втором порядке разложения. При выводе данного соотношения мы пренебрегли зависимостью энтропии фаз магнетика от температуры в интервале от T_0 до $T_0+\Delta T(H)$ и от магнитного поля в интервале изменения значений поля от 0 до H.

Корни уравнения (3.4.42) будут являться значением смещения точки равновесия фаз, которые будут равны:

$$\Delta T = T_t - T_0 = \frac{-\lambda_0 - T_0(\gamma_A - \gamma_M)\Delta H \pm \sqrt{\left(\lambda_0 + T_0(\gamma_A - \gamma_M)\Delta H\right)^2 - 2T_0(\tau_A - \tau_M)\left[T_0(M_A - M_M)\Delta H + \frac{1}{2}T_0(\sigma_A - \sigma_M)\Delta H^2\right]}}{T_0(\tau_A - \tau_M)} \quad (4.2.8.)$$

Учтем, что M_M=0, σ_M=0, γ_M=0, примем также, что намагниченность аустенита не зависит от магнитного поля (пренебрежем парапроцессом), и положим, что σ_A=0:

$$\Delta T = T_t - T_0 = \frac{-\lambda_0 - T_0\gamma_A H \pm \sqrt{\left(\lambda_0 + T_0\gamma_A H\right)^2 - 2T_0^{\,2}(\tau_A - \tau_M)M_A H}}{T_0(\tau_A - \tau_M)}. \quad (4.2.9)$$

Свободная энергия сплава в промежуточной области ФП 1-го рода равна:

$$F = \min(F_A, F_M),$$

$$F_A - F_0 = -S_A\Delta T - M_A\Delta H - \frac{1}{2}\tau_A\Delta T^2 - \frac{1}{2}\sigma_A\Delta H^2 - \gamma_A\Delta T\Delta H + \frac{1}{2}E_A\left(\varepsilon_A - \varepsilon_{A0}\right)^2 \quad (4.2.10)$$

$$F_M - F_0 = -S_M\Delta T - M_M\Delta H - \frac{1}{2}\tau_M\Delta T^2 - \frac{1}{2}\sigma_M\Delta H^2 - \gamma_M\Delta T\Delta H + \frac{1}{2}E_M\left(\varepsilon_M - \varepsilon_{M0}\right)^2 \quad (4.2.11)$$

Для нахождения температур T_B и T_H абсолютной потери устойчивости фаз (верхней и нижней границы петли гистерезиса ФП 1-го рода) в магнитном поле H получим следующие выражения, соответственно:

$$F_A\,(T_H, H, \varepsilon_{A0}) = F_M\,(T_H, H, \varepsilon_{A0}), \quad (4.2.12)$$

$$F_A\,(T_B, H, \varepsilon_{M0}) = F_M\,(T_B, H, \varepsilon_{M0}), \quad (4.2.13)$$

откуда следует:

$$-S_A(T_H - T_0) - M_A\Delta H - \frac{1}{2}\tau_A(T_H - T_0)^2 - \frac{1}{2}\sigma_A\Delta H^2 - \gamma_A(T_H - T_0)\Delta H = -S_M(T_H - T_0) - M_M\Delta H - \frac{1}{2}\tau_M(T_H - T_0)^2 - \frac{1}{2}\sigma_M\Delta H^2 - \gamma_M(T_H - T_0)\Delta H + \frac{1}{2}E_M\left(\varepsilon_{A0} - \varepsilon_{M0}\right)^2 \quad (4.2.14)$$

$$-S_A(T_B - T_0) - M_A\Delta H - \frac{1}{2}\tau_A(T_B - T_0)^2 - \frac{1}{2}\sigma_A\Delta H^2 - \gamma_A(T_B - T_0)\Delta H + \frac{1}{2}E_A\left(\varepsilon_{M0} - \varepsilon_{A0}\right)^2 = -S_M(T_B - T_0) - M_M\Delta H - \frac{1}{2}\tau_M(T_B - T_0)^2 - \frac{1}{2}\sigma_M\Delta H^2 - \gamma_M(T_B - T_0)\Delta H \quad (4.2.15)$$

Эти выражения позволяют вычислить величины *Тв* и T_H и ширину петли гистерезиса ФП 1-го рода $\Delta T = T_B - T_H$:

$$\frac{1}{2}(\tau_A - \tau_M)(T_H - T_0)^2 + (S_A - S_M)(T_H - T_0) + \frac{1}{2}(\gamma_A - \gamma_M)(T_H - T_0)\Delta H + (M_A - M_M)\Delta H + \frac{1}{2}(\sigma_A - \sigma_M)\Delta H^2 + \frac{1}{2}E_M\left(\varepsilon_{A0} - \varepsilon_{M0}\right)^2 = 0 \quad (4.2.16)$$

$$\frac{1}{2}(\tau_A - \tau_M)(T_B - T_0)^2 + (S_A - S_M)(T_B - T_0) + (\gamma_A - \gamma_M)(T_B - T_0)\Delta H + (M_A - M_M)\Delta H + \frac{1}{2}(\sigma_A - \sigma_M)\Delta H^2 - \frac{1}{2}E_A\left(\varepsilon_{M0} - \varepsilon_{A0}\right)^2 = 0 \quad (4.2.17)$$

учтем, что $(S_A\text{-}S_M)= \lambda_0/ T_0$, получим

$$\frac{1}{2}(\tau_A-\tau_M)T_0(T_H-T_0)^2+(T_H-T_0)\left[\lambda_0+(\gamma_A-\gamma_M)T_0\Delta H\right]+(M_A-M_M)T_0\Delta H+\frac{1}{2}(\sigma_A-\sigma_M)T_0\Delta H^2+\frac{1}{2}E_A\left(\varepsilon_{M0}-\varepsilon_{A0}\right)^2T_0=0 \tag{4.2.18}$$

$$\frac{1}{2}(\tau_A-\tau_M)T_0(T_B-T_0)^2+(T_B-T_0)\left[\lambda_0+(\gamma_A-\gamma_M)T_0\Delta H\right]+(M_A-M_M)T_0\Delta H+\frac{1}{2}(\sigma_A-\sigma_M)T_0\Delta H^2-\frac{1}{2}E_M\left(\varepsilon_{A0}-\varepsilon_{M0}\right)^2T_0=0 \tag{4.2.19}$$

$$T_H-T_0=\frac{-\lambda_0-(\gamma_A-\gamma_M)T_0\Delta H\pm\sqrt{\left[\lambda_0+(\gamma_A-\gamma_M)T_0\Delta H\right]^2-2(\tau_A-\tau_M)T_0\left[(M_A-M_M)T_0\Delta H+\frac{1}{2}(\sigma_A-\sigma_M)T_0\Delta H^2+\frac{1}{2}E_MT_0\left(\varepsilon_{A0}-\varepsilon_{M0}\right)^2\right]}}{(\tau_A-\tau_M)T_0} \tag{4.2.20}$$

$$T_B-T_0=\frac{-\lambda_0-(\gamma_A-\gamma_M)T_0\Delta H\pm\sqrt{\left[\lambda_0+(\gamma_A-\gamma_M)T_0\Delta H\right]^2-2(\tau_A-\tau_M)T_0\left[(M_A-M_M)T_0\Delta H+\frac{1}{2}(\sigma_A-\sigma_M)T_0\Delta H^2-\frac{1}{2}E_AT_0\left(\varepsilon_{M0}-\varepsilon_{A0}\right)^2\right]}}{(\tau_A-\tau_M)T_0} \tag{4.2.21}$$

Так же, как и в предыдущей главе, учтем, что M_M=0, σ_M=0, γ_M=0, примем также, что намагниченность аустенита не зависит от магнитного поля (пренебрежем парапроцессом), и положим, что σ_A=0:

$$T_H-T_0=\frac{-\lambda_0-\gamma_AT_0\Delta H\pm\sqrt{\left[\lambda_0+\gamma_AT_0\Delta H\right]^2-2(\tau_A-\tau_M)T_0\left[M_AT_0\Delta H+\frac{1}{2}E_MT_0\left(\varepsilon_{A0}-\varepsilon_{M0}\right)^2\right]}}{(\tau_A-\tau_M)T_0} \tag{4.2.22}$$

$$T_B-T_0=\frac{-\lambda_0-\gamma_AT_0\Delta H\pm\sqrt{\left[\lambda_0+\gamma_AT_0\Delta H\right]^2-2(\tau_A-\tau_M)T_0\left[M_AT_0\Delta H-\frac{1}{2}E_AT_0\left(\varepsilon_{M0}-\varepsilon_{A0}\right)^2\right]}}{(\tau_A-\tau_M)T_0} \tag{4.2.23}$$

Для численных расчетов примем значения физических характеристик из таблицы 4.1.2.

$$\Delta T=T_t-222,5=\frac{-2960-(-0,2)\cdot 222,5\cdot H\pm\sqrt{\left(2960+(-0,2)\cdot 222,5\cdot H\right)^2-2\cdot 0,06\cdot 222,5^2\cdot 75\cdot H}}{0,06\cdot 222,5} \tag{4.2.24}$$

$$T_H=222,5+\frac{-2960-(-0,2)\cdot 222,5\cdot H\pm\sqrt{\left[2960+(-0,2)\cdot 222,5\cdot H\right]^2-2\cdot 0,06\cdot 222,5^2\cdot\left[75H+\frac{1}{2}\frac{10\cdot 10^9}{6138}\Delta 0.011^2\right]}}{0,06\cdot 222,5} \tag{4.2.25}$$

$$T_B=222,5+\frac{-2960-(-0,2)\cdot 222,5\cdot H\pm\sqrt{\left[2960+(-0,2)\cdot 222,5\cdot H\right]^2-2\cdot 0,06\cdot 222,5^2\cdot\left[75H-\frac{1}{2}\frac{10\cdot 10^9}{6138}\Delta 0.011^2\right]}}{0,06\cdot 222,5} \tag{4.2.26}$$

Таблица 4.1.2. − Физические характеристики исследуемого образца 2V/$Ni_{45,4}Mn_{40,9}In_{13,7}$

Величина	Значение в СИ	Источник данных
T_0	222,5 К	эксперимент *M=f(T,H)*
λ_0 λ_0 среднее	2250/-3670 Дж/кг 2960 Дж/кг	λ_0 при охлаждении/при нагреве ДСК
μ_0	$1{,}25\cdot 10^{-6}$ Н/А^2	-
M_A	75 emu/g=75 Ам^2/кг	эксперимент *M=f(T,H)*
M_M	0 Ам^2/кг	условия задачи
ΔH	0..≈$16\cdot 10^6$ А/м	условия задачи
τ_A	1,90 Дж/(кг·К^2)	эксперимент C_p=*f(T)** [A13]
τ_M	1,84 Дж/(кг·К^2)	эксперимент C_p=*f(T)** [A13]
σ_A	(2,4 emu/g)/1 Тл= $3\cdot 10^{-6}$м^3/кг	эперимент *M=f(T,H)*
σ_M	0 м^3/кг	условия задачи
γ_A	-0,2 Ам^2/(кг·К)	эксперимент *M=f(T,H)*
γ_M	0	условия задачи
$\Delta\varepsilon$	0,011	не более, чем в [109]
E_A	10 ГПа	[110]
E_M	10 ГПа	[110]
ρ	6138 кг/м^3	[110]

*эксперимент по определению тепплоемкости образца 2V/$Ni_{45,4}Mn_{40,9}In_{13,7}$ в температурном диапазоне 100-350К проведен коллегами из Института физики им. Х.И. Амирханова ДНЦ РАН [111]

4.2. Сравнение с экспериментом

Построим графики выражений ΔT, T_B и T_H в зависимости от магнитного поля и соотнесем теоретический расчет с экспериментальными данными (рис. 4.2.3), которые получены при помощи измерений $M=f(T, H)$ при магнитных полях до 14 Тл для образца 2V/$Ni_{45,4}Mn_{40,,9}In_{13,7}$ (рис. 4.2.1), а также измерений в импульсных магнитных полях до 30 Тл (рис. 4.2.2).

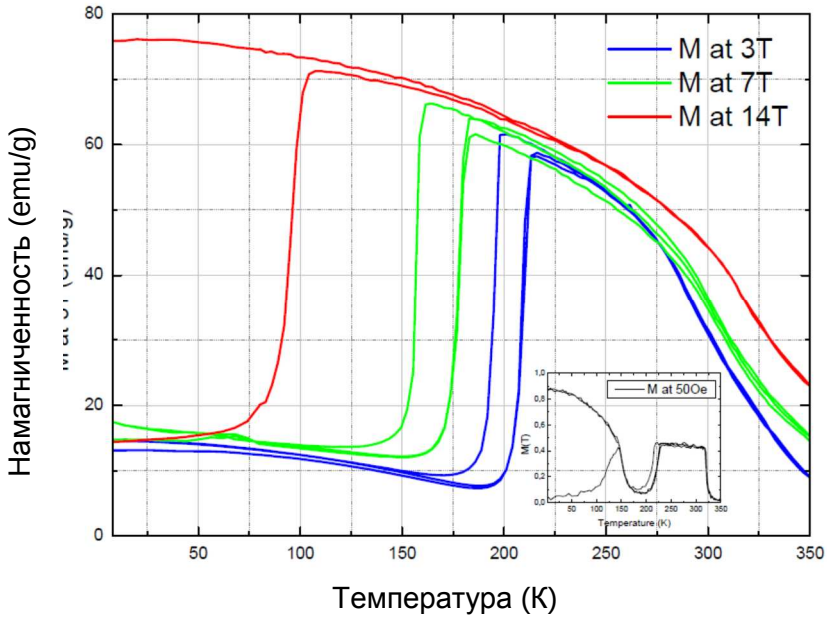


Рис. 4.2.1. Графики зависимости намагниченности M образца 2V/$Ni_{45,4}Mn_{40,9}In_{13,7}$ от температуры (ось ординат) в магнитных полях B=0,005 Тл, 3 Тл, 7 Тл, 14 Тл.

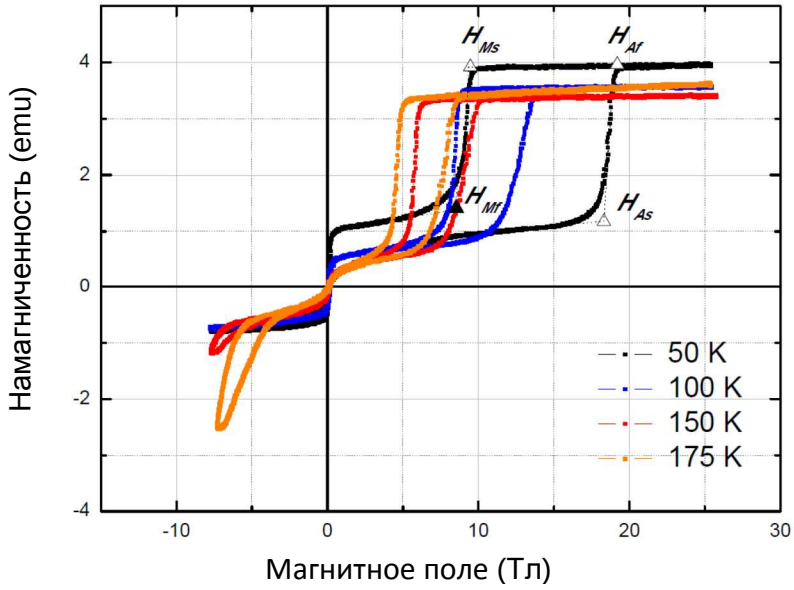


Рис. 4.2.2. Измерение намагниченности M образца 2V/$Ni_{45,4}Mn_{40,9}In_{13,7}$ в импульсном магнитном поле B=30 Тл при различных температурах.

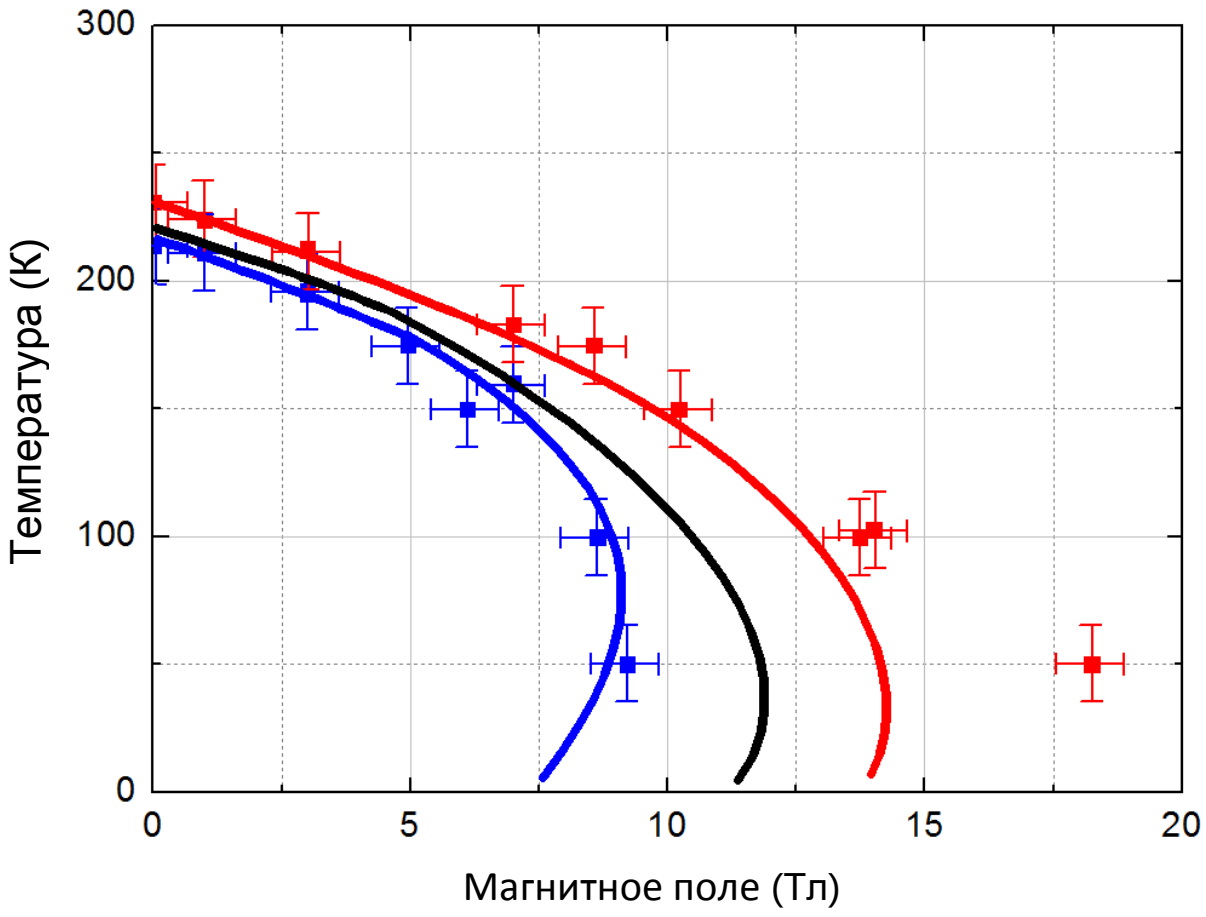


Рис. 4.2.3. Сопоставление экспериментальных данных с расчетными, согласно формулам (4.2.24), (4.2.25) и (4.2.26), ось Y - температура (К): *Тв* и *Тн экспериментальные* – красные и синие точки, соответственно, ΔT *расчетное* – черная линия, *Тв расчетное* – красная, *Тн расчетное* – синяя, в зависимости от магнитного поля ось X (Тл).

Как видно из рис. 4.2.3, значения *Тн*, рассчитанные теоретически и экспериментальные, хорошо согласуются, а *Тв*-экспериментальная ведет себя аномально после достижения магнитного поля значения 10 Тл. Значение магнитного поля, при котором характерные температуры находятся в вершине параболы, назовем критическим магнитным полем.

Поведение характерных температур метамагнитоструктурного перехода в магнитном поле по параболической зависимости для сплава 2V/$Ni_{45.4}Mn_{40.9}In_{13.7}$ не проявляет ярко выраженного экстремума. Если же взять образец 7-3/$Ni_{43}Mn_{37,65}In_{12,35}Co_7$ с большим коэффициентом полевой чувствительности *k*= -14,4К/Тл, с более высокими характерными температурами (*Ms* повышается с

214К до 247К) и большей разницей *Tc-Ms* (разность *Tc-Ms* увеличивается с 120К до 180К), то возможно наблюдать явный экстремум (см. далее рис. 4.2.6). Примечательно, что, исследуя образец 7-5/$Ni_{43}Mn_{37,8}In_{12,2}Co_{7,}$ в котором *Ms*=288К, *k*= -7,5К/Тл (равный коэффициенту полевой чувствительности в образце 2V/$Ni_{45.4}Mn_{40.9}In_{13.7}$), экстремума поведения характерных температур не обнаружено.

