

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки  
Институт физики им. Х.И. Амирханова  
Дагестанского федерального исследовательского центра  
Российской академии наук

*На правах рукописи*

Хизриев Шахбан Камалович

**Исследование магнитокалорических,  
магнитотранспортных и теплофизических  
свойств объемных Ni-Mn-Ga-Sn и ленточных  
Ni-Mn-Al-Sn образцов сплавов Гейслера**

**1.3.8 Физика конденсированного состояния**

Диссертация на соискание ученой степени  
кандидата физико-математических наук

Научный руководитель:  
кандидат физ.-мат. наук,  
**Гамзатов Адлер Гудретдинович**

ВВЕДЕНИЕ .....	4
ГЛАВА 1. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ .....	12
1.1. Кристаллическая структура и магнитные упорядочения в сплавах Гейслера .....	12
1.2 Фазовый переход артенсит-аустенит в сплавах Гейслера.....	19
1.3 Электрические свойства объемных и ленточных образцов сплавов Гейслера (электросопротивление, магнитосопротивление).....	22
1.4 Теплофизические свойства (теплоемкость, теплопроводность) .....	26
1.5 Магнитокалорический эффект. ....	35
1.5.1 Термодинамика магнитокалорического эффекта.....	37
1.5.2 Магнитокалорический эффект в сплавах Гейслера .....	40
Глава 2. Образцы и экспериментальные методы исследования. ....	49
2.1 Образцы.....	49
2.2. Методы исследования электросопротивления/ магнитосопротивления. ....	50
2.3. Теплоемкость и теплопроводность. ....	51
2.4. Прямой метод измерения адиабатического изменения температуры.53	
2.4.1 Классический метод .....	53
2.4.2 Прямые измерения магнитокалорического эффекта в переменных (циклических) магнитных полях .....	53
Глава 3. Свойства объемных образцов $Ni_{50}Mn_{28}Ga_{22-x}(Cu, Zn)_x$ ( $x = 0; 1.5$ ) и $Ni_{47}Mn_{40}Sn_{13}$ сплавов Гейслера .....	55
3.1. Образцы $Ni_{50}Mn_{28}Ga_{22-x}(Cu, Zn)_x$ ( $x = 0; 1.5$ ).....	55
3.1.1. Намагниченность сплавов $Ni_{50}Mn_{28}Ga_{22-x}(Cu, Zn)_x$ .....	58
3.1.2. Теплоемкость сплавов $Ni_{50}Mn_{28}Ga_{22-x}(Cu, Zn)_x$ .....	59
3.1.3. Электросопротивление и теплопроводность сплавов $Ni_{50}Mn_{28}Ga_{22-x}(Cu, Zn)_x$ .....	61
3.2. Свойства сплава $Ni_{47}Mn_{40}Sn_{13}$ .....	66
3.2.1. Намагниченность сплава $Ni_{47}Mn_{40}Sn_{13}$ .....	66
3.2.2. Теплоемкость сплава $Ni_{47}Mn_{40}Sn_{13}$ .....	68
3.2.3. Электросопротивление, теплопроводность и тепловое расширение. ....	69

Глава 4. Свойства ленточных образцов $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{37-x}\text{Al}_x\text{Sn}_{13}$ ( $x=2, 4$ ) сплавов Гейслера.....	86
ЗАКЛЮЧЕНИЕ.....	101
БЛАГОДАРНОСТИ.....	103
Публикации автора по теме диссертации.....	104
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....	107

## ВВЕДЕНИЕ

### Актуальность темы

Получение и исследование физических свойств новых типов функциональных материалов является одной из важнейших задач, стоящих перед физическим материаловедением. Именно создание новых материалов с новыми свойствами, на основе которых создаются современные инновационные технологии является основой для дальнейшего технологического развития общества. В свете вышесказанного становится понятным интерес исследователей к изучению такого класса соединений, как сплавы Гейслера Ni-Mn-Z (Z=In, Ga, Sn, Cu и т.д) на основе которых могут быть созданы современные инновационные технологии охлаждения [1]. Этот интерес прежде всего обусловлен тем, что в них наблюдаются гигантские значения магнитокалорического эффекта (МКЭ) и интересное сочетание магнитных, структурных, модуляционных фазовых переходов, которыми можно управлять внешним воздействием (поле, температура, давление) [2-7].

Зачастую объяснить экспериментальные данные по МКЭ, особенно поведение  $\Delta T$  в переменных магнитных полях, в рамках существующих представлений не представляется возможным и необходимо более подробное изучение фазовых переходов с детальным анализом механизмов элетро- и теплопереноса вблизи магнитных и магнитсотруктурных фазовых переходов. В настоящей работе фазовые переходы будут исследованы с помощью измерения теплоемкости, намагниченности, магнитострикции, теплопроводности, электросопротивления, термодиффузии в зависимости от температуры и магнитного поля в объемных  $Ni_{50}Mn_{28}Ga_{22-x}(Cu, Zn)_x$  ( $x = 0; 1.5$ ),  $Ni_{47}Mn_{40}Sn_{13}$  и ленточных  $Ni_{50}Mn_{37-x}Al_xSn_{13}$  ( $x=2, 4$ ) образцах сплавов Гейслера. Например, для повышения производительности холодильной машины, на основе МКЭ, целесообразно применять материалы с «уменьшенными» размерами, такие как пленки, ленты и микропровода. Эти

материалы характеризуются высоким соотношением площади поверхности к объему, что делает их геометрию особенно подходящей для теплопередачи. Более того, ленточные материалы обеспечивают большую технологичность, позволяя изготавливать изделия различной формы и конфигурации.

Измерение теплопроводности - является уникальным и достоверным методом для выявления механизмов теплового рассеяния, что представляет собой важную задачу в области физики конденсированных систем. В то же время, коэффициент теплопроводности – это технический параметр, без знания которого нельзя приступить к созданию ни одного технического устройства, так как он входит в уравнение теплового баланса. Поэтому исследование теплопроводности функциональных материалов является актуальной задачей не только с точки зрения фундаментальной физики, но и практических приложений и поэтому вопросу в проекте будет уделено достаточное внимание. Особого внимания заслуживает изучение влияния магнитного поля на теплопроводность исследуемых объектов. Принято считать, что поле не оказывает влияния на фононную составляющую теплопроводности, меняя только электронную компоненту. Но это не совсем верно, так как фононная компонента тоже зависит от магнитного поля, но не прямо, а косвенно: в сплавах Гейслера поле вызывает изменение не только основного магнитного состояния, но и структурные переходы, что должно привести к изменениям как фононной, так и электронной теплопроводностей. По данным теплопроводности, можно сделать и определенные выводы о природе фазовых переходов. Несмотря на вышеназванные возможности, работ, посвященных исследованию теплопроводности сплавов Ni–Mn–X (X=In, Sn, Ga) совсем немного.

Таким образом, исследование массивных и ленточных сплавов Гейслера на магнитные, магнитокалорические и тепловые свойства при отсутствии и наличии магнитного поля, а также природы фазовых превращении, представляют фундаментальный и прикладной интерес, связанный с перспективой использования данных составов в технологии

магнитного охлаждения и обуславливает актуальность данной диссертационной работы.

В связи с этим **цель** работы заключается в комплексном исследовании природы магнитных и магнитоструктурных фазовых переходов (МСФП) (посредством исследования намагниченности, теплоемкости, магнитострикции, теплопроводности, электропроводности и магнитокалорического эффекта) в сплавах  $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{28}\text{Ga}_{22-x}(\text{Cu}, \text{Zn})_x$  ( $x = 0; 1.5$ ), которые, с одной стороны, позволят оценить практическую перспективу исследуемых объектов, с другой – глубже понять природу взаимозависимости их магнитной, структурной и электронной подсистем.

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

1. Исследование теплоемкости соединений  $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{28}\text{Ga}_{22-x}(\text{Cu}, \text{Zn})_x$  ( $x = 0; 1.5$ ),  $\text{Ni}_{47}\text{Mn}_{40}\text{Sn}_{13}$  и  $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{37-x}\text{Al}_x\text{Sn}_{13}$  ( $x=2, 4$ ) в широкой области температур 80-400 К и в магнитных полях до 1.8 Тл.
2. Прямые измерения адиабатического изменения температуры в магнитных полях до 8 Тл в соединениях  $\text{Ni}_{47}\text{Mn}_{40}\text{Sn}_{13}$ ,  $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{37-x}\text{Al}_x\text{Sn}_{13}$  ( $x=2, 4$ ).
3. Прямые измерения адиабатического изменения температуры в соединении  $\text{Ni}_{47}\text{Mn}_{40}\text{Sn}_{13}$  в переменных магнитных полях 1.8 Тл с частотой 0.2 Гц и 1.2 Тл с частотой до 30 Гц: исследование влияния частоты циклического магнитного поля на величину и стабильность магнитокалорических свойств.
4. Исследование природы магнитных и магнитоструктурных фазовых переходов путем измерения электросопротивления, температуропроводности и теплопроводности сплава  $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{28}\text{Ga}_{22-x}(\text{Cu}, \text{Zn})_x$  ( $x = 0; 1.5$ ): изучение особенностей механизмов рассеяния электронов и фононов вблизи температуры фазовых переходов и влияния на них магнитного поля.

## Основные положения и результаты, выносимые на защиту

1. Результаты исследования частичного замещения атомов Ga атомами Zn и Cu на фазовые переходы в системе  $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{28}\text{Ga}_{22-x}(\text{Cu}, \text{Zn})_x$ . Такое замещение приводит к сближению  $T_C$  и  $T_S$ , вплоть до их совмещения, при этом наблюдается магнитоструктурный фазовый переход.
2. Результаты оценки вкладов электронов и фононов в теплопроводность исследованных сплавов. Наблюдаемый аномальный рост теплопроводности при фазовом переходе мартенсит-аустенит и его интерпретация. В случае объемных образцов в резком росте теплопроводности при переходе участвуют как электронная, так и фононная подсистемы. В ленточных образцах аномалия связана только с изменениями в фононной теплопроводности.
3. Результаты прямых измерений адиабатического изменения температур в объемных  $\text{Ni}_{47}\text{Mn}_{40}\text{Sn}_{13}$  и ленточных  $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{37-x}\text{Al}_x\text{Sn}_{13}$  образцах сплавов Гейслера как классическим методом экстракции в магнитных полях до 8 Тл, так и методом модуляции магнитного поля в циклических полях 1.8 Тл с  $f=0.2$  Гц: величина  $\Delta T_{ad}$  при экстракционном методе измерения больше величины, полученным в циклических полях, из-за эффекта первого включения магнитного поля. Полевые зависимости  $\Delta T_{ad}$  вблизи магнитоструктурного фазового перехода определяются необратимым характером индуцированного магнитным полем магнитоструктурного фазового перехода и существенно зависят от температуры.
4. Зависимость величины обратного магнитокалорического эффекта  $\Delta T_{ad}$  в объемных  $\text{Ni}_{47}\text{Mn}_{40}\text{Sn}_{13}$  и ленточных  $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{37-x}\text{Al}_x\text{Sn}_{13}$  образцах сплавов Гейслера в циклических магнитных полях 1.8 Тл от скорости температурной развертки: с ростом скорости (температурной развертки образца) величина обратного МКЭ растет, и связано с уменьшением количества циклов включения магнитного поля, что приближает поведение МКЭ в циклических полях к эффекту первого включения поля.

5. Наблюдаемое в сплаве  $\text{Ni}_{47}\text{Mn}_{40}\text{Sn}_{13}$  в циклическом поле 1.2 Тл кратное (в 2 раза) уменьшение амплитуды эффекта вблизи  $T_C$  при увеличении частоты изменения магнитного поля от 1 до 30 Гц. Вблизи МСФП из-за его необратимости обратный МКЭ в циклическом магнитном поле полностью исчезает.

### **Научная новизна**

Научная новизна заключается в проведении комплексных экспериментальных исследований магнитных, магнитотранспортных и теплофизических свойств ленточных  $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{37-x}\text{Al}_x\text{Sn}_{13}$  ( $x=2, 4$ ) и объемных образцов сплавов Гейслера  $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{28}\text{Ga}_{22-x}(\text{Cu}, \text{Zn})_x$  ( $x = 0; 1.5$ ) и  $\text{Ni}_{47}\text{Mn}_{40}\text{Sn}_{13}$  с детальным анализом механизмов электро- и теплопереноса и прямые измерения адиабатического изменения температуры в циклических магнитных полях различной интенсивности.

### **Научная и практическая значимость работы**

Полученные при исследовании адиабатического изменения температуры в зависимости от температуры и частоты изменения магнитного поля, в соединениях  $\text{Ni}_{47}\text{Mn}_{40}\text{Sn}_{13}$ ,  $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{37-x}\text{Al}_x\text{Sn}_{13}$  ( $x=2, 4$ ) важны с точки зрения понимания природы магнитных фазовых переходов в этих соединениях и влияния на эти переходы скорости температурного сканирования.

Анализ механизмов электро – и теплопереноса указывают на доминирующую роль фононного вклада в теплопроводность.

**Степень достоверности** результатов подтверждается воспроизводимостью в пределах погрешности при многократных измерениях, а также качественной корреляцией результатов прямых

измерений с результатами, полученными другими методами, надежностью примененных методов исследования и обработки данных.

### **Апробация работы**

Основные результаты работы были представлены в виде устных и стендовых докладов лично автором в рамках международных и всероссийских научных конференций:

- Международная конференция «Фазовые переходы, критические и нелинейные явления в конденсированных средах» (Махачкала, Россия, 2019, 2023);
- Всероссийская школа–семинар по проблемам физики конденсированного состояния вещества – СПФКС (Екатеринбург, 2019, 2021);
- Дни калорики в Дагестане. Мультикалорические материалы и их приложения (Гуниб, Дагестан, Россия, 2020), (Королев, Россия, 2022), (Дербент, Дагестан, Россия, 2023);

Результаты работы обсуждались на научных семинарах лаборатории физики низких температур и магнетизма и общеинститутских семинарах Института физики им. Х.И. Амирханова ДФИЦ РАН.

Исследования, приведенные в настоящей работе, проводились при поддержке грантов: Российского научного фонда – № 18-12-00415, № 22-19-00610 и Российского фонда Фундаментальных исследований – № 20-38-90230, № 19-08-00782.

### **Личный вклад автора**

Автор лично проводил подготовку образцов для измерений. Экспериментальные исследования тепловых и магнитокалорических свойств были проведены автором лично или совместно с коллегами при определяющем участии автора. Также автором усовершенствована ячейка для исследований теплоемкости в интервале температур 70-360 К.

Формулировка цели и постановка задач проводилась соискателем совместно с научным руководителем. Интерпретация полученных

результатов проводились совместно с научным руководителем и главным научным сотрудником А.Б. Батдаловым. Большинство опубликованных работ написано совместно с соавторами А.М. Алиевым, А.Г. Гамзатовым и А.Б. Батдаловым.

### **Публикации.**

Основные результаты по теме диссертационной работы опубликованы в 13 печатных изданиях, в том числе: 7 – в журналах, индексируемых Web of Science и Scopus [A1-A7], 1 – свидетельство о государственной регистрации программы ЭВМ [A8], 4 – публикаций в сборниках трудов конференций [A9-A12].

### **Объем и структура диссертации**

Диссертация состоит из введения, 4-х глав, заключения, списка публикаций автора по теме диссертации и списка цитируемой литературы. Работа содержит 119 страниц, 58 рисунка, 2 таблицы и список литературы, включающего 109 источников.

### **Основное содержание работы**

Во **введении** обоснована актуальность выбранной темы диссертационного исследования, сформулированы цели и задачи исследования, представлена научная новизна и практическая значимость результатов, а также основные положения, выносимые на защиту, раскрыта структура и объем диссертации.

В **первой главе** представлен обзор экспериментальных и теоретических исследований современной научной литературы, посвященный исследованиям магнитных, структурных и магнитокалорических свойств сплавов Гейслера Ni-Mn-X (Ga, Al, In, Sn, Sb). Проанализированы работы по изучению структуры соединений, приведены данные о термодинамических основах магнитокалорического эффекта, о

косвенных оценках и прямых измерений в слабых (до 2 Тл) и в сильных магнитных полях.

**Вторая глава** посвящена описанию методов исследования. Для измерения намагниченности применен индукционный метод с использованием дифференциальных катушек. Измерения магнитострикции в сильных импульсных полях проводились методом контактного пьезоэлектрического датчика [1]. Измерения теплоёмкости проводились методом ас-калориметрии [2]. Прямые измерения адиабатического изменения температуры ( $\Delta T_{ад}$ ) в переменных магнитных полях проводились с помощью разработанной в лаборатории оригинальной методики [3].

**Третья глава** посвящена объектам исследования, результатам измерения магнитных и тепловых свойств в магнитных полях до 8 Тл, для массивных образцов  $Ni_{50}Mn_{28}Ga_{22-x}(Cu, Zn)_x$ ,  $Ni_{47}Mn_{40}Sn_{13}$ .

**Четвертая глава** посвящена исследованию намагниченности, прямым измерениям адиабатического изменения температуры в магнитном поле 1.8 Тл, измерениям теплоемкости и теплопроводности быстрозакаленных ленточных образцов  $Ni_{50}Mn_{37-x}Al_xSn_{13}$  ( $x=2, 4$ ) сплавов Гейслера.

В **заключении** представлены основные выводы диссертационной работы.

## ГЛАВА 1. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ

### 1.1. Кристаллическая структура и магнитные упорядочения в сплавах Гейслера

#### Кристаллическая структура

В реальных материалах таких как сплавы Гейслера магнитоструктурные переходы обычно происходят не при одной конкретной температуре, а в определенном диапазоне температур. Есть несколько причин, которые могут объяснить этот факт: наличие градиентов состава, дефектов кристаллической решетки и т.д. Упругая деформация, вызванная несоответствием кристаллической решетки между получившейся и исходной фазой, может уравновесить (или даже превысить) движущую силу перехода, обусловленную разницей химических свободных энергий обеих фаз. При этом в системе возникает термоупругое равновесие [1]. В этом случае переход может происходить только оптимальным путем. Следовательно, при охлаждении переход из высокотемпературной фазы начинается при заданной температуре, и систему необходимо постоянно охлаждать, чтобы доля низкотемпературной фазы увеличивалась. Такому поведению способствует тот факт, что тепловые флуктуации играют незначительную роль в переходе. Действительно, точные наблюдения показывают, что данные переходы протекают через серию дискретных скачков, из одного метастабильного состояния в другой, в которых выполняется условие термоупругого равновесия. Как правило, эти скачки происходят во временных интервалах, значительно меньших, чем время заметного изменения движущей силы. Таким образом, подавляющее большинство времени система проводит в состоянии термоупругого равновесия.

В аустенитном состоянии сплавы Гейслера имеют структуру  $L2_1$  (пространственная группа  $Fm\bar{3}m$ ), которая состоит из четырех взаимопроникающих гранецентрированных кубических (ГЦК) подрешеток с элементами Z, Y и X, как показано на рисунке 1.1, расположенными в кристаллографических позициях  $(0, 0, 0)$ ,  $(1/2, 1/2, 1/2)$ ,  $(1/4, 1/4, 1/4)$  и  $(3/4,$

3/4, 3/4) соответственно [4]. Элементы X и Y являются трехвалентными элементами, а элемент Z относится к элементам групп III–V. Для стехиометрического состава атомы Ni занимают позиции 8c (по Вайкоффу), а атомы Mn и Z занимают позиции 4a и 4b соответственно [2]. При понижении температуры они могут претерпевать мартенситное превращение и приобретать ряд новых структур. В частности, сплавы Гейслера Ni–Mn–Z (Z: Ga, Al, In, Sn, Sb) переходят в тетрагональную структуру  $L1_0$  при низких концентрациях компоненты Z, поскольку это структура основного состояния исходного соединения  $Ni_{50}Mn_{50}$ . На рисунке 1.2(a,b) показаны соотношение между  $L2_1$  и тетрагональными структурами, а также для наглядности тетрагональная структура отдельно. Вид сверху тетрагональной структуры показан на рис. 1.2(c).. Это не единственная структура, описанная в мартенситном состоянии. При более высоких концентрациях Z могут быть обнаружены модулированные структуры. Наиболее распространены модулированные структуры типа 5M и 7M. В этом случае сгенерированные модуляции можно увидеть для случаев 5M и 7M на рисунках 1.2(d) и 1.2(e).

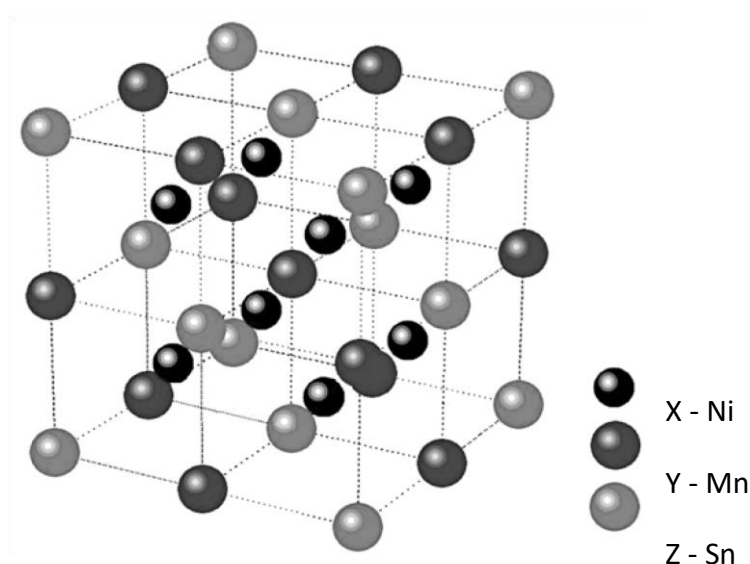


Рисунок 1.1 - Кристаллическая структура сплавов Гейслера  $X_2YZ$  (тип структуры  $L2_1$ ) [3].

Индекс «М» относится к моноклинной сингонии, возникающей из-за искажения, связанного с модуляцией. Модуляции 5М и 7М иногда называют 10М и 14М.

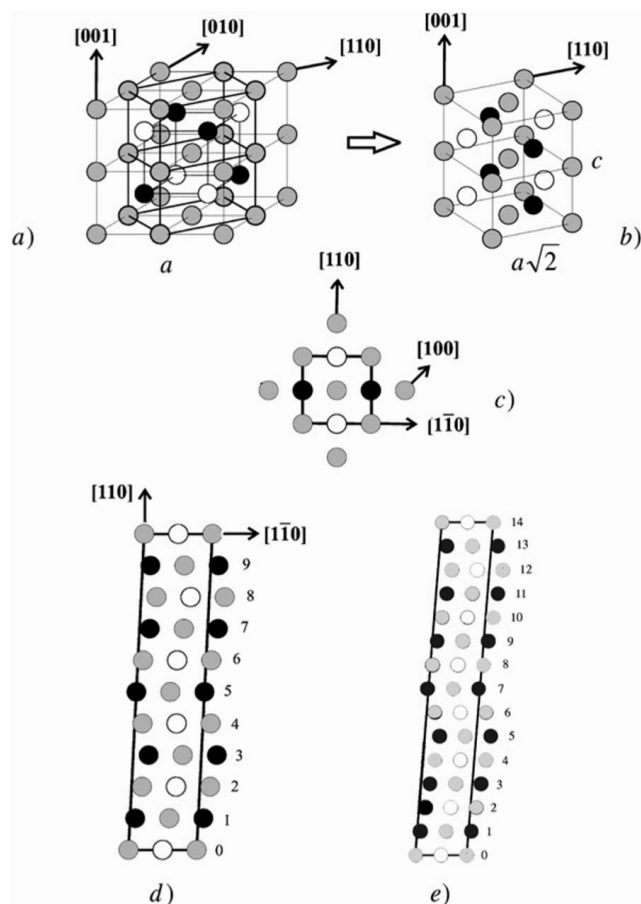


Рисунок 1.2 - Наблюдаемые модулированные 10М (5М), 14М (7М) моноклинные и орторомбические мартенситные структуры 4O в сплавах  $Ni_{50}Mn_{50-x}Z_x$  (Z: Ga, In, Sn и Sb). Светло-серый: Ni; белый: Mn; черный: Z. Тетрагональная немодулированная элементарная ячейка с параметрами решетки а) и с) становится модулированной за счет сдвига или перетасовки плоскостей [110] вдоль направления [110]. [5]

Какая из структур стабилизируется в мартенситной фазе сплавов Ni–Mn–Z, зависит от состава. На рисунке 1.3 показаны фазовая диаграмма (температуры магнитных и структурных фазовых переходов) сплавов Гейслера Ni–Mn–Sn в зависимости от концентрации валентных электронов на атом e/a. Состав в ат. % дан по верхней оси, e/a рассчитывается как

средневзвешенное значение концентрации валентных электронов. В нашем случае это  $s$ -,  $p$ - и  $d$  - электроны компонентов. Ферромагнитные (ФМ) температуры Кюри аустенитного и мартенситного состояний показаны как  $T_C^A$  и  $T_C^M$ , соответственно, а  $M_S$ -температура «начала» мартенситного перехода.

Тем не менее применимость правила  $e/a$  (температура перехода очень чувствительна к составу и линейно возрастает с числом валентных электронов, приходящихся на атом) к сплавам Ni-Mn-Sn остается под вопросом. Параметр  $e/a$  рассчитывается путем подсчета  $3d$ - и  $4s$ -электронов в Ni, Mn и легированном Sn, а также  $4s$ - и  $4p$ -электронов в Sn.

Очевидно, что температура перехода (ТП) большинства сплавов Ni-Mn-Sn монотонно возрастает с увеличением соотношения  $e/a$ , что согласуется с правилом  $e/a$ . Однако аномальное поведение, которое не соответствует правилу  $e/a$ , наблюдается, когда элемент Mn замещен Fe или Co. Также замена Mn и Ni на Cu демонстрируют аномальное поведение. Собственно говоря, расхождения между экспериментами данными и правилом  $e/a$  были обнаружены и в других сплавах Гейслера на основе NiMn [8].

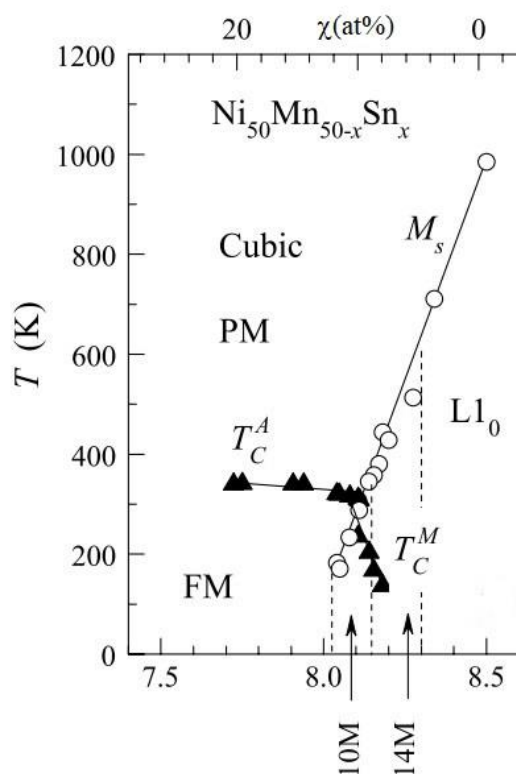


Рисунок 1.3 - Магнитная и структурная фазовая диаграмма сплавов Гейслера Ni–Mn–Sn. Треугольники и кружки соответствуют температурам магнитного и мартенситного превращения соответственно. Области, соответствующие разным структурам, разделены прерывистыми линиями. Маленькие кружки соответствуют температуре предмартенситного перехода [5].

Поэтому при плавлении Ni–Mn сплавов можно ожидать, что зависимость сил связи от состава для каждого Z элемента развивается по-разному, так что эволюция электронной структуры с составом также различна. Это также должно повлиять на зависимость от соотношения  $e/a$  температур структурного и магнитного переходов. Соответственно такие соображения должны быть приняты во внимание, чтобы улучшить понимание наблюдаемых свойств мартенситных сплавов Гейслера.

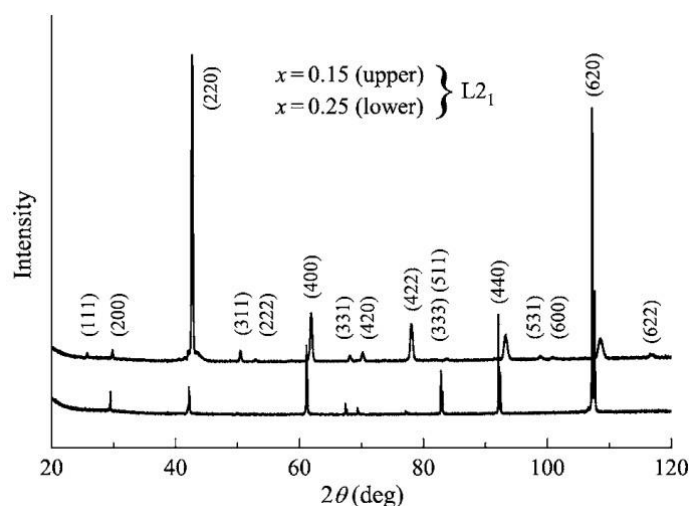


Рисунок 1.4 - Рентгеновская дифрактограмма сплава  $\text{Ni}_{0.50}\text{Mn}_{0.50-x}\text{Sn}_x$  ( $x=0.15; 0.25$ ). Пики на рентгенограмме можно отнести к структуре  $L2_1$  [8].

Таким образом, мартенситные сплавы Гейслера представляют особый интерес для фундаментальных исследований взаимодействия между сложной кристаллической структурой и их магнетизмом. Большинство новых свойств сплавов Гейслера связано с мартенситным превращением. Это естественным образом стимулирует интерес к пониманию магнетизма этих материалов, особенно в области превращения. Наблюдение обменного смещения в сплавах Гейслера на основе Ni-Mn привело к тому, что большое внимания было уделено исследованиям магнитных свойств. Наличие обменного смещения предполагает, что в мартенситном состоянии следует ожидать антиферромагнитное взаимодействие, хотя до сих пор не было представлено никаких существенных доказательств природы магнитных взаимодействий в мартенситном состоянии [9,10].

## Магнитные упорядочения

В области магнетизма выделяются пять основных типов магнитного упорядочения: диамагнитное, парамагнитное, ферромагнитное, антиферромагнитное и ферримагнитное. Исследования показали, что, помимо диамагнетизма заполненных электронных оболочек и парамагнетизма электронов проводимости, возникают уникальные свойства, обусловленные наличием микроскопических магнитных моментов у некоторых или у всех атомов в твердом теле; отличительные характеристики различных тел определяются взаимным расположением магнитных моментов внутри этих тел. Магнетизм в твердых телах возникает из упорядочения магнитных моментов, включающих идентичные магнитные ионы, расположенные в эквивалентных атомных узлах правильной кристаллической решетки. Это упорядочение приводит к разнообразным магнитным свойствам, наблюдаемым в различных твердых телах.