Поведение характерных температур метамагнитоструктурного перехода в магнитном поле по параболической зависимости экспериментально наблюдали японские ученые [87]. Используя измерения намагниченности образца в импульсных магнитных полях и СКВИД-магнитометре они находили характерные температуры M_s и A_f, первая из которых вела себя согласно параболическому закону, а вторая показывала аномальное поведение после прохождения экстремума.

Для экспериментального обнаружения точек потери устойчивости и нахождения критического магнитного поля для образца 7-3/$Ni_{43}Mn_{37,65}In_{12,35}Co_7$ использовался следующий протокол измерений SFC-FH-FC. На первом этапе после нагрева образца от комнатной температуры до 350К включали максимальное магнитное поле 9 Тл, далее уменьшали температуру образца со скоростью не более 2 К/мин до температуры 0-6 К – это этап протокола SFC (strong field cooling – охлаждение в сильном магнитном поле).

На втором этапе сильное магнитное поле понижают, от 9 Тл до 8 Тл производится нагрев образца от 0-6 К до 350 К со скоростью не более 2 К/мин. В результате ожидаемое поведение намагниченности образца при нагреве подтвердило предположение сначала появления сильномагнитной фазы, затем слабомагнитной и далее проявления метамагнитоструктурного перехода (рис. 4.2.4).

На третьем этапе в поле 9 Тл образец охлаждают от 350К до 0-6 К (FC - field cooling). В последующих циклах протокола этапы повторяют, этап 2 и 3 проводят при понижении сильного магнитного поля с 9 Тл до 9, 8, 6, 5, 3 и 1 Тл (помимо вышеуказанного 9 Тл).

Результат получился таким, что четко определить экспериментальные точки потери устойчивости до критического магнитного поля и после не представляется возможным, так как не наблюдается ярко выраженного экстремума. Предполагается, что такой результат эксперимента получился из-за малого размера образца *m*=1мг, который отличается большой неоднородность элементного состава, в отличие от массивных образцов, в которых эта неоднородность компенсируется.

Для более точного экспериментального обнаружения точек потери устойчивости во втором порядке разложения свободной энергии по изменению поля и температуры и нахождения критического магнитного поля для образца 7-3/$Ni_{43}Mn_{37,65}In_{12,35}Co_7$ использовались указанные определения характерных температур по данным измерения электросопротивления образца при температурах 20, 30, 70, 100, 130, 170, 200, 230 (рис. 4.2.5). При таком измерении температура образца поддерживается постоянной, при увеличении и уменьшении магнитного поля электросопротивление образца демонстрирует экстремальные точки H_{Ms} и H_{Af}, которые эквивалентны M_s и A_f при значении магнитного поля и наносятся на фазовую диаграмму $T_t=f(H)$ (рис. 4.2.7).

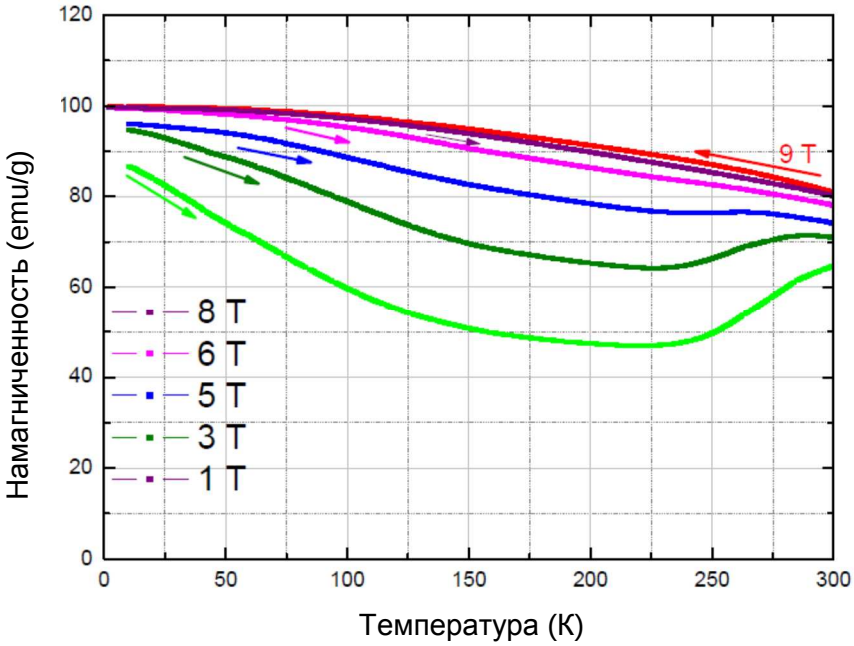


Рис. 4.2.4. Зависимость намагниченности M образца 7-3/$Ni_{43}Mn_{37,65}In_{12,35}Co_7$ от температуры в магнитных полях 1, 3, 5, 6, 8 Тл, измеренная по протоколу SFC-FH-FC.

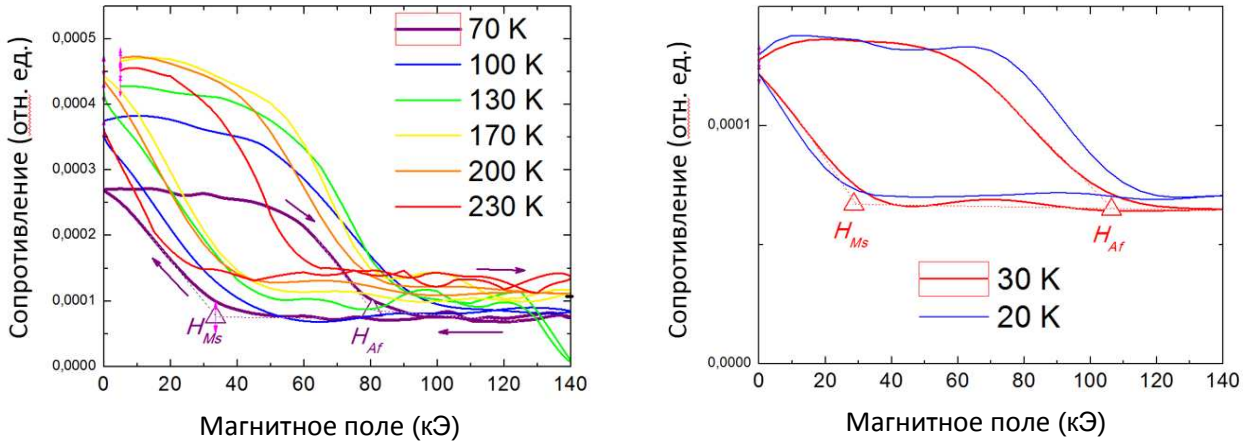


Рис. 4.2.5. Зависимость электросопротивления образца 7-3/$Ni_{43}Mn_{37,65}In_{12,35}Co_7$ при различных температурах в магнитном поле до 14Тл.

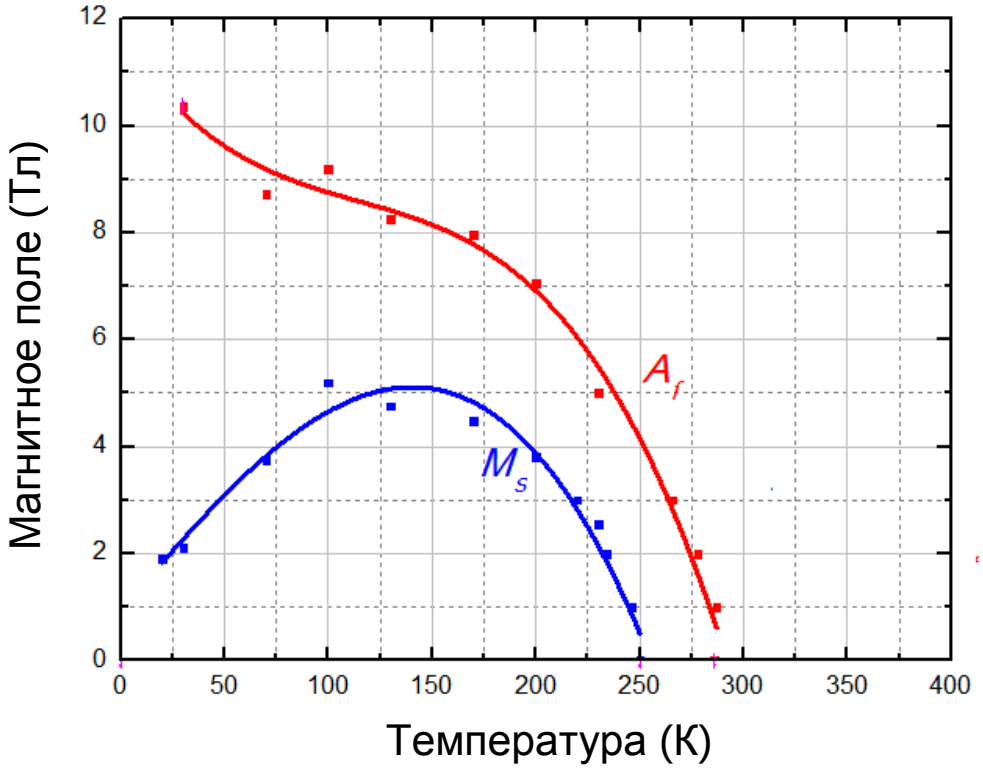


Рис. 4.2.6. Поведение характерных температур метамагнитоструктурного перехода в образце 7-3/$Ni_{43}Mn_{37,65}In_{12,35}Co_7$ (по оси ординат – значение магнитной индукции B, единица измерения Тл; по оси абсцисс – температура T, единица измерения K), данные получены из результатам измерений электросопротивления в зависимости от магнитного поля при температурах диапазона 20-230 K.

Если, используя уравнения (4.2.27) и (4.2.28), которые приведены ниже, построить их графическое отображение $F_A=f(T,H)$, $F_M=f(T,H)$, используя программное обеспечение Mathcad, то можно увидеть поведение свободной энергии из условия ее минимизации $F = min(F_A, F_M)$ при фазовом переходе первого рода с учетом физических характеристик образца 7-3/$Ni_{43}Mn_{37,65}In_{12,35}Co_7$ (рис. 4.2.7).

$$F_A - F_0 = -S_A\Delta T - M_A\Delta H - \frac{1}{2}\tau_A\Delta T^2 - \frac{1}{2}\sigma_A\Delta H^2 - \gamma_A\Delta T\Delta H + \frac{1}{2}E_A\left(\varepsilon_A - \varepsilon_{A0}\right)^2 \quad (4.2.27)$$

$$F_M - F_0 = -S_M\Delta T - M_M\Delta H - \frac{1}{2}\tau_M\Delta T^2 - \frac{1}{2}\sigma_M\Delta H^2 - \gamma_M\Delta T\Delta H + \frac{1}{2}E_M\left(\varepsilon_M - \varepsilon_{M0}\right)^2 \quad (4.2.28)$$

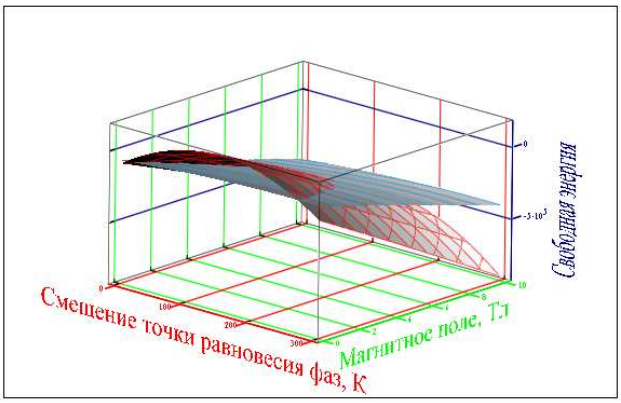
Пересечение же функций $F_A=f(T,H)$, $F_M=f(T,H)$ и будет являться решением поиска точки потери устойчивости фазового перехода 1-го рода во втором порядке разложения свободной энергии по изменению поля и температуры (рис. 4.2.8). По сути это поведение средней линии характерных температур $T_0=(M_S+A_F)/2$.

Если сравнить данные рис. 4.2.6 и расчеты для точек потери устойчивости, то можно заключить, что теоретическое поведение смещения точек потери устойчивости качественно и количественно совпадает с экспериментальными данными (рис. 4.2.9), кроме поведения температуры *Af* после прохождения критического магнитного поля.

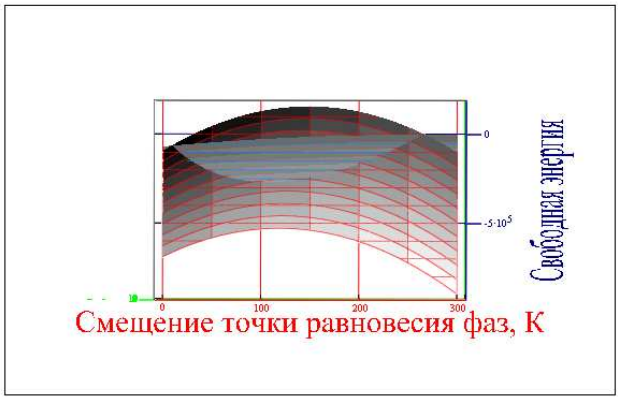
Для поиска кинетических эффектов зависимости намагниченности от времени и зависимости аномалии поведения температуры *Af* после достижения критического поля 8 Тл от времени после включения и выключения магнитного поля $M=f(H,t_H)$ был проведен эксперимент, в котором при помощи вибрационного магнитометра получали зависимость намагниченности образца 7-3/$Ni_{43}Mn_{37,65}In_{12,35}Co_7$ в магнитном поле до 9Тл в зависимости от скорости ввода-вывода поля.

На рис. 4.2.10а представлен протокол измерения $M=f(H,t_H)$, который состоял из следующих этапов: образец 7-3/$Ni_{43}Mn_{37,65}In_{12,35}Co_7$ при температуре, равной 100К, сначала переводили из аустенитного состояния в мартенситное (процесс 1),

а потом из мартенситного в аустенитное (процесс 2) с различной скоростью изменения магнитного поля 0,015 Тл, 0,005 Тл/с, 0,00125 Тл/с, 0,0006 Тл/с.



а



б

Рис. 4.2.7. Графическое отображение $F_A=f(T,H)$, $F_M=f(T,H)$, пересечение данных поверхностей дает кривую зависимости для характерных температур $T_0=(M_S+A_F)/2$ для образца

7-3/$Ni_{43}Mn_{37,65}In_{12,35}Co_7$

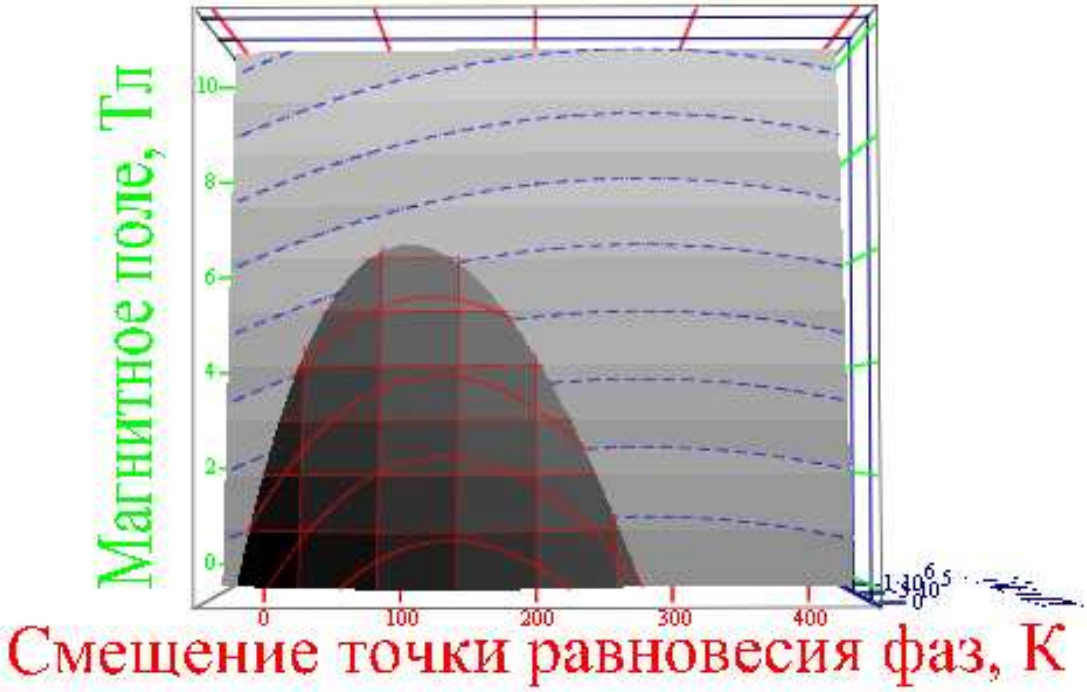


Рис. 4.2.8. Смещение точки потери устойчивости фазового перехода 1-го рода во втором порядке разложения свободной энергии по изменению поля и температуры, оно же поведение средней линии характерных температур $T_0=(M_S+A_F)/2$ для образца 7-3/$Ni_{43}Mn_{37,65}In_{12,35}Co_7$.

Таблица 4.2.1. − Физические характеристики исследуемого образца 7-3/$Ni_{43}Mn_{37,65}In_{12,35}Co_7$

Величина	Значение в СИ	Источник данных
T_0	267 К	эксперимент *M=f(T,H)*
S_A	произвольная величина	условия задачи
S_M	произвольная величина на 2667 Дж/кг меньше S_A	условия задачи
λ_0 λ_0 среднее	2349/-3006 Дж/кг 2667 Дж/кг	λ_0 при охлаждении/при нагреве ДСК
μ_0	$1{,}25\cdot 10^{-6}$ Н/А^2	-
M_A	95 emu/g=95 Ам^2/кг	эксперимент *M=f(T,H)*
M_M	0 Ам^2/кг	условия задачи
ΔH	0..≈$16\cdot 10^6$ А/м	условия задачи
τ_A	1,90 Дж/(кг·К^2)	эксперимент $C_p=f(T)$ [A13]
τ_M	1,84 Дж/(кг·К^2)	эксперимент $C_p=f(T)$ [A13]
σ_A	(4 emu/g)/1 Тл= $5\cdot 10^{-6}$м^3/кг	эксперимент *M=f(T,H)*
σ_M	0 м^3/кг	условия задачи
γ_A	-0,1 Ам^2/(кг·К)	эксперимент *M=f(T,H)*
γ_M	0	условия задачи
$\Delta\varepsilon$	0,011	не более, чем в [109]
E_A	15 ГПа	[110]
E_M	15 ГПа	[110]
ρ	6138 кг/м^3	[110]