Ферромагнетизм - основной тип магнитного упорядочения в сплавах Гейслера, при котором магнитные моменты атомов направлены в одну сторону, создавая устойчивое магнитное поле. Сплавы Гейслера могут демонстрировать ферромагнитные свойства при определенных температурах и концентрациях легирующих элементов. Некоторые сплавы Гейслера могут обладать антиферромагнитными свойствами, в зависимости от их состава и структуры. Антиферромагнетизм: В этом типе упорядочения магнитные моменты соседних атомов направлены в противоположные стороны, что приводит к взаимному подавлению магнитных полей. Когда различные подрешётки сплава состоят из различных атомов или ионов, например, из ионов железа разной валентности,  $Fe^{2+}$  и  $Fe^{3+}$ , то сплавы будут ферримагнетиками. Ферримагнитными свойствами обладают некоторые упорядоченные металлические сплавы, но, главным образом, различные оксидные соединения, среди которых наибольший практический интерес представляют ферриты;

## 1.2 Фазовый переход артенсит-аустенит в сплавах Гейслера.

Фазовые переходы (ФП) в сплавах Гейслера представляют собой значимую область материаловедения и физики конденсированного состояния, сосредоточенную в основном на изменениях в их структуре и магнитных свойствах при различных условиях. Как известно эти сплавы обладают уникальными магнитными и электрическими характеристиками, которые могут варьироваться в зависимости от типа фазового перехода, что, в свою очередь, влияет на потенциальные области их применения. В сплавах Гейслера наблюдаются фазовые переходы как 1-го так и 2-го родов. Переходы 1-го рода характеризуются тем, что первые производные термодинамического потенциала, такие как энтропия, объем и намагниченность, претерпевают скачок или разрыв в точке перехода. [11,12]. В отличие от этого, переходы 2-го рода характеризуются более плавными изменениями первых и скачкообразным изменениям вторых производных термодинамического потенциала. Например, теплоемкость, демонстрирует скачкообразное изменение при критической температуре  $T_C$  [11,12]. Исследования показывают, что фазовые переходы в сплавах Гейслера могут быть связаны с изменениями кристаллической структуры, что может привести к новому магнитному упорядочению и изменению электронных свойств. Это делает их особенно привлекательными для применения в современных технологиях, включая магнитоэлектронику и спинтронику. Изучение фазовых переходов в сплавах Гейслера не только расширяет знания о физических процессах, происходящих в этих материалах, но и открывает новые возможности для их использования в разнообразных высокотехнологичных областях.

### **Магнитные фазовые переходы**

Магнитные ФП в основном протекают как ФП 2-го рода, например ФП в ферромагнетиках в точке Кюри и в антиферромагнетиках в точке Нееля. Так же существуют магнитные ФП 1-го рода.

Магнитные ФП как 1-го рода так и 2-го рода можно разделить на 2 типа: порядок-беспорядок и порядок-порядок [12], и является следствием сильного изменения обменных взаимодействий в зависимости от межатомного расстояния.

### **Структурные фазовые переходы.**

Структурные фазовые переходы — это изменения в кристаллической структуре материала, которые могут происходить при изменении температуры, давления или других внешних воздействий. Эти переходы в основном, состоят из перестройки структуры тел за счёт изменения взаимного расположения отдельных атомов, ионов или их групп и приводящие обычно к изменению типа симметрии кристалла [13].

Одним из видов структурного фазового перехода является мартенситное превращение (МП) или, как его иначе называют, ФП мартенсит-аустенит. Механизмом МП является процесс, при котором атомы смещаются относительно друг друга на расстояния, малые по сравнению с межатомным расстоянием [14,15].

В основе мартенситного превращения лежит бездиффузный механизм превращения. В случае железа это предполагает переход  $\gamma$ -железа с ГЦК решеткой аустенита в  $\alpha$ -железо с объемноцентрированной решеткой (ОЦК) мартенсита.

Мартенситное превращение - являются ФП 1-рода, характеризующимся температурами, которые отмечают начало и конец прямого и обратного превращений. Переход из высокотемпературной фазы в низкотемпературную (мартенсит) определяется двумя критическими температурами  $M_s$  («мартенсит старт»), при которой возникают зародыши мартенситной фазы в матрице высокотемпературной фазы, и температурой  $M_f$  («мартенсит финиш»), которая отмечает завершение формирования мартенсита. Этот процесс называется прямым превращением. Во время обратного превращения, при котором мартенсит превращается обратно в высокотемпературную фазу аустенита, температуры, которые отмечают

начало и конец процесса, обозначают символами  $A_s$  («аустенит старт») и  $A_f$  («аустенит финиш») [14] (рисунок 1.5). МП сильно зависит от химического состава сплава и процесс чаще является атермическим. Этот переход может быть обратимым и необратимым [14,15].

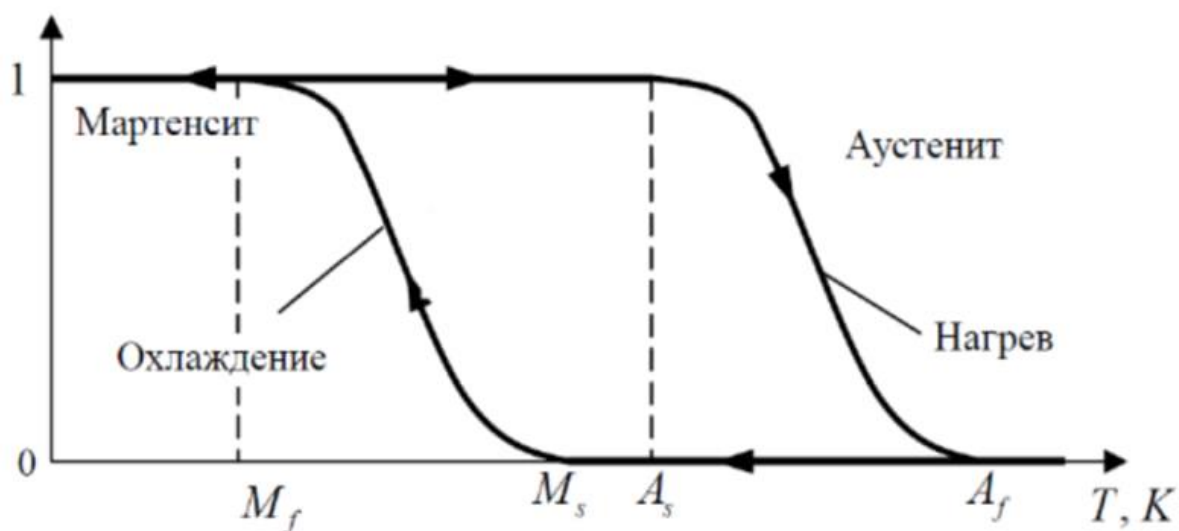


Рисунок 1.5 – Температурная зависимость объемной доли мартенсита в кристалле [14,15].

Обратимым МП может быть в случае, если кристаллическая решетка новой фазы не сопровождается необратимой деформацией. При этом гистерезис между прямым и обратным переходом будет небольшим.

### **Магнитоструктурный фазовый переход**

Магнитоструктурный фазовый переход (МСФП) — это явление, при котором происходит одновременное изменение магнитной и структурной (кристаллической) фаз в материалах, обусловленное изменениями температуры, давления или магнитного поля. Эти переходы играют важную роль в материалах с магнитной упорядоченностью и могут значительно влиять на их физические свойства

### 1.3 Электрические свойства объемных и ленточных образцов сплавов Гейслера (электросопротивление, магнитосопротивление)

Исследованию электрических свойств сплавов Гейслера посвящены огромное количество работ [16-19]. Температурная зависимость электросопротивления  $\rho(T)$  сплавов Гейслера с магнитоструктурными фазовыми переходами обычно демонстрирует характерное поведение: с ростом температуры вблизи перехода мартенсит-аустенит сопротивление резко падает, что обычно связывается с переходом образца из низкосимметричной модулированной мартенситной фазы в высокосимметричный кубический аустенит со структурой  $L2_1$  [16]. Это связано с значительным вкладом мелкомасштабных структурных искажений в рассеяние электронов, которые характерны для мартенсита и исчезают при переходе в ферромагнитный аустенит.

Однако существует и другая точка зрения на этот вопрос. Авторы в работе [17] на основе исследования магнитосопротивления ленточных образцов сплава  $\text{Ni}_{44.1}\text{Mn}_{44.2}\text{Sn}_{11.7}$  пришли к выводу, что аномалии в поведении  $\rho(T)$  при переходе в аустенитную фазу связаны с изменениями в электронном спектре сплава, т. е. с изменениями плотности электронных состояний вблизи поверхности Ферми. Ясность в обсуждаемый вопрос могли бы внести измерения нормального коэффициента Холла в мартенситной и аустенитной фазе ленточных образцов.

В работе [18] показано поведение электросопротивления образца  $\text{Ni}_2\text{Mn}_{1.4}\text{Sn}_{0.6}$  в зависимости от температуры, измеренное при отсутствии  $H = 0$  и при наличии внешнего магнитного поля  $H = 5$  Тл как для циклов нагрева, так и для циклов охлаждения. МП смещается в сторону низких температур в присутствии поля. На фазовой диаграмме  $H(T)$  образца на вставке к рисунку 1.6(a) белые и черные штрихи соответственно обозначают область сосуществования фаз. Это приводит к большому отрицательному значению магнитосопротивления в образце. Рисунок 1.6(b) показывает

магнитосопротивления в поле 50 кЭ в зависимости от температуры как для нагрева, так и для охлаждения.

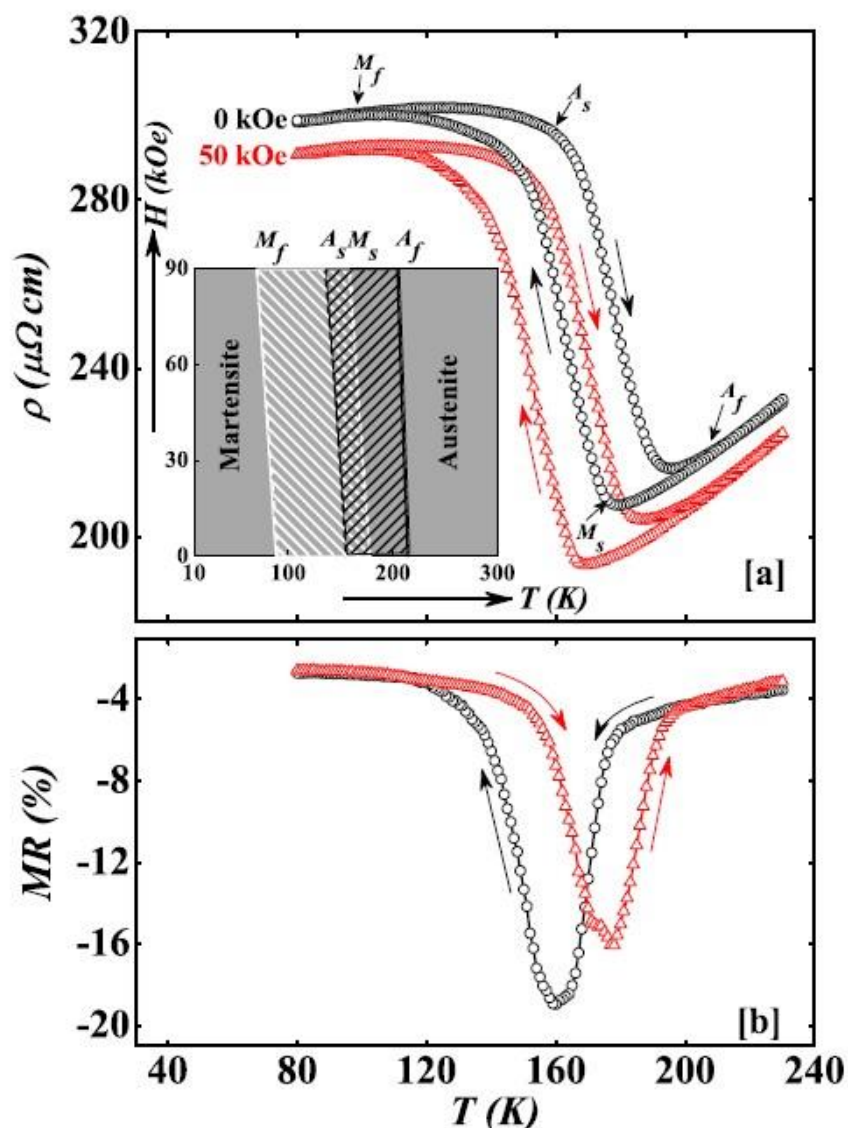


Рисунок 1.6 - (а) Электросопротивление как функция температуры для циклов нагрева и охлаждения обозначено стрелками при нуле и 50 кЭ приложенных полей для  $\text{Ni}_2\text{Mn}_{1.4}\text{Sn}_{0.6}$ . На вставке показана фазовая диаграмма  $H$ - $T$  образца, где заштрихованная область представляет собой область сосуществования фаз. (б) Магнитосопротивление как функция температуры для циклов нагрева и охлаждения для поля 50 кЭ [18].

Магнитосопротивление  $\sim 16\%$  наблюдается в образце в режиме нагрева, в то время как во время охлаждения, магнитосопротивление оказывается равным  $19\%$ . Очевидно, что большее магнитосопротивление

наблюдается только в области разделения фаз, которая приблизительно является областью термического гистерезиса. Видимая разница величины магнитосопротивления при нагревании и охлаждении обусловлена разницей в долях аустенита и мартенсита в образце.

Большое значение магнитосопротивления в сплаве  $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{34}\text{In}_{16}$  наблюдали в работе [19]. Этот сплав претерпевает фазовое превращение аустенит-мартенсит, на которое сильно влияет приложенное магнитное поле. Это внешнее поле создает очень большое магнитосопротивление при относительно высоких температурах порядка 250 К. Также наблюдается эффект памяти формы, индуцированного полем. При температурах выше 225 К эффект памяти формы оказывается подверженным влиянию пути, пройденного в фазовом пространстве  $H(T)$  для достижения конечной температуры.

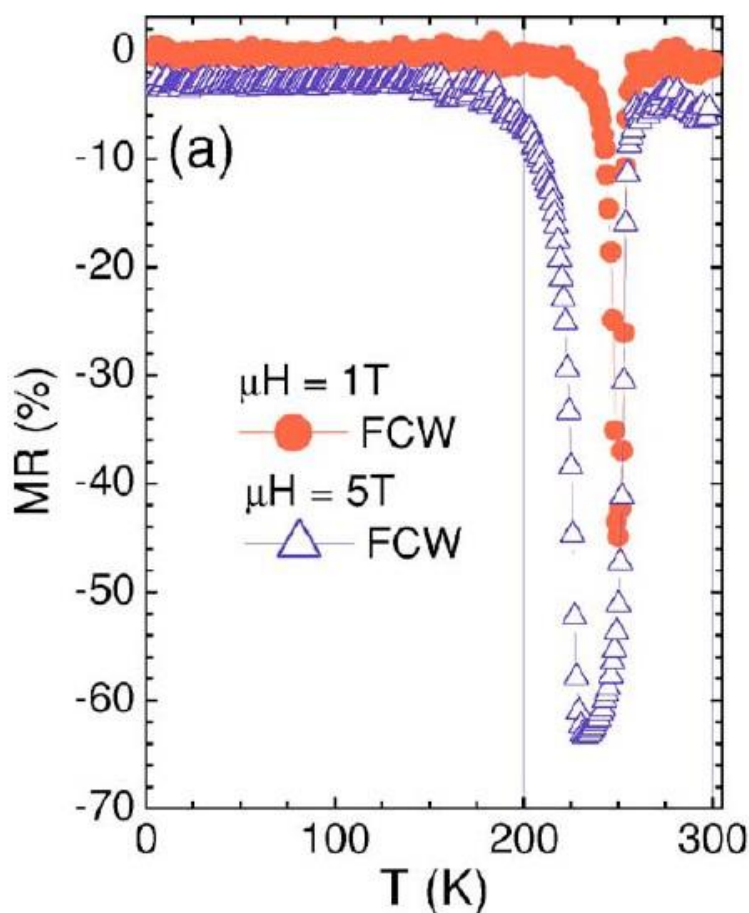


Рисунок 1.7 - Температурная зависимость магнитосопротивления сплава  $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{34}\text{In}_{16}$  при различном значении магнитного поля [19].

Стоит отметить, что хотя начало и конец фазового перехода показаны в виде линий, они на самом деле представляют собой переходные полосы в фазовых переходах 1-го рода, вызванных беспорядком. Общее удельное сопротивление сплава уменьшается с увеличением отрицательного магнитосопротивления между 5 и 300 К. Очень большое значение магнитосопротивления наблюдается в области мартенситного превращения (см. рисунок 1.7). При значении  $H=1$  Тл магнитосопротивление около 46% достигается при температуре 250 К. Для магнитного поля в 5 Тл при 230 К наблюдается магнитосопротивление в 64%. При увеличении приложенного магнитного поля до 10 Тл магнитосопротивление увеличивается до 75% при 180 К. Отметим, что фаза мартенсита имеет более высокое удельное сопротивление по сравнению с фазой аустенита (см. рисунок 1.8). Фазовый переход не завершается вплоть до  $H=10$  Тл, поскольку полоса линии  $A_f$  не достигается. Когда внешнее магнитного поле уменьшается, происходит обратный переход.

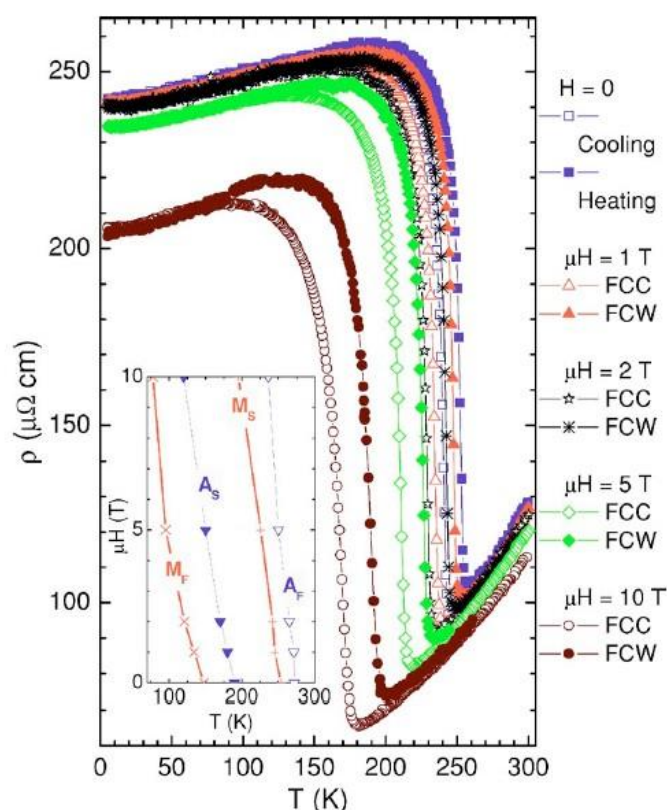


Рисунок 1.8 - Температурная зависимость удельного сопротивления сплава  $Ni_{50}Mn_{34}In_{16}$  при различных значениях внешнего магнитного поля [19].

Наблюдаемый гистерезис характерен для фазового перехода 1-го рода, индуцированного полем. При  $H=0$  система восстанавливает свой фазовый состав. Во втором протоколе 200 К достигается из мартенситной фазы, и до достижения 200 К образец пересекает  $A_S$ . Следовательно, в этом случае образец также имеет сосуществующие мартенситную и аустенитную фазы при  $H = 0$ . Результаты по магнитосопротивлению показывают, что выше 225 К индуцированный полем эффект памяти формы при определенной температуре в этом сплаве зависит от пути, пройденного в фазовом пространстве  $H(T)$  для достижения этой температуры.

#### **1.4 Теплофизические свойства (теплоемкость, теплопроводность)**

В сравнении с другими физическими характеристиками, теплофизические свойства сплавов Гейслера получили относительно меньше внимания в исследованиях [20-26]. Для сплавов Гейслера характерной особенностью является относительно низкие величины теплопроводности, с аномалиями, наблюдаемыми вблизи температур магнитных и структурных фазовых переходов.

Авторы работы [28] исследовали поведение теплоемкости сплава Гейслера  $Ni_{50}Mn_{37}(In_{0.2}Sn_{0.8})_{13}$  во внешних магнитных полях до 3 Тл. Как видно из рисунка 1.9 на кривых  $C_P(T)$ , наблюдаются две отчетливые аномалии, которые соответствуют критическим температурам  $T_M$  и  $T_{CA}$ , но отсутствуют аномалии при температуре Кюри мартенситной фазы ( $T_{CM}$ ).

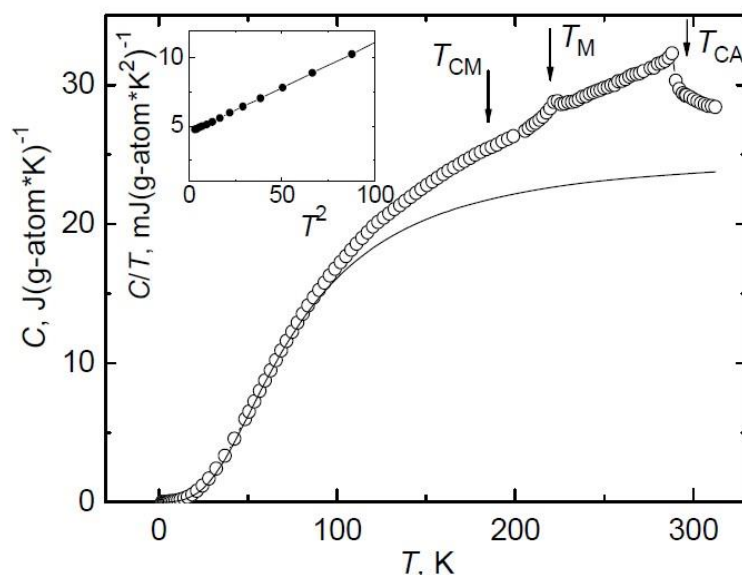


Рисунок 1.9 - Температурная зависимость теплоемкости для  $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{37}(\text{In}_{0.2}\text{Sn}_{0.8})_{13}$ . Сплошной линией показана функция Дебая при  $\Theta_D = 310$  К. На вставке к рисунку показана зависимость  $C/T$  [28].

А вблизи температуры мартенситного перехода  $T_M$  наблюдается гистерезис (рисунок 1.10). Авторы утверждают, что это может быть вызвано перегревом или переохлаждением образца при измерении каждой точки и выделением скрытой теплоты мартенситного фазового превращения.

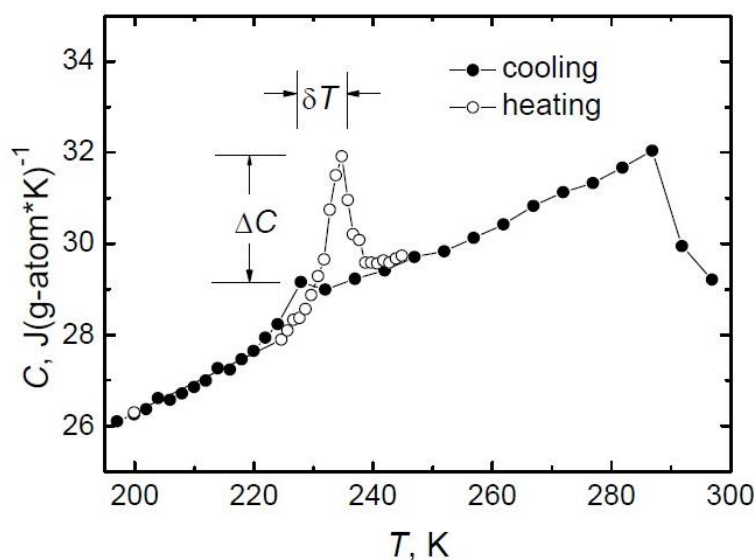


Рисунок 1.10 - Температурная зависимость теплоемкости для  $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{37}(\text{In}_{0.2}\text{Sn}_{0.8})_{13}$  при охлаждении (темные кружки) и нагревании (светлые кружки) в нулевом внешнем магнитном поле [28].

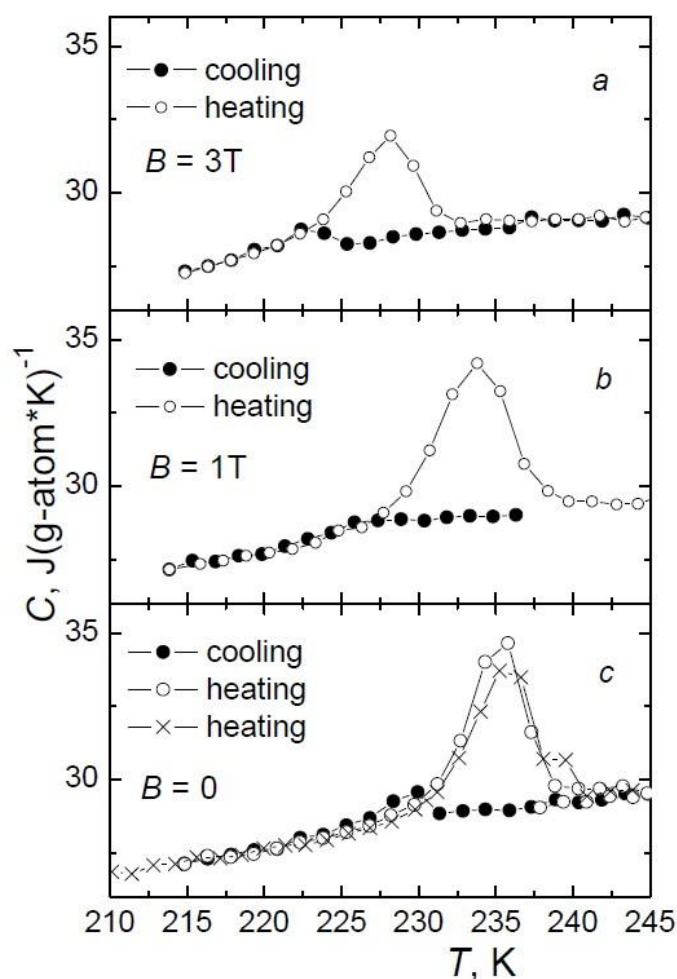


Рисунок 1.11 - Температурная зависимость теплоемкости для  $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{37}(\text{In}_{0.2}\text{Sn}_{0.8})_{13}$  при охлаждении (темные кружки) и нагревании (светлые кружки и  $\times$ ) в различных внешних магнитных полях: а – 3 Тл; б – 1 Тл; с –  $B = 0$  [28].

Во внешнем магнитном поле положение пиков теплоемкости смещается в область более низких температур со скоростью  $\Delta T_M/\Delta B = 2,5$  К/Т. На рисунке 1.11 показано, что в сильных магнитных полях переход уширяется, а максимум теплоемкости уменьшается. Ранее значительный гистерезис теплоемкости вблизи  $T_M$  наблюдался для  $\text{Ni}_{2+x}\text{Mn}_{1-x}\text{Ga}$  при  $x=0,18$  [29]. Тепловой гистерезис  $\delta T$  на рисунке 1.10 обусловлен мартенситным фазовым превращением, как это обсуждалось ранее на примере сплава  $\text{Ni}_{2.19}\text{Mn}_{0.81}\text{Ga}$  [30]. Другой примечательной особенностью является уменьшение высоты пика теплоемкости  $C_p$ , измеренного при охлаждении.

Значение  $T_M$ , определенное при охлаждении, всегда оказывается на несколько градусов ниже, чем при нагревании. Максимальное значение  $C(T)$  зависит как от температурных скачков, так и от скорости развертки во время измерения. Эта зависимость может быть вызвана релаксационным процессом, связанном с фазовым переходом 1-го рода, который может давать некоторый вклад в теплоемкость.

В работе [20] теплопроводность образцов сплава Ni-Mn-In была исследована в диапазоне температур  $T = 130\text{--}530\text{K}$ . Вблизи мартенситного перехода наблюдается резкий рост теплопроводности. Авторы связывают это поведение с увеличением подвижности носителей заряда, что приводит к росту электронной теплопроводности. Такой же вывод можно сделать и для состава  $\text{Ni}_{48}\text{Mn}_{39}\text{Sn}_{13}$  [27].

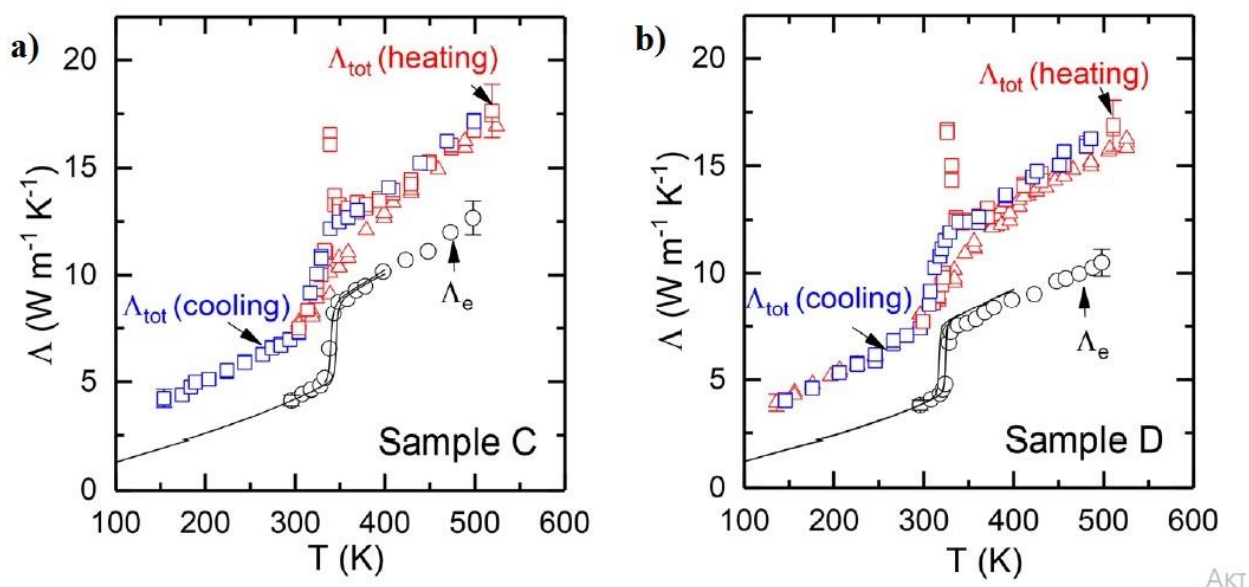


Рисунок 1.12 - а) и б) Теплопроводность образцов (С -  $\text{Ni}_{50.3}\text{Mn}_{35.6}\text{In}_{14.1}$ , D -  $\text{Ni}_{50.3}\text{Mn}_{34.8}\text{In}_{14.9}$ ) соответственно, при нагревании (красные открытые квадраты и красные открытые треугольники) и охлаждении (синие открытые квадраты). Кривая охлаждения получена в том же месте, что и кривая нагрева, представленная квадратами [20].

Как показано в работе [22], вблизи МСФП образец испытывает скачкообразный рост теплопроводности. Такое поведение связывают с

изменениями не в электронной подсистеме, а в фононной подсистеме сплава. Как утверждают авторы, вблизи МСФП происходит смягчение фононного спектра. В работе [24] обнаружен острый пик теплопроводности вблизи  $T_C$  в сплаве  $Ni_{50}Mn_{34}In_{16}$ , который, как утверждают авторы, связан с изменениями в электронном спектре носителей тока при фазовом переходе парамагнетик-ферромагнетик. В работе [26] линейное поведение теплопроводности вблизи ФП мартенсит-аустенит в сплавах  $Ni_{50}Mn_{28}Ga_{22-x}(Cu,Zn)_x$  связывают с одновременным сосуществованием нескольких фаз и их конкуренцией. Из представленных результатов можно сделать вывод о сложной картине поведения теплопроводности в сплавах Гейслера. В исследованиях  $\kappa(T)$  отсутствует единое представление о причинах и механизмах теплопередачи в сплавах Гейслера, что говорит о необходимости дальнейших исследований.