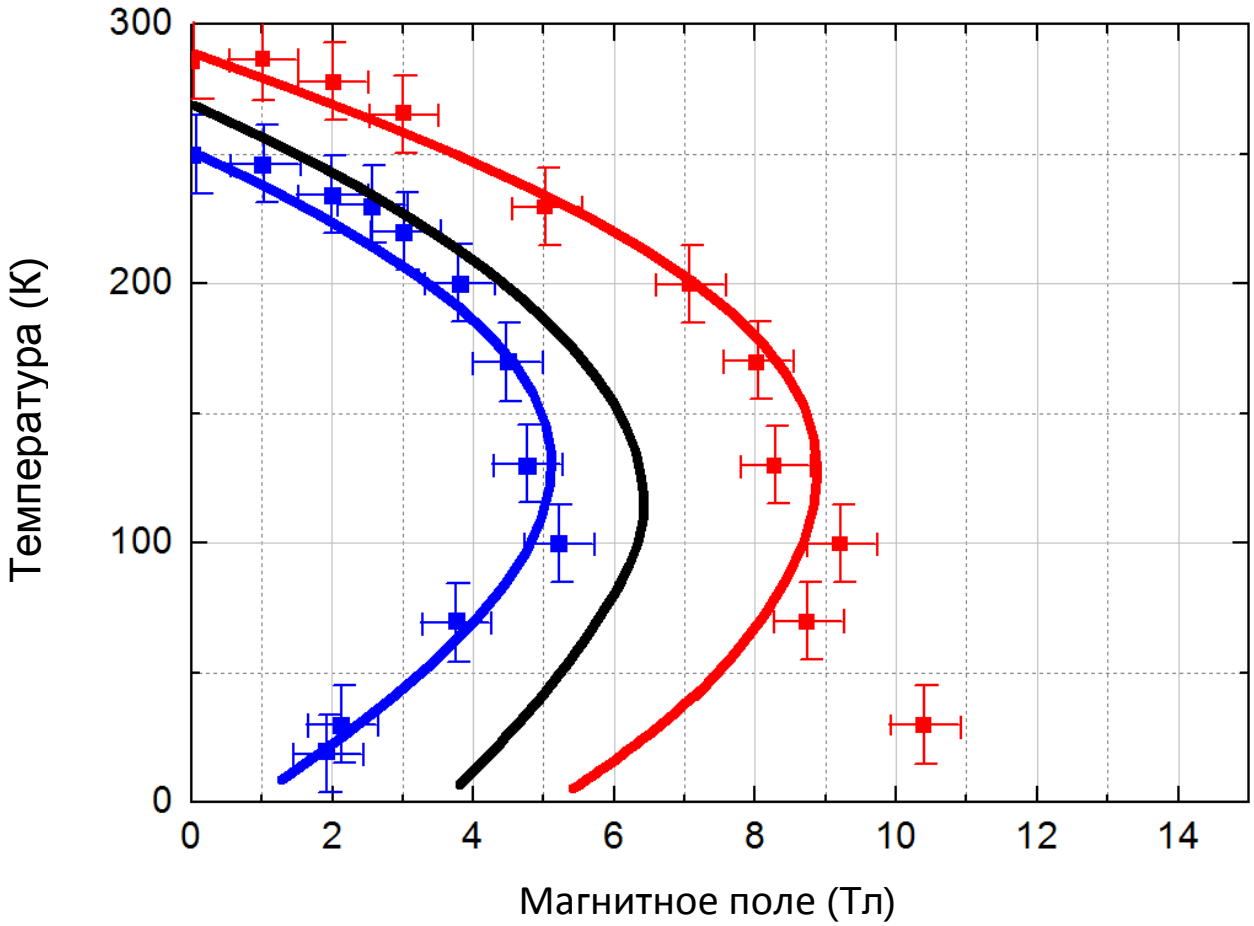
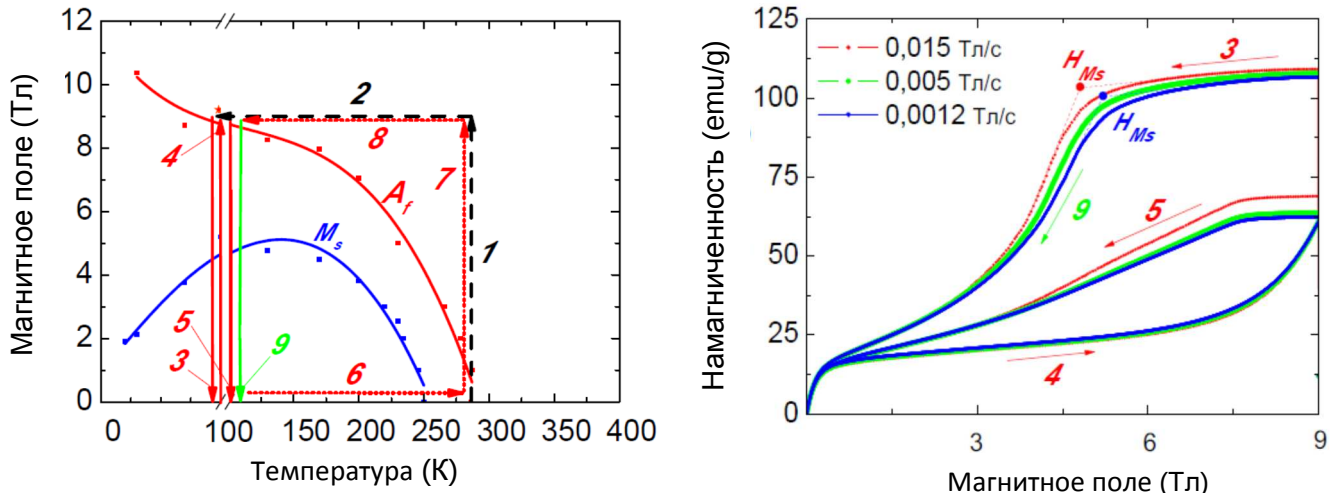


Рис. 4.2.9. Сопоставление экспериментальных данных с расчетными, согласно формулам (4.2.24), (4.2.25) и (4.2.26), ось Y - температура (К): *Тв* и *Тн экспериментальные* – красные и синие точки, соответственно, Δ*Т расчетное* – черная сплошная линия, *Тв расчетное* – красная сплошная, *Тн расчетное* – синяя сплошная, в зависимости от магнитного поля ось X (Тл).



а б

Рис. 4.2.10. (а) - протокол измерения зависимости *M=(H, τ)* при температуре T=100K; (б) - зависимость намагниченности образца *M* от магнитного поля *H* при различных скоростях изменения магнитного поля τ= 0,015, 0,005, 0,00125 Э/с.

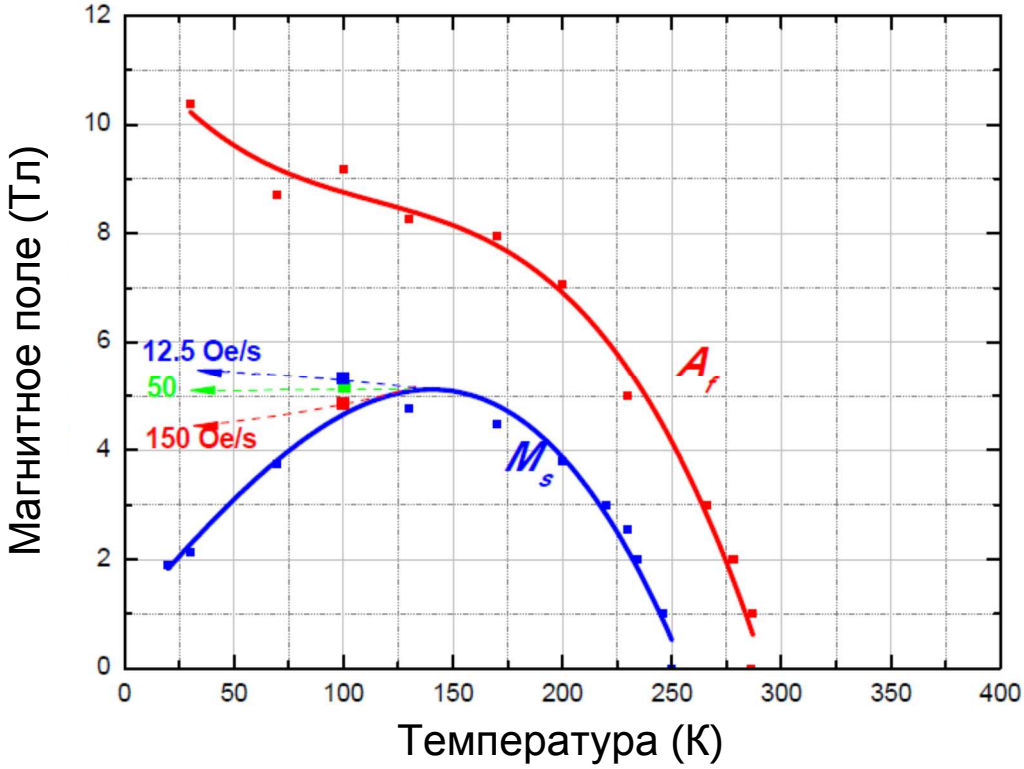


Рис. 4.2.11. Поведение характерных температур метамагнитоструктурного перехода в образце 7-3/$Ni_{43}Mn_{37,65}In_{12,35}Co_7$ (по оси ординат – значение магнитной индукции B, единица измерения Тл; по оси абсцисс – температура T, единица измерения K).

Из результатов, представленных на рис. 4.2.10б видно, что температура окончания фазового превращения из слабомагнитного мартенсита в ферромагнитный аустенит – *Af* не зависит от времени включения магнитного поля (процесс 4 на рис. 4.2.10б), и, таким образом, аномалия поведения температуры *Af* после достижения критического поля 8 Тл от времени включения и выключения магнитного поля не зависит. В то же время температура начала фазового превращения из ферромагнитного аустенита в слабомагнитный мартенсит - *Ms* (процесс 3 или 9 на рис. 4.1.10б) испытывает влияние от времени снятия магнитного поля (см. рис. 4.2.11).

4.3. Выводы к главе 4

1. Предложенная термодинамическая модель описания точек потери устойчивости фазового перехода 1-го рода во втором порядке разложения свободной энергии по изменению поля и температуры качественно и количественно согласуется с результатами экспериментов на образцах сплава Гейслера системы Ni-Mn-In и Ni-Mn-In-Co.

2. Уравнение Клапейрона-Клаузиуса 2-го порядка приводит к параболической зависимости температуры равновесия фаз. Качественно объяснено существование критического поля, выше которого метамагнитоструктурный переход не наблюдается.

3. Для сплава $Ni_{43}Mn_{37,65}In_{12,35}Co_7$ проведен эксперимент по измерению *M=f(T,H)* и *R=f(T,H)*, в котором величина критического поля составила 5,2Тл при *T*=150К.

4. Обнаружен эффект *Ms(t)* зависимости температуры *Ms* от времени эксперимента *t*, аномалия поведения температуры *Af* сохраняется, поведение температуры *Af* не проявляет зависимости от времени.

Глава 5. Магнитокалорический эффект в сильных магнитных полях

Понимание физики сложных ФП, которые происходят в сплавах Гейслера, может помочь в создании новых технологий и решить не решенные на сегодняшний день практические задачи в области создания твердотельных магнитных холодильников и актюаторов на основе магнитоуправляемого эффекта формы. Однако на пути к этому стоят проблемы повышения точности и достоверности измерения МКЭ и ЭПФ в достаточно сильных магнитных полях. Данная глава посвящена применению нового, одного из наиболее достоверных прямых способов измерения МКЭ к изучению функциональных сплавов Гейслера Ni-Mn-In.

5.1. ΔT-эффект в сплаве Гейслера системы Ni-Mn-In-Co

Для исследования МКЭ в адиабатических и квазиизотермических условиях в сильных магнитных полях был выбран метамагнитный сплав Гейслера 7-5/$Ni_{43}Mn_{37,8}In_{12,2}Co_7$, характерные температуры фазовых превращений которого наиболее близки к комнатной. Температуры метамагнитоструктурного фазового перехода были определены при помощи измерения зависимости намагниченности от температуры в магнитных полях 0,005, 1, 2, 3 Тл (рис. 5.1.1). На рисунке 5.1.1 видно, что температуры начала и конца прямого и обратного мартенситного перехода равны, соответственно: M_s = 288 K, M_f = 255 K и A_s = 291 K, A_f = 319 K, а точка Кюри равна 422К.

Температурные зависимости намагниченности показывают, что при переходе из высокотемпературного ферромагнитного аустенита в низкотемпературный мартенсит наблюдается резкое падение намагниченности. На рисунке 5.1.1 показаны температурные зависимости намагниченности, по данным которых можно заключить, что в соответствии с уравнением Клайперона-Клаузиуса включение магнитного поля приводит к уменьшению характерных

температур метамагнитоструктурного перехода с коэффициентом *k*= -7,5К/Тл, что сопровождается обратным МКЭ.

На рисунке 5.1.2 приведены зависимости изменения температуры массивного образца (масса 1,542г) и значения магнитного поля от времени в процессе экстракционного эксперимента при начальной температуре образца и температуре термостатирования, равной 274,9 К. Черная линия показывает значение магнитного поля до 14Тл, которое устанавливается Биттеровским магнитом, синяя – адиабатическое изменение температуры массивного образца (ΔТ-эффект) в процессе экстракции.

При постоянном магнитном поле квазипериодичное изменение значений температуры образца (синяя кривая) показывает, что при вводе исследуемого образца в рабочую область магнита наблюдается резкое уменьшение температуры образца. Это и есть обратный МКЭ. При выводе из рабочей области магнита исследуемого образца его температура увеличивается практически до первоначального значения (см. рис. 5.1.2).

Можно заметить, что температурный дрейф, который сопровождает окончание экстракции в процессе всего эксперимента, длящегося около 600 секунд, достигает около 2К.

Была проведена серия экстракционных экспериментов в различных полях при начальной температуре термостатирования 274,9 К. Полученные данные ΔТ-эффекта приведены на рисунке 5.1.3. Следует заключить, что в образце 7-5/$Ni_{43}Mn_{37,8}In_{12,2}Co_7$ в адиабатических условиях наблюдается так называемое насыщение обратного МКЭ при температуре термостатирования 274,9 К: при превышении предельного значения магнитного поля значение ΔТ-эффекта не уменьшается. Значение предельного поля в адиабатических условиях для данного образца равно 6Тл.

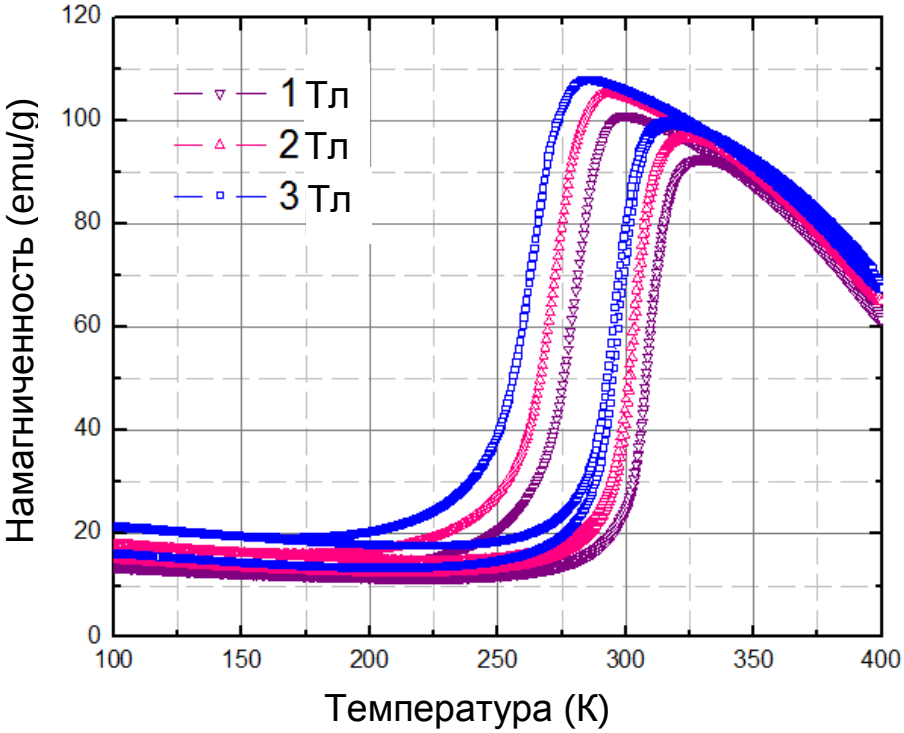


Рис. 5.1.1. Значение намагниченности *M* образца $Ni_{43}Mn_{37,8}In_{12,2}Co_7$ в зависимости от температуры *T* в различных магнитных полях, полученное на вибрационном магнитометре VersaLab Quantum Design.

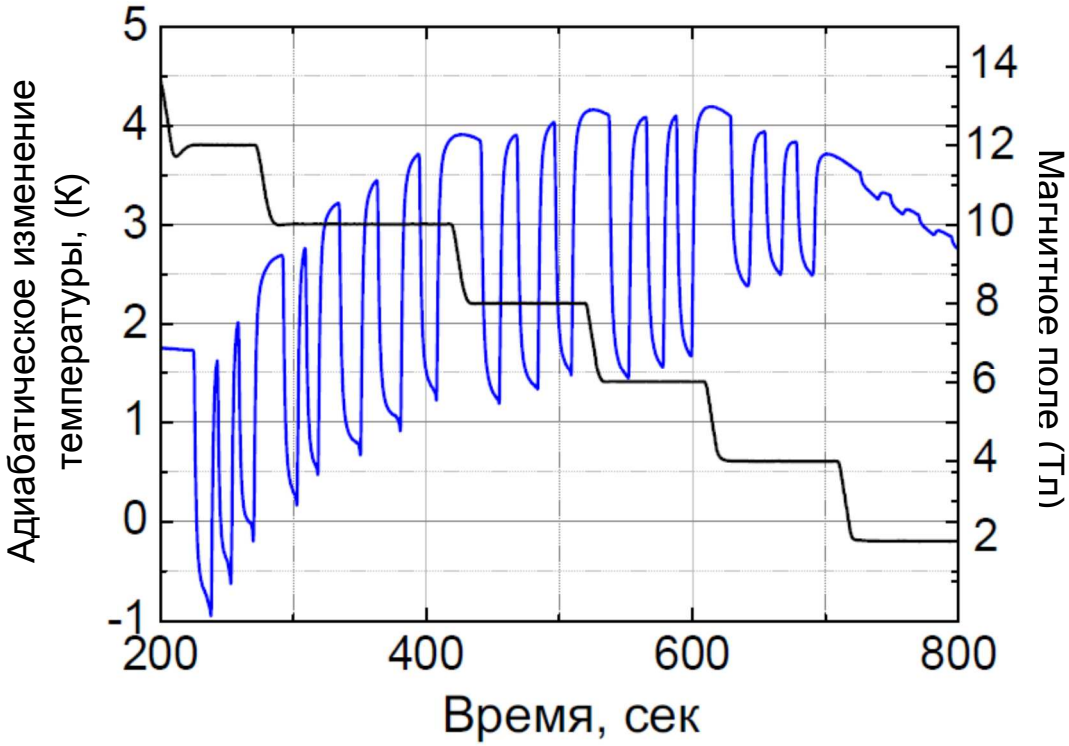


Рис. 5.1.2. Зависимость изменения температуры образца $Ni_{43}Mn_{37,8}In_{12,2}Co_7$ (синяя линия) от прикладываемого магнитного поля B (черная линия) в адиабатических условиях во временной развертке при температуре термостатирования 274,9 К.

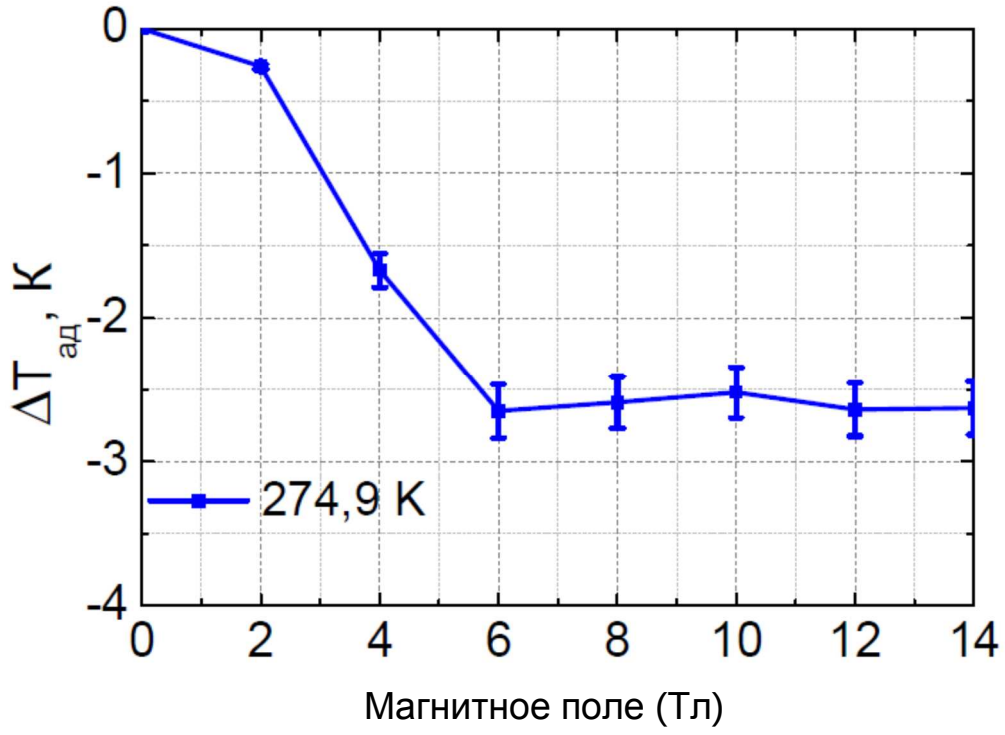


Рис. 5.1.3. Значения ΔT-эффекта при той же температуре в зависимости от магнитного поля B от 0 до 14 Тл.

Указанное насыщение МКЭ связано с тем, что инициированный магнитным полем метамагнитоструктурный фазовый переход из слабомагнитного мартенсита в ферромагнитный аустенит происходит полностью. При достижении предельного значения магнитного поля в адиабатических условиях в образце фаза слабомагнитного мартенсита вся переходит в фазу ферромагнитного аустенита. Понятие предельного магнитного поля как термина было введено в работе [113], в которой исследуется обратный МКЭ в сплаве FeRh. Предельным магнитным полем по определению в данной работе называется такое поле, которое необходимо для индуцирования фазового перехода во всем объеме сплава в адиабатических условиях.

5.2. ΔQ-эффект в сплаве Гейслера системы Ni-Mn-In-Co

Значение ΔQ-эффекта определялось, по результатам измерения изменения температуры в процессе экстракции вставки криостата с массивным немагнитным блоком (материал блока – медь или вольфрам), к которому теплопроводящим клеем был прикреплен исследуемый малый образец 7-5/$Ni_{43}Mn_{37,8}In_{12,2}Co_7$ массой m_s=0,285г.

На рисунке 5.2.1 представлена полевая зависимость ΔQ-эффекта, полученная в процессе экстракции в различных магнитных полях до 14 Тл при начальной температуре 273К (использован ледяной термостат). Из этого следует, что максимальное значение ΔQ-эффекта достигается при экстракции в магнитном поле 8Тл и выше. Данное максимальное значение ΔQ-эффекта, как и максимальное значение ΔT-эффекта, объясняется тем, что при начальной температуре эксперимента 274,9 К весь объем исследуемого вещества претерпевает магнитоиндуцированный метамагнитоструктурный фазовый переход: слабомагнитный мартенсит в ферромагнитный аустенит при 8 Тл и, наоборот, при снятии поля (при экстракции из магнита). Но при измерении ΔQ-эффекта условия эксперимента квазиизотермические и магнитное поле, при котором происходит полный магнитоиндуцированный ММСФП в квазиизотермических условиях, называют критическим [113].

Можно предположить, что максимальное значение ΔQ-эффекта при экстракции должно соответствовать количеству тепла, выделяемому исследуемым образцом в результате полного прямого метамагнитоструктурного фазового перехода из ферромагнитного аустенита в слабомагнитный мартенсит в магнитном поле. Однако для образца 7-5/$Ni_{43}Mn_{37,8}In_{12,2}Co_7$ значение скрытой теплоты фазового перехода индуцированного магнитным полем 8Тл и выше, равное 2100Дж/кг, меньше скрытой теплоты, измеренной методом дифференциальной сканирующей калориметрии (рис. 5.1.2) в нулевом магнитном поле (3828 Дж/кг) почти в два раза. Можно заключить, что приложение магнитного поля в квазиизотермических условиях к образцу сплава $Ni_{43}Mn_{37,8}In_{12,2}Co_7$ уменьшает его скрытую теплоту метамагнитоструктурного фазового перехода. Аналогичная закономерность, представленная на рисунке 5.2.2, также наблюдалась для образца состава 7-6/$Ni_{43}Mn_{37,8}In_{12,1}Co_7$, при этом

значение ΔQ-эффекта при плавном включении (без экстракции) магнитного поля до 8 Тл равно 2000 Дж/кг, а значение скрытой теплоты, измеренной методом дифференциальной сканирующей калориметрии в нулевом магнитном поле, равно 3200 Дж/кг.

Таким образом, в сплавах Гейслера семейства Ni-Mn-In(Co) значение предельного магнитного поля равно 6 Тл (адиабатические условия), а критического магнитного поля 8 Тл. Значение предельного магнитного поля 6 Тл наблюдается в работах [8, 114]. На рис. 5.2.3 видно, что при достижении определенного значения магнитного поля значение обратного МКЭ (знак минус) перестает увеличиваться по абсолютной величине и уменьшается.

Для создания магнитных холодильников с холодильными циклами, основанными на индуцировании ММСФП в адиабатических условиях и на поглощении скрытой теплоты ММСФП в изотермических, необходимо знать значения предельного и критического магнитного поля, соответственно. Также можно сделать вывод, что использование сплавов семейства Ni-Mn-In(Co) в качестве рабочего тела магнитного рефрижератора на основе МКЭ может потребовать обоих режимов в адиабатических условиях, а не изотермических, так как в этом случае возможна реализация цикла Карно.

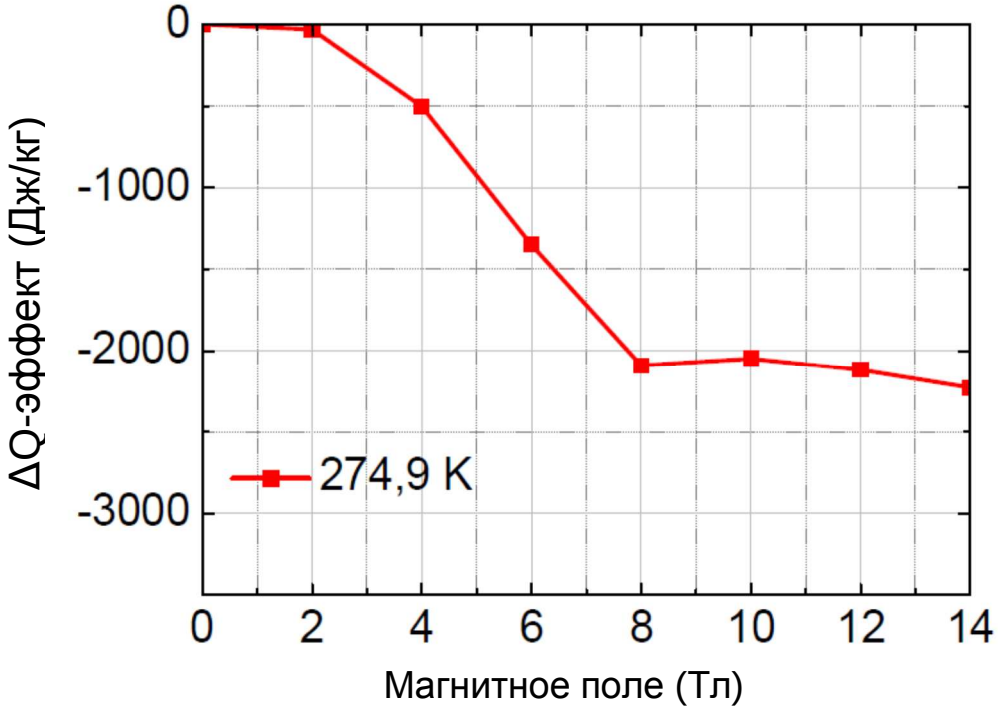


Рис.5.2.1. Полевая зависимость ΔQ-эффекта при температуре термостатирования 274,9 К при экстракции в магнитном поле B до 14Тл для образца $Ni_{43}Mn_{37,8}In_{12,2}Co_7$

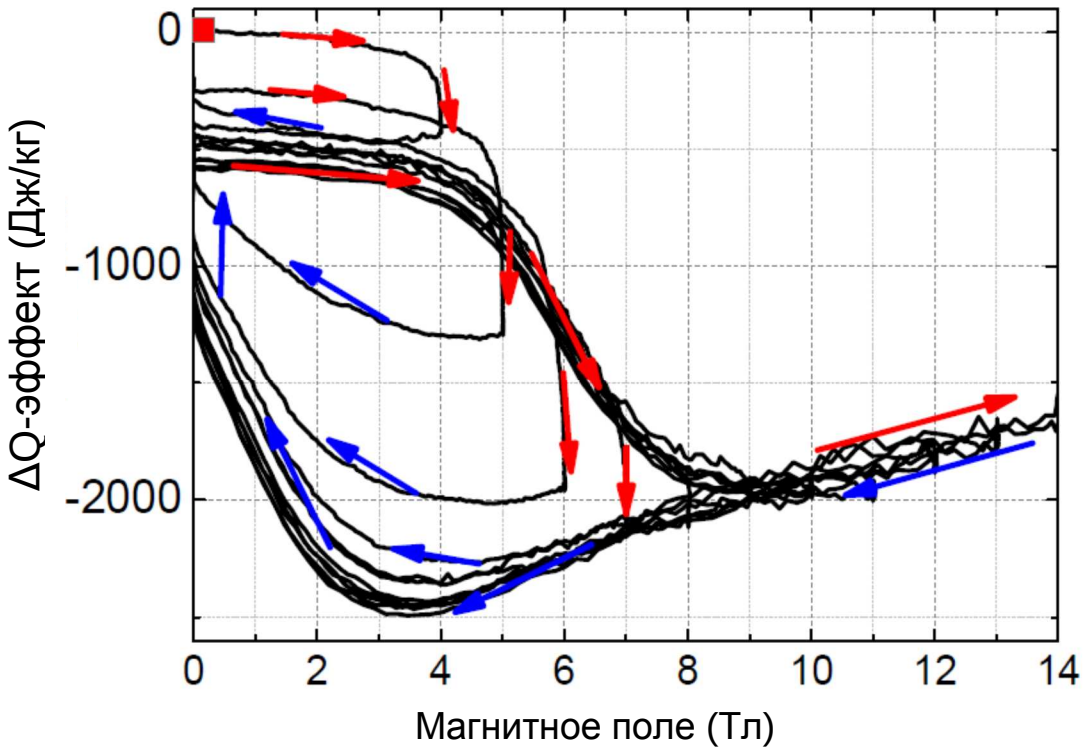


Рис. 5.2.2. Полевая зависимость ΔQ-эффекта при температуре термостатирования 274,9 К без экстракции в магнитных полях B до 14Тл для образца $Ni_{43}Mn_{37,9}In_{12,1}Co_7$.

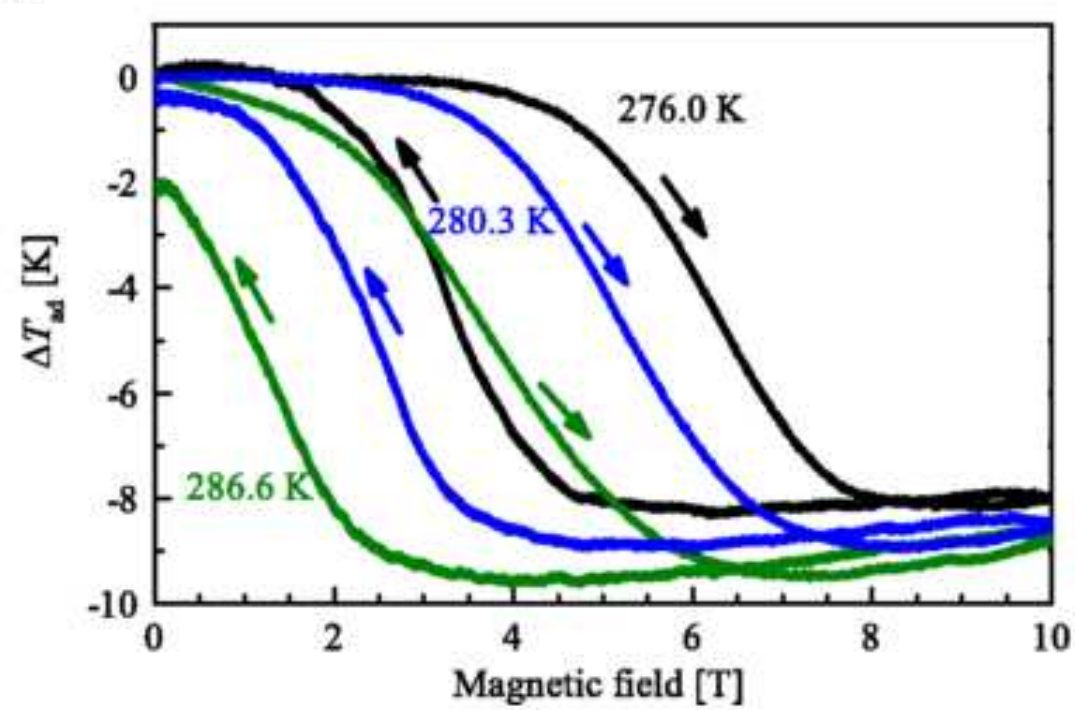


Рис. 5.2.3. Прямое измерение МКЭ ($\Delta T_{АД}$ – ось ординат) при различных температурах в адиабатических условиях в импульсном магнитном поле (Тл – ось абсцисс) для образца $Ni_{50}Mn_{35}In_{16}$ [114]

5.3. Выводы к главе 5

Таким образом, можно сформулировать следующие результаты работы, описанной в данной главе:

1. Реализована методика экстракционного магнитного калориметра с возможностью прямого измерения адиабатического изменения температуры образца, происходящего в результате магнитокалорического эффекта, а также предложена и реализована методика измерения в квазиизотермических условиях количества тепла, выделяемого-поглощаемого образцом при включении-выключении магнитного поля до 14 Тл.

2. При исследовании обратного магнитокалорического эффекта обнаружено, что максимальный обратный МКЭ (ΔT-эффект) в образце 7-5/$Ni_{43}Mn_{37,8}In_{12,2}Co_7$ наблюдается при температуре образца, равной температуре начала метамагнитоструктурного перехода мартенсит-аустенит, и равен -2,64К при предельном магнитном поле 6 Тл.

3. При прикладывании магнитного поля свыше 6 Тл до 14 Тл при температуре образца, близкой к температуре начала метамагнитоструктурного перехода мартенсит-аустенит, наблюдается постоянное значение обратного МКЭ, равное максимальному (-2,64К).

4. Также обнаружено, что максимальное значение количество тепла, выделяемого-поглощаемого образцом при включении-выключении магнитного поля в изотермических условиях (ΔQ-эффект), равно 2512Дж/г при минимальном прикладываемом магнитном поле 8 Тл.

5. При прикладывании магнитного поля свыше 8 Тл до 14 Тл при температуре образца, близкой к температуре начала метамагнитоструктурного перехода мартенсит-аустенит, наблюдается постоянное значение количество тепла, выделяемого-поглощаемого образцом, равное максимальному (2512Дж/кг) в пределах ошибки эксперимента.

6. Наблюдаемые постоянные значения максимальных ΔT- и ΔQ-эффектов свидетельствует о том, что в сплаве $Ni_{43}Mn_{37,8}In_{12,2}Co_7$ полный магнитоиндуцированный метамагнитоструктурный фазовый переход происходит при предельном магнитном поле 6 Тл и критическом магнитном поле 8 Тл, соответственно.

7. Прикладываемое магнитное поле в квазиизотермических условиях для образца $Ni_{43}Mn_{37,8}In_{12,2}Co_7$ уменьшает скрытую теплоту метамагнитоструктурного фазового перехода.

Глава 6. О принципиальной возможности применения функциональных сплавов Гейслера семейства Ni-Mn-In в микромеханических устройствах для пространственного манипулирования микро-, субмикро- и нанообъектами в микроэлектронике, биологии и медицине

В данной главе описывается демонстрационный эксперимент, показывающий принципиальную возможность на современной технологической основе решить задачу создания устройства захвата и манипулирования микро- и нанообъектами - микропинцета - с рабочим телом из композитного биметалла, который включает слой быстрозакаленного сплава с эффектом памяти формы Ti_2NiCu и слой платины. Можно предположить, что использование вместо Ti_2NiCu сплавов Гейслера семейства Ni-Mn-In, обладающих метамагнитоструктурным фазовым переходом, позволит отказаться от повышенной температуры рабочих элементов микропинцета. Принцип действия микропинцета на основе сплава Ti_2NiCu, претерпевающего термоиндуцированное мартенситное превращение основан на термоиндуцированном ЭПФ [65]. Замена термоиндуцированного мартенситного перехода на магнитоиндуцированный метамагнитоструктурный позволит проводить захват и манипулирование микрообъектами биологического происхождения при комнатной температуре, т.е. сохраняя их в естественном для функционирования и жизнедеятельности состоянии.

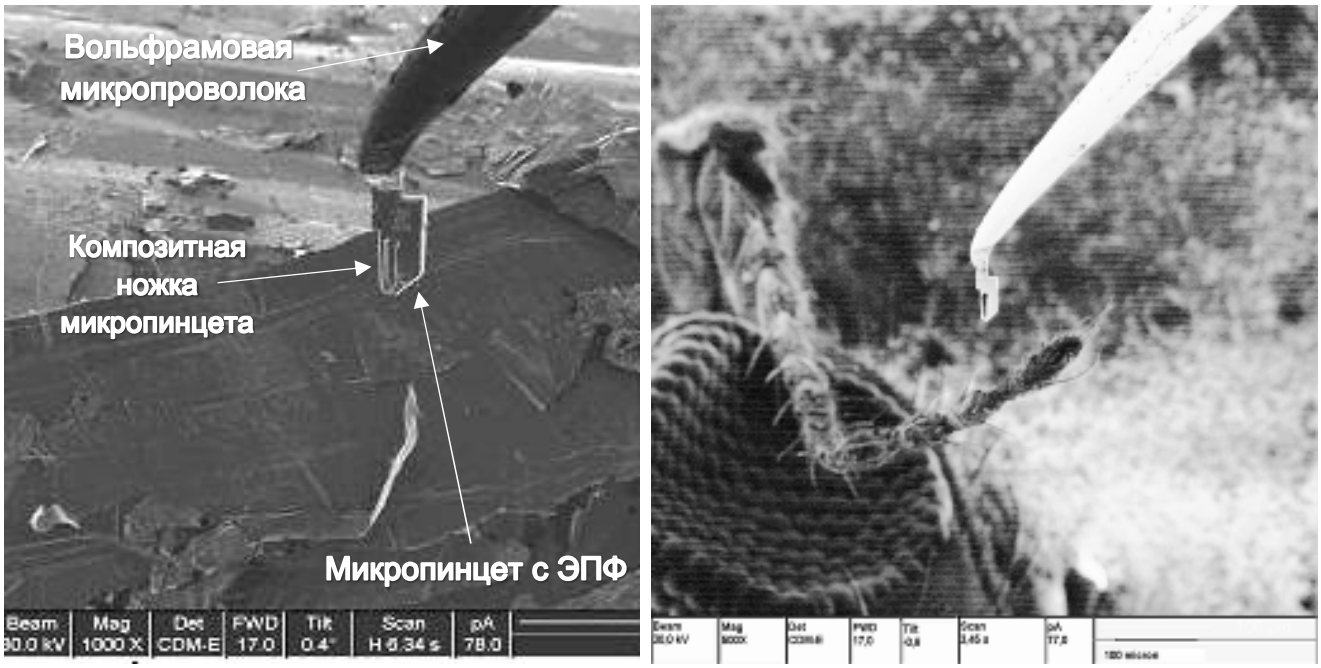
6.1. Конструкция микропинцета и системы управления

Принцип действия микропинцета с ЭПФ основан на использовании биметаллического композита, состоящего из сплава Ti_2NiCu с ЭПФ в виде микроленты и упругого слоя металла, жестко соединенных между собой. До соединения с упругим слоем слой с ЭПФ подвергается псевдопластической (возвратимой) растягивающей деформации. Процесс соединения слоев производится при температуре ниже температуры мартенситного превращения. В результате этого композит приобретает способность к гигантским обратимым

изгибным деформациям. Такой биметаллический композит с ЭПФ служил в конструкции микропинцета подвижной ножкой.

Для изготовления микропинцета (его формы и такого конструктивного элемента, как ножка микропинцета) использовался метод селективного ионного травления в камере сканирующего ионного микроскопа (СИМ). Исходным материалом для изготовления конструкции микропинцета служил быстрозакаленный сплав Ti_2NiCu с ЭПФ. Упругий слой композита создавался при помощи метода ионностимулированного осаждения платины на поверхность сплава в этой же установке.

Система управления микропинцетом состояла из пространственного манипулятора Omniprobe, на конце вольфрамовой микропроволоки (см. рис. 6.1.1) которого укреплялся микропинцет, и из инжекционного полупроводникового лазера с системой фокусировки для нагревания, то есть термоиндуцирования ЭПФ в биметталической композитной ножке микропинцета. Система управления и микропинцет находились в камере СИМ.



а б

Рис. 6.1.1. (а) – конструктивные особенности микропинцета с ЭПФ; (б) − микропинцет на конце вольфрамовой микропроволоки, готовый к работе.

6.2. Эксперименты по применению микропинцета с ЭПФ для манипулирования объектом биологической природы

Рассмотрим манипулирование микронным объектом, а именно волосом на тельце обыкновенного комара (лат. Culex pipiens) диаметром 0,5-3,0 мкм .

Пространственное манипулирование проводилось по следующему алгоритму манипулирования: подвод объекта манипулирования в створ рабочей части нанопинцета, захват объекта, перемещение объекта в составе узла «нанопинцет-микроманипулятор Omniprobe», отстыковка объекта из створа рабочей части (рис. 6.2.1).