В работе [22] представлены результаты температурных зависимостей теплопроводности  $k(T)$  для стехиометрического состава  $Ni_2MnGa$  (рисунок 1.13). Величина теплопроводности при комнатной температуре составляет приблизительно 150 мВт/Ксм. С ростом температуры, теплопроводность  $k$  увеличивается до максимума при 100 К, что обусловлено уменьшением теплового рассеяния при низких температурах. Максимальное значение достигается при температуре, при которой длина свободного пробега фононов приблизительно равна расстоянию между кристаллическими узлами. Вблизи температуры мартенситного перехода  $T_M=220K$  теплопроводности  $k$  наблюдается скачок, сопровождаемый заметным пиком порядка  $\Delta k/k \sim 40\%$ . При дальнейшем повышении температуры заметное изменение наклона при  $T_p=260K$  означает существование предмартенситного перехода в данном соединении, что согласуется с результатами по удельной теплоемкости и коэффициенту Зеебека. Выше  $T_p$  теплопроводность  $k$  падает с повышением температуры, по закону  $1/T$ . Такое изменение температуры обычно наблюдается при высоких температурах для кристаллических твердых тел. Вблизи температуры Кюри ( $T_C=380 K$ ) теплопроводность  $k$  показывает заметное падение (см. верхнюю вставку к рисунку 1.13),

предположительно из-за увеличения магнитного рассеяния в парамагнитном состоянии. Кроме того, значительный гистерезис между нагревом и охлаждением также наблюдался вблизи мартенситного перехода, как показано на нижней вставке рисунка 1.13.

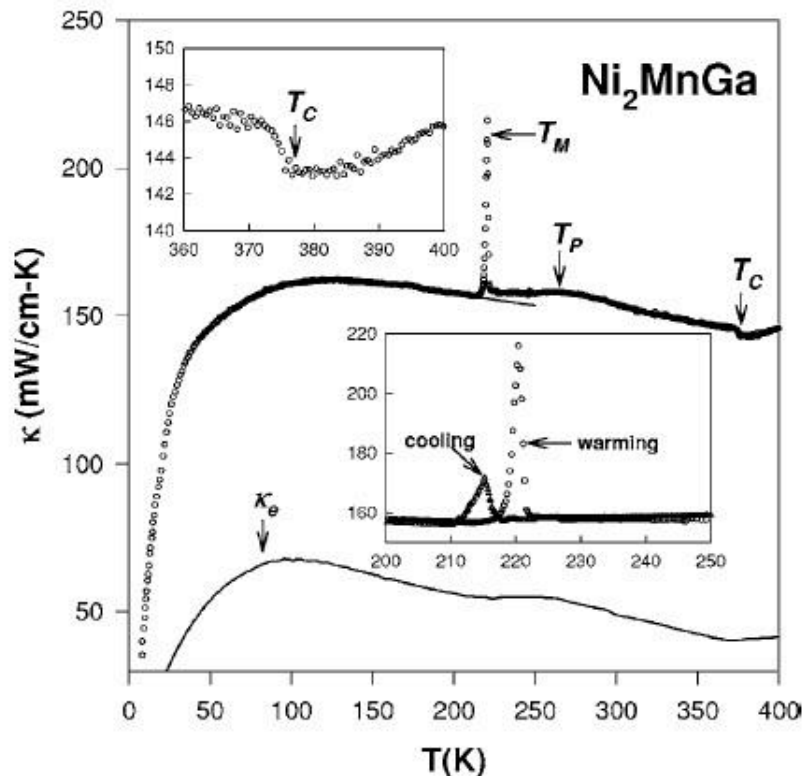


Рисунок 1.13 – Температурная зависимость теплопроводности для  $\text{Ni}_2\text{MnGa}$  при нагревании. Оценочный электронный вклад  $k_e$  в общую теплопроводность показан в виде сплошной линии. Вставка: увеличенный график наблюдаемой теплопроводности вблизи магнитного перехода (верхняя вставка) и мартенситного перехода (нижняя вставка) [22].

Общая теплопроводность металла  $k$  выражается как сумма решеточного  $k_L$  и электронных  $k_e$  вкладов:  $k = k_L + k_e$ . Электронный вклад оценивался с помощью закона Видемана-Франца:  $k_e \rho / T = L_0$ . Здесь  $\rho$  – электрическое сопротивление постоянного тока, а  $L_0 = 2,45 \cdot 10^{-8} \text{ Вт}\Omega\text{К}^{-2}$  – это число Лоренца.

Гигантский пик теплопроводности, возникающий в  $\text{Ni}_2\text{MnGa}$  вблизи температуры мартенситного перехода  $T_M$ , [21] объясняют появлением дополнительных мягких фононов, переносящих тепло

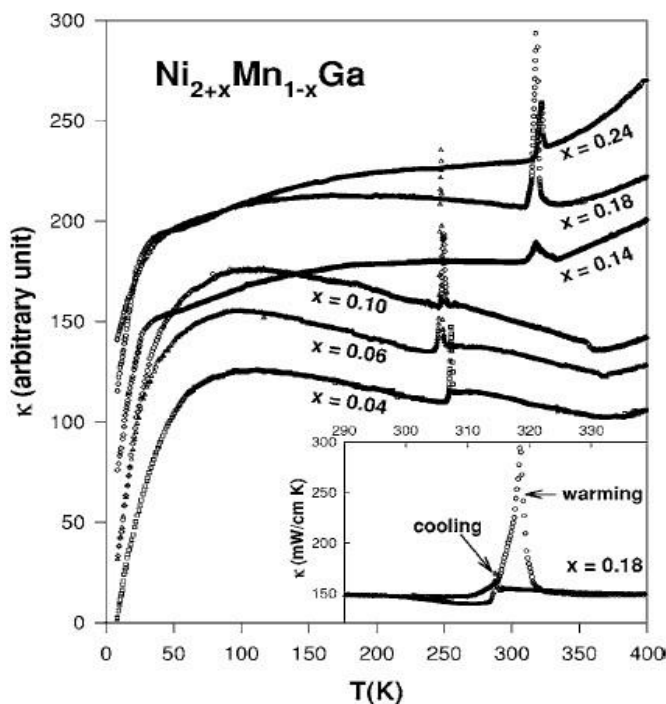


Рисунок 1.14 - Изменение температурной зависимости теплопроводности в  $\text{Ni}_{2+x}\text{Mn}_{1-x}\text{Ga}$  ( $x=0.04-0.24$ ) при нагревании. На вставке показан увеличенный участок вблизи фазового перехода для  $\text{Ni}_{2,18}\text{Mn}_{0,82}\text{Ga}$  [22].

На рисунке 1.14 показаны температурные зависимости теплопроводности сплавов  $\text{Ni}_{2+x}\text{Mn}_{1-x}\text{Ga}$  с различными значениями  $x$  [22]. Величина теплопроводности при комнатной температуре для всех составов оказывается почти одинаковой приблизительно 150 мВт/К см. Образцы с низкой концентрацией Ni при  $x=0.04$ , 0.06 и 0.10 показывают довольно похожие зависимости  $k(T)$ , за исключением изменения вблизи температур перехода. Изменение наклона при  $T_p$  заметно для образцов с  $x=0.04$  и 0.06 в соответствии с данными по удельной теплоемкости и коэффициенту Зеебека. По мере увеличения содержания Ni при  $x = 0.10$ , 0.18 и 0.24) максимум при низких температурах двигается в сторону более высоких температур, а  $T_C$  и

$T_M$  сближаются и совпадают примерно при температуре 320 К для состава  $x = 0.18$ , что приводит к скачку теплопроводности ( $\Delta k/k \sim 100\%$ ) вблизи  $T_M$  в узком температурном диапазоне 10 К (см. нижнюю вставку к рисунку 1.14). Исчезновение низкотемпературного максимума предположительно связано с усилением фононного рассеяния на точечных дефектах в сильно замещенных образцах. Насколько известно, столь колоссальны тепловые эффекты присуще только мартенситному переходу в сплавах с эффектом памяти формы.

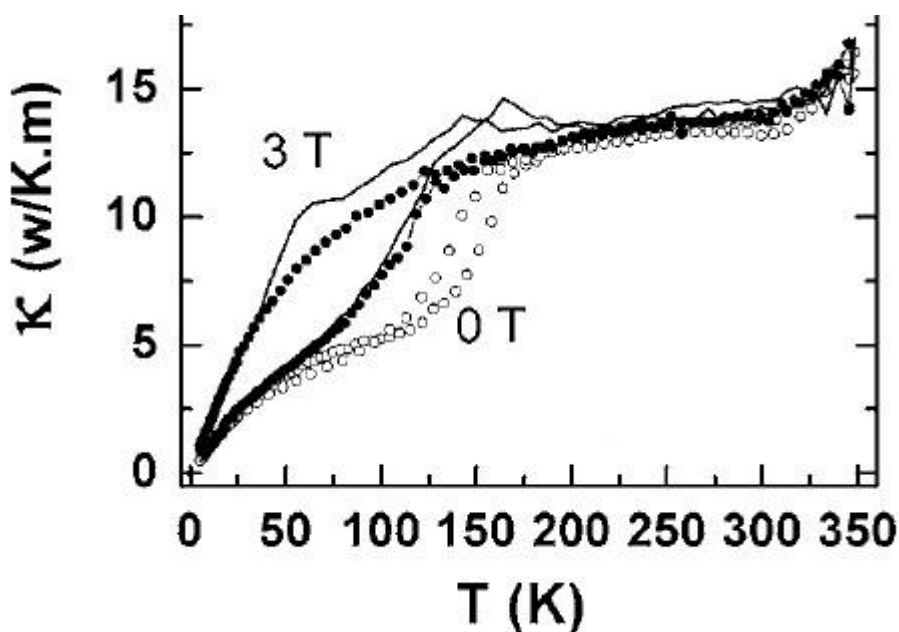


Рисунок 1.15 - Температурные зависимости теплопроводности для монокристалла  $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{33.7}\text{In}_{16.3}$ . Кривые были получены путем циклического изменения температуры от  $5 \rightarrow 350 \rightarrow 5$  К в различных магнитных полях после охлаждения образца до 5 К в нулевом поле [21].

На рисунке 1.15 приведены температурные зависимости теплопроводности  $k(T)$  для монокристалла  $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{33.7}\text{In}_{16.3}$ , полученные авторами работы [21]. Как и ожидалось при охлаждении значения  $k(T)$  при переходе в мартенситную фазу резко уменьшаются, что связывается авторами с уменьшением плотности электронных состояний. Наиболее интересной особенностью на рисунке 1.15 является рост теплопроводности в

поле 3 Тл при охлаждении. Авторы связывают данное явление с повышением электронной теплопроводности  $\Delta k_{el}$ , под воздействием  $H$ . Данный факт является следствием изменения соотношения объемных долей мартенсита и аустените под действием магнитного поля.

На рисунке 1.16 представлены полевые зависимости магнитосопротивления и магнитотеплопроводности ниже мартенситного фазового перехода. Из-за фазового перехода, индуцированного полем, кристалл постепенно трансформируется из ферримагнитного «плохого» металла в ферромагнитный металл, т. е. удельное сопротивление уменьшалось, а теплопроводность увеличивалась.

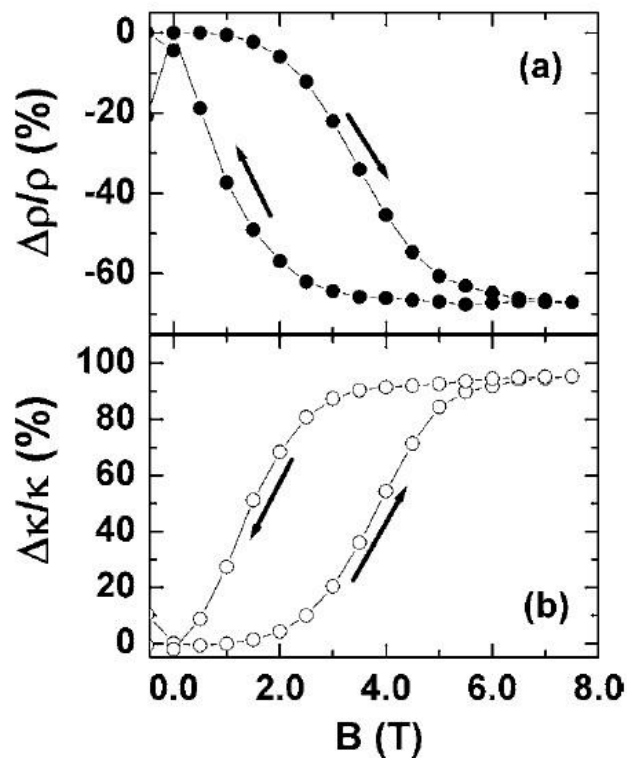


Рисунок 1.16 – Полевая зависимости магнитосопротивления, магнитотепловой проводимости при температуре 60 К для монокристалла

$\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{33.7}\text{In}_{16.3}$  [21].

## 1.5 Магнитокалорический эффект.

Магнитокалорический эффект (МКЭ) заключается в адиабатическом изменении температуры магнетика, либо в изотермическом изменении энтропии  $\Delta S_M$  во внешнем магнитном поле [31, 32].

Физические свойства магнитокалорических материалов можно исследовать несколькими способами. Существуют прямой и обратный магнитокалорические эффекты [33]. Материалы с прямым магнитокалорическим эффектом нагреваются при намагничивании и охлаждаются при размагничивании. Изотермическое изменение энтропии при этом отрицательно при намагничивании и наоборот. А вот, при обратном магнитокалорическом эффекте материалы охлаждаются при намагничивании и нагреваются при выключении внешнего магнитного поля.

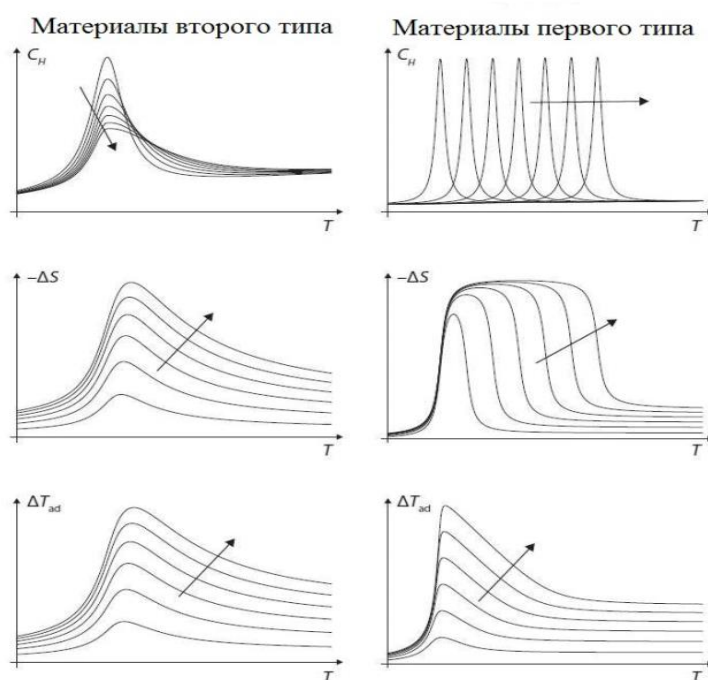


Рисунок 1.17 - Характерные температурные зависимости [34] теплоемкости  $C_H(T, H)$ , изотермические изменения энтропии  $\Delta S(T, H_0)$  и адиабатические изменения температуры  $\Delta T_{ad}(T, H, 0)$  для материалов с фазовыми переходами второго и первого рода вблизи точки перехода [37]

Одной из возможных классификаций магнитокалорических материалов является тип магнитного упорядочения. Парамагнетики имеют

значительный магнитокалорический эффект только при очень низких температурах. Ферромагнетики можно классифицировать по порядку перехода на два типа.

Ферромагнетики первого типа демонстрируют резкое изменение намагниченности, сопровождаемое выделением или поглощением скрытой теплоты фазового перехода. Ферромагнетики второго типа претерпевают классический переход второго рода из ферромагнитного состояния в парамагнитное при температуре Кюри  $T_C$ . Точка Кюри характеризуется тем, что при приближении к  $T_C$  спонтанная намагниченность уменьшается до нуля. В реальных системах примеси и открытые пространства приводят к тому, что переход первого порядка становится непрерывным [34].

Во втором типе материала удельная теплоемкость обычно достигает своего пика при определенной температуре в нулевом магнитном поле. По мере увеличения внешнего магнитного поля размер пика уменьшается и становится шире, а температура пика смещается к более высоким температурам. Следовательно, значения энтропии и адиабатического изменения температуры увеличивают свои величины, а их максимумы становятся шире. Температурные пики немного отличаются. Даже для относительно сильных полей пики продолжают расти [35-41].

Для материалов первого типа пик удельной теплоемкости может смещаться вместе с растущим полем, а его ширина в это время практически не повышаться. Величина пика изменения энтропии не очень чувствительна к увеличению внешнего магнитного поля, но ширина пика значительно увеличивается. Пик адиабатического изменения температуры увеличивается с увеличением внешнего магнитного поля, а сама вершина становится более острой (рисунок 1.17).

### 1.5.1 Термодинамика магнитокалорического эффекта

Магнитные фазовые переходы часто демонстрируют непрерывный характер. В системах, демонстрирующих этот класс непрерывных переходов, ожидаются большие магнитокалорические эффекты вблизи точки Кюри, где  $\zeta_M$  (функция отклика  $\zeta_M = (\partial M / \partial T)_H$ ) велика. Единый постоянный вид данных переходов имеет связь с инвариантностью относительно инверсии намагниченности (из-за симметрии вращения периода), что заставляет свободную энергию включать только лишь четные степени в намагниченности. Однако это не является необходимым обстоятельством, поскольку также вероятны магнитные переходы первого рода за счет, к примеру, взаимодействия магнитных степеней свободы вторичного поля [44, 45]. Как правило вторичное поле зависит от смещений решетки, которое происходит из-за разного рода взаимодействия магнитных степеней свободы с кристаллической решеткой. Примером такого взаимодействия является обменный магнитострикционный механизм, представленный Родбеллом и Бином [46]. Данная группа переходов называются магнитоструктурными переходами. Любопытно то, что данные переходы как правило связаны со значительной величиной энтропии и также имеют все шансы быть индуцированы полем. Поэтому, материалы, которые претерпевают такие переходы, представляют значительный интерес для приложений, основанных на магнитокалорических свойствах, где ожидается достижение огромных эффектов.

Рассмотрим более подробно магнитоструктурные переходы. Эти переходы включают, как известно, изменения как магнитных, и структурных свойств. Для изучения магнитокалорического эффекта, связанного с данным переходом, предположим, что зависимость намагниченности в точке перехода обладает общим видом [43]:

$$M(H, T) = M_0 + \Delta M(H) f \left[ \frac{T - T_t(H)}{\Delta T(H)} \right] \quad (1.1)$$

где  $\Delta M$  – изменение намагниченности, т.е. разница между намагниченностью высокотемпературной и низкотемпературной фаз.  $f$  -произвольная непрерывная функция, изменяющаяся от 0 до 1 в диапазоне  $\Delta T(H)$ .

Адиабатическое изменение температуры, индуцированное полем, обычно определяют прямыми измерениями. Для этого требуется использование достаточно больших образцов, чтобы исключить влияния измерительного прибора на результаты. Адиабатичность обеспечивается путем хорошей изоляцией образца от внешней среды и достаточно быстрым приложением внешнего магнитного поля. Адиабатическое изменение температуры оценивается как разность температур образца, полученных до и после приложения поля. В этом случае также проводят измерения теплоемкости, чтобы получить полную картину термодинамических процессов, происходящих в образце. Если теплоемкость слабо зависит от магнитного поля и изменения температуры малы, то изменение  $T(0 \rightarrow H)$  можно в хорошем приближении оценить как

$$\Delta T(0 \rightarrow H) = -\frac{T}{C} \Delta S(0 \rightarrow H) \quad (1.2)$$

Неравновесные эффекты являются причиной расхождений между прямыми измерениями и косвенными оценками температуры  $T(0 \rightarrow H)$ . Была проведена количественная оценка влияния диссипативных эффектов на свойства, связанные с магнитным калорическим эффектом, в области непрерывного перехода и переходов первого рода. Сравнение прямых и косвенных измерений адиабатических изменений температуры показало хорошее согласие между результатами, что подтверждает количественную оценку диссипативных эффектов.

Интересный подход заключается в сравнении адиабатических кривых с кривыми намагничивания. Короткий импульс магнитного поля обеспечивает адиабатическое состояние. Пересечение адиабаты с изотермическими кривыми, позволяет определить значение поля, соответствующее заданной температуре образца. Таким образом, магнитное

поле вызывает адиабатическое изменение температуры образца, что может быть определено для каждого поля

Данные параметры МКЭ являются функциями температуры  $T$  и изменения внешнего магнитного поля при этом  $\Delta H = H_F - H_S$ , где  $H_F$  и  $H_S$  конечное и начальное значения магнитного поля, соответственно.

Магнитокалорический эффект в твердых телах возникает в результате изменения энтропии вызванного взаимодействием спиновой системы с магнитным полем. Полная энтропия  $S$  твердого тела, представляет собой сумму электронной, решеточной и магнитной энтропий  $S_E$ ,  $S_L$  и  $S_M$ , соответственно. Заметим, что в твердых телах с зонным или с 3d-магнетизмом необходимо учитывать сложное взаимодействие между тремя вклада энтропии. При постоянном давлении  $P$  все три вклада энтропии зависят от температуры  $T$  [48].

$$S(T)_P = [S_E(T) + S_L(T) + S_M(T)]_P \quad (1.3)$$

При изотермическом процессе в системе, при воздействии внешнего магнитного поля температура образца не изменится, но магнитная энтропия будет меняться [49].

$$\Delta S_M(T)_{\Delta H} = (S(T)_{HF} - S(T)_{HS}) \quad (1.4)$$

где  $\Delta S_M(T)_{\Delta H}$  - изотермическое изменение энтропии, который является важным параметром материала.

Под действием магнитного поля общая энтропия магнитного образца, находящегося при адиабатических условиях, остается постоянной. Но при этом решеточная энтропия увеличивается, чтобы компенсировать уменьшение магнитного вклада энтропии. Поэтому температура образца будет увеличиваться.

$$\Delta T_{ад}(T)_{\Delta H} = (T(S)_{HF} - T(S)_{HS})_S, \quad (1.5)$$

где  $\Delta T_{ад}(T)_{\Delta H}$  - адиабатическое изменение температуры магнетика.

Этот параметр определяет разность температур между холодным и горячим частями холодильника и является важным параметром для реализации холодильной установки работающего с помощью МКЭ [50].

$\Delta S_M(T)_{\Delta H}$  и  $\Delta T_{ад}(T)_{\Delta H}$  – это два параметра МКЭ, которые зависят от температуры, и магнитного поля исследуемого образца.

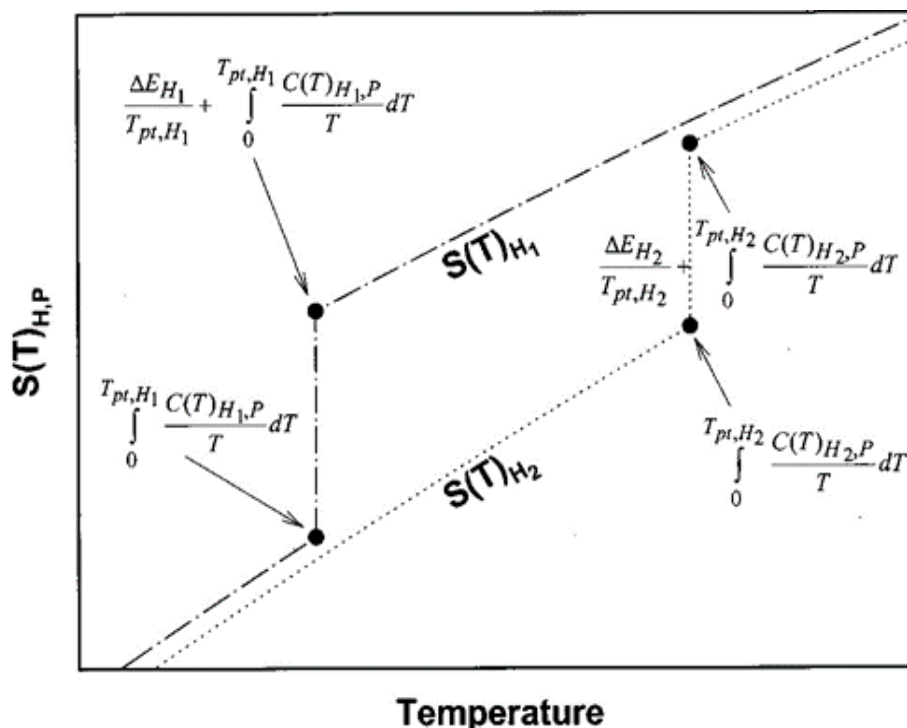


Рисунок 1.18 T-S диаграмма магнитной системы вблизи фазового перехода первого рода в двух магнитных полях,  $H_1$  и  $H_2$ . Соответствующие значения полных энтропий в критических точках отмечены точками на графике [48].

### 1.5.2 Магнитокалорический эффект в сплавах Гейслера

Семейство сплавов Гейслера Ni–Mn–Ga привлекают внимание исследователей благодаря своим уникальным физическим свойствам, которые имеют практическое применение. Эти материалы демонстрируют ряд уникальных свойств, включая эффект памяти формы, магнитокалорический эффект и высокие значения магнестрикции [51–56]. Кроме того, эти материалы привлекательны с точки зрения фундаментальных исследований природы фазовых переходов, поскольку в них одновременно протекают как магнитные так и структурные фазовые переходы, что позволяет изучать взаимосвязь между ними [51-54,56-66]. Еще одним преимуществом сплавов Гейслера является возможность регулирования

температуры фазовых переходов. Это можно сделать путем изменения концентрации магнитных атомов Ni и Mn, а также замены части немагнитных атомов Ga на атомы более доступных металлов, таких как Zn и Cu. Это позволяет исследователям создавать материалы с конкретными свойствами, которые необходимы для различных приложений.

В свою очередь, детальному изучению магнитных и магнитокалорических свойств семейства Ni-Mn-X (X = Sn, In) посвящены работы [68-71].

На рисунке 1.19 представлены данные изотермического изменения энтропии в режиме нагрева и охлаждения в поле 2 и 5 Тл для системы Ni-Mn-In. Максимальные значения  $\Delta S_M$  в режиме нагрева и охлаждения почти одинаковы (см. вставку на рисунке 1.19). Фактически  $\text{Ni}_{1.8}\text{Mn}_{1.8}\text{In}_{0.4}$  обладает совмещенными фазами аустенита и мартенсита [67].

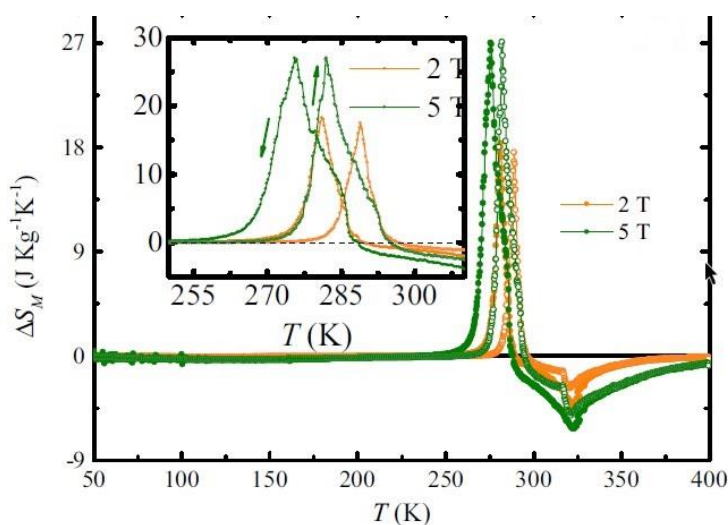


Рисунок 1.19 - Изотермическое изменение  $\Delta S_M(T)$  для  $\text{Ni}_{1.8}\text{Mn}_{1.8}\text{In}_{0.4}$ , рассчитанное из кривых  $M(T)$  при охлаждении и нагреве. Вставка представляет собой  $\Delta S_M(T)$  в увеличенном масштабе вблизи мартенситного перехода [67].

Авторы [67] обнаружили обратимый обратный МКЭ при 260 и 265 К. При температуре 270 К МКЭ обратим до 80%, а при 280 К магнитокалорический эффект уже необратим. Вблизи температуры Кюри в

аустенитной фазе наблюдается прямой МКЭ ( $T=350$  К). Максимальное значение адиабатического изменения температуры  $\Delta T_{ad} \approx -9$  К (рис. 1.20).

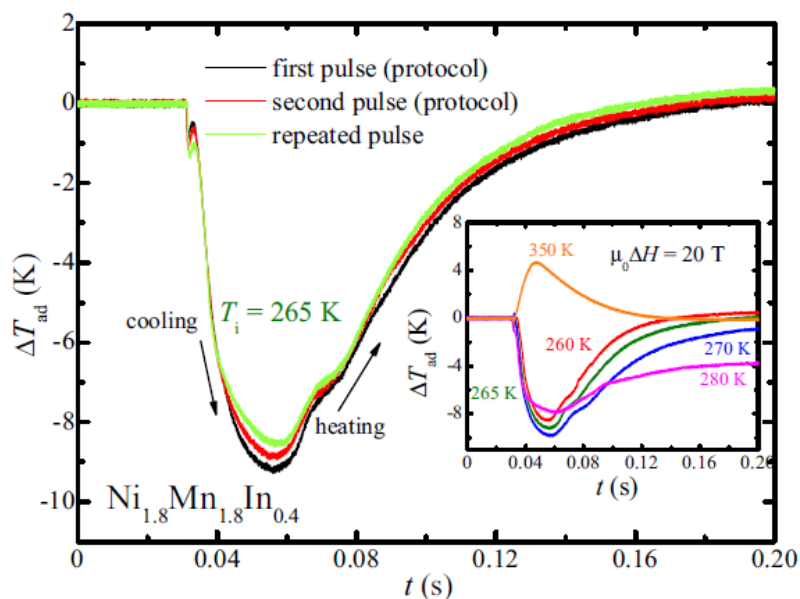


Рисунок 1.20 - Временная зависимость  $\Delta T_{ad}(t)$ , полученная при температуре 265 К для трех импульсов магнитного поля величиной 20 Тл. На вставке показано  $\Delta T_{ad}(t)$  для разных температур образца [67].

С ростом скорости сканирования растет объем мартенситной фазы, переходящей в аустенит при разовом цикле включения-выключения поля [77-81]. На рисунке 1.21(a) показаны температурные зависимости  $\Delta T_{ad}(T)$  для  $\text{LaFe}_{11.8}\text{Si}_{1.2}$ , измеренной при первом приложении магнитного поля ( $0 \leq 1,93$  Тл) и после циклирования. Величина  $\Delta T_{ad}(T)$  имеет максимальное значение порядка 7 К при  $T=187$  К после первого включения поля. При втором цикле измерений максимальное значение  $\Delta T_{ad}(T) = 5,8$  К наблюдается при  $T=188,5$  К. Ширина температурного гистерезиса составляет 2 К. После 2-го цикла температурный гистерезис падает почти до нуля.

Температурные зависимости адиабатического изменения температуры  $\Delta T_{ad}(T)$  для  $\text{Ni}_{2.21}\text{Mn}_{0.77}\text{Ga}_{1.02}$ , измеренные в режиме нагрева и охлаждения, показаны на рис. 1.21(b). При температурах ниже 325 К и выше 345 К, т. е. за пределами области мартенситного фазового перехода, кривые  $\Delta T_{ad}(T)$

совпадают. Приложение циклического магнитного поля снижает МКЭ с 1,5 К до 1 К. При последующем приложении магнитного поля наблюдается только прямой МКЭ.