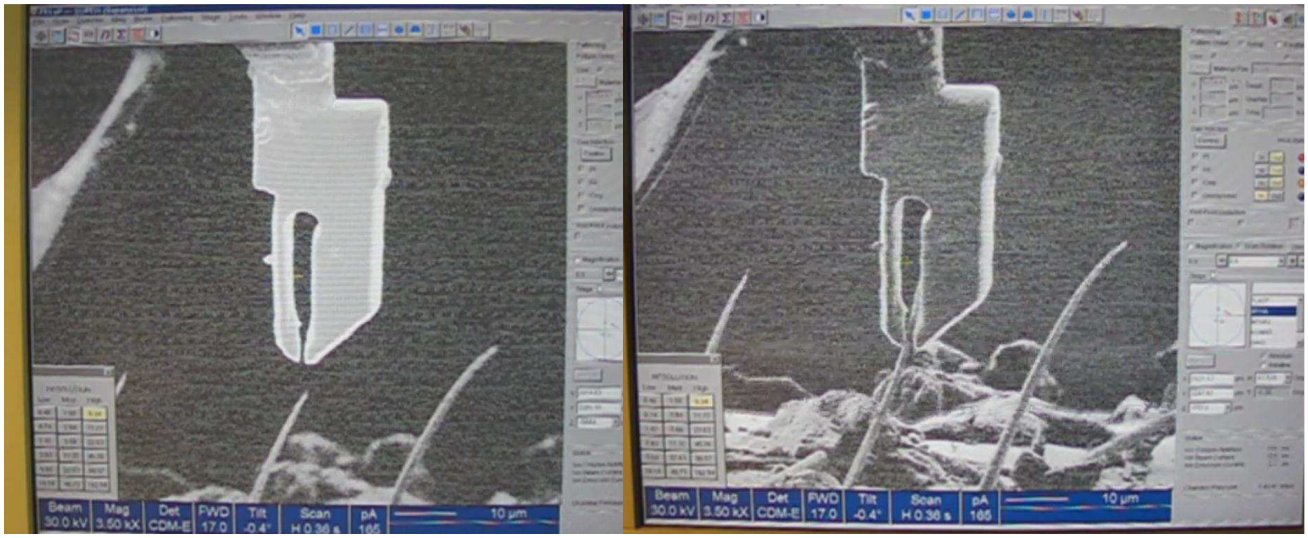


Рис. 6.2.1. Подвод объекта манипулирования в створ рабочей части микроопинцета (слева), зажим объекта манипулирования микропинцетом (справа).

После зажима объекта манипулирования наблюдалось его удержание в сомкнутом створе рабочей части микропинцета при относительно большом изгибе волоса путем смещения микропинцета (рис. 6.2.2).

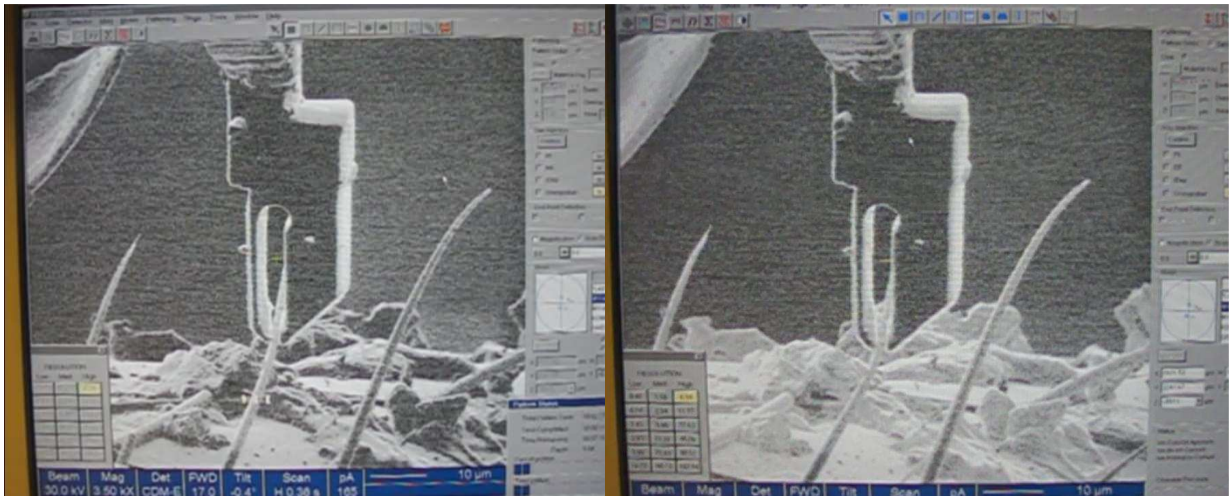


Рис. 6.2.2. Зажим объекта манипулирования микропинцетом. Микропинцет находится на разных расстояниях от места зажима.

Так как объект по своей природе закреплен в тельце насекомого, то его после зажима требовалось отделить для транспортировки, что было успешно выполнено (рис. 6.2.3) при помощи ионного травления в камере ионного сканирующего микроскопа.

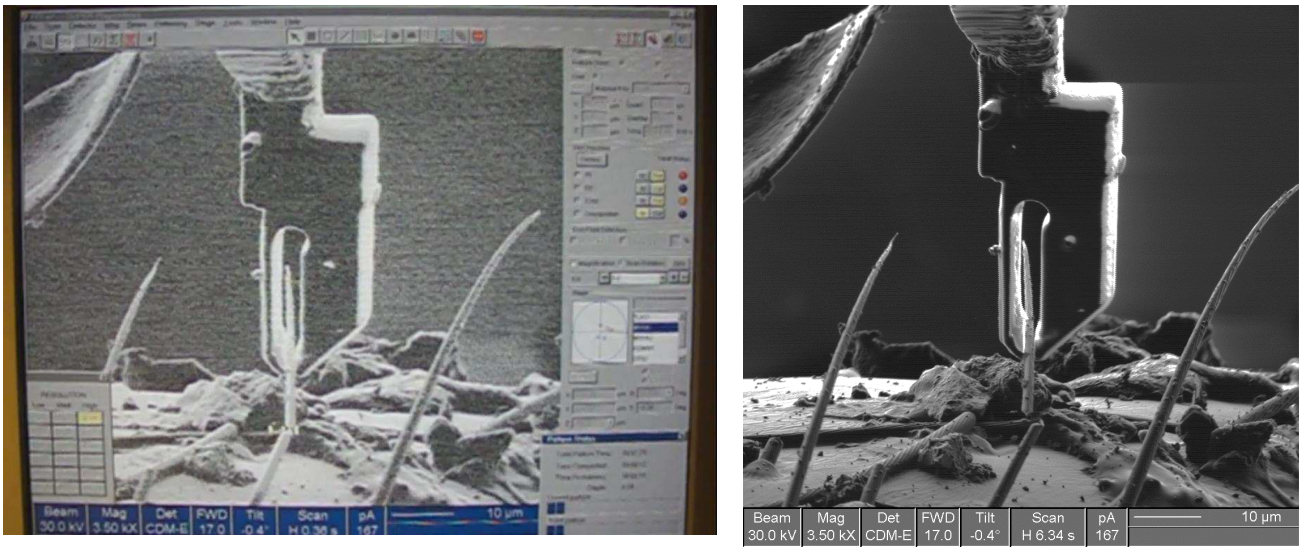


Рис 6.2.3. Процесс ионного травления волоса (слева). Фотография объекта манипулирования в створе рабочей части микропинцета и оставшаяся заделка в тельце насекомого сразу после окончания травления (справа).

После освобождения объекта от связи с тельцем насекомого производилось его пространственное перемещение относительно предметного столика. На рисунке 6.2.4 и 6.2.5 показано перемещение микропинцета с объектом манипулирования от тельца насекомого к металлической сеточке просвечивающего электронного микроскопа (ПЭМ).

При незначительной гравитационной силе отделение объекта манипулирования от микропинцета путем простого раскрытия створа рабочей части невозможно, также не предусмотрен механизм механического отделения или отделения путем электромагнитного взаимодействия. Поэтому такое отделение производилось при помощи припаивания конца волоска к неподвижной оснастке ПЭМ и дальнейшего механического вывода объекта из створа. Такая успешная манипуляция продемонстрирована на рис. 6.2.6.

Рис. 6.2.4. Микропинцет с объектом манипулирования вблизи тельца насекомого.

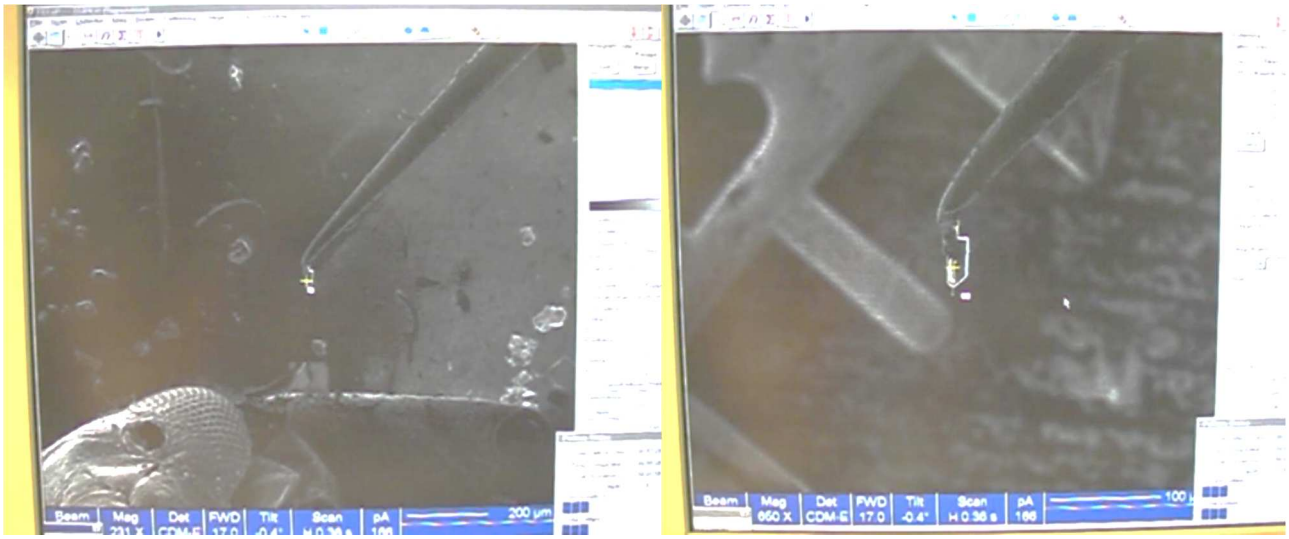


Рис. 6.2.5. Микропинцет и объект манипулирования переносится от тельца насекомого (слева) к металлической оснастке ПЭМ (справа).

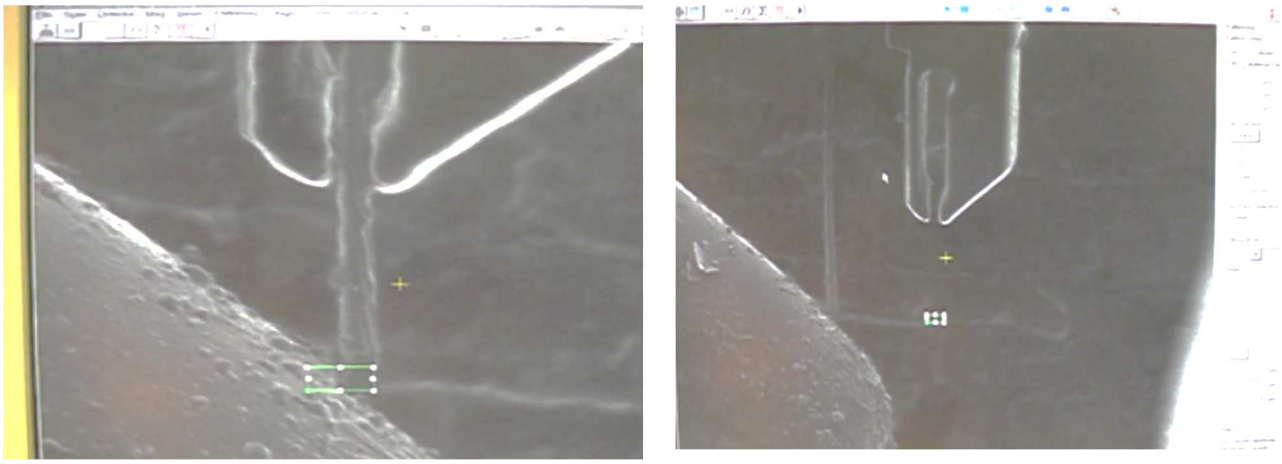


Рис. 6.2.6. Процесс припаивания волоска (ионное осаждение платины из газовой фазы) к металлической сеточке ПЭМ (слева). Волосок насекомого, припаянный к полусетке ПЭМ, и освобожденный микропинцет (справа).

6.3. Выводы к главе 6

1. В данной главе экспериментально показана возможность создания на современной технологической базе методом ионного селективного травления сплава с ЭПФ и ионно стимулированного осаждения платины миниатюрного инструмента – микропинцета.

2. В вакуумной камере ионного микроскопа проведены демонстрационные эксперименты по трехмерному манипулированию микро- и нанообъектами различной природы при помощи управления нагревом микропинцета излучением полупроводникового инжекционного лазера. Манипулирование было продемонстрировано на примере части биологического объекта (волосок тела комара), а также было проведено пучком углеродных нанотрубок, отдельной углеродной нанотрубкой, стопкой графеновых листов.

3. Сделан вывод о том, что применение функциональных сплавов Гейслера с метамагнитоструктурным переходом позволяет уже на сегодняшнем технологическом уровне изготовить магнитоуправляемые микроинструменты, способные совершать операции над нанообъектами в условиях постоянной температуры под управлением изменяющегося магнитного поля. Подобные устройства найдут применение в биомедицинской технологии.

Заключение

1. На основании литературных данных выбрана область составов на фазовой диаграмме тройной системы сплавов Гейслера Ni-Mn-In, в которой вероятно сочетание магнитного упорядочения и структурной неустойчивости (мартенситного перехода). Для экспериментального изучения фазовых превращений в этой системе и проверки принятого в литературе положения о том, что количество валентных электронов на атом $e=10C_{Ni}+7C_{Mn}+3C_{In}$ (где C_{Ni}, C_{Mn}, C_{In} − атомные концентрации элементов) определяет температуру мартенситного фазового превращения, изготовлены две серии образцов. Первая серия подобрана таким образом, чтобы в ней количество валентных электронов e = 7,82 было постоянным, а вторая серия, чтобы параметр e изменялся максимально при постоянном параметре $\mu=2,12C_{Ni}+C_{Mn}+2C_{In}=1,65$. Геометрические места точек на плоской диаграмме тройного сплава, отвечающие постоянным параметрам $e=const$ и $\mu=const$ – перпендикулярные прямые, задающие на тройной диаграмме декартову систему координат. В работе выбрано, что пересечению прямых e=7,82 и $\mu=1$,65, отвечает сплав $Ni_{45,5}Mn_{40,5}In_{14}$. Композиции остальных изготовленных сплавов лежат в интервале параметров e, μ: $\mu=1,65$ $7,05<e<8,28$, и e=7,82 $1,59<\mu<1,87$. Состав сплавов определен методом энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (EDX), энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии по длине волны (WDX). Фазовые превращения в изготовленных сплавах исследованы методами: термомагнитного анализа, дифференциальной сканирующей калориметрии, рентгеновской и нейтронной дифракции.

2. На тройной фазовой диаграмме сплава Гейслера семейства Ni-Mn-In в координатах e и μ приближенно выявлены четыре основных области составов сплавов, качественно различающихся по характеристикам фазовых превращений: 1-я область, в которой отсутствует мартенситный переход, но имеется ферромагнитное упорядочение; 2-я область раздельного метамагнитоструктурного перехода с высокотемпературной точкой Кюри; 3-я область слияния метамагнитоструктурного перехода с высокотемпературной точкой Кюри и 4-я

область сплавов с высокотемпературным мартенситным превращением, в которых отсутствует ферромагнетизм. При анализе данных о фазовых превращениях изготовленных сплавов обнаружено, что предположение о том, что температура метамагнитоструктурного перехода определяется только параметром *e,* не подтверждается экспериментом. При выбранном значении параметра e=7,82 зависимость температуры Кюри слабая, зависимость температуры мартенситного перехода от параметра μ резко немонотонна. При минимальных исследованных значениях 1,59<μ<1,67 с увеличением μ наблюдается уменьшение температуры метамагнитоструктурного превращения, далее при 1,67<μ<1,69 метамагнитоструктурный переход исчезает, остается фазовый переход ферромагнетик-парамагнетик, при 1,69<μ<1,73 метамагнитоструктурный переход проявляет себя вновь. При дальнейшем увеличении μ>1,73 мартенситный переход опять исчезает и остается только точка Кюри, которая снижается при увлечении μ. При выбранном постоянном значении параметра $\mu = 1,65$ наблюдается следующая зависимость температур фазовых превращений от *e:* при увеличении параметра 7,05< e <7,79 проявляет себя фазовый переход ферромагнетик-парамагнетик, но отсутствует мартенситное превращение, при дальнейшем увеличении 7,79< e <7,90 наблюдаются раздельные магнитный переход, температура которого слабо возрастает, и метамагнитоструктурный переход, температура которого возрастает с увеличением e. После слияния переходов вблизи e = 7,90 при 7,90< e <8,28 будет проявлять себя только мартенситное превращение, для которого при увеличении параметра e будут увеличиваться характерные температуры мартенситного перехода, и которое при 8,11<e<8,21 прерывается областью слияния метамагнитоструктурного перехода с высокотемпературной точкой Кюри. Таким образом, предположения о том, что параметр e определяет поведение температуры перехода, в этом случае подтверждается. Для дальнейших экспериментов отобраны образцы с сочетанием ферромагнетизма и мартенситного перехода и наибольшей чувствительностью метамагнитоструктурного перехода к магнитному полю. Исследования методом нейтронной дифракции показали, что в сплаве

$Ni_{50,2}Mn_{39,8}In_{10}$ (e=7,86, μ=1,66) в слабомагнитной мартенситной фазе присутствует антиферромагнитное упорядочение.

3. Экспериментально изучен метамагнитостурктурный фазовый переход в сплавах Гейслера 2V/$Ni_{45,4}Mn_{40,9}In_{13,7}$, 7-5/$Ni_{43}Mn_{37,8}In_{12,2}Co_7$, 7-3/$Ni_{43}Mn_{37,65}In_{12,35}Co_7$ по магнитному полю. Выявлено ограничение принятого в литературе представления о линейном характере изменения характерных температур метамагнитоструктурного перехода от магнитного поля, основанного на формуле Клапейрона-Клаузиуса. В образцах 2V/$Ni_{45.4}Mn_{40.9}In_{13.7}$, 7-5/$Ni_{43}Mn_{37,8}In_{12,2}Co_7$ обнаружено нелинейное поведение характерных температур, а в образце 7-3/$Ni_{43}Mn_{37,65}In_{12,35}Co_7$ критическое поведение характерных температур, то есть при достижении магнитного поля H =5,2 Тл переход исчезает при температуре M_S =150 К .

4. Для объяснения экспериментальных данных предложена термодинамическая модель, описывающая метамагнитоструктурные фазовые переходы первого рода под действием магнитного поля и температуры на основе разложения свободной энергии аустенитной и мартенситной фаз сплава до членов второго порядка по магнитному полю и температуре. Модель объясняет качественно следующие свойства метамагнитоструктурного фазового перехода в сплаве Гейслера Ni-Mn-In(Co): а) понижение температуры фазового перехода с увеличением магнитного поля; б) уширение петли температурного гистерезиса с увеличением магнитного поля; в) более быстрое уменьшение левого края петли температурного гистерезиса по сравнению с правым краем; г) возможность существования критической точки на T-H-диаграмме.

5. Предложена новая экспериментальная методика, которая позволяет одновременно измерять МКЭ в адиабатических и квазиизотермических условиях. Реализован режим экстракции образца в Биттеровский магнит 14 Тл для увеличения степени адиабатичности. С помощью новой методики в образце 7-5/$Ni_{43}Mn_{37,8}In_{12,2}Co_7$ вблизи точки окончания метамагнитоструктурного перехода T=275К исследована полевая зависимость обратного МКЭ в адиабатическом и квазиизотермическом режимах. При увеличении магнитного поля температура

образца (МКЭ в адиабатических условиях) сначала уменьшается, достигает минимума, а затем несколько увеличивается. Так, для 7-5/$Ni_{43}Mn_{37,8}In_{12,2}Co_7$ экстремум ΔT- эффекта наблюдается в поле 6 Тл, а ΔQ-эффекта в поле 8Тл. Немонотонная зависимость обратного МКЭ объясняется тем, что обратный МКЭ обусловлен вкладом структурной подсистемы. Максимальные значения обратного МКЭ в адиабатических условиях в магнитном поле B=6 Тл составляют ΔT= -2,64 К и в квазиадиабатических условиях в магнитном поле B=8 Тл ΔQ = -2512Дж/кг.

6. Продемонстрировано, что применение технологии селективного ионного травления позволяет изготовить инструмент с рабочим телом из биметаллического композита Ti_2NiCu/Pt с эффектом памяти формы с габаритным размером порядка 1-10 мкм. С его помощью показана возможность манипулирования в вакуумной камере сканирующего ионного микроскопа биологическими микрочастицами при активации микропинцета термическим воздействием. Сделан вывод о том, что применение данной технологии к сплавам Гейслера может открыть перспективу решения задач манипулирования живыми микро- и нанообъектами в естественных условиях при активации микропинцета магнитным полем.

Список сокращений и условных обозначений

ФП – фазовый переход (фазовое превращение)

МКЭ – магнитокалорический эффект

КЭП – коэффициент эффективности процесса

ЭПФ – эффект памяти формы

ММСФП – метамагнитоструктурный фазовый переход

M_s, T_{Ms} – температура начала образования мартенсита при прямом ММСФП

M_f, T_{Mf} – температура окончания образования мартенсита при прямом ММСФП

A_s, T_{As} – температура начала образования аустенита при обратном ММСФП

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

T_C, T_C^A – температура Кюри аустенитной фазы

T_C‘, T_C^M – температура Кюри мартенситной фазы

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

WDX –дисперсионная рентгеновская спектроскопия по длине волны (wavelength dispersive X-ray spectroscopy)

ДСК – дифференциальная сканирующая калориметрия

МЭМС – микроэлектромеханические системы

СИМ – сканирующий ионный микроском

ПЭМ – просвечивающий электронный микроскоп

Список статей по теме диссертации, входящих в перечень ВАК

А1. Маширов, А.В. Исполнительный элемент микромеханического устройства на основе биметаллического композитного материала с эффектом памяти формы / **А.В. Маширов** // Нелинейный мир. – 2011. - Т. 9. - № 1. - С. 40-41.

А2. Zakharov, D. Submicron-sized actuators based on enhanced shape memory composite material fabricated by FIB-CVD / D. Zakharov, G. Lebedev, A. Irzhak, V. Afonina, **A. Mashirov**, V. Kalashnikov, V. Koledov, A. Shelyakov, D. Podgorny, N. Tabachkova, V. Shavrov // Smart materials and structures. – 2012. – Т. 21. – №. 5. – С. 052001.

А3. Мулюков, Х.Я. Магнитокалорический эффект в сплаве системы Ni2MnIn / Х.Я. Мулюков, И.И. Мусабиров, **А.В. Маширов** // Письма о материалах. – 2012. - Т.2. – С. 194-197.

А4. Pramanick, S. Multiple magneto-functional properties of Ni46Mn41In13 shape memory alloy / S. Pramanick, S. Chatterjee, S. Giri, S. Majumdar, V.V. Koledov, **A.V. Mashirov,** A.M. Aliev, A.B. Batdalov, B. Hernando, W.O. Rosa, L.Gonzalez-Legarreta // Journal of Alloys and Compounds. – 2013. – Т. 578. . – С. 157-161.

А5. Kokorin, V. V. Phase Hardening in Ferromagnetic Shape-Memory Ni-Mn-In Alloy / V. V. Kokorin, V. V. Koledov, V. G. Shavrov, S.M. Konoplyuk, D. A. Troyanovsky, **A. V. Mashirov,** A. M. Aliev, // Металлофизика и новейшие технологии. – 2013. – Т. 35. – С. 1295-1304.

А6. Irzhak, A. Development of laminated nanocomposites on the bases of magnetic and non-magnetic shape memory alloys: Towards new tools for nanotechnology / A. Irzhak, V. Koledov, D. Zakharov, G. Lebedev, **A. Mashirov**, V. Afonina, K. Akatyeva, V. Kalashnikov, N. Sitnikov, N. Tabachkova, A. Shelyakov, V.Shavrov // Journal of Alloys and Compounds. – 2014. – Т. 586. С. 464–468.

А7. Каманцев, А.П. Прямое измерение магнитокалорического эффекта метамагнитного сплава Гейслера Ni43Mn37.9In12.1Co7 / 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.

А8. Маширов, А.В. Исследование мультифункционального сплава Гейслера Ni43Mn37,8In12,2Co7 с помощью экстракционного магнитного калориметра [Электронный журнал] / **А.В. Маширов,** А.П. Каманцев, Э.Т. Дильмиева, Я. Цвик, В. Нижанковский, И.С. Терешина, Б. Эрнандо, Л. Гонзалес, В. Вега, В.В. Коледов, В.Г. Шавров // Журнал радиоэлектроники. – 2014. – № 12. – URL: http://jre.cplire.ru/jre/dec14/11/text.html.

А9. Маширов, А. В. Манипулирование микро- и нанообъектами при помощи эффекта памяти формы [Элекронный журнал] / **А. В. Маширов,** В. А. Дикан, А. В. Иржак, Д. И. Захаров, П. В. Мазаев, А. М. Жихарев, А. П. Каманцев, В. С. Калашников, В. В. Коледов, А. В. Шеляков, В. Г. Шавров // Журнал радиоэлектроники. – 2014. – № 12. – URL: http://jre.cplire.ru/jre/dec1417/text.html.

А10. 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. – Т. 75. – С. 04008.

А11. Fayzullin, R. Direct and Inverse Magnetocaloric Effect in Ni1. 81Mn1. 64In0. 55 Multifunctional Heusler Alloy / R. Fayzullin, V. Buchelnikov, M. Drobosyuk, **A. Mashirov**, A. Kamantsev, B. Hernando, M. Zhukov, V.V. Koledov, V.G. Shavrov // Solid State Phenomena. – 2015. – Т. 233. – С. 183-186.

А12. Kokorin, V. V. Stress-induced transformation in a Ni-Mn-In alloy and the concomitant change of resistivity / V. V. Kokorin, S.M. Konoplyuk, A. Dalinger, S. Thürer, G. Gerstein, **A. Mashirov**, Yu.P. Stetskiv, H.J. Maier // MATEC Web of Conferences. – EDP Sciences, 2015. – Т. 33. – С. 05007.

А13. Батдалов, А.Б. Магнитные, тепловые и электрические свойства сплава Гейслера Ni45,37Mn40,91In13,75 / 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 // Журнал экспериментальной и теоретической физики. – 2016. – Т. 149. – №. 5. – С. 1011-1023.

А14. Файзулин, Р.Р. Прямой и обратный магнитокалорический эффект в сплавах Гейслера Ni1.81Mn1.64In0.55, Ni1.73Mn1.80In0.47 и Ni1.72Mn1.51In0.49Co0.28 / Р.Р. Файзулин, **А.В. Маширов,** В.Д. Бучельников, В.В. Коледов, В.Г. Шавров, С.В. Таскаев, М.В. Жуков // Радиотехника и электроника. - 2016. - Т. 61. - № 10. - С. 994-1003.

ПАТЕНТЫ

П1. Статический магнитный рефрижератор: пат. 99126 Рос. Федерация: F25B021/00 / Захвалинский В.С., **Маширов А.В.**; заявитель и патентообладатель Белгородский гос. университет – № 2010119254/06; заявл. 13.05.10; опубл. 10.11.2010, Бюл. № 31.

П2. Микромеханическое устройство, способ его изготовления, система манипулирования микро- и нанообъектами: пат. 2458002 Рос. Федерация: B81B003/00, F03G007/06 / Афонина В.С., Захаров Д.И., Иржак А.В., Коледов В.В., Лега П.В., **Маширов А.В.**, Пихтин Н.А., Ситников Н.Н., Тарасов И.С., Шавров В.Г., Шеляков А.В.; заявитель и патентообладатель Российская Федерация, ИРЭ им. В.А. Котельникова РАН – № 2010132879/28; заявл. 05.08.10; опубл. 10.08.2012, Бюл. № 22.

П3. Способ и устройства для измерения магнитокалорического эффекта: пат. 2571184 Рос. Федерация: G01K17/00 / Коледов В. В., Шавров В.Г., **Маширов А.В.**, Цвик Я., Кошкидько Ю.С., фон Гратовски С.В., Каманцев А.П., Дильмиева Э.Т.; заявитель и патентообладатель Российская Федерация, ИРЭ им. В.А. Котельникова РАН – № 2014127189/28; заявл. 03.07.14; опубл. 20.12.2015, Бюл. № 35.

Список литературы

1. Moya, X. Caloric materials near ferroic phase transitions / X. Moya, S. Kar-Narayan and N.D. Mathur // Nature Materials – 2014. – T. 13 – C. 439-450.
2. Warburg, E. Magnetische Untersuchungen / E. Warburg // Ann. Phys. – 1881. – T. 249 – C. 141-164.
3. Weiss, P. Le Phenomene magnetocalorique / P. Weiss, A. Piccard // J. Phys. Theor. Appl. – 1917. – T. 7 – C. 103-109.
4. Brown, G. V. Magnetic heat pumping near room temperature / G. V. Brown // J. Appl. Phys. – 1976. – T. 47 – C. 3673-3680.
5. Planes, A. Magnetocaloric effect and its relation to shape-memory properties in ferromagnetic Heusler alloys / A. Planes, L. Manosa, M. Acet // J. Phys.: Condens. Matter – 2009. – T. 21 – C. 233201.
6. Aksoy, S. Tailoring magnetic and magnetocaloric properties of martensitic transitions in ferromagnetic Heusler alloys / S. Aksoy, T. Krenke, M. Acet, E. F. Wassermann, X. Moya, L. Mañosa, A. Planes // Applied Physics Letters – 2007. – T. 91 – C. 241916.
7. Zavareh, M. G. Direct measurements of the magnetocaloric effect in pulsed magnetic fields: The example of the Heusler alloy Ni50Mn35In15 / M. G. Zavareh, C. S. Mejıa, A. K. Nayak, Y. Skourski, J. Wosnitza, C. Felser, M. Nicklas // Appl. Phys. Lett. – 2015. – V. 106. – P. 071904.
8. Kihara, T. Direct measurements of inverse magnetocaloric effects in metamagnetic shape-memory alloy NiCoMnIn / T. Kihara, X. Xu, W. Ito, R. Kainuma, M. Tokunaga // Physical Review B – 2014. – T. 90 – C. 214409.
9. Heczko, O. Magnetic shape memory effect and magnetization reversal / O. Heczko //Journal of Magnetism and Magnetic Materials. – 2005. – T. 290. – C. 787-794.
10. Söderberg, O. Recent breakthrough development of the magnetic shape memory effect in Ni–Mn–Ga alloys / O. Söderberg, Y. Ge, A. Sozinov, S.-P. Hannula, V.K. Lindroos // Smart Materials and Structures. – 2005. – T. 14. – №. 5. – C. S223-225.
11. Cherechukin, A. A., Shape memory effect due to magnetic field-induced thermoelastic martensitic transformation in polycrystalline Ni–Mn–Fe–Ga alloy /

A. A. Cherechukin, I.E. Dikshtein, D.I. Ermakov, V.V. Koledov // Physics Letters A. – 2001. – Т. 291. – №. 2. – С. 175-183.

12. Graf, T. Heusler Compounds − A Material Class With Exceptional Properties / T. Graf, S. S. P. Parkin, C. Felser // IEEE Transactions on Magnetics. – 2011. − Vol. 47. − № 2. – P. 367-373.
13. Graf, T. Chapter One – Magnetic Heusler Compounds / T. Graf, J. Winterlik, L. Muchler, G. H. Fecher, C. Felser, S.S.P. Parkin // Handbook of Magnetic Materials. – 2013. – Vol. 21. – P. 1–75.
14. Sutou, Y. Magnetic and martensitic transformations of NiMnX (X=In, Sn, Sb) ferromagnetic shape memory alloys / Y. Sutou, Y. Imano, N. Koeda, T. Omori, R. Kainuma, K. Ishida and K. Oikawa. // Appl. Phys. Lett. 85 (2004) 4358-4360
15. Caballero-Flores, R. Magnetocaloric effect, magnetostructural and magnetic phase transformations in Ni 50.3 Mn 36.5 Sn 13.2 Heusler alloy ribbons / R. Caballero-Flores, L. González-Legarreta, W.O. Rosa, T. Sánchez, V.M. Prida, Ll. Escoda, J.J. Suñol, A.B. Batdalov, A.M. Aliev, V.V. Koledov, V.G. Shavrov, B. Hernando //Journal of Alloys and Compounds. – 2015. – Т. 629. – С. 332-342.
16. Родионов, И.Д. Магнитокалорический эффект в сплаве Гейслера Ni50 Mn35In15 в слабых и сильных полях / И.Д. Родионов, Ю.С. Кошкидько, Я. Цвик, А. Кюитц, С. Пандей, А. Арял, И.С. Дубенко, Ш. Стадлер, Н. Али, И.С. Титов, М. Блинов, М.В. Прудникова, В.Н. Прудников, Э. Ладеранта, Грановский А.Б. //Письма в Журнал экспериментальной и теоретической физики. – 2015. – Т. 101. – №. 6. – С. 419-423.
17. Введенский, Б.А. Физический энциклопедический словарь. Том 1. / Б.А. Введенский и др. – М: Советская энциклопедия, 1960. –399с.
18. Heusler, F. Uber die Synthese ferromagnetischer Manganlegierungen / F. Heusler, W. Starck, E. Haupt // Verh. d. DPG. − 1903. − Vol. 5. − P. 220–223.
19. Heusler, F. Uber magnetische Maganlegierungen / F. Heusler // Verh. d. DPG. − 1903. − Vol. 5. – P. 219.
20. Aliev, F. G. Gap at the Fermi level in the intermetallic vacancy system RBiSn (R=Ti, Zr, Hf) / F. G. Aliev, N. B. Brandt, V. V. Moshchalkov, V. V. Kozyrkov, R. V. Skolozdra, A. I. Belogorokhov // Z. Phys. B. − Condens. Matter. − 1989. − Vol. 75. – P. 167–171.

21. Bradley, A.J. The Crystal Structure of the Heusler Allous / A.J. Bradley, J.W. Rodgers, J.W. Rodgers // Proc. Royal Soc. A. − 1934. – Vol. 144. – P.340.
22. Heusler O. // Ann. Phys. – 1934. – Vol. 19. – P. 155.
23. Fecher, G.H. Substituting the main group element in cobalt–iron based Heusler alloys: Co2FeAl1− xSix / G.H. Fecher, C. Felser // J. Phys. D: Appl. Phys. – 2007. – Vol. 40. – P. 1582.
24. Курдюмов, Г. В. Бездиффузионные (мартенситные) превращения в сплавах / Г. В. Курдюмов // Журнал технической физики. – 1948. – Т. 18. – №. 8.
25. Курдюмов, Г. В. Микроструктурные исследования кинетики мартенситных превращений в сплавах медь-олово / Г. В. Курдюмов, Л. Г. Хандрос // ЖТФ. – 1949. – Т. 19. – №. 7. – С. 761-768.
26. Курдюмов, Г. В. О термоупругом равновесии при мартенситных превращениях / Г. В. Курдюмов, Л. Г. Хандрос // ДАН СССР. – 1949. – Т. 66. – №. 2. – С. 211-214.
27. Курдюмов, Г. В. Об упругих кристаллах мартенситной фазы в сплавах медь-алюминий-никель / Г.В. Курдюмов, Л. Г. Хандрос // Вопросы физики металлов и металловедения. – 1949. –№. 2. – С. 56-64.
28. Курдюмов, Г. В. К теории мартенситных превращений / Г. В. Курдюмов // Проблемы металловедения и физики металлов. – 1952. –№. 3. – С. 9-44.
29. Курдюмов, Г. В. Открытие явления термоупругого равновесия при фазовых превращениях мартенситного типа / Г. В. Курдюмов, Л. Г. Хандрос // Металлофизика. – 1981. – Т. 3. –№. 2. – С. 124.
30. Webster, P. J. Magnetic order and phase transformation in Ni2MnGa / P. J. Webster, K. R. A. Ziebeck, S. L. Town, M. S. Peak //Philosophical Magazine B. – 1984. – Т. 49. – №. 3. – С. 295-310.
31. Khovaylo, V. V. Phase transitions in Ni2+xMn1−xGa with a high Ni excess / V.V. Khovaylo, V.D. Buchelnikov, R. Kainuma, V.V. Koledov, M. Ohtsuka, V.G.Shavrov, T. Takagi, S.V. Taskaev, A.N Vasiliev // Physical Review B. – 2005. – Т. 72. – №. 22. – С. 224408.
32. Hume-Rothery, W. Structure of metals and alloys / W. Hume-Rothery. – 1939.
33. Hume-Rothery, W. The Metallic State: Electric Properties / W. Hume-Rothery. – Clarendon Press, 1931.

34. Hume-Rothery, W. Researches on the nature, properties, and condition of formation of intermetallic compounds / W. Hume-Rothery //J. Inst. Met. – 1926. – Т. 35. – С. 319-335.
35. Юм-Розери, В. Электроны и металлы / В. Юм-Розери – М.: ГНТИ Литература по черной и цветной металлургии, 1950. – 364с.
36. Pauling, L. The metallic state / L. Pauling //Nature. – 1948. – Т. 161. – №. 4104. – С. 1019-1019.
37. К., А. Число валентных электронов и структура металлов и интерметаллических соединений / А. К. // УФН – 1948 – Т. 36 – С. 223–226.
38. Урусов, В.С. Теоретическая кристаллохимия / В.С. Урусов. – М.: МГУ, 1987. - 275 с.
39. Mott, N. F. The Theory of the Properties of Metals and Alloys / N. F. Mott, H. Jones – Oxford: Clarendon, 1936. – 168-174 pp.
40. Chernenko, V. A. Compositional instability of β-phase in Ni-Mn-Ga alloys / V. A. Chernenko //Scripta Materialia. – 1999. – Т. 40. – №. 5. – С. 523-527.
41. Pugacheva, M. Dependence of the magnetic moment on the local atomic order in Rh 2 MnX Heusler alloys / M. Pugacheva, A. Jezierski //Journal of magnetism and magnetic materials. – 1995. – Т. 151. – №. 1. – С. 202-206.
42. Бучельников, В. Д. Магнитные сплавы с памятью формы: фазовые переходы и функциональные свойства / В. Д. Бучельников, А. Н. Васильев, В. В. Коледов, С. В. Таскаев, В. В. Ховайло, В. Г. Шавров //Успехи физических наук. – 2006. – Т. 176. – №. 8. – С. 900-906.
43. Васильев, А. Н. Ферромагнетики с памятью формы / А. Н. Васильев, В. Д. Бучельников, Т. Такаги, В. В. Ховайло, Э. И. Эстрин //Успехи физических наук. – 2003. – Т. 173. – №. 6. – С. 577-608.
44. Vasil’ev, A. N. Structural and magnetic phase transitions in shape-memory alloys Ni2+xMn1−xGa / A. N. Vasil’ev, A. D. Bozhko, V. V. Khovailo, I. E. Dikshtein, V. G. Shavrov, V. D. Buchelnikov, J. Tani //Physical Review B. – 1999. – Т. 59. – №. 2. – С. 1113.
45. Entel, P. Shape memory alloys: A summary of recent achievements / P. Entel, V. Buchelnikov, M. E. Gruner, A. Hucht, V. V. Khovailo, S. K. Nayak, A. T. Zayak //Materials Science Forum. – 2008. – Т. 583. – С. 21-41.