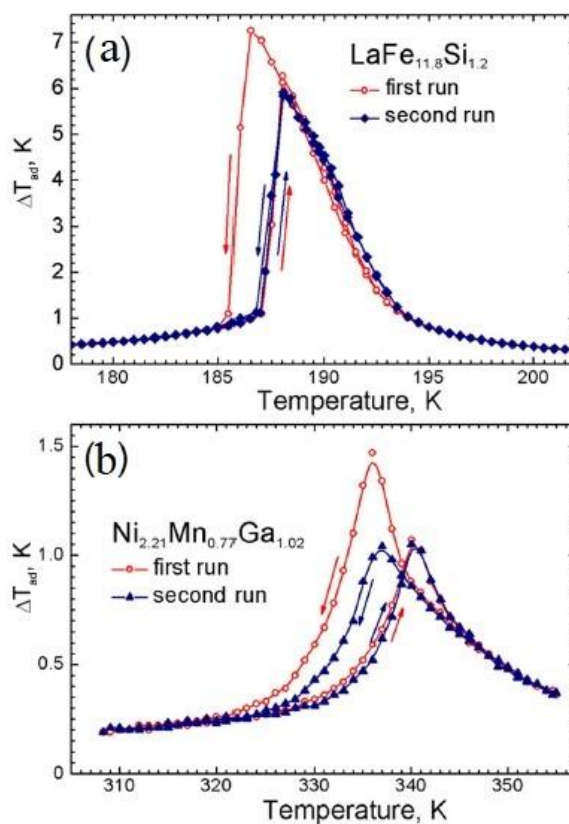


Рисунок 1.21 - (a)  $\text{LaFe}_{11.8}\text{Si}_{1.2}$ : асимметричная форма  $\Delta T_{ad}(T)$  и снижение МКЭ при циклическом воздействии поля. (b)  $\text{Ni}_{2.21}\text{Mn}_{0.77}\text{Ga}_{1.02}$ : в режиме охлаждения необратимый характер мартенситного превращения, вызванного магнитным полем, вносит вклад через структурную подсистему в  $\Delta T_{ad}(T)$  только во время первого приложения магнитного поля.

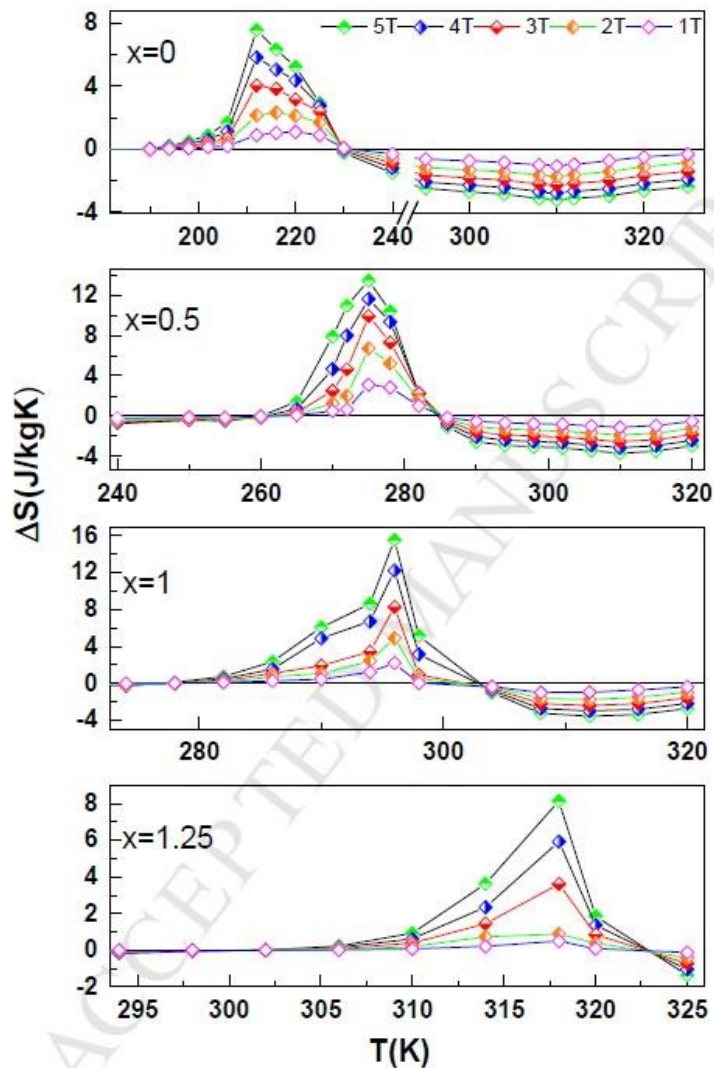


Рисунок 1.22 - Температурная зависимость изменения магнитной энтропии ( $\Delta S_M$ ) при различных уровнях замещения ( $X$ ), вблизи МП и  $T_C^A$  для сплавов  $Ni_{47}Mn_{40}Sn_{13-x}Cu_x$  [68].

Согласно результатам, представленным на рисунке 1.22 для сплавов  $Ni_{47}Mn_{40}Sn_{13-x}Cu_x$  максимальные значения  $\Delta S_M$ , наблюдаемые вблизи температур МП, составляют 7,3, 13,5, 15,6 и 8,2 Дж·кг/К для  $x = 0, 0.5, 1$  и 1.25 соответственно [68]. Максимальные значения  $\Delta S_M$  при температурах Кюри оставались довольно стабильными для всех образцов. Значения  $\Delta S_M$  намного больше для образцов с  $x = 0.5$  и 1, чем для нелегированного образца, что является результатом резкого изменения намагниченности, сопровождающего мартенситный переход. Стоит еще отметить, при

замещении атомов Sn, атомами Cu,  $T_C$  смещается в область высоких температур.

В недавней работе [69] была показана зависимость обратного МКЭ от легирования состава с цинком Zn. Стоит отметить, замещение атомов Sn атомами Zn, приводит к увеличению обратного МКЭ  $\Delta T_{max}$ , и смещению температуры  $T_C$  в область высоких температур (вставки на рисунке 1.23).

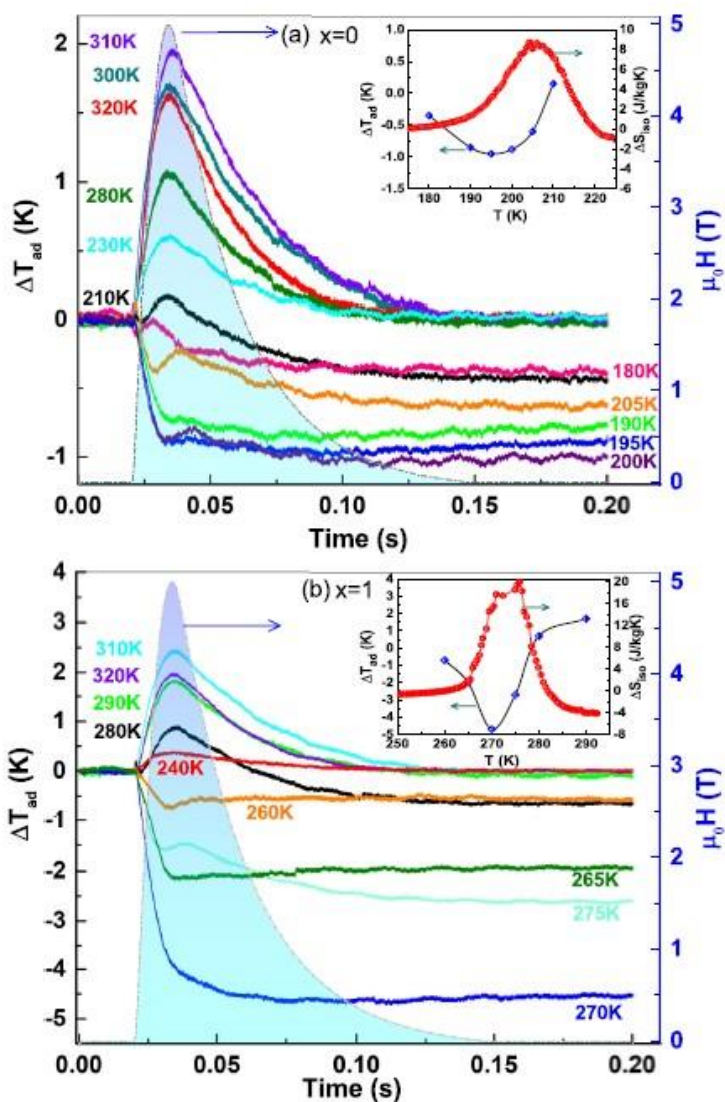


Рисунок 1.23 - Временные зависимости  $\Delta T_{ad}$  (левая ось) в импульсном магнитном поле 5 Тл для (а) нелегированных и (б) легированных цинком сплавов  $Ni_{47}Mn_{40}Sn_{13-x}Zn_x$  измеренные при различных температурах. На вставках показаны температурные зависимости максимумов  $\Delta T_{ad}$  и  $\Delta S_{iso}$ , рассчитанные из кривых  $M(T)$  при различных магнитных полях [69].

Максимальные значения  $\Delta S_{iso}$  равны 8,1 и 19,9 Дж/кг·К для нелегированных и легированных Zn образцов соответственно. Максимальные значения отрицательного  $\Delta T_{ad}$  (в поле 5 Тл) наблюдались при 195 и 270 К для образцов с  $x = 0$  и  $x = 1$  (см. рисунок 1.23). Таким образом, эти температуры были выбраны для экспериментов в импульсных магнитных полях величиной 10 и 20 Тл. Из рисунка 1.24 видно, что для исходного образца значения  $\Delta T_{ad} = -1,8$  К и  $-2,5$  К при магнитных полях 10 и 20 Тл тогда как допированный Zn сплав демонстрирует гораздо большие значения, равные  $-8,9$  К и  $-11$  К для тех же полей.

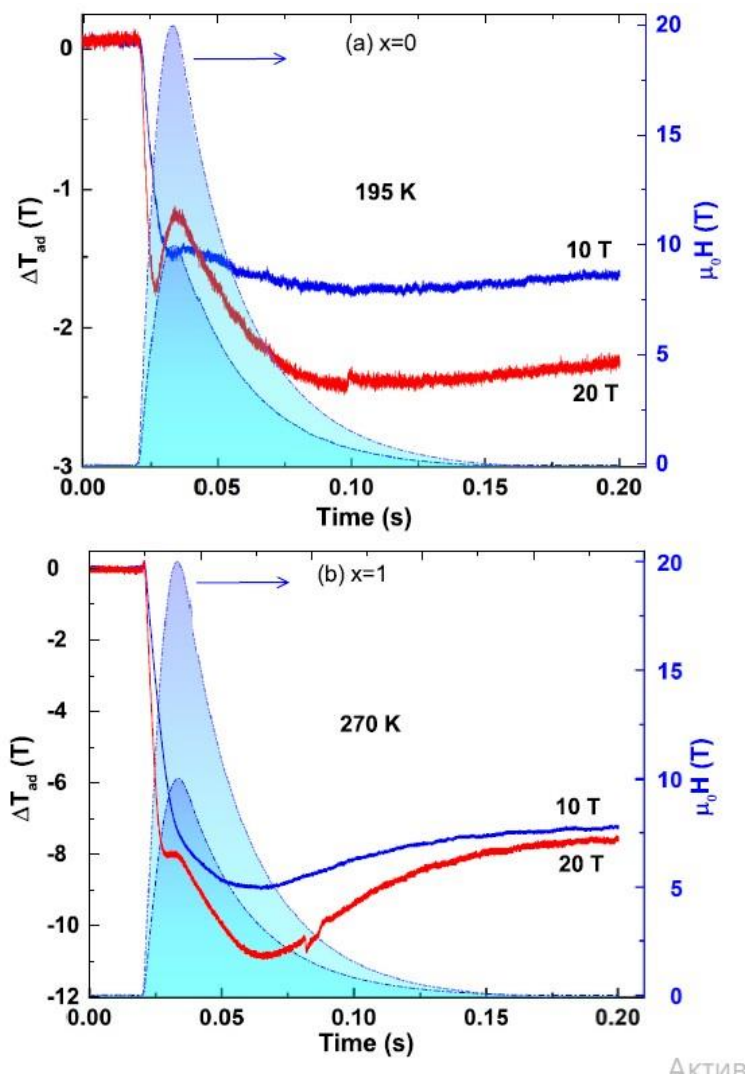


Рисунок 1.24 - Временная зависимость  $\Delta T_{ad}$  для образцов  $Ni_{47}Mn_{40}Sn_{13-x}Zn_x$  ( $x = 0, 1$ ) в импульсных полях 10 и 20 Тл [69].

В сплаве с  $\text{Ni}_{41}\text{Mn}_{43}\text{Sn}_{10}\text{Co}_6$  происходят два последовательных МСФП, которые ответственны за гигантское изменение магнитной энтропии  $\Delta S_M = 29.5$  Дж/кг·К, широкий рабочий температурный диапазон  $\Delta T_{FWHM} = 14$  К и значения относительной охлаждающей мощности (RCP)  $RC_{eff} = 232$  Дж/кг в магнитном поле в 5.0 Т [74].

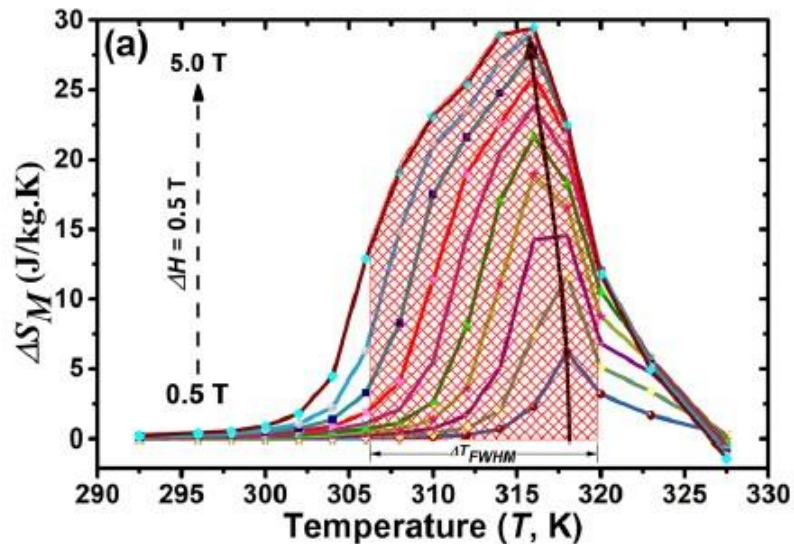


Рисунок 1.25 - МКЭ сплава  $\text{Ni}_{41}\text{Mn}_{43}\text{Sn}_{10}\text{Co}_6$ . Температурные зависимости  $\Delta S_M$  в магнитных полях  $\Delta H = 0.5\text{--}5.0$  Тл [72].

На рисунке 1.26 представлена температурная зависимость  $\Delta T_{ad}$  для  $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{36}\text{Co}_1\text{Sn}_{13}$  [74]. Следует отметить, что полевые зависимости  $\Delta T_{ad}$ , измеренные в режиме охлаждения, демонстрируют достаточно обратимый характер даже в области прямого мартенситного превращения. Приложение циклического магнитного поля преобразует сравнительно большой обратный МКЭ равный  $\Delta T_{ad}^{max} = -0,8$  К, в прямой МКЭ равный  $\Delta T_{ad}^{max} = 0,3$  К, из-за необратимости индуцированного магнитным полем перехода и близости аустенитной фазы  $A_S$  и  $T_C^A$ .

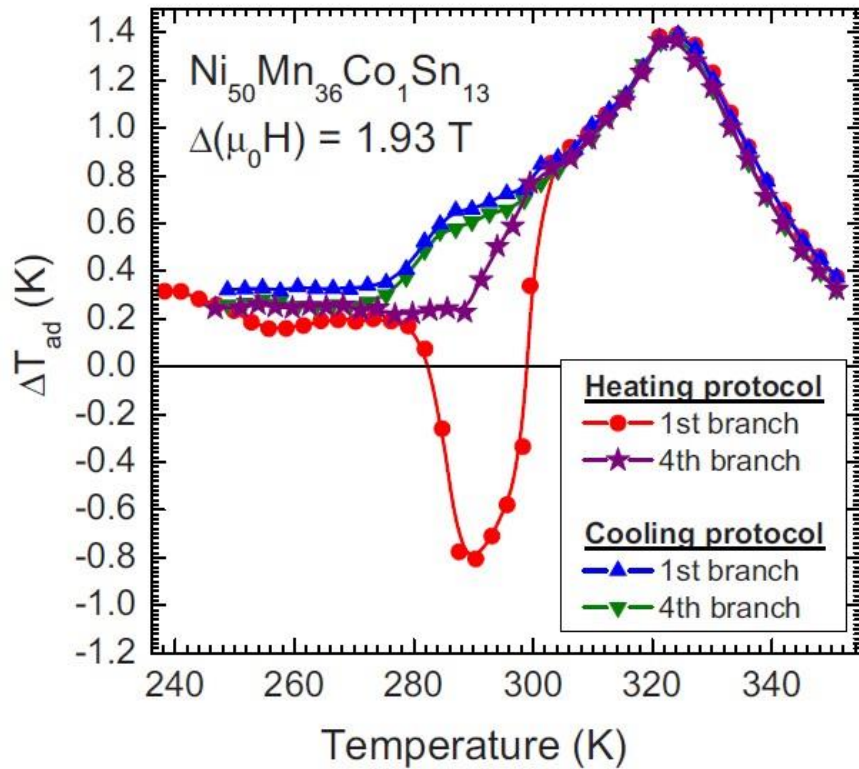


Рисунок 1.26 - Температурные зависимости  $\Delta T_{ad}$  для  $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{36}\text{Co}_1\text{Sn}_{13}$ , измеренные в режиме нагрева (круги и звездочки) и в режиме охлаждения (треугольники). Кружками и направленными вверх треугольниками обозначено значение  $\Delta T_{ad}$ , вычисленный по первой ветви. Звездочками и направленными вниз треугольниками обозначены значения, определенные по четвертой ветви [74].

## Глава 2. Образцы и экспериментальные методы исследования.

### 2.1 Образцы.



Исследуемые ленты были получены методом быстрой закалки из расплава (спинингование). Ширина ленты  $\approx 4$  mm, толщина  $\approx 30$   $\mu\text{m}$ . Тонкости технологии получения и некоторые физические свойства лент  $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{37-x}\text{Al}_x\text{Sn}_{13}$ , исследуемых в настоящей работе приведены в работе [75].



Образец был получен методом механического сплавления [70]. В качестве датчиков температуры использовались термопары хромель–константан и медь–константан  $\varnothing=0.05\text{mm}$ . Образец представляет собой прямоугольную пластину размерами  $\approx 7 \times 3 \times 1$  mm<sup>3</sup>. Для исключения влияния гистерезисных эффектов перед измерениями в режиме нагрева образец охлаждался до температур жидкого азота, а в случае охлаждения — до температур выше  $T_C$ .

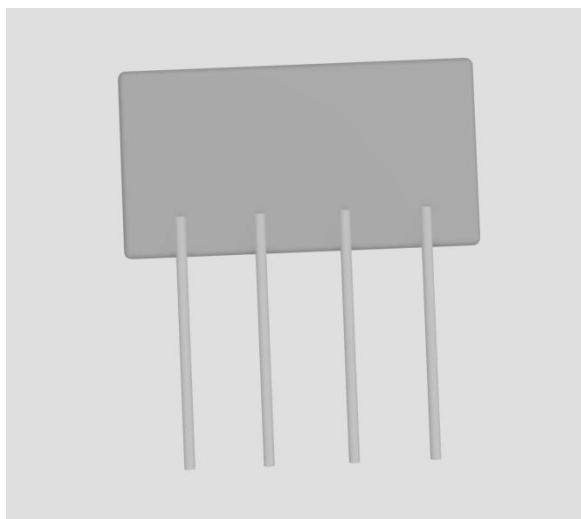


Сплавы  $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{28}\text{Ga}_{22-x}(\text{Cu}, \text{Zn})_x$  ( $x = 0; 1.5$ ) были приготовлены путем механического сплавления порошков элементарного Ni, Mn, Cu и Zn высокой чистоты ( $>99.5$ ) и кусочков Ga. Размеры образца  $\sim 3 \times 3 \times 0.4$  мм<sup>3</sup>. Образцы измельчались в шаровой мельнице в течение 30 ч в атмосфере аргона, а весовое соотношение шара и порошка составляло 10:1. Затем образцы были спрессованы и запечатаны в кварцевых трубках в высоком вакууме и подвергнуты термической обработке при 1173 К в течение 16 ч с последующей закалкой в смеси льда и воды.

Теплоемкость ( $C_p$ ) измерялась методом модуляции теплового потока (размеры образца  $\sim 3 \times 3 \times 0.4$  мм<sup>3</sup>) [76]. Теплопроводность ( $\kappa$ ) определяли из данных по удельной теплоемкости и температуропроводности с использованием соотношения:  $\kappa = C_p \eta d$ , где  $d$  — плотность образца.

## 2.2. Методы исследования электросопротивления/ магнитосопротивления.

Электросопротивление/магнитосопротивление — измерялась  
четырёхконтактным методом.



2.1 — Монтаж четырехконтактного метода.



Рисунок 2.2 — Температурная вставка для измерения  
электросопротивления/магнитосопротивления.

Величина электросопротивления определяется путем измерения  
разности потенциалов между потенциальными проводами, зная значение тока  
 $I$ , протекающего по образцу, а также поперечное сечение образца  $S$ :

$$\rho = \frac{1}{S} \frac{U}{l_T I} \quad (2.1)$$

где  $l$  – расстояние между потенциальными проводами.

При измерениях, главной задачей было, минимизировать погрешности,  
которые появлялись по ходу измерения. Проблема заключалась в  
определении разности температур. Для этого, была использована термопара  
из хромель-константана, изготовленная из проводов диаметром 50 мкм.

### 2.3. Теплоемкость и теплопроводность.

Измерение теплоемкости  $C_p$  в ленточных и массивных образцах, проводилась методом ас – калориметрии [76].

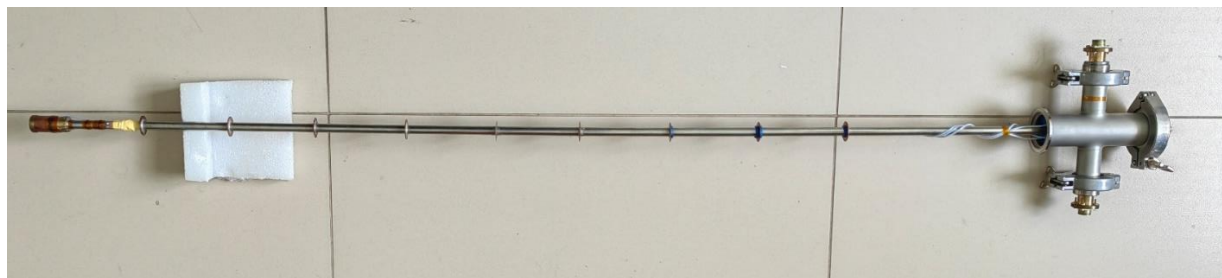


Рисунок 2.3 — Температурная вставка для измерения теплоёмкости.

На рисунке 2.3 приведено фото вставки для измерения теплоемкости. Вставка изготовлена в лаборатории физики низких температур и магнетизма. На рисунке 2.4 показана нижняя часть температурной вставки. Общая температура образца измеряется датчиком температуры CX-SD фирмы LakeShore. Датчик измеряет температуру в области широких температур 1.5-325 К.



Рисунок 2.4 — Нижняя часть температурной вставки.

На рисунке 2.5 представлен образец, подготовленный для проведения измерений. Он подвешен на нитках, чтобы минимизировать тепловой контакт с ячейкой. Из-за рассеянного света, который вызывает колебания температуры на образце, может происходить также нагрев теплового стока. Чтобы избежать таких эффектов, спай термопары, приклеенной к теплому стоку ячейки, защищён изоляцией. Для регистрации температурных

изменений на образце, вызванных световым воздействием, была использована термопара из хромель-константана, изготовленная из проводов диаметром 50 мкм.

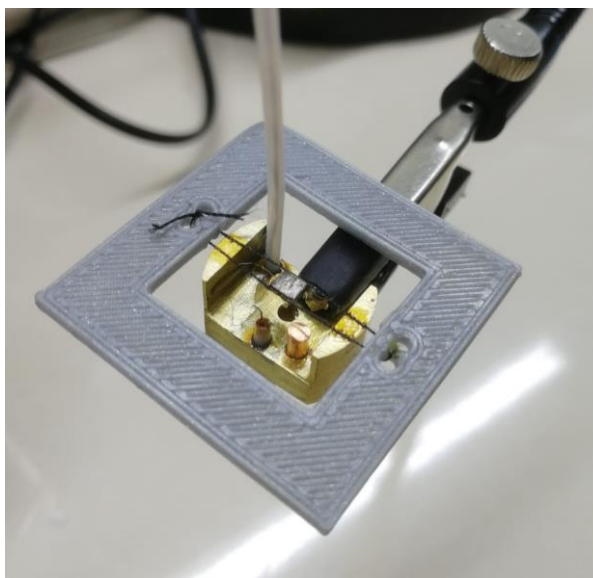


Рисунок 2.5 — Монтаж образца для измерения теплоемкости

Теплопроводность  $\kappa$  определялась с помощью произведения значения теплоемкости и термодиффузии:  $\kappa = \frac{d}{M} C_p \eta$  (где  $d$  и  $M$  — плотность и молярная масса образца соответственно).



Рисунок 2.6 — Температурная вставка для измерения теплопроводности.

Для получения абсолютных значений, теплопроводность измерялась методом стационарного теплового потока через образец в приборе. Этот метод позволяет непосредственно определить коэффициент теплопроводности, если известна мощность, выделяемая на нагревателе  $W$ , поперечное сечение образца  $S$  и температурный градиент в виде разности

двух температур  $\Delta T$ , измеренных на определенном расстоянии  $l_T$  на образце с помощью выражения 2.2:

$$\kappa = \frac{l_T}{S} \frac{W}{\Delta T} \quad (2.2)$$

## **2.4. Прямой метод измерения адиабатического изменения температуры.**

### **2.4.1 Классический метод**

Традиционный метод измерения МКЭ заключается в непосредственном наблюдении изменений средней температуры образца с использованием термопары при варьировании внешнего магнитного поля. Однако применение данного подхода к некоторым сплавам может быть затруднено из-за их высокой теплоемкости, что приводит к меньшим изменениям температуры по сравнению с классическим материалом, таким как гадолиний. Это, в свою очередь, может привести к значительной ошибке в оценке изменения температуры. Чтобы уменьшить помехи в измерениях, важно минимизировать тепловые контакты образца, что можно достичь за счёт создания высокого вакуума, установки теплового экрана и сокращения потерь через измерительные провода. Применяя эти меры, можно улучшить точность измерений МКЭ, что позволяет достичь более надежной оценки изменений температуры в различных материалах

### **2.4.2 Прямые измерения магнитокалорического эффекта в переменных (циклических) магнитных полях**

Суть данного метода состоит в том, что образец, поддается влиянию переменного магнитного поля низкой частоты:

$$H = H_0 \sin \omega t \quad (2.3)$$

где  $H_0$  - амплитуда поля;  $\omega$  — частота изменения поля.

Благодаря МКЭ переменное поле индуцирует температурные колебания в образце:

$$dT = \pm T_0 |\sin(\omega t + \phi)| \quad (2.4)$$

где  $\phi$  — сдвиг фаз температурных колебаний относительно изменения магнитного поля. Знаки  $\pm$  указывают на нагрев и охлаждение образца по

сравнению с его начальной температурой и соответствуют прямому и обратному магнитокалорическому эффекту (МКЭ) соответственно. Фазовый сдвиг может быть вызван тепловым сопротивлением между исследуемым материалом и термопарой, а также различными релаксационными процессами, происходящими в образце.

Для проведения измерений адиабатического изменения температуры  $\Delta T_{ад}$  прямым методом была использована оригинальная установка. На рисунке 2.7 представлена принципиальная схема измерительной установки.

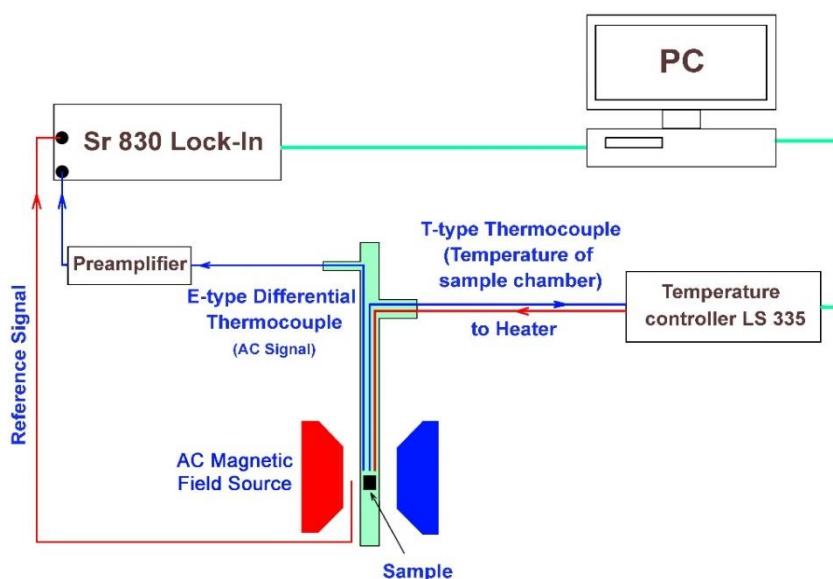


Рисунок 2.7 — Принципиальная схема измерительной установки МКЭ.

При воздействии переменного магнитного поля на образец наблюдаются колебания температуры, обусловленные МКЭ. Изменения температуры вызывают появление переменной ЭДС в термопаре, один из спаев которой приклеен к образцу. Сигнал от термопары усиливается с помощью предусилителя SR554, а затем регистрируется синхронным детектором SR830. Температура регулируется с помощью терморегулятора LakeShore 335. В качестве источников переменных магнитных полей используются различные магнитные установки.

## Глава 3. Свойства объемных образцов $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{28}\text{Ga}_{22-x}(\text{Cu}, \text{Zn})_x$ ( $x = 0; 1.5$ ) и $\text{Ni}_{47}\text{Mn}_{40}\text{Sn}_{13}$ сплавов Гейслера

### 3.1. Образцы $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{28}\text{Ga}_{22-x}(\text{Cu}, \text{Zn})_x$ ( $x = 0; 1.5$ )

Сплавы  $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{28}\text{Ga}_{22-x}(\text{Cu}, \text{Zn})_x$  ( $x = 0; 1.5$ ) были приготовлены путем механического сплавления порошков Ni, Mn, Cu и Zn высокой чистоты (>99,5) и кусочков Ga. Образцы измельчались в шаровой мельнице в течение 30 ч в атмосфере аргона, а весовое соотношение шара и порошка составляло 10:1. Затем образцы были спрессованы и запаяны в кварцевых трубках в высоком вакууме и подвергнуты термической обработке при 1173 К в течение 16 ч с последующей закалкой в смеси льда и воды. Фазовые характеристики образцов была исследованы методом рентгеновской дифракции (XRD) (дифрактометр ASENWARE AW-DX300) с использованием рентгеновского дифрактометра с излучением Cu-K $\alpha$  ( $\lambda = 1,54184 \text{ \AA}$ , 40 кВ, 30 мА) при комнатной температуре. Анализ рентгенодифракционных картин по методу Ритвельда проводился с использованием программного обеспечения FullProf-Suite (версия 7.40).

На рисунке 3.1 представлены рассчитанные и измеренные рентгенодифракционные картины при комнатной температуре сплавов  $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{28}\text{Ga}_{22-x}(\text{Cu}, \text{Zn})_x$  ( $x=0; 1,5$ ). Картина  $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{28}\text{Ga}_{22}$  (нелегированная) хорошо индексируется в терминах кубической аустенитной фазы с пространственной группой  $Fm\bar{3}m$ . Параметр кубической решетки равен  $5,853 \text{ \AA}$  (приведен в табл. 3.1). Наличие пика сверхрешетки типа (111) и (311) на дифракционной картине означает, что аустенитная фаза представляет собой упорядоченную структуру Гейслера. Рентгенодифракционные картины образцов  $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{28}\text{Ga}_{22}\text{Zn}_{1.5}$  и  $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{28}\text{Ga}_{22}\text{Cu}_{1.5}$  показывают сосуществование мартенситной и аустенитной фаз при комнатной температуре без следов какой-либо примесной фазы.