46. Krenke, T. Inverse magnetocaloric effect in ferromagnetic Ni–Mn–Sn alloys / T. Krenke, E. Duman, M. Acet, E. F. Wassermann, X. Moya, L. Mañosa, A. Planes // Nature materials. – 2005. – Т. 4. – №. 6. – С. 450-454.
47. Ayuela, A. Structural properties of magnetic Heusler alloys / A. Ayuela, J. Enkovaara, K. Ullakko, R. M. Nieminen //Journal of Physics: Condensed Matter. – 1999. – Т. 11. – №. 8. – С. 2017.
48. Khovaylo, V. V. Phase transitions in Ni2+xMn1−xGa with a high Ni excess / V. V. Khovaylo, V. D. Buchelnikov, R. Kainuma, V. V. Koledov, M. Ohtsuka, V. G. Shavrov, A. N. Vasiliev // Physical Review B. – 2005. – Т. 72. – №. 22. – С. 224408.
49. Dubenko, I. Giant Hall effect in Ni-Mn-In Heusler alloys / I. Dubenko, A. K. Pathak, S. Stadler, N. Ali, Ya. Kovarskii, V. N. Prudnikov, N. S. Perov, A. B. Granovsky // Physical Review B. – 2009. – Т. 80. – №. 9. – С. 092408.
50. Прудников, В. Н. Эффект Холла при мартенситном переходе в сплавах Гейслера Ni-Co-Mn-In / В. Н. Прудников, А. П. Казаков, И. С. Титов, Н. С. Перов, А. Б. Грановский, И. С. Дубенко, А. К. Патак, Н. Али, А. П. Жуков, Х. Гонзалес //Письма в Журнал экспериментальной и теоретической физики. – 2010. – Т. 92. – №. 10. – С. 735-740.
51. Ziebeck, K. R. A., Helical magnetic order in Ni2MnAl / K. R. A. Ziebeck, P. J. Webster //Journal of Physics F: Metal Physics. – 1975. – Т. 5. – №. 9. – С. 1756.
52. Ullakko, K. Large magnetic-field-induced strains in Ni2MnGa single crystals / K. Ullakko, J. K. Huang, C. Kantner, R. C. O’handley, V. V.Kokorin // Applied Physics Letters. – 1996. – Т. 69. – №. 13. – С. 1966-1968.
53. Adachi, K. Transformation behavior of nearly stoichiometric Ni-Mn alloys / K. Adachi, C. M. Wayman //Metallurgical Transactions A. – 1985. – Т. 16. – №. 9. – С. 1567-1579.
54. Kasper, J. S. The antiferromagnetic structure of NiMn / J. S. Kasper, J. S. Kouvel // Journal of Physics and Chemistry of Solids. – 1959. – Т. 11. – №. 3. – С. 231-238.
55. Brown, P. J. The magnetic and structural properties of the magnetic shape memory compound Ni2Mn1.44Sn0.56 / P. J. Brown, A. P. Gandy, K. Ishida, R. Kainuma,

T. Kanomata, K. U. Neumann, K. R. A. Ziebeck //Journal of Physics: Condensed Matter. – 2006. – Т. 18. – №. 7. – С. 2249.

56. Aksoy, S. Magnetic correlations in martensitic Ni-Mn-based Heusler shape-memory alloys: Neutron polarization analysis / S.Aksoy, M. Acet, P. P. Deen, L. Mañosa, A.Planes // Physical Review B. – 2009. – Т. 79. – №. 21. – С. 212401.
57. Ari-Gur, P. Metamagnetic structural transition in Ni-Mn-In Heusler alloy: Direct Evidence of AFM Ordering in Martensite / P. Ari-Gur, V.D.Buchelnikov, B. Hernando, V. Koledov, V. Khovailo, Y. Ren, W. Rosa, J. Garcia, L. Gonzalez, S. Taskaev, V. Shavrov, R. Enikeev, A. Mashirov // MISM2011. – Moscow. – 2011. – С. 237.
58. Madiligama, A. Effects of Cobalt on the Crystalline Structures of the Ni-Mn-In Giant Magnetocaloric Heusler Alloys / A. Madiligama, P.Ari-Gur, V. Shavrov, V. Koledov, Y. Ren, S. Calder, A. Kayani //2nd International Congress on Energy Efficiency and Energy Related Materials (ENEFM2014). – Springer International Publishing, 2015. – С. 507-514.
59. Abdul-Razzaq, W. Spin glassiness and ferromagnetism in disordered Ni-Mn / W. Abdul-Razzaq, J. S. Kouvel //Journal of applied physics. – 1984. – Т. 55. – №. 6. – С. 1623-1627.
60. Entel, P. Interacting magnetic cluster-spin glasses and strain glasses in Ni–Mn based Heusler structured intermetallics / P. Entel, M.E. Gruner, D. Comtesse, V.V. Sokolovskiy, V.D. Buchelnikov // Physica Status Solidi (b). – 2014. – Т. 251. – №. 10. – С. 2135-2148.
61. Kainuma, R. Metamagnetic shape memory effect in NiMn-based Heusler-type alloys / R. Kainuma, K. Oikawa, W. Ito, Y. Sutou, T. Kanomata, K. Ishida // J. Mater. Chem. – 2008. – Vol. 18. – P. 1837–1842.
62. Kainuma, R. NiMn-based metamagnetic shape memory alloys / R. Kainuma, K. Ito, W. Ito, K. Ishida //Materials Science Forum. – Trans Tech Publications, 2009. – Т. 635. – С. 23-31.
63. Moya, X. Effect of External Fields on the Martensitic Transformation in Ni-Mn Based Heusler Alloys / X. Moya, L. Manosa, A. Planes, S. Aksoy, M. Acet, E. Wassermann, T. Krenke // Advanced Materials Research. – 2008. – Vol. 52. – P. 189.

64. Pandey, S. Magnetic, transport, and magnetocaloric properties of boron doped Ni-Mn-In alloys / S. Pandey, A. Quetz, I. D. Rodionov, A. Aryal, M. I. Blinov, I. S. Titov, V. N. Prudnikov, A. B. Granovsky, I. Dubenko, S. Stadler, N. Ali //Journal of Applied Physics. – 2015. – Т. 117. – №. 18. – С. 183905.
65. Miyamoto, T. Phase stability and magnetic properties of Ni50Mn50-xInx Heusler-type alloys / T. Miyamoto, W. Ito, R.Y. Umetsu, R. Kainuma, T. Kanomata, K. Ishida // Scripta Materialia. – 2012. – Vol. 62. – P. 151–154.
66. Han, Z.D. The martensitic transformation and the magnetocaloric effect in Ni50−xMn38+xIn12 alloys / Z.D. Han, D.H. Wang, C.L. Zhang, H.C. Xuan, J.R. Zhang, B.X. Gu, Y.W. Du // Solid State Communications. – 2008. – Vol. 146. – P. 124–127.
67. Barandiaran, J. M. Magnetic influence on the martensitic transformation entropy in Ni-Mn-In metamagnetic alloy / J. M. Barandiaran, V. A. Chernenko, E. Cesari, D. Salas, P. Lazpita, J. Gutierrez, I. Orue // Applied Physics Letters. – 2013. – Vol. 102. – P. 071904.
68. Krenke, T. Magnetic superelasticity and inverse magnetocaloric effect in Ni–Mn–In / T. Krenke, E. Duman, M. Acet, E. F. Wassermann, X. Moya, L. Manosa, A. Planes, E. Suard, B. Ouladdia // Phys. Rev. B. – 2007. – Vol. 75. – P. 104414.
69. Ito, W. Martensitic and Magnetic Transformation Behaviors in Heusler-Type NiMnIn and NiCoMnIn Metamagnetic Shape Memory Alloys / W. Ito, Y. Imano, R. Kainuma, Y. Sutou, K. Oikawa, K. Ishida // Metallurgical and Materials Transactions A. – 2007 – Vol. 38A. –P. 759−765.
70. Kim, J. H. Effect of magnetic field on martensitic transformation temperature in Ni–Mn–Ga ferromagnetic shape memory alloys / J. H. Kim, F. Inaba, T. Fukuda, T. Kakeshita // Acta Mater. – 2006. – Vol. 54. – P. 493–499.
71. Jeong, S. Effect of magnetic field on martensite transformation in a polycrystalline Ni2MnGa / S. Jeong, K. Inoue, S. Inoue, K. Koterazawa, M. Taya, K. Inoue // Mater. Sci. Eng. A. – 2003. – Vol. 359. – P. 253–260.
72. Moya, X. Calorimetric study of magnetocaloric effect in ferromagnetic Ni–Mn–Sn / X. Moya, L. Manosa, A. Planes, T. Krenke, E.Duman, M. Acet, E. F. Wassermann // J. Magn. Magn. Mater. – 2007. – Vol. 316. – P. 572–574.

73. Ito, W. Kinetic arrest of martensitic transformation in the NiCoMnIn metamagnetic shape memory alloy / W. Ito, K. Ito, R. Umetsu, R. Kainuma, K. Koyama, K. Watanabe, K. Fujita, K. Oikawa, K. Ishida, T. Kanomata // Applied Physics Letters. – 2008. – Vol. 92. – P. 021908.
74. Nayak, A. K. Large field-induced irreversibility in Ni-Mn based Heusler shape-memory alloys: A pulsed magnetic field study / A. K. Nayak, C. Salazar Mejia, S. W. D'Souza, S. Chadov, Y. Skourski, C. Felser, M. Nicklas // Physical Review B. − 2014. – Vol. 90. – P. 220408(R).
75. Emre, B. Large reversible entropy change at the inverse magnetocaloric effect in Ni-Co-Mn-Ga-In magnetic shape memory alloys / B. Emre, S. Yüce, E. Stern-Taulats, A. Planes, S. Fabbrici, F. Albertini, L. Mañosa // Journal of Applied Physics.− 2013. – Vol. 113. – P. 213905.
76. Krenke, T. Ferromagnetism in the austenitic and martensitic states of Ni-Mn-In alloys / T. Krenke, M. Acet, E. F. Wassermann, X. Moya, L. Mañosa, A. Planes // Physical Rewiew B. – 2006. – Vol. 73. – P. 174413.
77. Barandiaran, J. M. Magnetic influence on the martensitic transformation entropy in Ni-Mn-In metamagnetic alloy / J. M. Barandiaran, V. A. Chernenko, E. Cesari, D. Salas, P. Lazpita, J. Gutierrez, I. Orue // Applied Physics Letters. −2013. – Vol. 102. – P. 071904.
78. Ito, W. Martensitic and Magnetic Transformation Behaviors in Heusler-Type NiMnIn and NiCoMnIn Metamagnetic Shape Memory Alloys / W. Ito, Y. Imano, R. Kainuma, Y. Sutou, K. Oikawa, K. Ishida // Metallurgical and Materials Transactions A. – 2007 – Vol. 38A. –P. 759−765.
79. Gschneidner, K. A. Comment on «Direct Measurement of the 'Giant' Adiabatic Temperature Change in Gd5Si2Ge2» / K. A. Gschneidner, V. K. Pecharsky, E. Brück, H. G. M. Duijn, E. M. Levin // Physical Review Letters. – 2000. – Vol. 85. − № 19. – P. 4190.
80. Sun J. R. Comment on «Direct Measurement of the 'Giant' Adiabatic Temperature Change in Gd5Si2Ge2» / J. R. Sun, F. X. Hu, B. G. Shen // Physical Review Letters. – 2000. – Vol. 85. − № 19. – P. 4191.
81. Giguère, A. Direct Measurement of the "Giant" Adiabatic Temperature Change in Gd5Si2Ge2 / A. Giguère, M. Foldeaki, B. Ravi Gopal, R. Chahine, T. K. Bose, A.

Frydman, J. A. Barclay // Physical Review Letters. – 1999. – Vol. 83. − № 11. – P. 2262-2265.

82. Liu, Y. Effect of pseudoelastic cycling on the Clausius–Clapeyron relation for stress-induced martensitic transformation in NiTi / Y. Liu, A. Mahmuda, F. Kursawea, T. Nam // Journal of Alloys and Compounds – 2008. − № 449. – P. 82–87.
83. Xu, X. Anomaly of critical stress in stress-induced transformation of NiCoMnIn metamagnetic shape memory alloy / X. Xu, W. Ito, R. Umetsu, R. Kainuma, K. Ishida // Applied Physics Letters – 2009. – Vol. 95. – P. 181905.
84. Kainuma, R. Metamagnetic shape memory effect in NiMn-based Heusler-type alloys / R. Kainuma, K. Oikawa, W. Ito, Y. Sutou, T. Kanomatac, K. Ishida // Journal of Materials Chemistry. – 2008. – Vol. 18. – P. 1837–1842.
85. Rama Rao, N. V. Pressure-magnetic field induced phase transformation in Ni46Mn41In13 Heusler alloy / N. V. Rama Rao, M. Manivel Raja, S. Esakki Muthu, S. Arumugam, S. Pandian // Journal of Applied Physics. – 2014. –Vol. 116. – P. 223904.
86. Tishin, A.M. The Magnetocaloric Effect and its Applications / A.M. Tishin, Y.I. Spichkin. − Bristol and Philadelphia: Institute of Physics Publishing, 2003. – 475p.
87. Ito, W. Kinetic arrest of martensitic transformation in the NiCoMnIn metamagnetic shape memory alloy / W. Ito, K. Ito, R. Umetsu, R. Kainuma, K. Koyama, K. Watanabe, K. Fujita, K. Oikawa, K. Ishida, T. Kanomata // Applied Physics Letters. – 2008. – Vol. 92. – P. 021908.
88. Umetsua, R.Y. Kinetic arrest behavior in martensitic transformation of NiCoMnSn metamagnetic shape memory alloy / R.Y. Umetsu, K. Ito, W. Ito, K. Koyama, T. Kanomata, K. Ishida, R. Kainuma // Journal of Alloys and Compounds. – 2011. – Vol. 509. – P. 1389-1393.
89. Moya, X., Caloric materials near ferroic phase transitions / X. Moya, S. Kar-Narayan, N.D. Mathur // Nature Materials – 2014 – T. 13 – C. 439-450.
90. Kamantsev, A.P. Direct Measurement of Magnetocaloric Effect in Metamagnetic Ni43Mn37.9In12.1Co7 Heusler Alloy / A.P. Kamantsev, V.V. Koledov, A.V. Mashirov, E.T. Dilmieva, V.G. Shavrov, J. Cwik, I.S. Tereshina // Bulletin of the Russian Academy of Sciences. Physics. – 2014. – T. 78. – № 9. – C. 936-938.

91. Маширов, А.В., Исследование мультифункционального сплава Гейслера Ni43Mn37,8In12,2Co7 с помощью экстракционного магнитного калориметра [Электронный журнал] / А.В. Маширов, А.П. Каманцев, Э.Т.Дильмиева, Я. Цвик, В. Нижанковский, И. С. Терешина, Б. Эрнандо, Л. Гонзалес, В. Вега, В. В. Коледов, В. Г. Шавров // Журнал радиоэлектроники. – 2014. – № 12. – URL: http://jre.cplire.ru/jre/dec14/11/text.html.
92. Kihara, T. Direct measurements of inverse magnetocaloric effects in metamagnetic shape-memory alloy NiCoMnIn / T. Kihara, X. Xu, W. Ito, R. Kainuma, M. Tokunaga. // Physical Review B – 2014 – T. 90 – C. 214409.
93. Scheibel, F. Dependence of the inverse magnetocaloric effect on the field-change rate in Mn3GaC and its relationship to the kinetics of the phase transition / F. Scheibel, T. Gottschall, K. Skokov, O. Gutfleisch, M. Ghorbani-Zavareh, Y. Skourski, J. Wosnitza, Ö. Çakır, M. Farle, M. Acet // Journal of Applied Physics –2015 – T. 117 – C. 233902.
94. Karaca, H. E. Magnetic Field-Induced Phase Transformation in NiMnCoIn Magnetic Shape-Memory Alloys—A New Actuation Mechanism with Large Work Output / H. E. Karaca, I.Karaman, B. Basaran, Y. Ren, Y. I. Chumlyakov, H. J. Maier //Advanced Functional Materials. – 2009. – T. 19. – №. 7. – C. 983-998.
95. Monroe, J. A. Direct measurement of large reversible magnetic-field-induced strain in Ni–Co–Mn–In metamagnetic shape memory alloys / J. A. Monroe, I. Karaman, B. Basaran, W. Ito, R. Y. Umetsu, R. Kainuma, Y. I. Chumlyakov //Acta Materialia. – 2012. – T. 60. – №. 20. – C. 6883-6891.
96. Панченко, Е.В Лаборатория металлографии / Е.В. Панченко, Ю.А. Скаков, Б.И. Кример и др.; под ред. Е.В. Панченко. − М.: Металлургия, 1965.
97. McCall, J.L. Metallographic Specimen Preparation / J.L. McCall, Mueller W.M. − New York: Plenum Press − 1973.
98. Advanced Photon Source: [сайт]. URL: http://www.aps.anl.gov/ Beamlines/Directory/.
99. Garlea, V. The high-resolution powder diffractometer at the high flux isotope reactor / V. Garlea, B. Chakoumakos, S. Moore, G. Taylor, T. Chae, R. Maples, R. Riedel, G. Lynn, D. L. Selby // Appl. Phys. – 2010. - T. 99. – C. 531-535.

100. Finger, L. W. DRAWxtl an open-source computer program to produce crystal-structure drawings / L. W. Finger, M. Kroeker, B. H. Toby // J. Applied Crystallography – 2007. – Т. 40. – С. 188.
101. Емелина, А.Л. Дифференциальная сканирующая калориметрия / А.Л. Емелина – Москва: Лаборатория химического ф-та МГУ, 2009. − 42 с.
102. Нижанковский, В.И. История создания и развития Международной лаборатории сильных магнитных полей и низких температур / В.И. Нижанковский, В.И. Цебро // Успехи физических наук. – 2013. – Т. 183. – №. 2. – С. 219-224.
103. Zarinejad, M. Dependence of transformation temperatures of shape memory alloys on the number and concentration of valence electrons / M. Zarinejad, Y. Liu // Shape memory alloys: manufacture, properties and applications (ed. Chen HR). – 2010. – С. 339-360.
104. Белов, К.П. Магнитные превращения / К.П. Белов − М.: Государственное издательство физико-математической литературы, 1959. − 260 с.
105. Barandiaran, J. M. Magnetic field and atomic order effect on the martensitic transformation of a metamagnetic alloy / J. M. Barandiaran, V. A. Chernenko, E. Cesari, D. Salas, J. Gutierrez, P. Lazpita // J. Phys.: Condens. Matter. – 2013. – Vol. 25. – P. 484005.
106. Базаров, И.П. Термодинамика / И.П. Базаров – М.: Высшая школа, 1991. – 376 с.
107. Вонсовский, С. В. Магнетизм. Магнитные свойства диа-, пара-, ферро-, антиферро- и ферромагнетиков. / С.В. Вонсовский− М.: Наука, 1971.− 1032 с.
108. Ландау, Л. Д., Статистическая физика. Часть 1./ Л.Д. Ландау, Е.М. Лифшиц − Издание 5-е.−М.: Физматлит, 2005.−616 с.− («Теоретическая физика», том V).
109. Niitsu, K. Stress-induced transformations at low temperatures in a Ni45Co5Mn36In14 metamagnetic shape memory alloy / K. Niitsu, X. Xu, R. Y. Umetsu, R. Kainuma // Applied Physics Letters. – 2013. – Vol. 103. – P. 242406.
110. Moya, X. Lattice dynamics in magnetic superelastic Ni-Mn-In alloys: Neutron scattering andultrasonic experiments / X. Moya, D. González-Alonso, L. Mañosa, A. Planes, V. O. Garlea, T. A. Lograsso, D. L. Schlagel, J. L. Zarestky, S. Aksoy, M. Acet // Physical Rewiew B. – 2009. – Vol. 79. – P. 214118.

111. Батдалов, А.Б. Магнитные, тепловые и электрические свайства сплава Гейслера $Ni_{45,37}Mn_{40,91}In_{13,75}$ / 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 // Журнал экспериментальной и теоретической физики. – 2016. – Т. 149. – №. 5. – С. 1011-1023.
112. Калашников, С.Г. Электричество / С.Г. Калашников – Москва: Физматлит, 2003. − 624 с.
113. Анноразов, М.П. Магнитный фазовый переход антиферромагнетизм-ферромагнетизм в сплавах железо-родий и использование его для магнитного охлаждения: Диссертация на соискание ученой степени доктора ф.-м. наук: 01.04.11. − М. 1993. − 302 с.
114. Gottschall, T. Dynamical Effects of the Martensitic Transition in Magnetocaloric Heusler Alloys from Direct ΔTad Measurements under Different Magnetic-Field-Sweep Rates / T. Gottschall, K. P. Skokov, F. Scheibel, M. Acet, M. Ghorbani Zavareh, Y. Skourski, J. Wosnitza, M. Farle, and O. Gutfleisch // Phys. Rev. Applied. – 2016. – Т. 5. – №. 2. – С. 024013.
115. Irzhak, A. Development of laminated nanocomposites on the bases of magnetic and non-magnetic shape memory alloys: Towards new tools for nanotechnology / A. Irzhak, V. Koledov, D. Zakharov, G. Lebedev, A. Mashirov, V. Afonina, K. Akatyeva, V. Kalashnikov, N. Sitnikov, N. Tabachkova, A. Shelyakov, Shavrov V. // Journal of Alloys and Compounds. – 2014. – Т. 586. – С. 464–468.
116. Юм-Розери, В. Диаграммы равновессия металлических систем / В. Юм-Розери, Дж. Христиан, В. Пирсон. – М.: ГНТИ Литературы по черной и цветной металлургии, 1956. – 399с.
117. Захаров, А.М. Диаграммы состояния двойных и тройных систем: учебное пособие для вузов / А.М. Захаров. – 3-е изд. перераб. и доп. – М.: Металлургия, 1990. – 240 с.
118. Герасимов, Я.И. Курс физической химии / Я.И. Герасимов, В.П. Древинг, Е.Н. Еремин и др. – М.: Химия, 1964. – 624с.
119. Александров, П.С. Лекции по аналитической геометрии, пополненные необходимыми сведения из алгебры / П.С. Александров. – М.: Наука, 1968. – 912 с.

Приложение 1. Геометрические места точек тройной фазовой диаграммы, отвечающие равенствам *e=const и μ=const*

Докажем, что уравнения

$$e=const \text{ и} \qquad (П\ 1)$$

$$\mu=const, \qquad (П\ 2)$$

где

$$e=10C_{Ni}+7C_{Mn}+3C_{In}=7{,}82 \text{ и} \qquad (П\ 3)$$

$$\mu=2{,}12C_{Ni}+C_{Mn}+2C_{In}=1{,}65 \qquad (П\ 4)$$

задают на плоскости треугольной фазовой диаграммы геометрические множества, которые представляют собой перпендикулярные прямые.