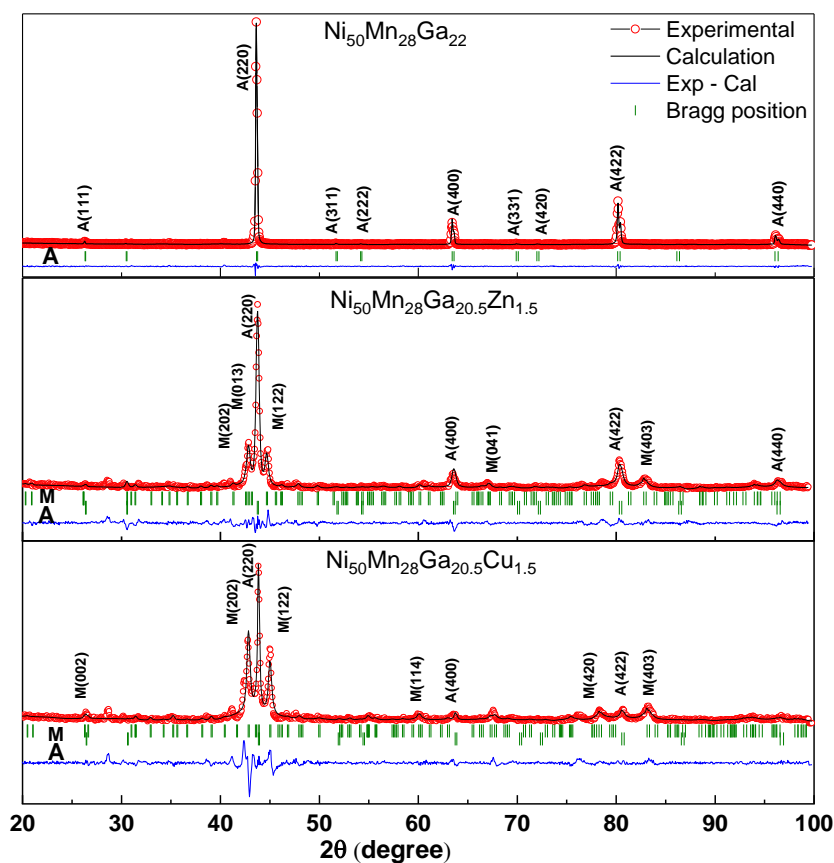


Рисунок 3.1 - Рентгеновская дифракционная картина с уточнением по Ритвельду для сплавов  $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{28}\text{Ga}_{22-x}(\text{Cu}, \text{Zn})_x$  ( $x=0; 1,5$ ) при комнатной температуре.

Сосуществование фаз при температуре структурного фазового перехода является типичной характеристикой фазового перехода первого рода. Фаза аустенита может сосуществовать метастабильно значительно ниже температуры фазового перехода, или фаза мартенсита может сосуществовать метастабильно выше температуры перехода. Таким образом, добавление Zn и Cu к  $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{28}\text{Ga}_{22}$  приводит к тому, что микроструктура превращается в мартенсит из аустенита при комнатной температуре. Фаза мартенсита удовлетворительно индексируется на основе орторомбической структуры с пространственной группой  $R\bar{m}ma$ . Параметры решетки фаз аустенита и мартенсита всех образцов рассчитываются с использованием метода Ритвельда и перечислены в таблице 3.1. Кристаллическая структура, параметры решетки, концентрация валентных электронов ( $e/a$ ), степень

соответствия ( $\chi^2$ ) и характерные температуры начала и окончания мартенсита и аустенита  $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{28}\text{Ga}_{22}$  (Ga),  $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{28}\text{Ga}_{20,5}\text{Zn}_{1,5}$  (GaZn) и  $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{28}\text{Ga}_{20}$ . Сплавы  $\text{Cu}_{1,5}$  (GaCu).  $\Delta$  показывает ошибку в расчете параметра решетки.

Таблица 3.1

Sample	Crystal structure	a (Å) $\Delta a=0.001$	b (Å) $\Delta b=0.001$	c (Å) $\Delta c=0.001$	e/a	$\chi^2$	$T_s^A$ (K)	$T_f^A$ (K)	$T_s^M$ (K)	$T_f^M$ (K)
Ga	L2 <sub>1</sub> Cubic	5.853	5.853	5.853	7.62	1.04	229	259	241	215
GaZn	Orthorhombic	5.428	5.700	6.817	7.75	1.8	296	322	306	289
	L2 <sub>1</sub> Cubic	5.851	5.851	5.851						
GaCu	Orthorhombic	5.440	5.690	6.694	7.74	1.9	318	342	325	306
	L2 <sub>1</sub> Cubic	5.837	5.837	5.834						

Брэгговские отражения хорошо индексируются  $A(hkl)$  и  $M(hkl)$  для кубической и орторомбической структур в картине XRD соответственно. След фундаментальных решеточных рефлексов при  $A(2\ 2\ 0)$ ,  $A(4\ 0\ 0)$  и  $(4\ 2\ 2)$  уменьшен в образце, легированном Cu, по сравнению с образцом Zn, и для этого образца преобладающей фазой является мартенсит. Это означает, что температура мартенситного превращения (МП) образца, легированного Cu, выше, чем у образца Zn, что подтвердилось позже дальнейшим анализом. Параметр решетки кубической фазы образцов, легированных Zn и Cu, составляет 5,851 Å и 5,836 Å соответственно. Обнаружено, что параметр решетки аустенитной фазы уменьшается при легировании Zn и Cu. Это уменьшение может быть связано с тем, что атомный радиус Zn (1,18 Å) и Cu (1,12 Å) меньше, чем Ga (1,24 Å). Соответственно, объем элементарной ячейки как один из основных факторов, влияющих на температуру МП, уменьшается при замещении Zn и Cu в позиции Ga.

### 3.1.1. Намагниченность сплавов $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{28}\text{Ga}_{22-x}(\text{Cu}, \text{Zn})_x$

На рисунке 3.2 приведена зависимость намагниченности от температуры для системы  $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{28}\text{Ga}_{22-x}(\text{Cu}, \text{Zn})_x$  ( $x=0; 1.5$ ). При понижении  $T$  исходный образец переходит в магнитоупорядоченную фазу при  $T_C=386\text{K}$ , что несколько выше, чем у авторов [13] ( $T_C=368\text{K}$ ), а замещенные композиции – при  $T_C=370\text{K}$ . При дальнейшем понижении  $T$  наблюдаются аномалии, связанные со структурными превращениями аустенит-мартенсит, при этом основное магнитное состояние остается ферромагнитным, но с меньшей величиной намагниченности, т.е. можно говорить о метамагнитоструктурном фазовом переходе. Наблюдаемые температурные гистерезисы указывают на то, что аномалии связаны с структурными переходами.

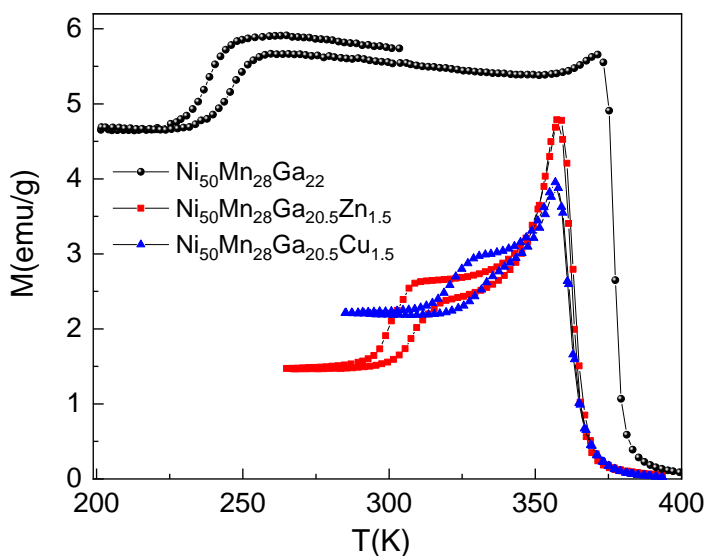


Рисунок 3.2 - Зависимость намагниченности от температуры при  $H=100$  Oe.

Анализ зависимостей  $M(T)$  для разных композиций показывает, что небольшое замещение атомов Ga атомами Zn и Cu вызывает значительный рост температуры структурных превращений и уменьшение  $T_C$ . Данное явление используют для управления фазовыми переходами в сплавах Гейслера [14]. Незначительный рост намагниченности исходного образца

$\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{28}\text{Ga}_{22}$  при приближении к  $T_C$  снизу и резкий рост намагниченности для допированных образцов следует отнести либо к эффекту Гопкинсона [15,16], либо к сосуществованию двух кристаллических фаз [16]. Ранее сообщалось о сосуществовании двух фаз вблизи  $T_C$  в сплавах Гейслера [17,18].

### 3.1.2. Теплоемкость сплавов $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{28}\text{Ga}_{22-x}(\text{Cu}, \text{Zn})_x$

На рисунке 3.3 приведены результаты измерения теплоемкости  $C_p(T)$  для системы  $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{28}\text{Ga}_{22-x}(\text{Cu}, \text{Zn})_x$  в режиме нагрева и охлаждения. Как видно из рисунка на зависимости  $C_p(T)$  наблюдаются аномалии, связанные с магнитными и магнитоструктурными фазовыми переходами, которые коррелирует с данными по намагниченности:  $T_C$  - убывает,  $T_S$  – растет, т.е. при замещении Ga атомами Cu и Zn происходит сближение  $T_C$  и  $T_S$ , причем этот эффект более ярко выражен для Cu-допированной композиции. Фактически для этого состава мы видим совмещенный магнитоструктурный фазовый переход. Данный результат согласуется с упомянутой выше прямой связью между средневзвешенной концентрацией электронов на атом ( $e/a$ ) и температурой структурных превращении  $T_S$  [14]: ( $e/a$ ) = 7.620, 7.740, и 7.755, а  $M_S = 248\text{K}$ , 306K и 327K для базового и замещенных (Cu и Zn) составов соответственно.

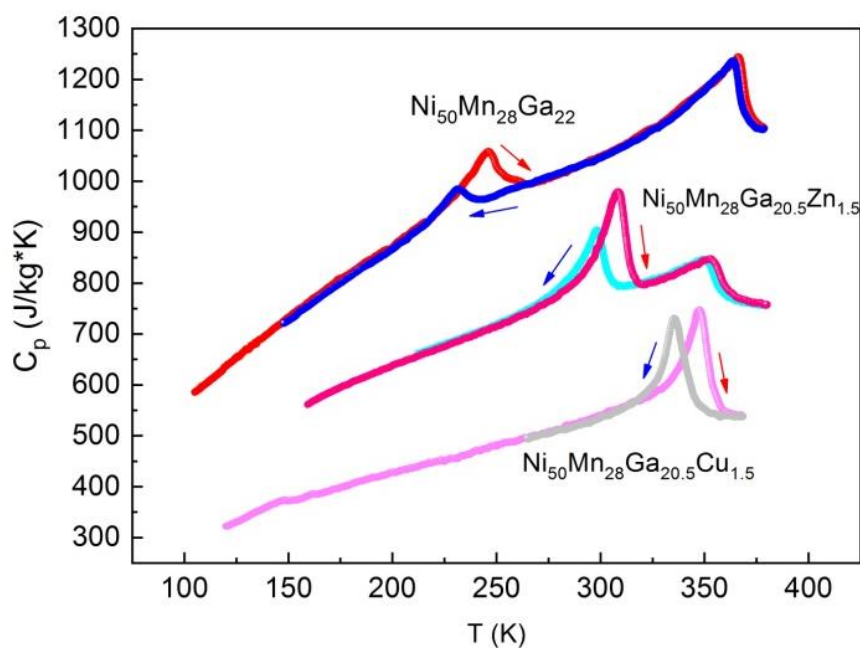


Рисунок 3.3 - Температурная зависимость теплоемкости. Для наглядности кривые  $C_p(T)$  смещены на 200 J/kg K друг относительно друга.

Рисунок 3.4 показывает результаты измерения DSC в диапазоне температур 200–400 К для всех образцов. Экзотермический пик при охлаждении и эндотермический пик при нагревании наблюдались для каждого образца, что соответствует прямому и обратному МП соответственно. Аномальная особенность около 360 К указывает на температуру Кюри аустенитной фазы ( $T_C$ ), которая также наблюдается в измерениях  $M(T)$ . Характерные температуры превращения были определены из кривых DSC и приведены в таблице 3.1. Эта таблица показывает, что легирование Zn и Cu вместо Ga сдвигает температуру МП в сторону более высоких температур.

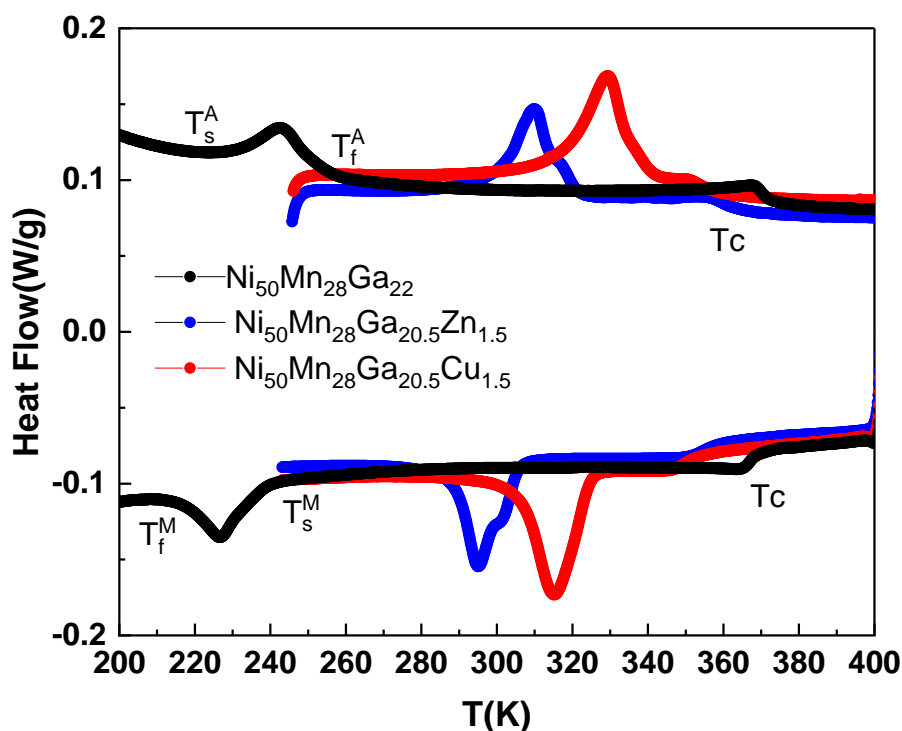


Рисунок 3.4 – Результаты DSC для исследованных образцов.

Кривые DSC во время охлаждения и нагрева.  $T_s^M$ ,  $T_f^M$ ,  $T_s^A$  и  $T_f^A$  представляют начальные и конечные температуры мартенсита и аустенита, а  $T_c$  показывает температуру Кюри аустенита.

### 3.1.3. Электросопротивление и теплопроводность сплавов $Ni_{50}Mn_{28}Ga_{22-x}(Cu, Zn)_x$

На рисунке 3.5 приведена температурная зависимость электросопротивления  $\rho(T)$  для системы  $Ni_{50}Mn_{28}Ga_{22-x}(Cu, Zn)_x$ . В приближении времени релаксации выражение для  $\rho(T)$  имеет следующий вид:

$$\rho(T) = m^*/e^2 n \cdot \tau \quad (3.1)$$

где  $m^*$  – эффективная масса носителей тока,  $n$  – их концентрация,  $\tau$  – время релаксации. Как видно из рис., электросопротивление линейно возрастает с ростом температуры с аномалиями вблизи структурных и магнитных превращений, что характерно для сплавов семейства Ni-Mn-Ga [5,19]. Из выражения (3.1) следует, что температурный ход электросопротивления

определяется концентрацией носителей тока и их подвижностью при не зависящей от  $T$  эффективной массе. Результаты исследования эффекта Холла в сплавах Гейслера семейства Ni-Mn-In [3] показали, что концентрация электронов при переходе мартенсит – аустенит остается постоянной величиной. Можно предположить, что данное наблюдение справедливо и для сплавов Ni-Mn-Ga и аномалии в поведении  $\rho(T)$  связаны с изменением механизма рассеяния носителей тока, т.е.  $\tau(T)$ . В приближении правила Маттиссена скорость релаксации электронов  $\tau_e^{-1}$  есть сумма скоростей релаксации электронов на фононах  $\tau_{e-ph}^{-1}$  и дефектах кристаллической решетки  $\tau_{e-d}^{-1}$ , причем под дефектами понимаются любые неоднородности, на которых рассеиваются электроны (структурный беспорядок, границы двойникования и т.д.):  $\tau_e^{-1}(T) = \tau_{e-ph}^{-1} + \tau_{e-d}^{-1}$ .

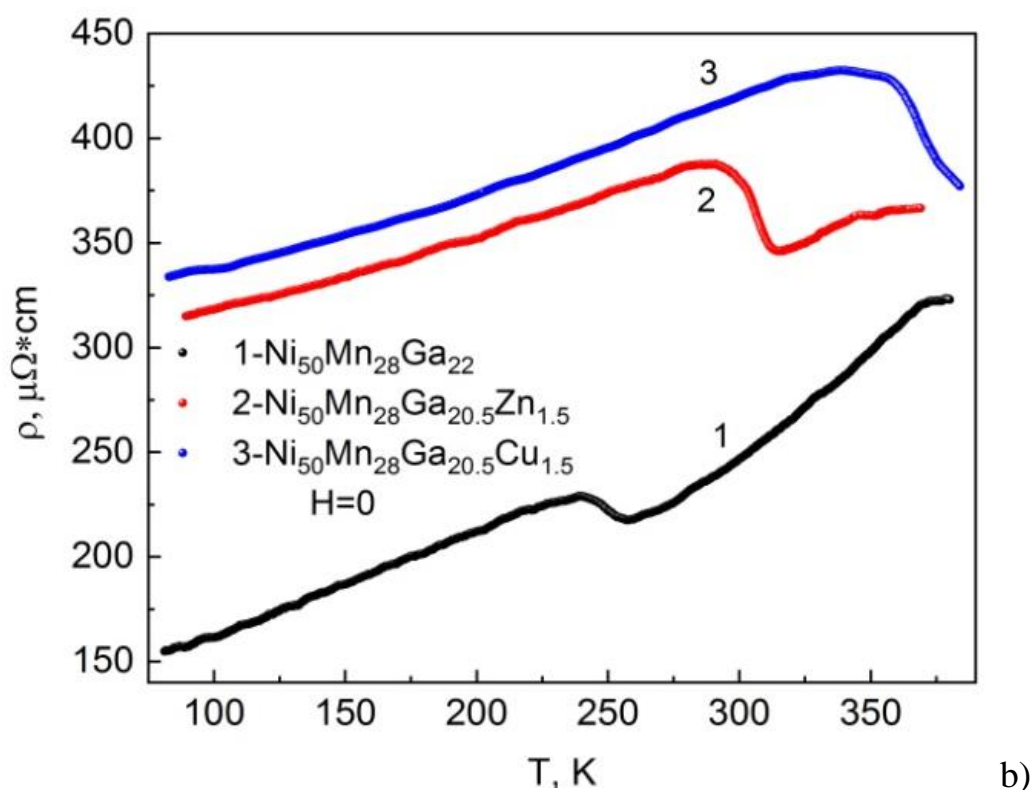


Рисунок 3.5 - Температурная зависимость электросопротивления для системы  $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{28}\text{Ga}_{22-x}(\text{Cu}, \text{Zn})_x$ .

Металлический ход  $\rho(T)$  означает, что доминирующим является рассеяние электронов на возбуждениях кристаллической решетки ( $\tau_{e-ph}^{-1} \sim T$ ),

а аномалии в виде резкого падения величины сопротивления при переходе мартенсит-аустенит обусловлены уменьшением скорости рассеяния электронов на дефектах  $\tau_{e-d}^{-1}$ , которые уменьшаются или исчезают при переходе образца в высокосимметричную кубическую структуру. Рост величины сопротивления для замещенных образцов связан с усилением скорости рассеяния электронов на беспорядке и искажениях, вызванных несоответствием размеров замещённых и замещаемых атомов сплавов [20].  $\gamma_{Ga}=1.22\text{\AA}$ ,  $\gamma_{Zn}=1.33\text{\AA}$ ,  $\gamma_{Cu}=1.28\text{\AA}$  - такая разница в ионных радиусах должно привести к возникновению напряжений и значительных деформаций и, как следствие, и росту электросопротивления.

### *Теплопроводность*

На рис. 3.6 приведена температурная зависимость фоновой и электронной составляющей теплопроводности  $\kappa_{ph}$  и  $\kappa_e(T)$  для образца  $Ni_{50}Mn_{28}Ga_{22}$ . Электронный вклад в теплопроводность определялся из данных электросопротивления  $\rho(T)$  используя соотношение Видемана-Франца  $\kappa_e = L_0 \cdot \frac{T}{\rho}$ , предполагая, что число Лоренца  $L = L_0 = 2.44 \cdot 10^{-8} W^2/K^2$ . Такое допущение справедливо для сильно разбавленных металлических сплавов [10,21,23,24]. Фоновая составляющая определялась как разность между измеренной  $\kappa_{tot}$  и электронной  $\kappa_e$  компонентами.

Рассмотрим более подробно зависимость  $\kappa(T)$  для одного из образцов  $Ni_{50}Mn_{28}Ga_{22}$ . Следует обратить внимание на следующие особенности в поведении  $\kappa_{tot}(T)$ . Во-первых, линейный рост теплопроводности  $d\kappa/dT > 0$  в широкой области температур  $T=100-400$  К, что не характерно для кристаллических твердых тел. Вторая особенность заключается в резком росте  $\kappa_{tot}(T)$  в области фазового перехода мартенсит-аустенит. И, наконец, наблюдаемый небольшой минимум при  $T_C$ . В принципе, причиной наблюдаемых аномалий в зависимости  $\kappa_{tot}(T)$  могут быть изменения в ходе

$\kappa_e(T)$ . Однако, как видно из рисунка 3.8, величина и температурный ход  $\kappa_e(T)$  не могут в полной мере быть ответственными за аномалии в поведении  $\kappa_{tot}(T)$ . Анализ кривых показывает, что доминирующий вклад в теплоперенос в данном сплаве вносят фононы, электронная доля составляет в максимуме 20%.

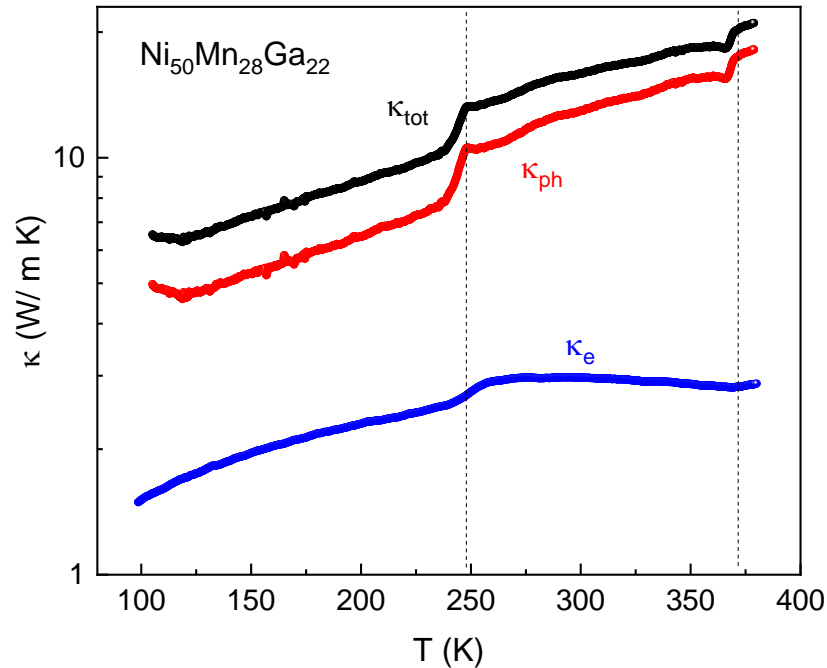


Рисунок 3.6 - Общая  $\kappa_{tot}$ , фоновая  $\kappa_{ph}$  и электронная  $\kappa_e$  составляющая теплопроводности для образца Ni<sub>50</sub>Mn<sub>28</sub>Ga<sub>22</sub>.

Наблюдаемый скачок теплопроводности  $\Delta\kappa_{tot}(T) = \kappa_{tot}(\text{ауст}) - \kappa_{tot}(\text{март})$ , при фазовом переходе равен  $\approx 3.0 \text{ W/m K}$ , в то время как скачок электронной теплопроводности  $\Delta\kappa_e = \kappa_e(\text{ауст}) - \kappa_e(\text{март}) \approx 0.5 \text{ W/m K}$ , т.е. вклад  $\Delta\kappa_e$  в скачок составляет  $\approx 17\%$ .

Таким образом, резкий рост теплопроводности при переходе мартенсит-аустенит обязан своим происхождением, в основном, изменениям в механизме рассеяния фононов. Аналогичный рост теплопроводности от 7.0 W/m K до 11. W/m K при переходе мартенсит-аустенит наблюдали авторы [3] в сплаве Ni-Mn-In. Обнаруженный эффект они связывают с ростом электронной компоненты благодаря росту подвижности электронов при

переходе в более упорядоченную фазу. В нашем случае такое объяснение неприемлемо. В приближении правила Маттиссена скорость рассеяния фононов  $\tau_{ph}^{-1}$  равен сумме  $\tau_{ph-ph}^{-1} + \tau_{ph-d}^{-1}$ , где  $\tau_{ph-ph}^{-1}$  и  $\tau_{ph-d}^{-1}$  - скорость рассеяния фононов на фононах и на дефектах кристаллической решетки соответственно. При умеренных и высоких температурах фонон-фононные процессы рассеяния являются доминирующими и приводят к зависимости вида  $\tau_{ph-ph}^{-1} \sim T$  ( $\kappa_{ph} \sim T^{-1}$ ) [24]. Наблюдаемый почти линейный рост фононной теплопроводности с температурой означает, что фонон-фононные процессы рассеяния (процессы переброса) не играют существенной роли в ограничении потока тепла и температурный ход  $\kappa_{ph}(T)$  определяется рассеянием фононов на дефектах кристаллической решетки. Под дефектами в данном случае следует понимать любые нарушения кристаллической симметрии кристалла (точечные дефекты, границы двойникования, фазовые границы, разного вида локальные искажения и т.д.). Можно предположить, что переход модулированной искаженной структуры (мартенсит) в высокосимметричной кубической аустенит сопровождается уменьшением скорости рассеяния фононов на дефектах и ростом  $\kappa_{ph}$ . Чтобы такое взаимодействие имело место, длина свободного пробега фононов должна быть соизмерима с размерами структурных искажений, на которых рассеиваются фононы.

Оценим длину свободного пробега фононов. Для чего воспользуемся выражением:  $\kappa_{ph} = \frac{1}{3} d \cdot C_p \cdot l_{ph} \cdot v_s$ , где  $d$ -плотность образца. Используя экспериментальные значения  $C_p$  и  $\kappa_{ph}$  и литературные данные:  $d = 8100 \text{ kg/m}^3$  [10],  $v_s = 4000 \text{ m/s}$  [25], получим:  $l_{ph}(\text{март.}, T=230 \text{ K}) \approx 1.5 \text{ нм}$ ;  $l_{ph}(\text{ауст.}, T=250 \text{ K}) \approx 1.9 \text{ нм}$ . Видно, что значения  $l_{ph}$  соизмеримы с размерами структурных единиц кристаллической решетки и скачкообразно растут при переходе в более упорядоченную и симметричную фазу. Наблюдаемый линейный рост теплопроводности от температуры, аналогичный росту теплоемкости может служить индикатором сильного

рассеяния фононов, на мелкомасштабных структурных несовершенствах, приводящих к постоянной величине  $l_{ph}$  соизмеримый с размерами элементарной ячейки кристаллической решетки. Отметим так же, что наблюдаемый при  $T_C$  минимум на зависимости  $\kappa(T)$  является характерным для магнитных материалов и связан с рассеянием фононов на флуктуациях магнитного параметра порядка [22, 23].

## 3.2. Свойства сплава $Ni_{47}Mn_{40}Sn_{13}$

### 3.2.1. Намагниченность сплава $Ni_{47}Mn_{40}Sn_{13}$

На рисунке 3.7 показаны рентгенограммы сплава  $Ni_{47}Mn_{40}Sn_{13}$  при комнатной температуре. Более подробный анализ рентгенограмм с уточнением по Ритвельду с использованием программного обеспечения FullProf для сплава  $Ni_{47}Mn_{40}Sn_{13}$  приведен в [19]. Сплав демонстрирует  $L2_1$ -упорядоченную кубическую аустенитную фазу (пространственная группа  $Fm-3m$ ). Параметры решетки составляют  $c/a = 8,02$  и  $a = 5,993 \text{ \AA}$ . На вставке к рисунку 3.7 показана микроструктура (СЭМ) образца, полученная в сечении. Образец имеет крупнозернистую структуру с плотными межзеренными контактами.

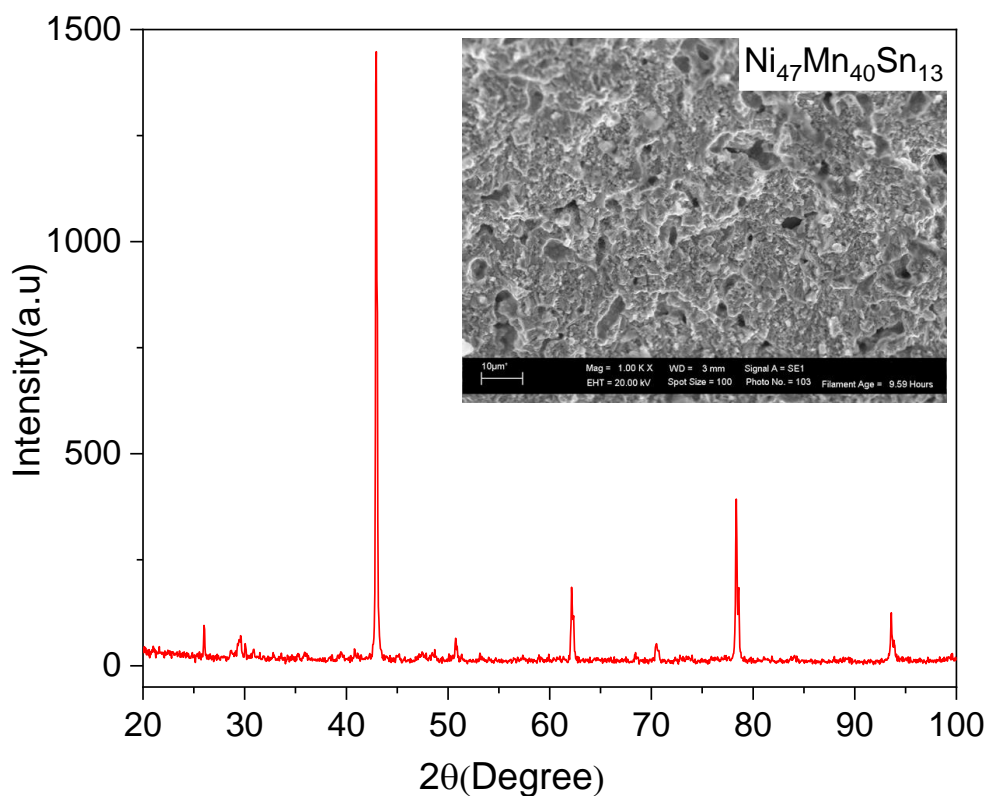


Рисунок 3.7 - Рентгеновские дифрактограммы сплава  $\text{Ni}_{47}\text{Mn}_{40}\text{Sn}_{13}$  при комнатной температуре. На вставках показано изображение СЭМ.

На рисунке 3.8 приведена температурная зависимость намагниченности образца  $\text{Ni}_{47}\text{Mn}_{40}\text{Sn}_{13}$  в режиме нагрева и охлаждения. При понижении температуры в аустенитной фазе образец переходит в ферромагнитное состояние при  $T_C=313\text{K}$ . При дальнейшем понижении температуры происходит магнитоструктурный фазовый переход с  $M_S=212\text{K}$ ,  $M_f=190\text{K}$ . Характерные температуры для обратного перехода  $A_S=206\text{K}$ ,  $A_f=232\text{K}$ . При МСФП образец не переходит в состояние с нулевой намагниченностью, а остается слабомагнитным по отношению к аустенитной фазе. Магнитное состояние мартенсита можно характеризовать как слабомагнитное с сильными антиферромагнитными корреляциями, а сам переход – метамагнитоструктурным фазовым переходом.

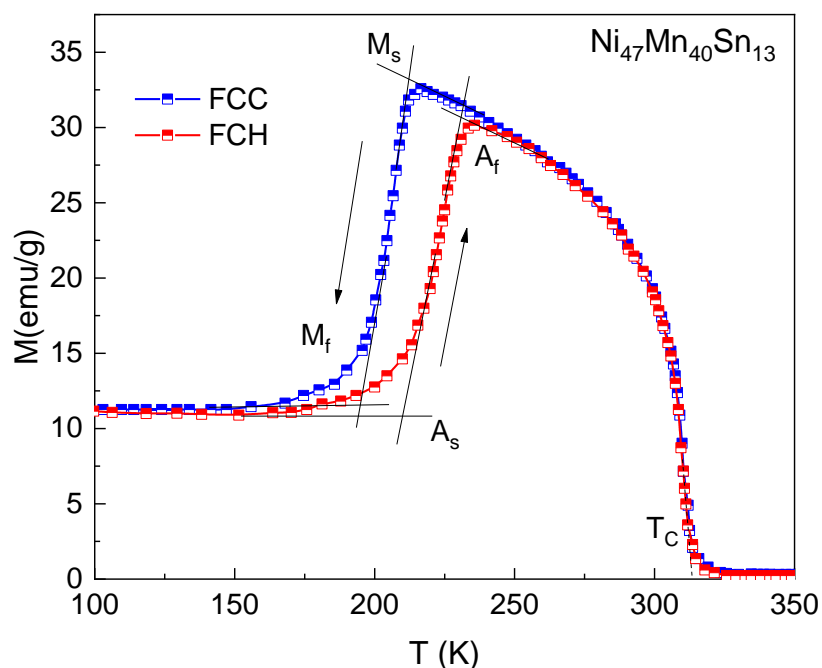


Рисунок 3.8 - Температурная зависимость намагниченности в режиме нагрева и охлаждения в поле 20 мТ для  $\text{Ni}_{47}\text{Mn}_{40}\text{Sn}_{13}$ .

### 3.2.2. Теплоемкость сплава $\text{Ni}_{47}\text{Mn}_{40}\text{Sn}_{13}$

Температурная зависимость теплоемкости в режиме нагрева и охлаждения приведена на рисунке 3.9. Видны две четкие аномалии вблизи структурного ( $T_S=220\text{K}$ ) и магнитного ( $T_C=313\text{K}$ ) фазовых переходов и гистерезис вблизи  $T_S$ . Более того, аномалия при  $T_S$  практически исчезает при обратном ходе температуры. При нагревании вблизи  $T_S$  происходит резкое расширение кристаллической решетки, на что требуется дополнительная энергия, эквивалентная скрытой теплоте фазового перехода, что приводит к росту  $C_P$ . Процесс охлаждения, наоборот, сопряжен с выделением энергии, поэтому количество подводимого из вне тепла, требуемое для изменения температуры образца уменьшается, и  $\Delta C$  уменьшается. Магнитное поле сдвигает температуру структурного перехода  $T_S$  в сторону низких температур, подавляет флуктуации магнитного параметра порядка вблизи  $T_C$  и сглаживает пик на зависимости  $C_P(T)$ . Аналогичную картину для сплава  $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{37}(\text{In}_{0.2}\text{Sn}_{0.8})_{13}$  наблюдали авторы [12], которые связывают наблюдаемое явление с влиянием скрытой теплоты фазового перехода.

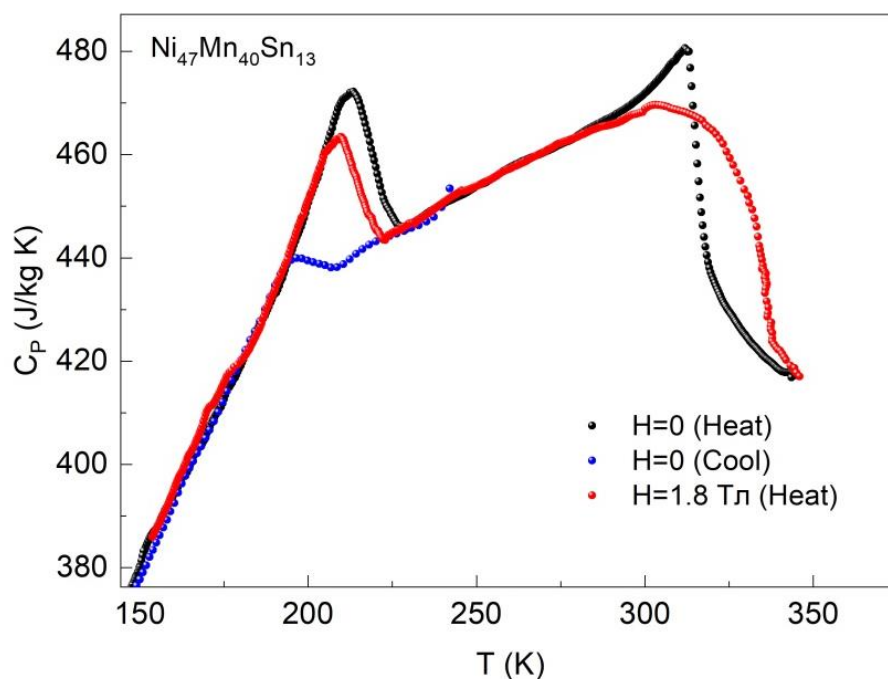


Рисунок 3.9 - Температурная зависимость теплоемкости в режиме нагрева и охлаждения

### 3.2.3. Электросопротивление, теплопроводность и тепловое расширение.

#### Теплопроводность

Обсудим поведение теплопроводности для  $\text{Ni}_{47}\text{Mn}_{40}\text{Sn}_{13}$ . В общем случае теплопроводность магнитных материалов представляет сумму:  $\kappa_{tot} = \kappa_e + \kappa_{ph} + \kappa_m$ , где  $\kappa_e$ ,  $\kappa_{ph}$  и  $\kappa_m$  – электронная, фононная и магнетонная составляющие теплопроводности соответственно. При анализе  $\kappa_{tot}(T)$  магнитным составляющим обычно пренебрегают из-за малости её вклада в теплопроводность [27]. Электронную компоненту определяют из соотношения Видемана-Франца  $\kappa_e = LT/\rho$ , предполагая, что  $L = L_0 = 2.24 \cdot 10^{-8} \text{ В}^2/\text{К}^2$  – число Лоренца. Для высокорезистивных металлических сплавов такое допущение оправдано [28]. На рисунке 3.10 приведена температурная зависимость общей, фононной и электронной составляющих теплопроводности, причем  $\kappa_{ph}$  находилась как разность между измеренной величиной  $\kappa_{tot}$  и электронной  $\kappa_e$ , вычисленной из соотношения Видемана-Франца. Вклад электронов в общую теплопроводность составляет 37% (при  $T = 150\text{К}$ ).

Следует обратить внимание на следующие особенности в поведении  $\kappa_{tot}$ . Во-первых, это линейный рост теплопроводности с температурой  $d\kappa/dT > 0$  в широкой области температур 100-300 К, что не характерно для кристаллических твердых тел, где в этой области начинают доминировать фонон-фононные процессы переброта. Вторая особенность заключается в аномально резком росте теплопроводности в области фазового перехода мартенсит-аустенит. В принципе наблюдаемый скачкообразный рост  $\kappa_{tot}$  может быть связан как с увеличением  $\kappa_e$  при переходе, так и с ростом  $\kappa_{ph}$ . Аномальный рост теплопроводности от 7 W/m K до 11.5 W/m K при переходе мартенсит-аустенит наблюдали авторы [18] в сплаве Ni-Mn-In.

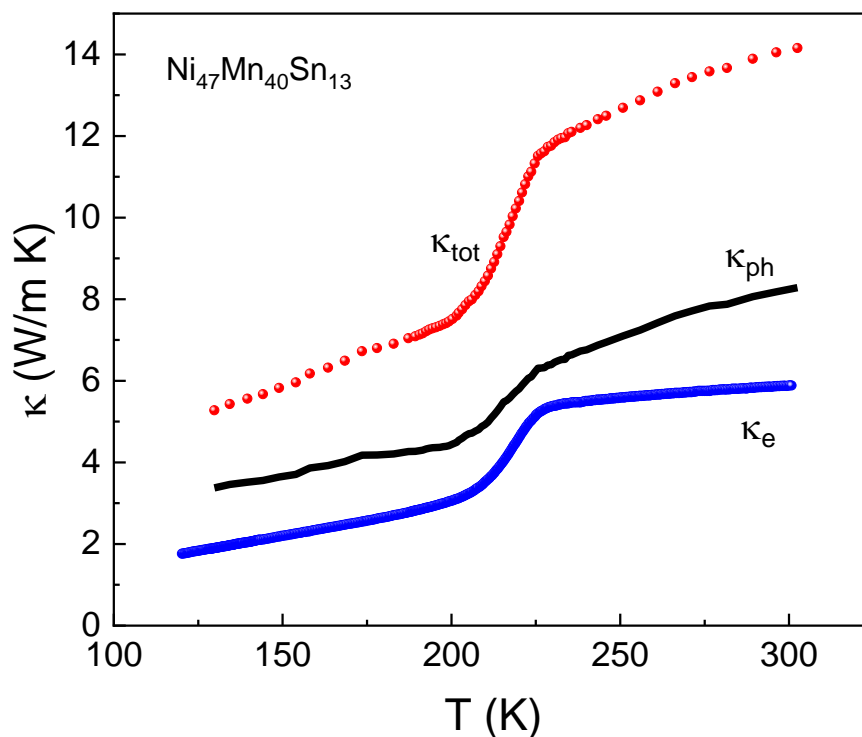


Рисунок 3.10 - Температурная зависимость общей, фононной и электронной составляющих теплопроводности.

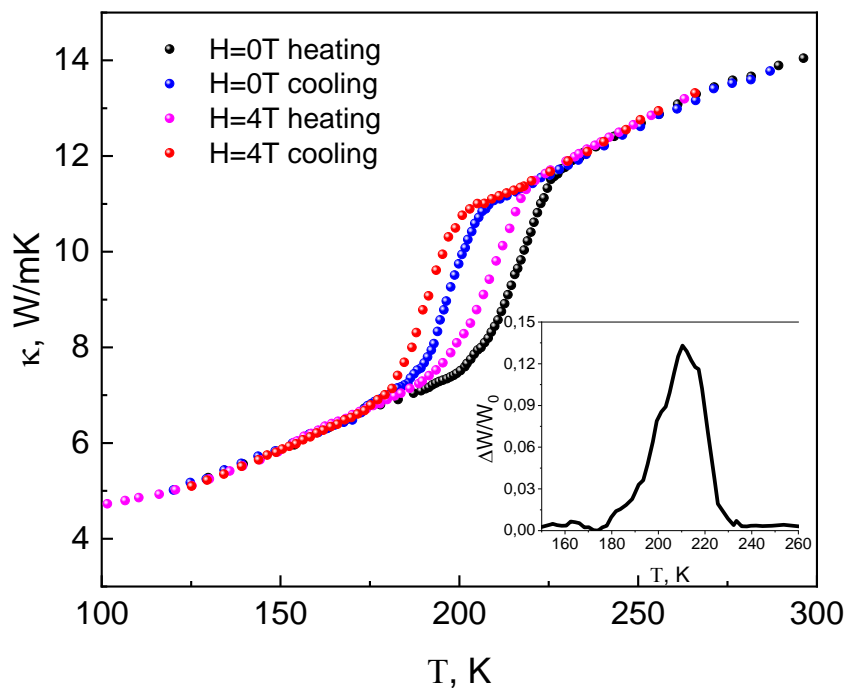


Рисунок 3.11 - Влияние магнитного поля на теплопроводность в сплаве  $\text{Ni}_{47}\text{Mn}_{40}\text{Sn}_{13}$ . Вставка- термомагнитосопротивление.

Температурный гистерезис обусловлен структурным переходом мартенсит-аустенит.

Обнаруженный эффект они связывают, в основном с ростом электронной компоненты благодаря росту подвижности электронов при переходе образца в более упорядоченную фазу. Аналогичный скачок теплопроводности  $\Delta\kappa_{tot}=2$  W/mK для сплава  $\text{Ni}_{1.92}\text{Mn}_{1.56}\text{Sn}_{0.52}$  обнаружили авторы [25], которые так же приписывают наблюдаемый эффект электронному вкладу. В нашем случае такое объяснение не совсем корректно, так как скачок  $\Delta\kappa_e=\kappa_e(\text{ауст})-\kappa_e(\text{март})=2,6$  W/mK, в то время как общее изменение теплопроводности при МСФП  $\Delta\kappa_{tot}=\kappa_{tot}(\text{ауст})-\kappa_{tot}(\text{март})=4.2$  W/m K. Это означает, что фоновый вклад в скачок равен  $\Delta\kappa_{ph}=1.6$  W/m K и им нельзя пренебречь.

По поводу причин линейного роста  $\kappa_{ph}(T)$  можно сказать следующее. Известно, что вблизи и выше температуры Дебая в твердых телах доминируют фоновые процессы рассеяния (процессы переброса) и  $\kappa_{ph}\sim T^1$ . Отсутствие такого вида зависимости  $\kappa_{ph}(T)$  означает, что доминирующими в процессе рассеяния фононов могут оказаться другие механизмы, в частности, рассеяние фононов на мелкомасштабных структурных несовершенствах кристаллической решетки.

Для того, чтобы такое рассеяние имело место, необходимо, чтобы структурные неоднородности, на которых рассеиваются фононы, были соизмеримы со средней длиной свободного пробега фононов. Оценим длину свободного пробега фононов, для чего воспользуемся выражением для фоновой теплопроводности:  $\kappa_{ph} = \frac{1}{3} \cdot C_p \cdot l_{ph} \cdot v_s \cdot d$ , где  $v_s$  – скорость звука,  $d$  – плотность образца,  $\kappa_{ph}$  – экспериментальная величина теплопроводности,  $C_p$  – удельная теплоемкость.

Используя экспериментальные значения  $C_p$  и  $\kappa_{ph}$  (рисунок 3.9 и 3.10) и литературные данные  $v_s = 4500$  м/с [29],  $d = 8.2$  g/cm<sup>3</sup> [23] находим  $l_{ph}(\text{март})=8.3\text{\AA}$ ,  $l_{ph}(\text{ауст})=12.4\text{\AA}$ , т.е. происходит резкий, почти на 50%, рост

длины свободного пробега фононов, что вызывает наблюдаемый скачок  $\kappa_{ph}(T)$  вблизи МСФП. В качестве механизма, приводящего к резкому скачку  $l_{ph}$  можно рассматривать локальные искажения кристаллической решетки и наноразмерные границы двойникования, концентрация которых растет при переходе в мартенситную фазу [18,47].

Отметим так же, что фононы эффективно рассеиваются на препятствиях, размеры которых сопоставимы с длиной волны тепловых фононов, соответствующих данной температуре. Длина волны  $\lambda_{ph}$  можно оценить по формуле  $\lambda_{ph} = 2a \frac{\theta}{T_S}$ , где  $a$ -параметр решетки,  $T_S$ -температура МСФП. Оценки показывают, что  $\lambda_{ph} \approx 18 \text{ \AA}$ , что сравнимо с  $l_{ph}$ .

Для объяснения наблюдаемого хода  $(dk/dT) > 0$  необходимо предположить, что  $l_{ph}$  не зависящая от  $T$  величина, что может иметь место в случае, когда  $l_{ph}$  ограничена размерами структурных несовершенств кристаллической решетки, с которыми взаимодействуют фононы, а  $v_s$  – слабо зависит от температуры. Видно, что значения  $l_{ph}$  соизмеримы с размерами структурных единиц кристаллической решетки и скачкообразно растут при переходе в более упорядоченную и симметрическую фазу. В таком случае температурный ход теплопроводности определяется зависимостью теплоемкости от температуры, что видно из рисунка 3.9 и 3.10 где  $C_p \sim T$ ,  $\kappa_{tot} \sim T$ ,  $\kappa_{ph} \sim T$  между температурами фазовых переходов.

Характерной особенностью поведения теплопроводности материалов с МСФП является зависимость фоновой составляющей от магнитного поля. Под влиянием магнитного поля вблизи МСФП происходит увеличение объемной доли аустенита с высокосимметричной кубической структурой. Соответственно, уменьшается скорость рассеяния электронов и фононов, что приводит к росту  $\kappa_{tot}$ . На рисунке 3.11 приведена зависимость  $\kappa_{tot}(T)$  в магнитном поле 4 Тл в режиме нагрева и охлаждения. Магнитное поле приводит к сдвигу температуры фазового перехода в сторону низких

температур и росту теплопроводности. Аналогично магниторезистивному эффекту, можно оценить термомагниторезистивный эффект:

$$\frac{\Delta w}{w_0} = \frac{\kappa_H - \kappa_0}{\kappa_H} \quad (3.2)$$

где  $w$  – термосопротивление ( $w=1/\kappa$ ). Как видно из рисунка (вставка), величина термомагниторезистивного эффекта в поле 4 Т достигает  $\approx 13\%$ , что заметно меньше, чем  $\Delta\rho/\rho_0=18\%$  для такого же поля, несмотря на то, что в  $\Delta\rho/\rho_0$  вносят вклад только электронная составляющая, а в  $\Delta w/w_0$  – электроны и фононы одновременно.

### Электросопротивление

На рисунке 3.12 приведена температурная зависимость электросопротивления  $\rho(T)$  в различных магнитных полях в режиме нагрева и охлаждения. Видны широкие температурные гистерезисы, как следствие изменения структуры и глубокие минимумы, свидетельствующие о переходе образца из одной структурной фазы в другую. Обычно для описания электросопротивления пользуются выражением:

$$\rho(T) = \frac{m^*}{e^2 \cdot n \cdot \tau} \quad (3.3)$$

где  $m^*$  – эффективная масса носителей тока,  $n$  – их концентрация,  $\tau$  – время релаксации. В общем случае электросопротивление металлов и сплавов можно представить в виде суммы  $\rho = \rho_0 + \rho(T)$ , где  $\rho_0$  – остаточное сопротивление, не зависящее от температуры,  $\rho(T)$  – зависящая от  $T$  часть сопротивления. Как видно из рисунка, в мартенситной фазе электросопротивление не зависит от  $T$ , что говорит о доминировании остаточного сопротивления, которое обычно обусловлено рассеянием электронов на примесях и статических дефектах. При переходе в высокосимметричную кубическую структуру аустенита сопротивление резко падает от  $165 \mu\text{Ом}\cdot\text{см}$  до  $105 \mu\text{Ом}\cdot\text{см}$ . При дальнейшем увеличении

температуры сопротивление плавно растет, что ассоциируется с усилением роли фононов в рассеянии электронов.

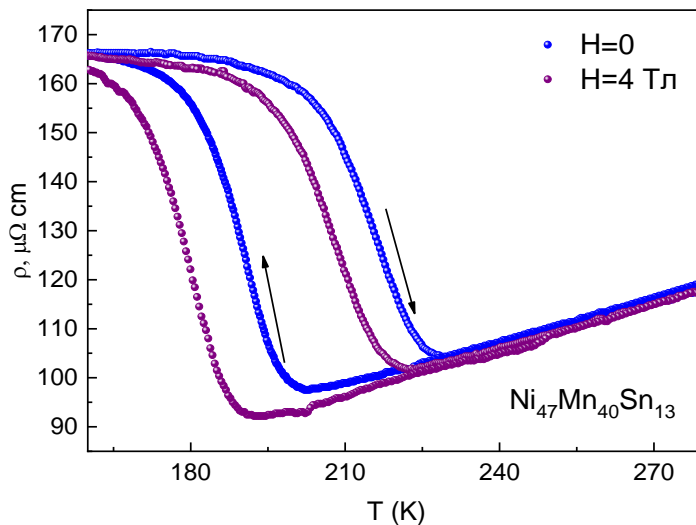


Рисунок 3.12 - Температурная зависимость электросопротивления  $\text{Ni}_{47}\text{Mn}_{40}\text{Sn}_{13}$  в полях  $H=0, 2, 4, 8\text{Тл}$  режимах нагрева и охлаждения.

Такое поведение  $\rho(T)$  наблюдается для многих композиций сплавов из семейства Ni-Mn-In и Ni-Mn-Sn [9,17,25,43,44]. Из выражения (3.3) следует, что существуют две причины, которые могут привести к скачкообразному возрастанию сопротивления при переходе в мартенситную фазу. Во-первых, это резкое уменьшение концентрации носителей тока, и во-вторых, столь же резкое возрастание скорости рассеяния электронов. В общем случае оба этих механизма могут действовать одновременно.

Эксперименты по исследованию эффекта Холла в сплаве Ni-Mn-In [18,35] показали, что резких изменений в поведении нормального коэффициента Холла не наблюдается, при этом суммарная концентрация носителей тока остается величиной постоянной. Можно предположить, что такое наблюдение справедливо и для нашего случая. Уменьшение  $\rho$  при переходе связано с ростом подвижности носителей тока благодаря сужению канала релаксации электронов при переходе в высокосимметричную кубическую структуру аустенита: центр рассеяния, присущие низкосимметричному мартенситу уменьшаются или исчезают в аустените.

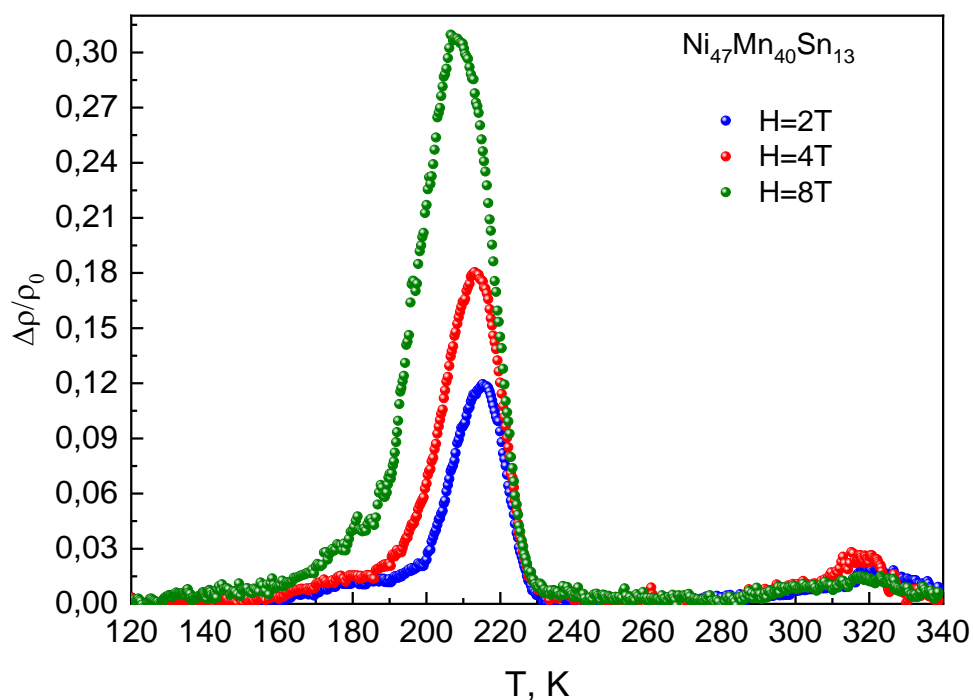


Рисунок 3.13 - Температурная зависимость магниторезистивного эффекта

Магниторезистивный эффект  $\frac{\Delta\rho}{\rho_0} = \frac{\rho_0 - \rho_H}{\rho_0} \cdot 100\%$  достигает значения  $\approx 30\%$  в магнитном поле 8Т (рисунок 3.13). В данном случае магниторезистивный эффект связан с изменением относительных долей низкоомного аустенита и высокоомного мартенсита под действием магнитного поля.

Для определения такой важной характеристики как чувствительность МСФП к магнитному полю обычно пользуются уравнением Клапейрона-Клаузиуса:

$$\Delta T_{cr} = \left( \frac{\Delta M}{\Delta S} \right) \cdot \Delta H_{cr} \quad (3.4)$$

где  $\Delta M$ - разность намагниченностей между аустенитной и мартенситной фазами,  $\Delta S$ - изменение энтропии,  $\Delta T_{cr}$  – сдвиг критической температуры мартенситных превращений ( $M_S, M_f, A_S, A_f$ ) пропорциональный приращению магнитного поля. Согласно данным по измерению намагниченности для исследуемой нами композиции  $Ni_{47}Mn_{40}Sn_{13}$ , критические температуры равно  $M_S=212K, M_f=190K, A_S=206K, A_f=232K, T_C=313K$ . Связь между  $T_{cr}$  и  $H_{cr}$  можно

найти так же из данных  $\rho(H, T)$ , если предположить, что температура минимума на зависимости  $\rho(T)$  соответствует температуре завершения перехода мартенсит-аустенит  $A_f$  в магнитном поле. В таком случае зависимость  $A_f = f(H)$  определяет чувствительность МСФП к магнитному полю, т.е.  $\Delta T / \Delta H$ . Полученная из анализа данных  $\rho(H, T)$  зависимость  $T_{\min} = f(H)$  приведена на вставке рисунка 3.12 и соответствует  $\alpha = \Delta T / \Delta H \approx 2$  К/Т.

### Магнитокалорический эффект

Магнитокалорический эффект в составе  $\text{Ni}_{47}\text{Mn}_{40}\text{Sn}_{13}$  в импульсных и стационарных магнитных полях был исследован в работах [13-15]. Результаты проведенных нами исследований представлены на рисунках 3.14-3.18. Температурная зависимость МКЭ вблизи температуры фазовых переходов в различных магнитных полях приведены на рисунке 3.14.

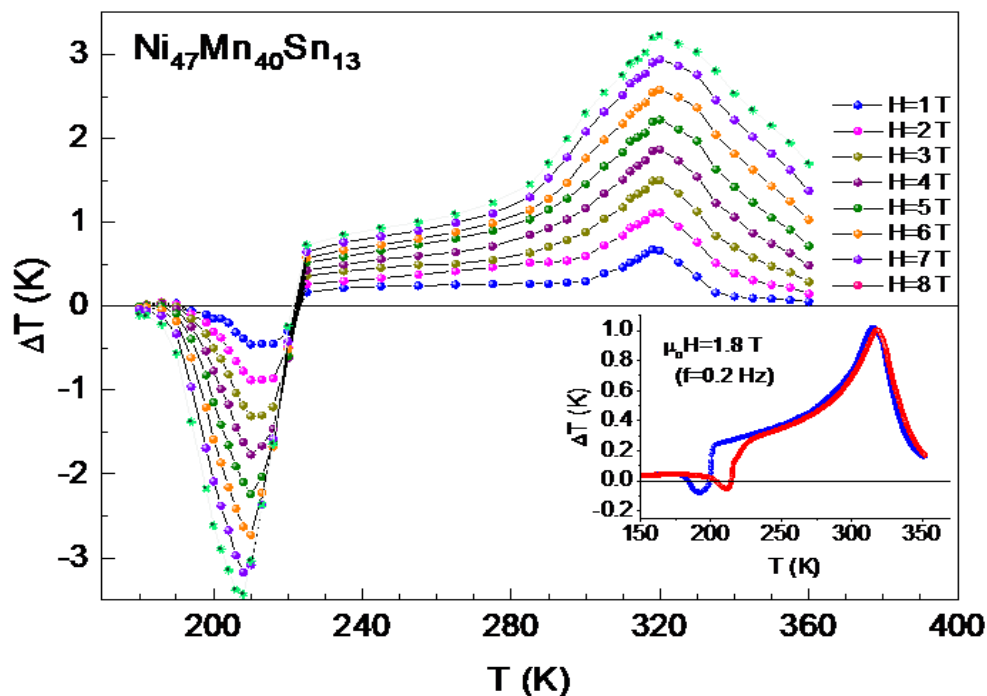


Рисунок 3.14 - Температурная зависимость МКЭ вблизи  $T_C$  и в окрестности МСФП в различных магнитных полях.

Наблюдается картина, аналогичная и для других сплавов Гейслера с магнитоструктурными фазовыми переходами: прямой эффект ( $\Delta T > 0$ ) вблизи  $T_C$  и обратный ( $\Delta T < 0$ ) в окрестности температуры магнитоструктурного фазового перехода  $T_S$ . Пиковые значения  $\Delta T_{ad}$  в области магнитного перехода наблюдаются при  $T=320$  К и эта температура не зависит от напряженности приложенного поля. В то же время температура максимума вблизи  $T_S$  смещаются в сторону низких температур с ростом поля, что соответствует природе МСФП: магнитное поле смещает  $T_S$  в сторону низких температур. Максимальные значения  $\Delta T_{ad}$  в поле 8 Тл вблизи  $T_C$  и  $T_S$  примерно равны между собой  $\Delta T_{ad}=3,25$  К при  $T_C$  и  $\Delta T_{ad}=-3.5$  К вблизи  $T_S$ , что существенно отличается от результатов [10,12] у которых эти значения отличаются более чем в 2 раза.

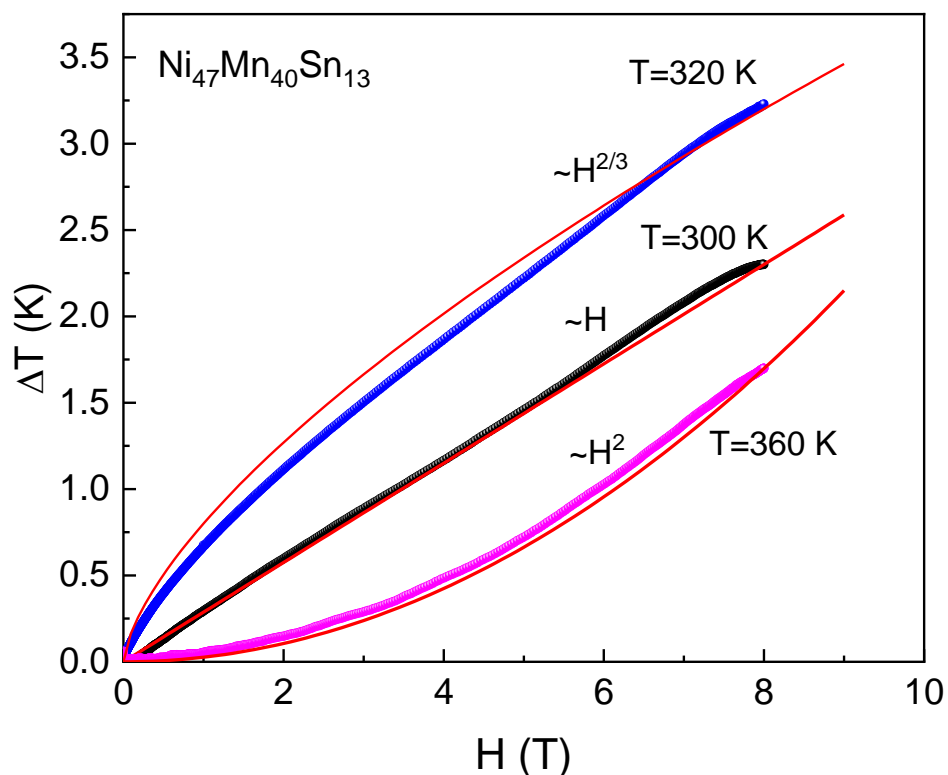


Рисунок 3.15 - Зависимость  $\Delta T=f(H)$ : Сравнение экспериментальных данных с предсказаниями теории.