Сначала рассмотрим геометрический смысл этих выражений в общем виде: Пусть *A1, A2, A3* – положительные числа. Определим линейную форму

$$A1 \cdot C1+A2 \cdot C2+A3 \cdot C3 = z, \text{ где} \qquad (П\ 5)$$

$$C1 + C2 + C3 = 1. \qquad (П\ 6)$$

Как известно, фазовое состояние трехкомпонентных интерметаллических соединений принято графически отображать на тройной фазовой диаграмме [116, 117], на так называемом треугольнике Розебома [118]. При построении фазовой диаграммы за 100 % принимается сторона треугольника, а каждый состав отражается точкой, в которой выполняется соотношение (П6), в нашем случае, $C_{Ni}+C_{Mn}+C_{In}$ =1. Этому равенству отвечает геометрическое утверждение, что сумма отрезков, проведенных параллельно сторонам равностороннего треугольника из любой точки внутри треугольника, равна длине стороны (см. рис. П1). Эти отрезки и отражают концентрации компонентов. Очевидно, только две из трех являются независимыми, и, таким образом, все множество возможных компонентов занимает двумерное множесто точек внутри равностороннего трегольника.

Для того чтобы представить геометрический смысл равенства (П5) и геометрическое место точек, которому отвечает подмножестве точек внутри треугольника, удовлетворяющее этому уравнению, проведем следующее построение. Отложим равносторонний треугольник в трехмерном пространстве в плоскости (xOy) декартовой системы координат (см. рис. П2). Построим в

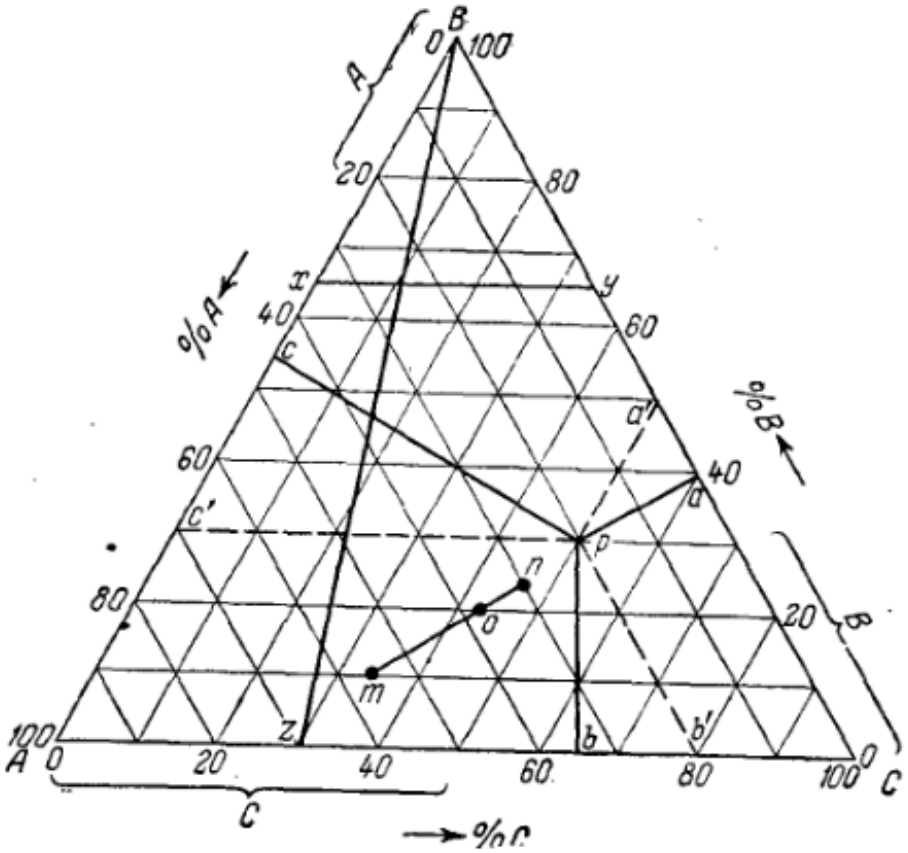


Рис. П1. Треугольник Гиббса-Розебома, выражающий состав трехкомпонентной системы (метод Розебома отмечен пунктирными линиями, метод Гиббса - сплошными) [117].

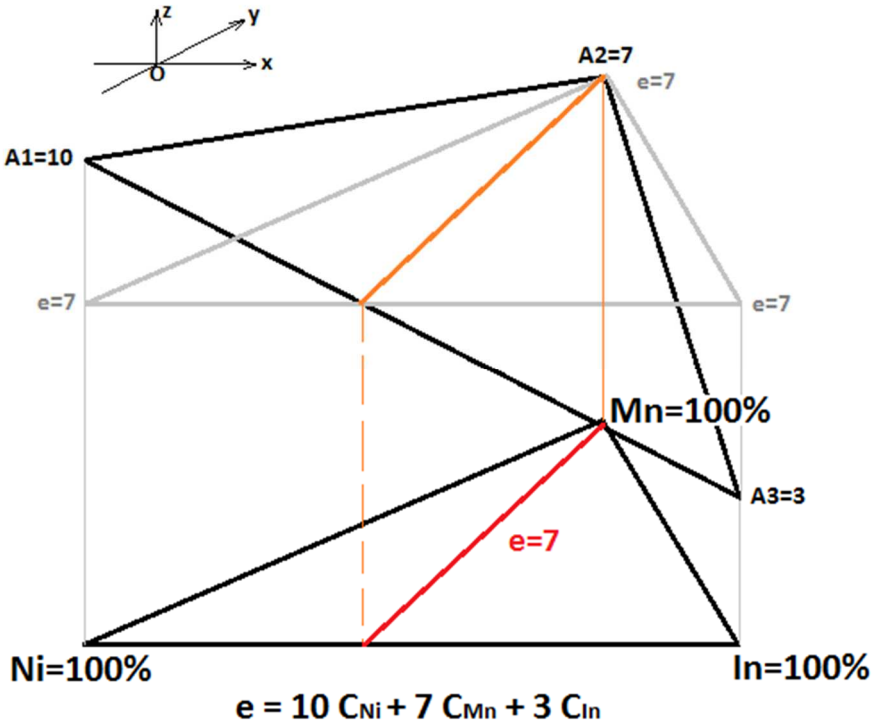


Рис. П2. Отображение геометрического смысла равенства (П 5).

вершинах треугольника перпендикуляры к плоскости (xOy) и отложим на них отрезки, равные *A1*, *A2*, *A3*, соответсвенно. Через концы этих отрезков можно провести только одну плоскость. Горизонтальная плоскость $z = const$ пересекает указанную поскость по пространственной прямой, которая, будучи спроектирована на плоскость треугольника, дает искомое геометрическое место точек треугольника, удовлетворяющее соотношению:

$$A1 \cdot C1 + A2 \cdot C2 + A3 \cdot C3 = z = const. \qquad (П\ 7)$$

Введем афинную систему координат $C_{Ni}OC_{In}$, как показано на рис. П3 для треугольника Розебома сплава Ni-Mn-In. Если обратиться к литературе, которая содержит описание свойств афинной системы координат [119], то можно найти доказанное утверждение: «Всякая прямая *d* на плоскости, снабженной аффинной системой координат, определяется некоторым уравнением первой степени между координатами ее точек. Обратно, всякое уравнение первой степени $A \cdot x + B \cdot y + C = 0$ является уравнением некоторой (единственной) прямой *d*».

Тогда уравнение для множества точек, которое отвечает постоянному количеству свободных электронов в сплаве Ni-Mn-In $e = 10C_{Ni} + 7C_{Mn} + 3C_{In} = 7{,}82$ в афинной системе координат $C_{Ni}OC_{In}$, а также на тройной фазовой диаграмме, примет вид прямой:

$$3C_{Ni} - 4C_{In} - 0{,}82 = 0 \qquad (П\ 8)$$

(данное уравнение получено из предыдущего с учетом условия $C_{Ni} + C_{Mn} + C_{In} = 1$).

Запишем в прямоугольной декартовой системе координат xO_1y уравнения прямых $e = const$ и $\mu = const$ по известным двум точкам и покажем, что они перпендикулярны. Выбираем пару точек для прямой $e = const$ $E_1 \approx (0{,}31;\ 0)$ и $E_2 \approx (0{,}73 \cdot \sin 60°;\ 0{,}73 \cdot \cos 60°)$ или $E_2 \approx (0{,}37;\ 0{,}63)$. Тогда уравнение прямой e = const по двум точкам имеет вид:

$$\frac{x-0{,}31}{0{,}37-0{,}31} = \frac{y-0}{0{,}63-0}; \qquad \frac{x}{0{,}06} - 5{,}17 = \frac{y}{0{,}63}; \qquad y = 10{,}50x - 3{,}26.$$

Из условия пересечения прямых в точке, которой отвечает сплав $Ni_{45.5}Mn_{40.5}In_{14}$, общей точкой прямых $\mu = const$ и $e = const$ будет являтся точка $M_1 = (0{,}4050 \cdot \cos 60° + 0{,}14;\ 0{,}4050 \cdot \sin 60°)$ или $M_1 \approx (0{,}3425;\ 0{,}3507)$.

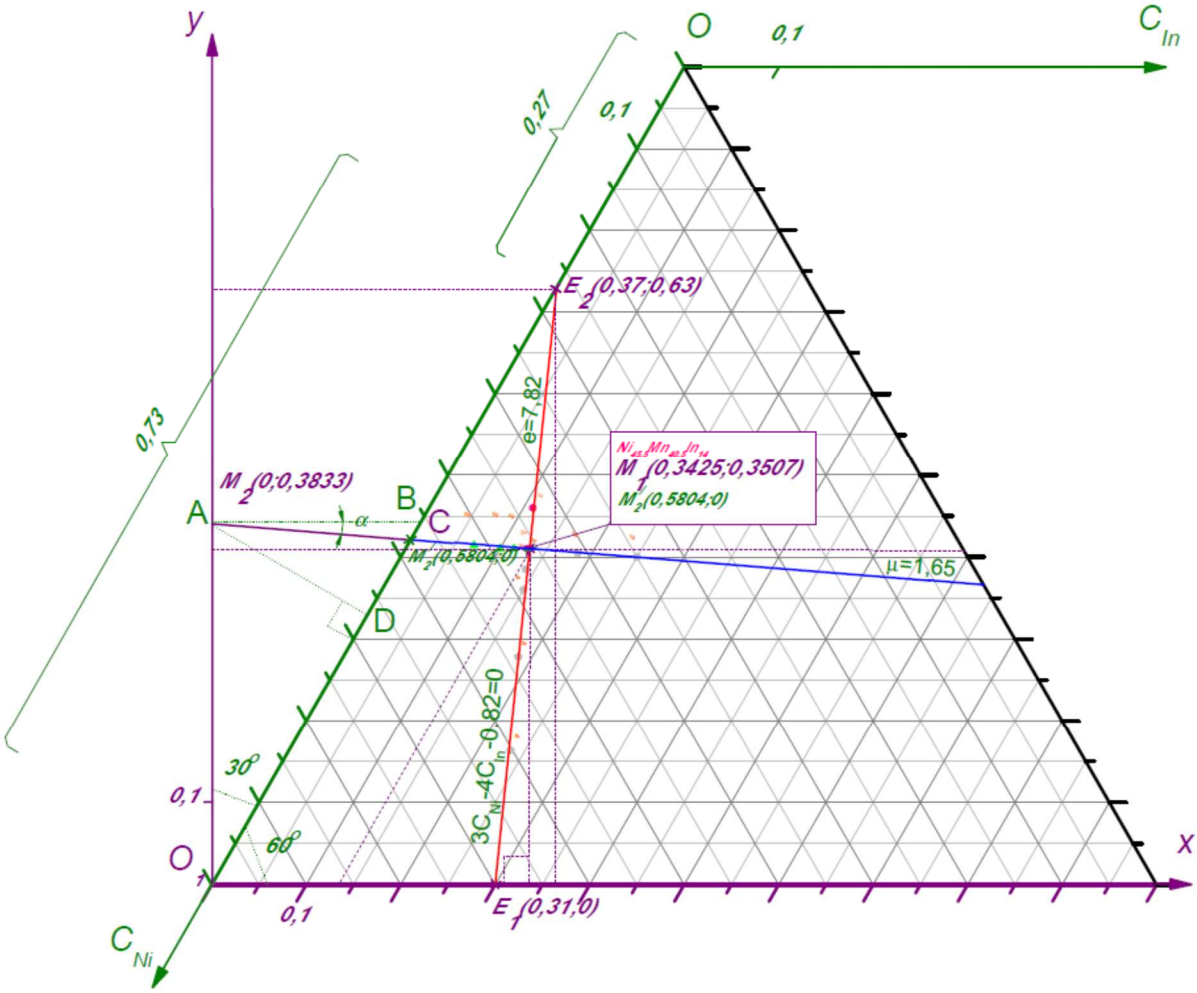


Рис. П3. Афинная $C_{Ni}OC_{In}$ и прямоугольная декартовая xO_1y системы координат на треугольнике Розебома сплава Гейслера семества Ni-Mn-In.

Введем обозначение: M_2=(x1; y1), тогда уравнение прямой μ = const по двум точкам будет иметь вид:

$$\frac{x-0{,}3425}{x1-0{,}3425}=\frac{y-0{,}3507}{y1-0{,}3507}.$$

В свою очередь, условием перпендикулярности двух прямых $A_1 \cdot x+B_1 \cdot y+C_1=0$ и $A_2 \cdot x+B_2 \cdot y+C_2=0$ в прямоугольной декартовой системе координат является равенство $A_1A_2+B_1B_2=0$. Тогда

$$10{,}50 \cdot A_2 - 1 \cdot B_2 = 0; \qquad 10{,}50 \cdot (y1 - 0{,}3507) + 1 \cdot (x_1 - 0{,}3425) = 0.$$

Рассмотрим точку M_2=(0; y_1). Тогда из последнего уравнения y_1=0,3833 и уравнение прямой μ по двум точкам:

$$\frac{x-0,3425}{0-0,3425}=\frac{y-0,3507}{0,3833-0,3507};\ -\frac{x}{0,3425}+1=\frac{y}{0,0326}-10,7577;\quad y=-0,0952x+0,3833.$$

Зная уравнение прямой y=–0,0952x+0,3833 перпендикулярной прямой в прямоугольной декартовой системе координат y=10,50·x–3,26, запишем его в афинной $C_{Ni}OC_{In}$. Для афинной системы координат, как и для прямоугольной декартовой, справедливо построить прямую по двум точках. Значения координат точек найдем из проекций прямой y=–0,0952x+0,3833 (рис. П3).

Одной из точек прямой μ (как и прямой e) будет являться точка M_1'=(0,4550; 0,1400) – точка пересечения прямых в точке, которой отвечает сплав $Ni_{45,5}Mn_{40,5}In_{14}$. Второй точкой прямой будет являться M_2'=(x_2; 0), лежащая на оси OC_{Ni}.

Координатой x_2 на оси OC_{Ni} будет являться величина x_2=1-O_1D-DC. Найдем отрезки O_1D и DC. Тогда O_1D=OA·cos30°=0,3833·cos30°=0,3320 из прямоугольного треугольника O_1DA.

DC=AD·tg(30°-α)=OA·sin30°·tg(30°-α) и, если tg(α)=–0,0952 и α=arctg(–0,0952)=–5,4382 из уравнения прямой y=–0,0952x+0,3833, тогда DC=0,3833·sin30°·tg(24,5618°)=0,0876 откуда x_1=0,5804 и M_2'=(0,5804; 0)

$$\frac{x-0,4550}{0,5804-0,4550}=\frac{y-0,14}{0-0,14};\ \frac{x}{0,1254}-3,6284=\frac{y}{-0,14}+1;\quad y=-1,1160x+0,6479.$$

Уравнение в виде концентраций элементов состава сплава:

$$C_{In}=-1,1160C_{Ni}+0,6479 \qquad (П\ 9)$$

из условия $C_{Ni}+C_{Mn}+C_{In}=1$ получим:

$$C_{In}+1,116C_{Ni}=0,6479+1-C_{Ni}-C_{Mn}-C_{In}$$

$$2,116C_{Ni}+C_{Mn}+2C_{In}=1,6479 \qquad (П\ 10)$$

$$2,12C_{Ni}+C_{Mn}+2C_{In}=1,65$$

− это и есть уравнение прямой $\mu=const$ в афинной системе координат $C_{Ni}OC_{In}$ перпендикулярной прямой $e=const=10C_{Ni}+7C_{Mn}+3C_{In}=7,82$.

В заключение отметим следующее, что нами найдены две единственные перпенидикулярные прямые $e=const=10C_{Ni}+7C_{Mn}+3C_{In}=7,82$, которая на рисунке

П3 отображена красной линией и $\mu=2{,}12C_{Ni}+C_{Mn}+2C_{In}=1{,}65$ – синей. Однако необходимо сделать 3 замечания:

1. Хотя найденные уравнения прямых (П8) и (П9) на плоскости треугольника Розенбома единственные, удовлетворяющие уравнениям (П3) (П4), однако линейных форм вида (П5), (П6), обеспечивающих перпендикулярность прямых $e=const$ и $\mu=const$, бесконечно много. Действительно, если прибавить к обеим частям равенства (П9), очевидное равенство

$$B = B(C1 + C2 + C3), \qquad (П\ 11)$$

где В – произвольное число, оно опять будет справедливым. Геометрический смысл этого утверждения следующий. Линейная форма вида (П10) задает пространственную плоскость, как показано на рис. П2. И пространственных плоскостей, имеющих проекцией своего пересечения с горизонтальной плоскостью, данную прямую на плоскости, очевидно, бесконечно много.

2. Следующее замечание относится к точности, с которой указаны приближенно коэффициенты в выражениях для форм (П3) и (П4). Коэффициенты в форме (П3) – целые. Их смысл – количества электронов, которые вносит в ячейку решетки интерметаллида каждый из исходных элементов. Как было замечено, выбор коэффициентов в форме (П4) достаточно произвольный. Если выводы из анализа этих форм должны быть проверены экспериментально, то, конечно, каждый экспериментальный образец изготавливается с конечной погрешностью навесок исходных компонентов. Поэтому погрешность коэффициентов в найденном выражении (П4) допустима с этой экспериментальной точностью. В настоящей работе уровень этой экспериментальную погрешности порядка 0,1 – 1 %. Более подробно о приготовлении образцов и их составе по навескам и по данным анализа см. главу 2.

3. Можно поставить математическую задачу: найти форму вида (П3), удовлетворяющую условию перпендикулярности прямых на плоскости треугольной диаграммы со строго целочисленными коэффициентами. Эта задача имеет решение:

$$\mu = C_{Ni} + 12C_{Mn} + 2C_{In} = 5{,}88. \qquad (П\ 12)$$

Напомним, что мотивация поиска решения математических задач в пространстве треугольника Розенбома заключается в поиске наглядных ориентиров при решении материаловедческой задачи: экспериментального поиска сплавов с составом, обеспечивающим полезные свойства. В настоящей работе такими полезными считались проявления метамагнитоструктурного перехода с высокой чувствительностью к магнитному полю.

Ясно, что чем больше компонентов в сплаве, тем принципиально более сложна задача поиска нужных сплавов. Например, для четырехкомпонентного сплава «навигацию» такого поиска нужно проводить в трехмерном пространстве тетраэдра, а для пятикомпонентного – в четырехмерном тетраэдре. Таким образом, сложность задач возрастает по показательному закону с увеличением количества компонентов, и поиск подходящих математических моделей «навигации» в многомерном пространстве, которые могли бы сочетаться с термодинамическими расчетами свойств сплава, – весьма актуальная задача для будущего создания и применения многокомпонентных функциональных сплавов.

В заключение благодарю моих родителей В.А. Маширова и Е.И. Маширову за поддержку и терпение на протяжении всего времени, когда создавалась эта работа.

Отметить поддержку, интересное и яркое время, которое было посвящено обсуждению всех аспектов диссертации и жизни ученого совместно с научным руководителем В.В. Коледовым и заведующим лабораторией магнитных явлений ИРЭ им. В.А. Котельникова РАН В.Г. Шавровым.

Необходимо выразить благодарность коллегам, с которыми в каждодневном труде рождались идеи: А.П. Каманцеву, А.М. Алиеву, Э.Т. Дильмиевой, А.В. Иржаку, И.И. Мусабирову, Д.С. Захарову, В.В. Соколовскому, А.В. Шелякову, В.А. Дикану и всему коллективу лаборатории магнитных явлений в микроэлектронике ИРЭ им. В.А. Котельникова РАН. Сотрудникам кафедры общей и прикладной физики физического факультета БелГУ, а в частности, В.С. Захвалинскому, с которым было начато исследование магнетизма.

За чуткую критику выражаю благодарность В.Д. Бучельникову, А.Н. Васильеву, Е.П. Красноперову, И.В. Бычкову, М.А. Загребину, И.В. Гыбину.

Э. Бланке, П. Ари-Гур, В.В. Ховайло, С.В. Таскаеву, Р.Р. Файзуллину, М.В. Лянге, И.С. Терешиной, К. Рогацки, Я. Цвику, А. Королевски, С. Муджамдару, Дж. Поркари, М.О. Дробосюку, А.С. Лосю, А.И. Кошелеву, Е.А. Овченкову, В.В. Кокорину, С.М. Коноплюку передаю благодарность за методологические и экспериментальные аспекты работы.