Рассмотрим поведение  $\Delta T_{ad}(H)$  в окрестности магнитного фазового перехода 2-го рода (рисунок 3.15). В рамках теории среднего поля [15] зависимость магнитной энтропии от поля,  $\Delta S_m(H)$  вблизи  $T_C$  описывается выражением вида  $\Delta S_m(H) = \alpha \cdot H^{2/3}$  ( $\alpha$  - не зависящий от  $H$  и  $T$  коэффициент). В более поздней работе [16] исследована зависимость  $\Delta S_m(H)$  в широкой области температур вдали от  $T_C$  и показано, что:  $\Delta S_m(H) \sim T^n$ , где  $n=1$  при  $T < T_C$ ,  $n=2$  при  $T > T_C$  и  $n=0,75$  вблизи  $T_C$ . Для сравнения теоретической зависимости  $\Delta S_m(H)$  с экспериментальными данными  $\Delta T_{ad}(H)$  необходимо от зависимости вида  $\Delta T_{ad}(H)$  перейти к  $\Delta S_m(H)$ . Эти величины связаны между собой соотношением [17]:

$$\Delta S_m = -\Delta T_{ad} \cdot \frac{C_p(H)}{T} \quad (3.5)$$

При высоких  $T \gg T_C$  и низких  $T \ll T_C$  температурах, где зависимостью теплоемкости от магнитного поля можно пренебречь, ход  $\Delta S_m(H)$  повторяет ход  $\Delta T_{ad}(H)$ . Как видим из рисунка 3.15, при  $T=360 \text{ K} > T_C$  зависимость  $\Delta T_{ad}(H)$  хорошо описывается законом  $\Delta T_{ad} \sim H^2$ , а при  $T=300 \text{ K} < T_C$  зависимость  $\Delta T_{ad}(H)$  носит линейный характер. Таким образом для температур выше и ниже  $T_C$  предсказанный теорией ход  $\Delta S_m(H)$  достаточно хорошо выполняется. Вблизи  $T_C$ , где  $C_p$  заметно зависит от  $H$  следует учесть эту зависимость. Согласно [18], теплоемкость сплава  $\text{Ni}_{47}\text{Mn}_{40}\text{Sn}_{13}$  в поле 8 Тл убывает на 2.5% при  $T_C$ . Учет этого обстоятельства приближает экспериментальную зависимость  $\Delta T_{ad}(H)$  к виду  $\Delta S_m \sim H^{2/3}$ , однако можно говорить лишь о качественном согласии теории и эксперимента (см. рисунок 3.15).

Несколько иная зависимость МКЭ от магнитного поля наблюдается вблизи температуры МСФП (рисунок 3.16). Вдали от  $T_C$  при  $T=173 \text{ K}$  образец имеет чисто мартенситную структуру и приложение магнитного поля (8 Тл) недостаточно для индуцирования перехода хотя бы части мартенсита в аустенит (АФМ-ФМ) и МКЭ не наблюдается. С ростом температуры ( $T=190$

К, 200 К) растет объемная доля мартенсита, переходящая под влиянием  $H$  в ферромагнитный аустенит и величина обратного МКЭ растет. При дальнейшем росте  $T$  из-за конкуренции прямого, возрастающего по величине вклада от ориентации спинов и обратного, связанного с переходом АФМ-ФМ вклада величина МКЭ уменьшается, впоследствии происходит инверсия знака МКЭ и при  $T=225$  К наблюдается только прямой эффект.

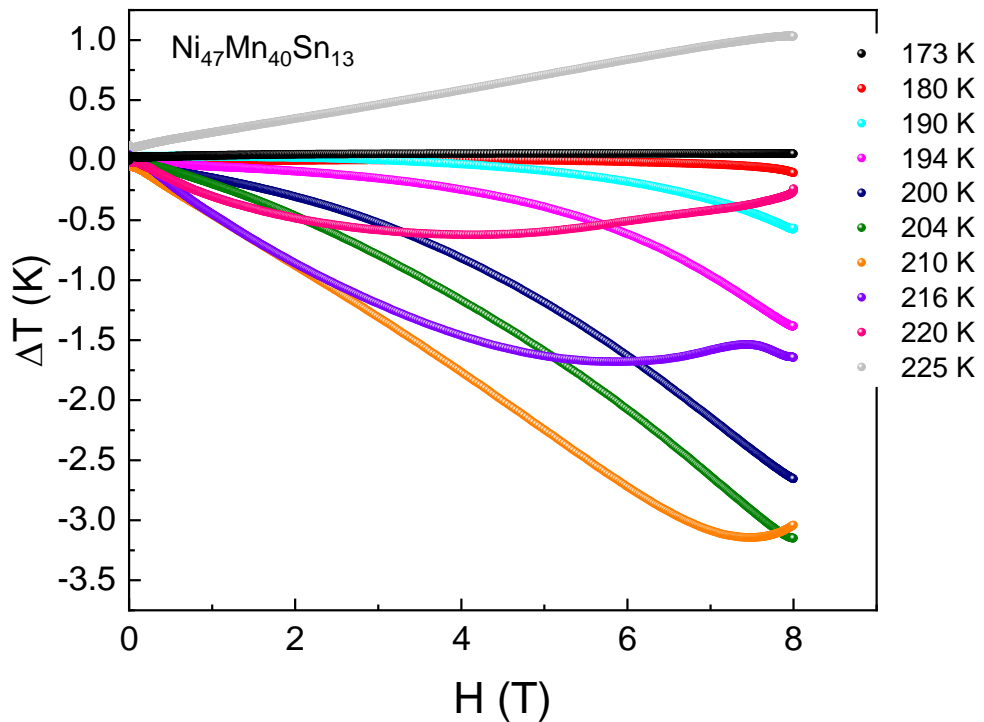


Рисунок 3.16 - Динамика изменения  $\Delta T=f(H)$  вблизи МСФП по мере изменения соотношения долей мартенсита и аустенита.

Наблюдаемые трансформации МКЭ вблизи МСФП легче понять, если для ее объяснения привлечь представления о фазоворасслоенных системах, в которых под влиянием магнитного поля происходит изменения соотношения объемных долей сосуществующих фаз. Такая ситуация была рассмотрена в работе [19], авторы которой применили следующее выражение для МКЭ в фазоворасслоенных системах:

$$dT_{ad} = \frac{T}{C_p} \cdot \Delta S \cdot df = (\Delta T_{ad})_{max} \cdot df, \quad (3.6)$$

где  $\Delta T_{\max}$  – максимальное изменение температуры при полностью обратимом фазовом переходе,  $df$  – изменение фракции аустенита под воздействием магнитного поля. Очевидно, что в случае обратимого перехода  $df = 1$  и  $\Delta T = \Delta T_{\max}$ . Используем эти представления для объяснения поведения  $\Delta T_{ad}(H)$  в режиме нагрева и охлаждения при разных  $T$  в области гистерезиса. Сразу отметим, что случай обратимого МСФП в нашем случае не реализуется. Для индуцирования обратимого МКЭ нужны магнитные поля, сдвигающие температур перехода за пределы температурного гистерезиса. Учитывая, что ширина гистерезиса  $\Delta T_{\text{густ}}=20$  К, а чувствительность МСФП к магнитному полю  $\Delta T/\Delta H$  данного сплава равна  $-1,2\text{К/Тл}$  [10], доступное нами максимальное поле 8 Тл недостаточно для индуцирования полностью обратимого перехода. В области МСФП сплав находится в фазоворасслоенном состоянии и действия магнитного поля приводит к перераспределению объемных долей сосуществующих фаз, в нашем случае мартенсита и аустенита, которые, обладают отличающимися свойствами. В таком случае МКЭ формирует два механизма, действующих одновременно, один из которых связан с изменением намагниченности при МСФП (АФМ-ФМ), а другой – со спиновым упорядочением вдоль направления магнитного поля. Первый механизм в адиабатических условиях вызывает охлаждение образца (обратный эффект), второй приводит к нагрева образца (прямой эффект). Таким образом наблюдаемый в окрестности МСФП магнитокалорический эффект является алгебраической суммой двух механизмов, вносящих вклады противоположного знака в измеряемый эффект. Можно сказать, что магнитное поле выступает в качества регулятора физических свойств сплава. Наглядной иллюстрацией вышесказанного является зависимость  $\Delta T_{ad} = f(H)$  при различных температурах в режиме введения и вывода поля (рисунок 3.17), она позволяет проследить за кинетикой протекания фазового перехода при различных условиях.

Рассмотрим зависимость  $\Delta T_{ad}(H)$  при различных температурах вблизи температуры МСФП (рисунок 3.17).

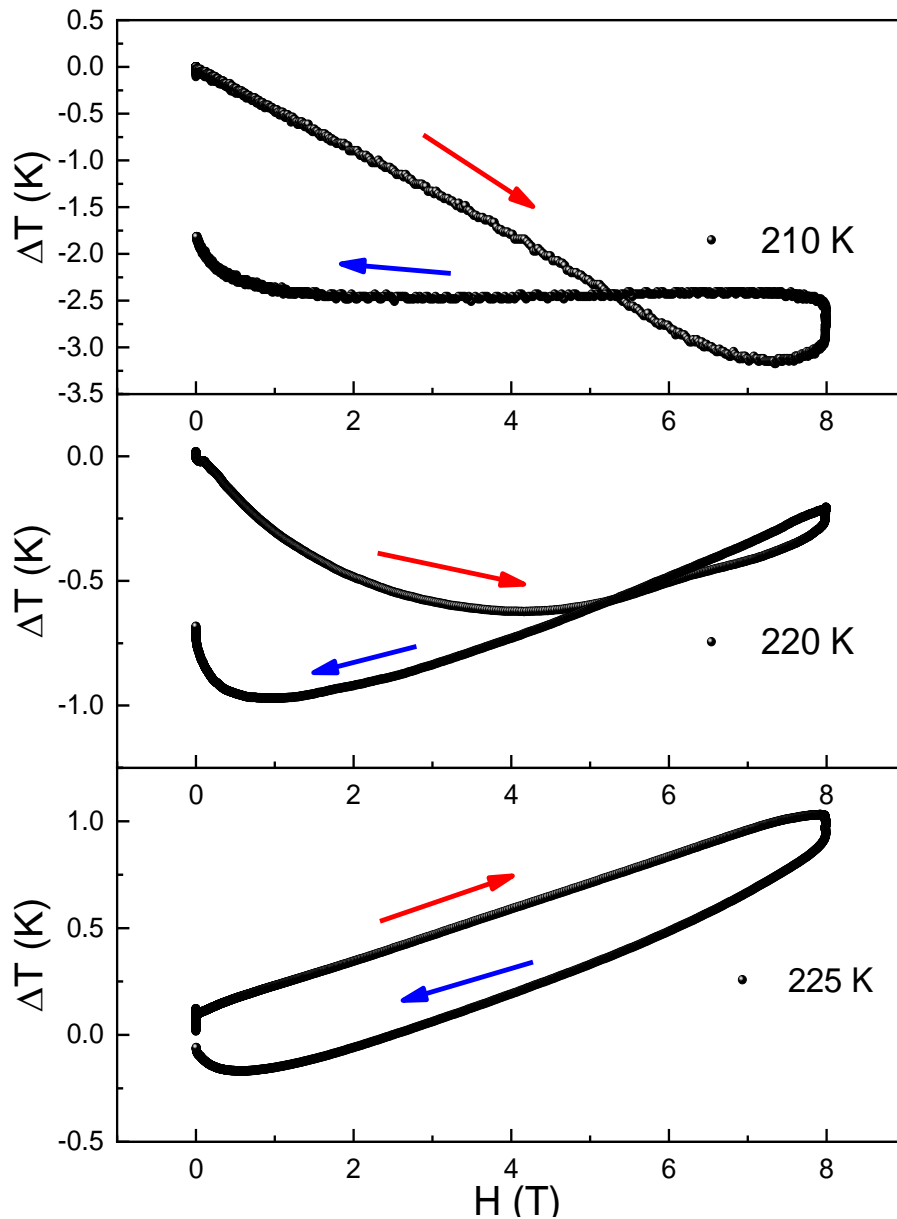


Рисунок 3.17 - Полевые зависимости МКЭ в окрестности МСФП в режимах нагрева и охлаждения. Показана динамика изменения  $\Delta T_{ad}$  по мере изменения соотношения сосуществующих фаз.

$T=208$  К, 210 К. При этих температурах мартенситная фаза является доминирующей и приложенное поле приводит к переходу части слабомагнитного мартенсита в аустенитную фазу и в тем большей степени чем сильнее магнитное поле, что приводит к значительному обратному МКЭ.

Процесс инверсии поля 8 Тл сопряжен с некоторой задержкой указанного поля во времени. Это приводит к незначительному уменьшению  $\Delta T_{ad}$ , связанное с рассеянием тепла.

При обратном ходе (уменьшение  $H$ ), значение  $\Delta T_{ad}$  не возвращается в исходное положение. Остаточное  $\Delta T_{ad}$  связано с магнитоструктурной природой фазового перехода.  $T=220$  К. При данной температуре наблюдается несколько другая картина, связанная с тем, что существенная часть образца уже перешла в аустенитную ферромагнитную фазу. При слабых полях с ростом  $H$  оставшаяся часть мартенсита переходит в аустенит, и  $\Delta T_{ad}$  начинает расти по абсолютной величине. В этом случае знак и величина МКЭ определяется конкуренцией положительного от ориентации спинов вдоль направления поля в аустенитной ферромагнитной фазе и отрицательного от структурных превращении МКЭ. Сначала, при слабых магнитных полях основной вклад вносит изменения (увеличение) намагниченности при переходе мартенсит-аустенит (обратный эффект). Дальнейший рост  $H$  сопровождается увеличением положительного вклада от ориентации спинов уже перешедшего в ферромагнитную фазу мартенсита. Это приводит к инверсии знака производной  $d(\Delta T)/dH$ , что видно из рисунка 3.17. Обратный ход характеризуется аномальным ростом  $\Delta T_{ad}$  при уменьшении поля, что также связано с природой МСФП. (Обратный ход характеризуется увеличением абсолютной величины  $\Delta T_{ad}$  как за счет уменьшения обратимого вклада от магнитного перехода, так и за счет не вернувшейся в исходное состояние перешедшей в аустенит мартенситной фазы из-за структурной природы обратного эффекта).

$T=225$  К. Наблюдается прямой МКЭ, который линейно растет с магнитным полем. Это значит, что за МКЭ ответственен ферромагнитный аустенит и для объяснения зависимости  $\Delta T(H)$  можно привлечь теоретические рассуждения приведенные в работе[16]: при низких температурах  $T < T_C$   $\Delta T_{ad} \sim H^2$ , что соответствует нашим наблюдениям.

Гистерезис можно объяснить остатками мартенситной фазы в аустенитной матрице.

Эффективность работы холодильной машины, основанной на МКЭ зависит, в том числе, и от частоты циклов нагрев-охлаждения рабочего тела, которая определяется рабочей частотой холодильной установки. Хотя исследованию МКЭ в переменных магнитных полях исследователи в последнее время уделяют значительное внимание [20-30], работ, посвященных исследованию влияния циклической частоты магнитного поля на величину МКЭ немного, можно сказать их почти нет [31-36, 82-85], а полученные результаты зачастую противоречат друг другу. Так, согласно [31] величины МКЭ в гадолинии не зависят от частоты изменения магнитного поля в интервале частот до 20 Гц. В то же время по данным [32] рост частоты изменения магнитного поля от 2.2 Гц до 9 Гц приводит к уменьшению  $\Delta T_{ad}$  от 1.5 К до 0.7 К в образце гадолиния. Незначительное уменьшение  $\Delta T_{ad}$  было обнаружено в [33], где проводились исследования влияния более высоких частот от 116 Гц до 1184 Гц на МКЭ в гадолинии при  $H=33$  мТл. Бесконтактный метод измерения МКЭ [34] указывает на независимость  $\Delta T_{ad}$  от циклической частоты. В то же время, изучение МКЭ в сплавах La-Fe-Si [35] также показали, что  $\Delta T_{ad}$  заметно уменьшается с ростом частоты изменения магнитного поля. Все что указывает на необходимость продолжения исследования  $\Delta T_{ad}(f)$  для понимания обнаруженных противоречий и физических механизмов, лежащих в их основе. Фактически мы находимся на начальном этапе исследования влияния циклической частоты на величину МКЭ. Исследование частотной зависимости МКЭ в манганитах, показало, что  $\Delta T_{ad}$  резко убывает с ростом микроструктурных неоднородностей образцов [36, 42].

Результаты изучения влияния циклической частоты на величину МКЭ в сплаве  $Ni_{47}Mn_{40}Sn_{13}$  приведены на рисунке 3.18. Как видим из рисунка, с

ростом частоты от 1.2 до 30 Гц в поле 1.2 Тл величина  $\Delta T_{ad}$  убывает с 0.78 К до 0.35 К т.е более, чем в 2 раза.

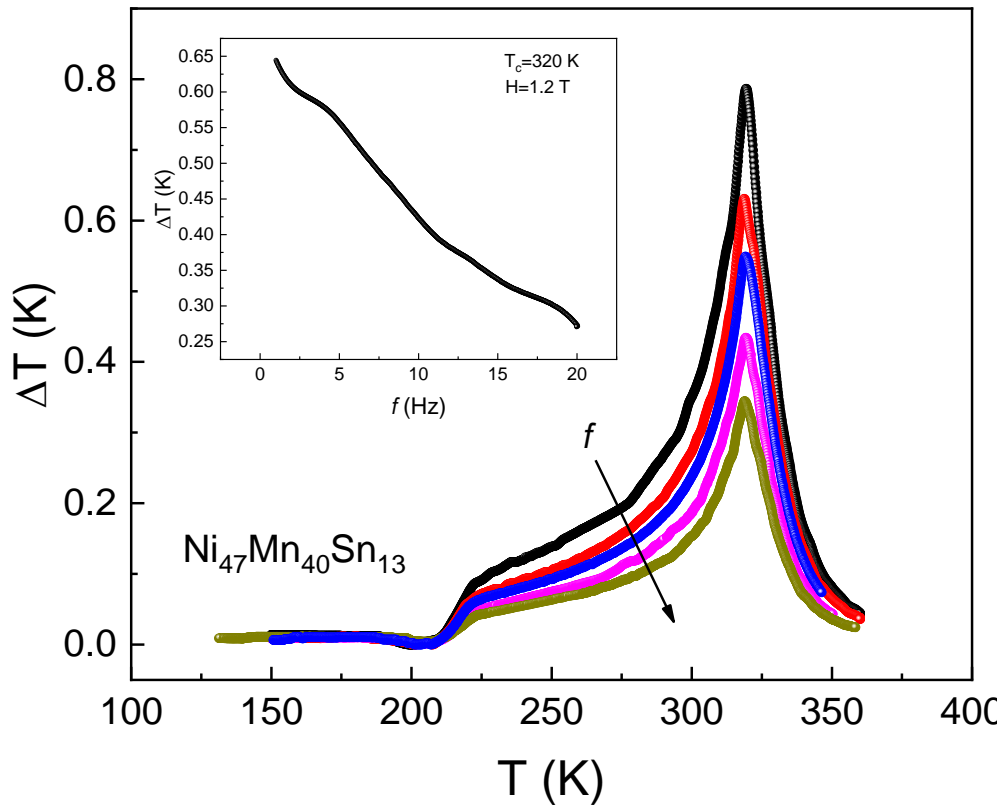


Рисунок 3.18 - Зависимость МКЭ от частоты изменения приложенного магнитного поля 1.2Тл. На вставке – зависимость  $\Delta T_{ad}(f)$ .

Относительно полученных результатов по зависимости величины МКЭ от частоты изменения магнитного поля можно сказать следующее. Фактически это означает, что МКЭ зависит от скорости развертки магнитного поля. В качестве одной из возможных причин приборного эффекта можно рассматривать инерционность термопар: термопары не успевают «следить» за изменением температуры образца при быстро меняющемся магнитном поле и в тем большей степени, чем выше скорость развертки магнитного поля. Эту причину привели для объяснения наблюдаемой им зависимости  $\Delta T_{ad}$  от частоты изменения магнитного поля 0.72 Тл от 2.2 до 9 Гц, при этом  $\Delta T$  уменьшается от 1.5 К до 0.7 К.

В обсуждаемом выше случае контактируемая с образцом площадь поверхности термопарного спая была относительно небольшой, что могло стать причиной наблюдаемой зависимости  $\Delta T$  от  $f$ . В нашем случае спай хромель-константановой термопары сплющился до толщины 4-6 мкм и располагался между двумя примерно одинаковыми тонкими пластинами образца, что приводило к хорошему тепловому контакту между термопарой и образцом и минимальному влиянию приборного эффекта.

Вышесказанное подтверждается результатами наших исследований МКЭ в классическом магнитокалорическом Gd: величина  $\Delta T_{ad}$  не зависела от частоты изменения поля вплоть до 20 Гц и совпадала с результатами измерения в стационарных магнитных полях той же интенсивности.

Токи Фуко, возникающие в проводнике в переменных магнитных полях и приводящие к нагреву образца в принципе могут также оказывать влияние на результаты эксперимента, однако мы не заметили рост средней температуры образца с ростом циклической частоты. Таким образом, приборный эффект можно исключить как причину наблюдаемых аномалий. Можно предположить, что уменьшение  $\Delta T_{ad}$  с ростом частоты изменения поля связано с магнитной вязкостью, заключающейся в отставании изменения намагниченности от изменения поля, вызвавшего намагничение.

В этом случае максимумы изменения магнитного поля и намагниченности разнесены по фазе, причем минимум намагниченности по величине меньше того значения, что было бы без сдвига фаз. Таким образом с ростом частоты уменьшаются максимальные значения изменения намагниченности  $\Delta M$  и, как следствие  $\Delta T_{ad}$ . В таком случае возникает вопрос, почему в гадолинии мы не наблюдаем такой эффект. Возможно, это связано с тем, что в сложных многокомпонентных ферромагнитных сплавах эффект магнитного последствия проявляется сильнее, чем в простых ферромагнитных металлах.

#### Глава 4. Свойства ленточных образцов $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{37-x}\text{Al}_x\text{Sn}_{13}$ ( $x=2, 4$ ) сплавов Гейслера.

Функциональные материалы с эффектом памяти формы являются предметом все большего внимания, поскольку на основе их физических свойств могут быть созданы новые инновационные технологии, такие как технология магнитного охлаждения на основе магнитокалорического эффекта (МКЭ). Сплавы семейства Ni-Mn-X ( $X = \text{In}, \text{Sb}, \text{Sn}$ ) рассматриваются как одни из перспективных кандидатов для технологии магнитного охлаждения из-за гигантского значения МКЭ, обнаруженного в этих сплавах. Большие значения МКЭ в этих сплавах обусловлены тем, что магнитные и структурные фазовые переходы под воздействием магнитного поля происходят одновременно, где общее изменение энтропии является суммой решеточного и магнитного вкладов.

В объемных образцах базового состава  $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{37}\text{Sn}_{13}$  при понижении температуры наблюдаются сначала магнитные (парамагнетик-ферромагнетик), а затем структурные (аустенит-мартенсит) фазовые переходы. Последний, как правило, сопровождается переходом из ферромагнитного состояния в антиферромагнитное. В литературе имеются многочисленные исследования магнитных, тепловых и магнитокалорических свойств объемных образцов сплава  $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{37}\text{Sn}_{13}$  [1–7; 86-92]. Интересной характерной особенностью этого состава является небольшое различие критических температур: после магнитного фазового перехода в аустенитной фазе ( $T_C$ ) практически сразу начинается структурный переход аустенит-мартенсит. Согласно данным [4],  $T_C = 310$  К и  $M_S$  (температура начала мартенситного перехода) = 305 К. Согласно [2],  $T_C = 311$  К и  $M_S = 307$  К. Из этой близости может следовать сильная корреляция между магнитной/структурной подсистемами и наблюдаемыми нетривиальными физическими свойствами сплава  $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{37}\text{Sn}_{13}$ . Для сплава  $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{37}\text{Sn}_{13}$  обнаружены как прямой (при  $T_C$ ), так и обратный МКЭ (вблизи температуры

магнитоструктурного фазового перехода), причем значение обратного МКЭ равно  $\Delta S = -18$  Дж/кг К ( $H = 5$  Тл) [2].

Подробные сведения о магнитных, структурных и магнитокалорических свойствах ленточных образцов базового состава  $Ni_{50}Mn_{37}Sn_{13}$  представлены в работах [8–12], где анализ показывает, что быстрозакаленные ленточные образцы полностью сохраняют структурный и магнитный фазовый переход, присущий массивным образцам. С технологической точки зрения ленточные образцы имеют некоторые преимущества перед массивными, поскольку позволяют изготавливать изделия любой конфигурации. Это преимущество особенно важно для техники магнитного охлаждения, когда необходимо максимально увеличить скорость отвода тепла от рабочего тела холодильной машины.

Управлять магнитными, магнитокалорическими и магнитотранспортными свойствами ферромагнитных сплавов Гейслера можно как путем изменения соотношения компонентов исходной композиции Ni-Mn-Sn, так и путем замены элементов базового состава другими металлами [93-97]. Эффект замещения исходного состава атомами других элементов исследовался для ленточных образцов сплава Ni-Mn-Sn [13–17]. Для улучшения свойств сплавов применяют и другие методы, в частности отжиг при высоких температурах, что снимает механические напряжения (особенно присущие ленточным образцам) и способствует магнитному и структурному упорядочению, благодаря чему их магнитокалорические характеристики существенно улучшаются [11, 18–21]. Согласно [11, 19], отжиг пленок  $Ni_{50}Mn_{37}Sn_{13}$  при высоких температурах приводит к многократному увеличению  $\Delta S_m$  и смещению максимума МКЭ в сторону более высоких температур.

Обычной практикой оценки магнитокалорического потенциала материалов является измерение намагниченности в зависимости от магнитного поля и температуры [98-101]. Полученные данные используются для косвенной оценки изменения магнитной энтропии, используя известное

соотношение Максвелла:  $\Delta S_m = \int (dM/dT) dH$ . Таким образом, были проанализированы магнитные и магнитокалорические свойства ленточных образцов  $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{37}\text{Sn}_{13}$ , в которых были проведены частичные замещения атомов Ni [22–24] и Sn [25, 102, 103]. Сообщалось [22, 23], что частичные замещения атомов Ni на атомы Co в образцах  $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{37}\text{Sn}_{13}$  ( $x = 1, 2$  и  $3$ ) приводят к улучшению магнитных характеристик лент, повышению  $T_C$  и снижению температуры структурного перехода.

Влияние замещения Ni одновалентным Ag на свойства лент  $\text{Ni}_{50-x}\text{Ag}_x\text{Mn}_{37}\text{Sn}_{13}$  ( $x=1, 2, 4$ ) также было описано в [24, 104-109], где было отмечено, что такое замещение приводит к систематическому снижению как  $T_C$ , так и  $T_S$ , и что в составе с  $x = 4$  мартенситный переход вообще не наблюдается. Несколько исследований были посвящены влиянию замещения атомов Sn атомами Al в ленточных образцах  $\text{Ni}_{48}\text{Mn}_{39.5}\text{Sn}_{12.5-x}\text{Al}_x$  ( $x=0, 1, 2, 3$ ), где было обнаружено, что такое замещение не приводит к улучшению магнитокалорических свойств, а скорее к снижению  $\Delta S_m$  с ростом температуры структурного перехода.

В то же время необходимо отметить скудность информации о теплофизических свойствах быстрозакаленных ленточных образцов сплавов Гейслера, а также практическое отсутствие данных о магнитокалорических свойствах лент, измеренных прямым методом. Представляло интерес выяснить, как влияет замещение атомов другого ферромагнитного металла - марганца на атомы Al на магнитные и магнитокалорические свойства быстрозакаленных ленточных образцов  $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{37-x}\text{Al}_x\text{Sn}_{13}$  ( $x = 2, 4$ ). В данной главе приведены результаты исследования магнитоструктурных, теплофизических, магнитотранспортных и магнитокалорических свойств ленточных образцов сплава Гейслера  $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{37-x}\text{Al}_x\text{Sn}_{13}$  ( $x = 2, 4$ ) при  $T = 77 - 350$  К и в магнитном поле 1,8 Тл.

Несколько слов о самих лентах, как изготавливались и проводились измерения. Исследуемые ленты были изготовлены методом быстрой закалки из расплава. Ширина ленты составляет около 4 мм, толщина — около 30 мкм.

Рентгеноструктурный анализ показывает, что образцы однофазные, а аустенит имеет кубическую структуру типа  $L2_1$ . Тонкости технологии производства и некоторые физические свойства исследованных в данной работе лент  $Ni_{50}Mn_{37-x}Al_xSn_{13}$  приведены в [26]. Теплоемкость и температуропроводность образцов измерялись методом ас-калориметрии. Удельное сопротивление измерялось 4-проводным методом. Для непосредственного измерения МКЭ использовался метод модуляции магнитного поля, позволяющий с высокой точностью ( $\approx 10^{-3}$  К) измерять адиабатическое изменение температуры  $\Delta T_{ad}$  [27, 28]. Отметим, что в случае измерения  $\Delta T_{ad}$  в тонких образцах (пленках) малых размеров необходимо вносить поправки, учитывающие соотношение масс приклеенной к образцу уплощенной части термопары и массы самого образца. В нашем случае толщина уплощенной части термопар составляет  $\varnothing \approx 5 - 10$  мкм. Для минимизации погрешностей, связанных с массой термопары, были изготовлены многослойные ленты (3 - 5 слоев) с термопарой между слоями.

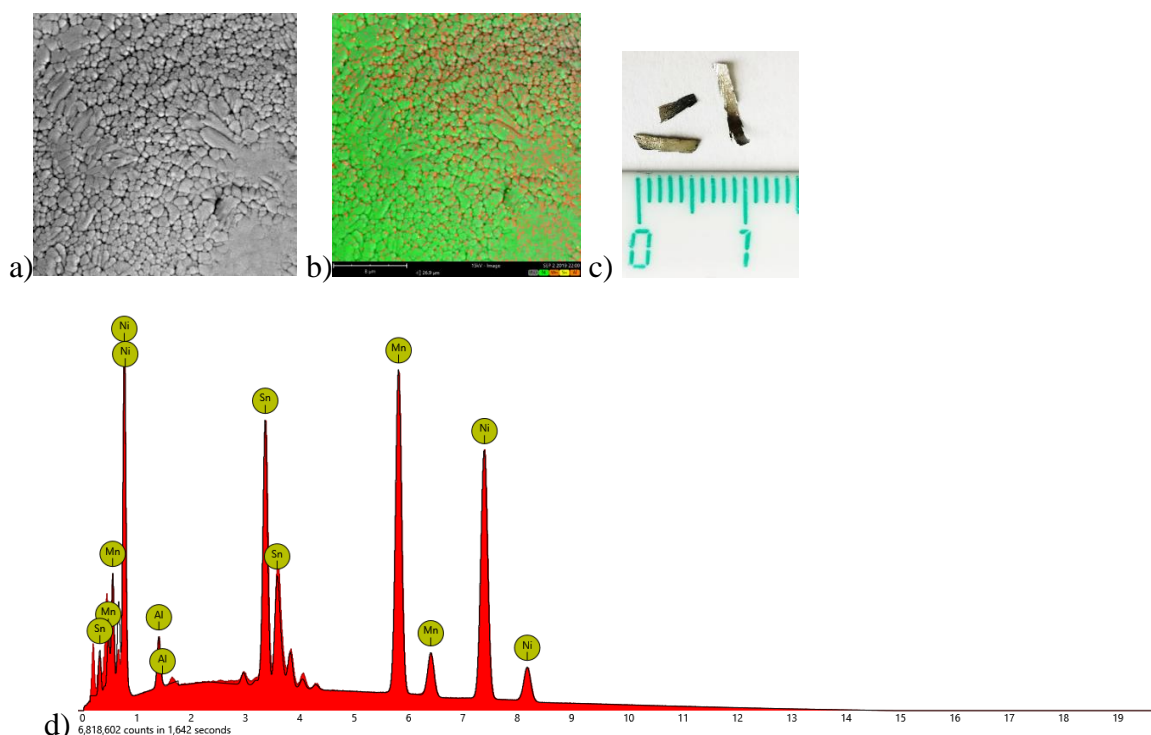


Рисунок 4.1 - а) Микроструктура поверхности образца, б) Данные EDX о распределении элементов, отображенных на поверхности ленты, в) Фактический размер ленты, д) Спектральные характеристики ленты.

Микроструктура поверхности ленты, наблюдаемая с помощью электронной микроскопии, представлена на рисунке 4.1. Отчетливо видна зернистая структура поверхности с размером зерен около 1 мкм, с некоторым свободным пространством между зернами. Наблюдаются области с различным распределением гранул по размеру на поверхности ленты, т.е. лента неоднородна по своей структуре.

Таблица 4.1 - Содержание элементов в ленте, определенное методом EDX.

Element Number	Element Symbol	Element Name	Atomic Conc.	Weight Conc.
28	Ni	Nickel	49.84	44.66
25	Mn	Manganese	32.44	27.21
50	Sn	Tin	14.88	26.96
13	Al	Aluminium	2.84	1.17

Снимок, полученный с помощью энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (EDX) (рисунок 4.1(b)), позволяющий проанализировать распределение элементов на поверхности ленты, показывает наличие областей, обогащенных никелем (нижний левый угол), а также областей с избытком марганца (верхний правый угол). Также приведены реальные доли содержания исходных элементных компонентов (рисунок 4.1(d)). Отдельно представлены спектральные распределения элементов, определенные с помощью EDX. Приведенные выше снимки и спектр свидетельствуют о химической и структурной неоднородности образцов пленок, что в целом характерно для образцов лент, изготовленных методом быстрой закалки (спиннинга).

Измерение намагниченности  $M(T)$  в зависимости от температуры (рисунок 4.2) показывает, что образец с  $x = 2$  испытывает как магнитный (при  $T_C = 315$  К), так и магнитоструктурный фазовый переход (при  $T_C = 175$  К); тогда как образец с  $x = 4$  испытывает только магнитный фазовый переход, наблюдаемый при  $T_C = 330$  К в диапазоне температур 80-350 К.

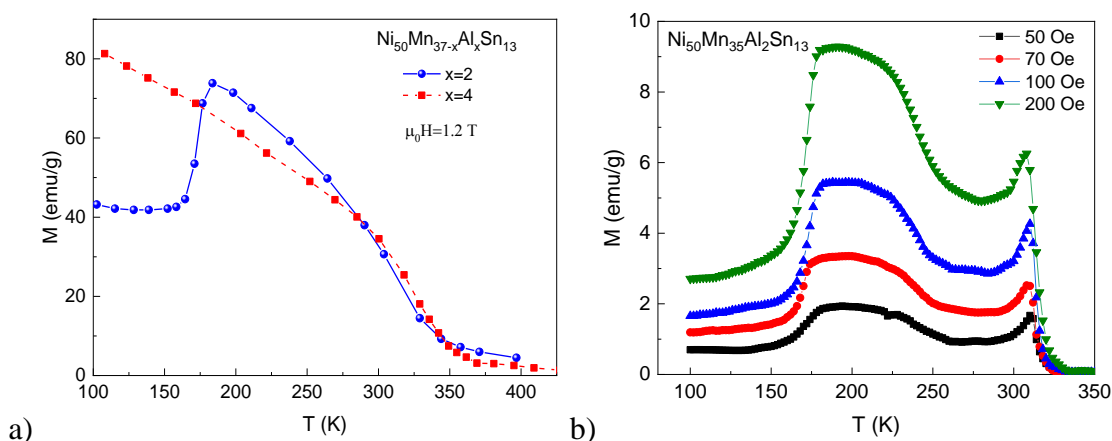
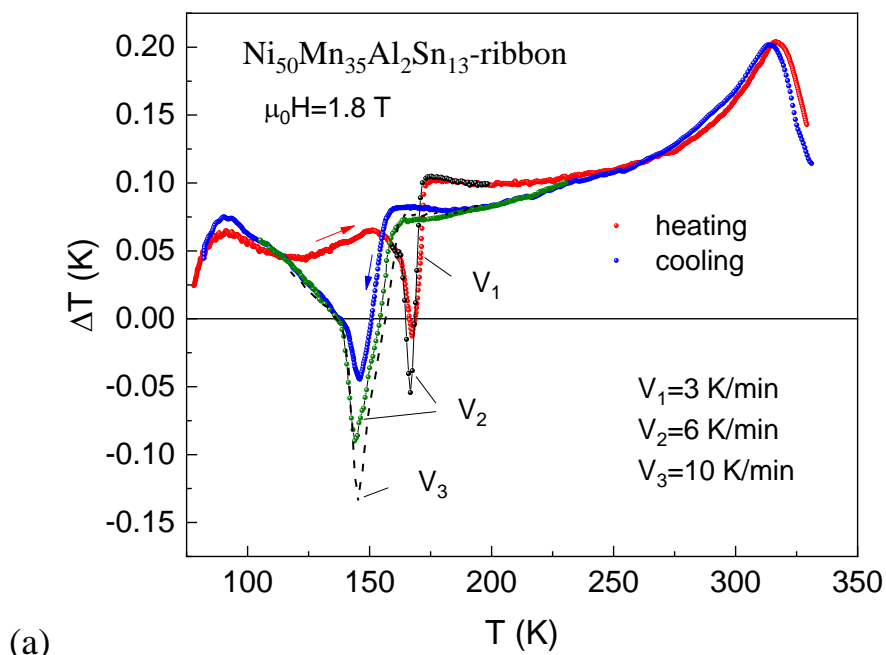


Рисунок 4.2 - а) Зависимость намагниченности от температуры для лент  $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{37-x}\text{Al}_x\text{Sn}_{13}$  ( $x = 2$  и  $4$ ). б) Зависимость  $M(T)$  в режиме нагрева для  $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{35}\text{Al}_2\text{Sn}_{13}$  в относительно слабых полях ( $H = 50, 70, 100$  и  $200$  Э).

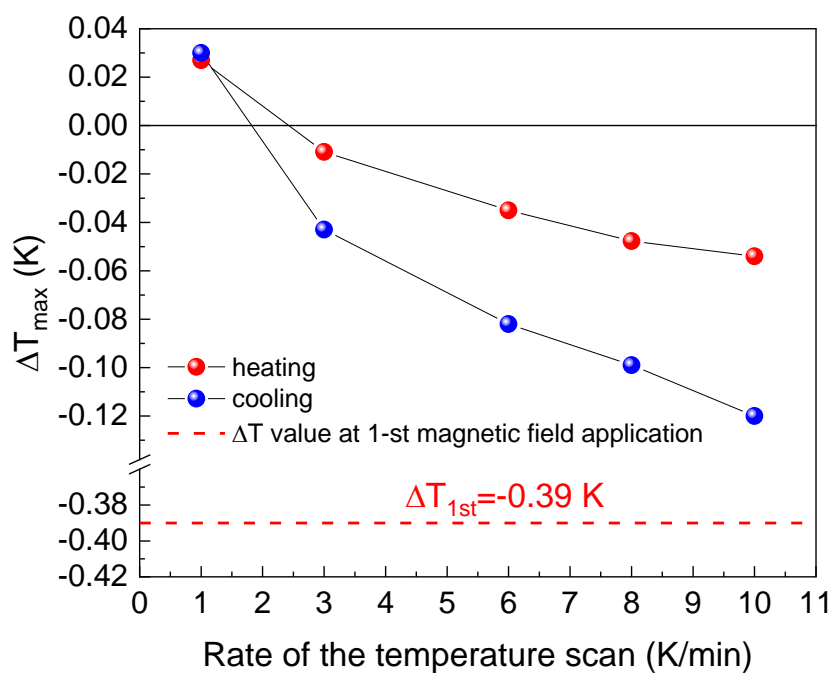
На рисунке 4.2(б) представлена зависимость  $M(T)$  для образца с  $x = 2$  в относительно слабых магнитных полях 50, 70, 100 и 200 Э. Значительное увеличение намагниченности, наблюдаемое вблизи температуры Кюри, следует приписать либо эффекту Хопкинсона [29, 30], либо сосуществованию двух кристаллических фаз [30]. Для подобных образцов ранее сообщалось о сосуществовании двух фаз вблизи  $T_C$  в сплавах Гейслера [31-33].

На рисунке 4.3(а) представлены результаты прямых измерений МКЭ для  $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{35}\text{Al}_2\text{Sn}_{13}$  в циклическом магнитном поле 1,8 Тл и частоте 0,2 Гц при различных режимах нагрева/охлаждения ( $V_1 = 3$  К/мин,  $V_2 = 6$  К/мин и  $V_3 = 10$  К/мин). Как видно из рисунка 4.3(а), величина прямого эффекта вблизи  $T_C$  в разных протоколах нагрева/охлаждения совпадает и равна  $\sim 0,2$  К при  $H = 1,8$  Тл. Отметим также, что имеется небольшой гистерезис в поведении  $\Delta T_{ad}(T)$  вблизи  $T_C$ , что также может быть связано с кристаллической/фазовой неоднородностью. Вблизи температуры мартенситного перехода наблюдается обратный МКЭ, величина которого сильно зависит от скорости сканирования температуры. Более подробная зависимость величины максимального обратного эффекта ( $\Delta T_{\max}$ ) от скорости сканирования

температуры в режимах нагрева и охлаждения представлена на рисунке 4.3(b).



(a)



(b)

Рисунок 4.3 - а) Температурная зависимость МКЭ в магнитном поле 1,8 Тл частотой  $f=0,2 \text{ Гц}$  при нагреве и охлаждении, б) Зависимость максимального значения обратного МКЭ от скорости сканирования температуры в режимах нагрева/охлаждения

Как видно из рисунка 4.3(b), при скоростях сканирования  $V=1$  К/мин отрицательного эффекта не наблюдается. В этом случае мы будем наблюдать резкий излом зависимости  $\Delta T(T)$  вблизи МСФП, но эффект останется положительным. При скоростях  $V=2$  К/мин при нагреве и охлаждении эффект становится отрицательным и увеличивается с увеличением скорости сканирования температуры.

При скорости сканирования  $V=10$  К/мин в режиме нагрева  $\Delta T_{\text{обр}}^{\text{нагр}} \approx -0.04\text{K}$ , а в режиме охлаждения  $T_{\text{обр}}^{\text{охл}} \approx -0.04\text{K}$ . Напомним, что в использованной нами методике измерения МКЭ на образец, температура которого непрерывно меняется, воздействуют переменным магнитным полем и регистрируют осцилляции температуры, вызванные воздействием магнитного поля. [46].

При таком подходе эффекты первого приложения магнитного поля не измеряются, измеряемый сигнал генерируется на основе нескольких циклов. Поэтому, чем выше скорость сканирования температуры в области магнитоструктурного фазового перехода, тем меньше циклов включения/выключения поля происходит в единицу времени и, соответственно, лишь сравнительно небольшой объем мартенситной фазы образца необратимо переходит в аустенитную фазу, и можно наблюдать высокую величину обратного магнитокалорического эффекта.

Относительно большая величина обратного эффекта в режиме охлаждения по сравнению с режимом нагрева, по нашему мнению, связана с широким температурным гистерезисом (ширина гистерезиса  $\sim 27$  К) и близостью температуры перехода МСФП к  $T_C$  при протоколе нагрева. На рисунке 4.3(b) пунктирная линия соответствует величине обратного эффекта при однократном включении и выключении магнитного поля, равной  $\Delta T_{\text{inverse}}^{1st} \approx -0.39\text{K}$ . Дальнейшее увеличение скорости сканирования должно привести к величине обратного эффекта, равной реальной величине эффекта при однократном включении магнитного поля.

При измерении МКЭ в зависимости от времени вблизи МСФП видно (рисунок 4.4), что при первом приложении магнитного поля (область АВ) величина эффекта составляет  $\Delta T \approx -0.39$  К, что примерно в 3,25 раза выше, чем наблюдалось при измерении методом модуляции при скорости сканирования  $V = 10$  К/мин. Примерно такого же порядка величины ( $-0,39$  К) можно ожидать и от косвенных оценок МКЭ. Действительно, оценки  $\Delta T$  по данным  $\Delta S$ , полученным в результате магнитных измерений [35] с использованием соотношения  $\Delta T \approx -0.39$  К в поле 1,2 Тл (где теплоемкость  $C_p \approx 375$  J/kg K) дает значения  $\Delta T \approx -1.2$  К и 0,36 К соответственно вблизи магнитоструктурного и магнитного переходов.

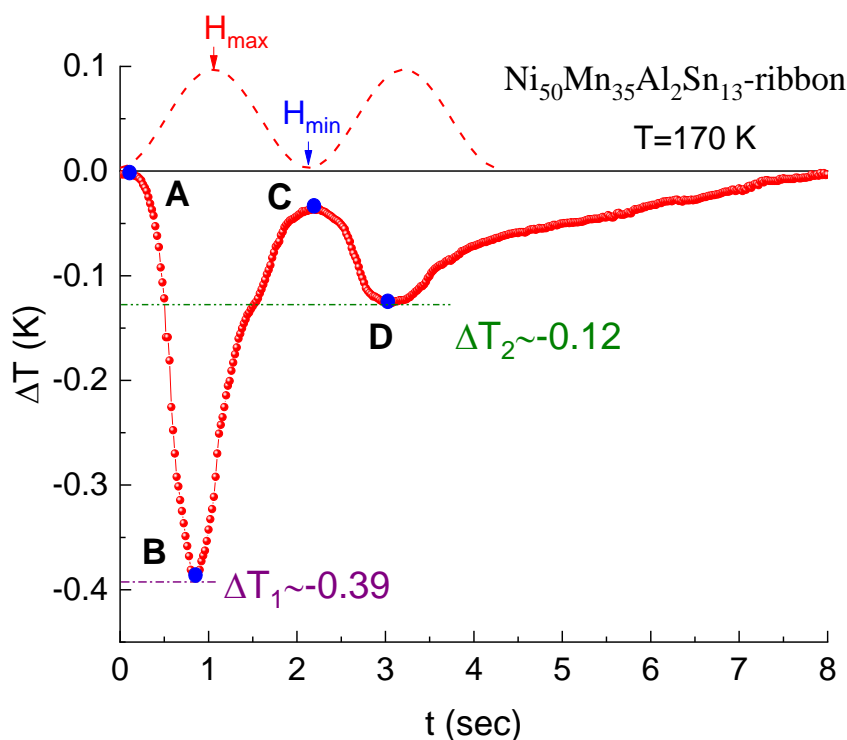


Рисунок 4.4 - Зависимость МКЭ от времени при  $T=170$  К.

Наблюдаемая разница в величине обратного МКЭ при однократном включении и выключении магнитного поля в цикле объясняется тем, что при приложении магнитного поля в первом цикле наблюдается обратный МКЭ, обусловленный переходом от низкотемпературного АФМ-мартенсита к высокотемпературному ФМ-аустениту (область А-В). Однако переход в

ферромагнитную фазу происходит не во всем объеме образца, т.е. только часть мартенсита превратится в аустенит. Какая часть мартенсита перейдет в аустенит, зависит как от напряженности поля (в данном случае поля 1,8 Тл недостаточно для превращения всего образца в аустенит), так и от температуры. Для части образца, перешедшей в аустенитную фазу, температура обратного перехода за счет гистерезиса составляет  $\sim 142$  К. Поскольку температура образца  $T = 175$  К, то при выключении поля (понижении), ферромагнитная фаза не превращается обратно в мартенсит. Поэтому в области (В-С) при выключенном магнитном поле нагрев образца имеет меньшую величину, чем охлаждение образца в области (А-В). При последующем наложении магнитного поля (область С-D) наблюдается обратный МКЭ около  $-0,12$  К, но величина эффекта в несколько раз меньше, чем при первом наложении поля.

Следует отметить, что важным фактором в таких исследованиях является кинетика фазового перехода. Это заметили авторы [33, 34, 47], давшие объяснение этому явлению. Согласно [34] наблюдаемая зависимость обратного МКЭ в циклических магнитных полях от скорости нагрева/охлаждения в образце  $\text{Ni}_{47}\text{Mn}_{40}\text{Sn}_{12,5}\text{Cu}_{0,5}$  объясняется эффектами кинетической релаксации в мартенситной фазе. Аналогичная картина наблюдается и для ленточного образца  $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{35}\text{Al}_2\text{Sn}_{13}$ : в исследуемом материале невозможно получить значительную величину МКЭ в области гистерезиса при циклическом приложении магнитного поля из-за необратимого мартенситно-аустенитного перехода. Для получения обратимого МКЭ необходимы поля, сдвигающие температуру перехода за пределы гистерезиса. Подробный теоретический анализ исследуемых структур трудно получить из-за их сложности. Тем не менее ранее были теоретически изучены фазовые переходы в системах с двумя взаимодействующими параметрами, где наблюдался аналогичный эффект [48].

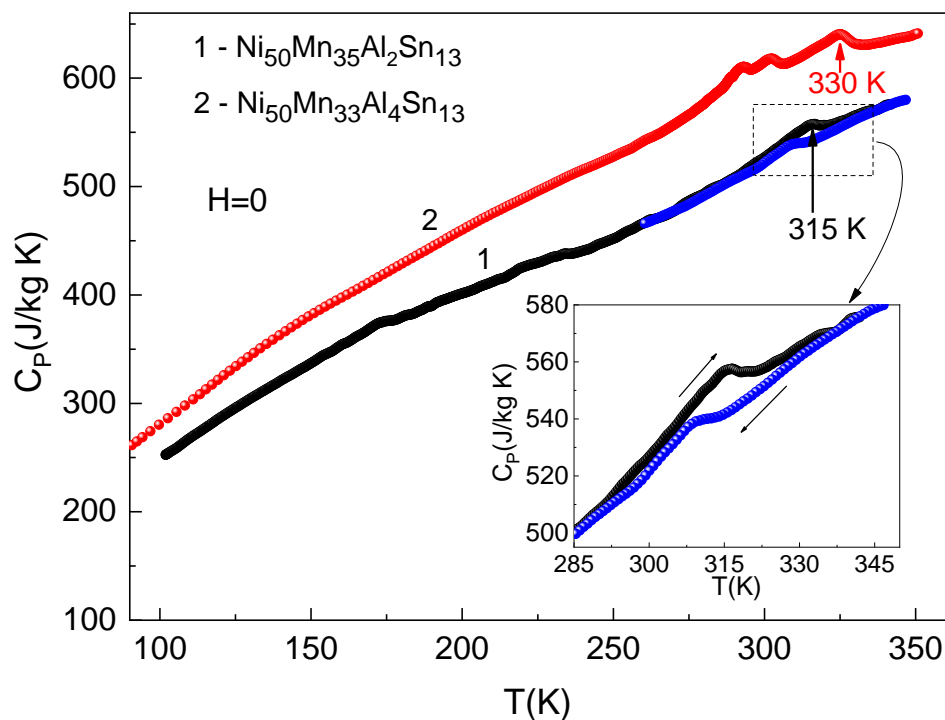


Рисунок 4.5 - Зависимость удельной теплоемкости от температуры для образцов с  $x = 2$  и 4. Для наглядности кривая 2 смещена вверх на 40 единиц. На вставке показан увеличенный гистерезис в режимах нагрева/охлаждения около  $T_C$  для случая  $x = 2$ .

На рисунке 4.5 представлены температурные зависимости теплоемкости для двух образцов с  $x = 2$  и 4. Характерного для объемных образцов резкого скачка вблизи температур фазовых переходов не наблюдается, но видны небольшие «горбики» вблизи магнитоструктурного ( $T_S = 175$  K) и магнитного ( $T_C = 315$  K) переходов. В то же время подобные аномалии отчетливо наблюдаются для ленточных образцов базового состава  $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{37}\text{Sn}_{13}$  [10]. Возможными причинами такого поведения  $C_p(T)$  являются возможные структурные искажения и химическая неоднородность лент, приводящие к размытию фазовых переходов. Следует также отметить, что рост теплоемкости по температуре для ленточных образцов более крутой и протяженный по температуре, чем для объемных образцов [36]. Как видим, для образца с  $x = 2$  вблизи  $T_C$  в режимах нагрева и охлаждения наблюдается широкий гистерезис (см. вставку рисунка 4.5), не характерный для фазовых

переходов второго рода. Такое гистерезисное поведение вблизи  $T_C$  может быть обусловлено сосуществованием двух магнитных/кристаллических фаз FM+AFM [30]. Ниже  $T_C$  на зависимости  $C_p(T)$  для образца с  $x = 4$  наблюдаются небольшие аномалии в виде двойных «горбов». Мы считаем, что эти аномалии не связаны с каким-либо фазовым переходом, а могут быть следствием микроструктурных неоднородностей образца в настоящем исследовании.

Температуропроводность – это важный термодинамический параметр, характеризующий скорость изменения температуры тела в неравновесных условиях и связана с теплоемкостью и теплопроводностью тела соотношением:  $\eta = \frac{k}{d \cdot C_p}$  ( $d$  – плотность). Значимость данного параметра состоит в том, что фактически он определяет время необходимое для установления равновесного распределения температуры при тепловых процессах и влияет на эффективность работы тепловых машин.

На рисунке 4.6 представлены температурные зависимости теплоемкости, температуропроводности и теплопроводности для образца с  $x = 2$  при  $H = 0$  в режиме нагрева. Аномалии наблюдаются в виде скачка температурно-зависимой температуропроводности  $\eta(T)$  вблизи температуры магнитного и магнитоструктурного фазовых переходов, что связано с критическим рассеянием носителей тепла на искажениях кристаллической структуры, флуктуациях параметра порядка или структурно-магнитных неоднородностях. Как правило, для  $\eta(T)$  должен наблюдаться минимум вблизи  $T_C$ , что обычно связывают с рассеянием носителей тепла на флуктуациях магнитного параметра порядка [36, 42]. В нашем случае мы наблюдаем небольшой скачок, характерный для структурных фазовых переходов, что, скорее всего, может быть обусловлено сосуществованием магнитных и структурных неоднородностей. Это подтверждается данными  $M(T)$  в слабых полях (рисунок 4.2(b)), где отчетливо видно сосуществование FM и AF фаз вблизи  $T_C$  с малой объемной долей AFM фазы. В области

магнитоструктурного фазового перехода при  $T_S = 175$  К наблюдается резкое увеличение  $\eta(T)$ . Эту аномалию мы связываем с изменениями электронной теплопроводности, точнее, удельного сопротивления, которое резко меняется при таких переходах.

Данные по удельной теплоемкости  $C_p(T)$  и температуропроводности  $\eta(T)$  можно использовать для расчета теплопроводности, поскольку они связаны соотношением  $k = \frac{d}{M} C_p \eta$  ( $d$  — плотность образца,  $M$  — молярная масса). Полученная таким образом зависимость  $k(T)$  представлена на рисунке

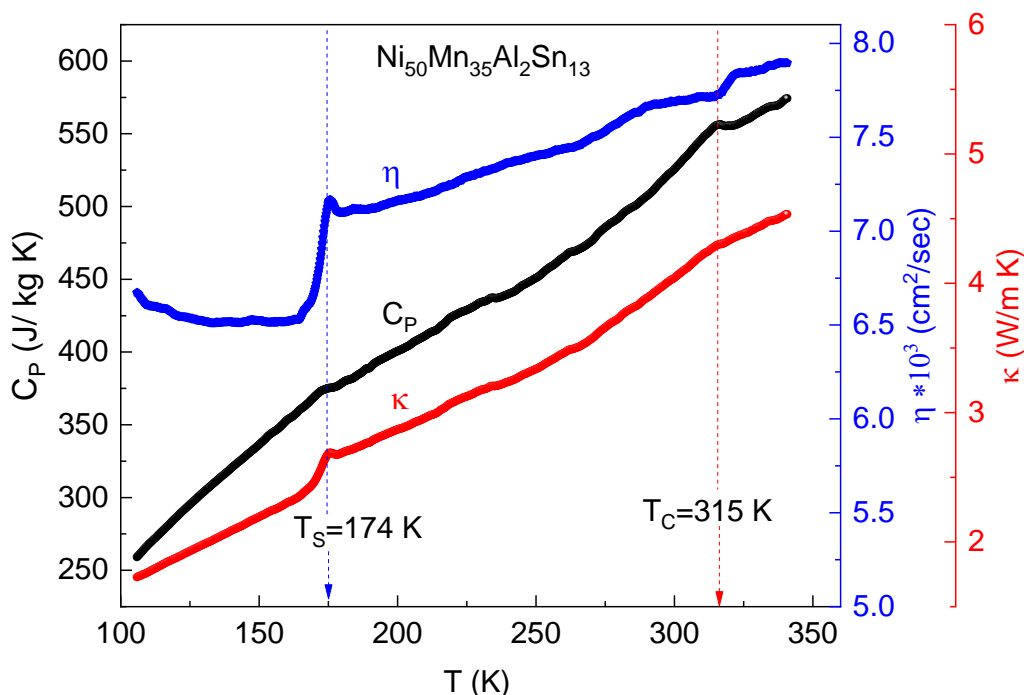


Рисунок 4.6 - Температурная зависимость удельной теплоемкости, температуропроводности и теплопроводности для образца с  $x = 2$ .

4.6. Как видно, температурная зависимость теплопроводности хорошо коррелирует с поведением  $C_p(T)$  и  $\eta(T)$ . Вблизи  $T_C$  наблюдается слабо выраженная аномалия в виде изменения наклона  $k(T)$ , связанная с изменением механизмов рассеяния носителей тепла. Вблизи магнитоструктурного фазового перехода наблюдается небольшой скачок зависимости  $k(T)$ .

Для оценки электронного вклада мы принимаем соотношение Видемана-Франца  $\kappa_e = L_0 T / \rho(T)$ , где  $L_0 = 2,44 \times 10^{-8} \text{ В}^2/\text{К}^2$  — постоянная Лоренца, а  $\rho(T)$  — зависящее от температуры удельное сопротивление (см. рисунок 4.7(a)). Оценочные результаты  $\kappa_e$  и  $\kappa_{ph} \approx \kappa_{tot} - \kappa_e$  показаны на рисунок 4.7(b).

Как видно из рисунка 4.7(b),  $\kappa_{ph} \gg \kappa_e$ , т. е. фонный вклад намного больше примерно в 10 раз, чем электронный вклад в теплопроводность. Как и ожидалось, поведение  $\kappa_e(T)$  в области мартенситного превращения коррелирует с поведением  $\rho(T)$ : с ростом температуры (т. е. доли аустенита с относительно высокой электропроводностью)  $\kappa_e$  резко увеличивается, а затем демонстрирует плавную температурную зависимость в диапазоне  $T > 175 \text{ К}$ .

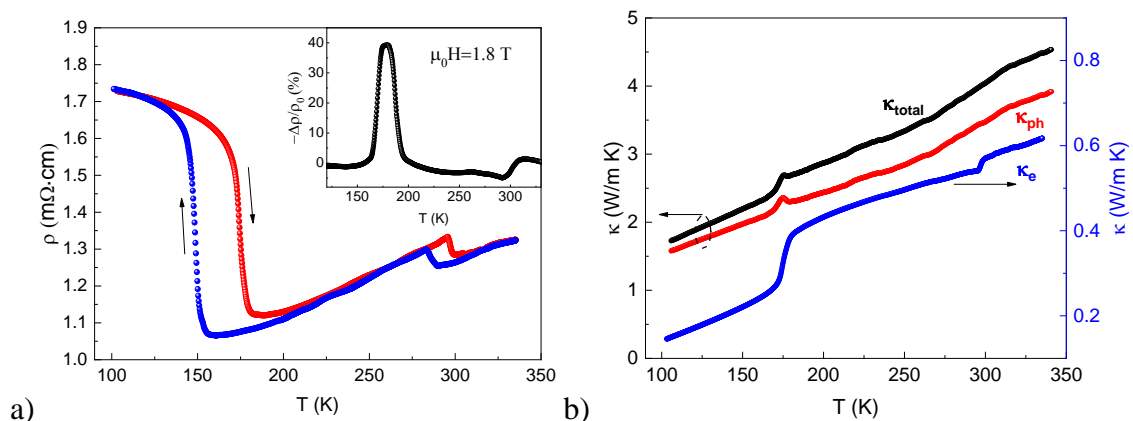


Рисунок 4.7 - а) Температурная зависимость удельного сопротивления для образца с  $x = 2$  в режимах нагрева и охлаждения. На вставке показано магнитосопротивление в зависимости от температуры при 1,8 Тл. б) Температурные зависимости полной теплопроводности, электронного и фонного вкладов для случая  $x = 2$  ( $H = 0$ ).

Значительный вклад в механизмы рассеяния могут вносить неоднородности границ зерен и структуры, которые трудно количественно оценить  $\rho(T)$  для образца с  $x = 2$  имеет вид, характерный для сплавов Гейслера с магнитоструктурными фазовыми переходами (рисунок 4.7(a)). С ростом температуры вблизи структурного перехода мартенсит–аустенит

сопротивление резко уменьшается, что обычно связывают с переходом образца из низкосимметричной модулированной мартенситной фазы в высокосимметричный кубический аустенит со структурой  $L2_1$  [22, 43, 45]. Это утверждение основано на том, что небольшой вклад в рассеяние электронов вносят мелкомасштабные структурные искажения, характерные для мартенсита и исчезающие при переходе в ферромагнитный аустенит. Кроме того, вклад в резкое увеличение сопротивления вблизи мартенситного перехода с понижением температуры может быть обусловлен открытием щели на уровне Ферми за счет введения антиферромагнитного обменного взаимодействия [4]. Однако может быть и альтернативное объяснение. На основе исследования магнитосопротивления ленточных образцов сплава  $Ni_{44.1}Mn_{44.2}Sn_{11.7}$  авторы [20] пришли к выводу, что аномалии в поведении  $\rho(T)$  при переходе в аустенитную фазу связаны с изменениями электронного спектра сплава, то есть с изменениями состояния электронной плотности вблизи поверхности Ферми. Измерения нормального коэффициента Холла в мартенситной и аустенитной фазах могли бы прояснить обсуждаемый вопрос. В области магнитного фазового перехода температурный гистерезис  $\rho(T)$ , обычно связываемый со структурным переходом, также не характерен для таких переходов. Возможно, что резкое падение сопротивления, наблюдаемое при  $T_C$ , и температурный гистерезис связаны с исчезновением остатков мартенситной фазы с иной критической температурой. Мы считаем, что это может быть следствием сосуществования магнитного двухфазного состояния вблизи  $T_C$ . Приложение магнитного поля стабилизирует высокотемпературную аустенитную фазу и приводит к смещению кривой  $\rho(T)$  в сторону низких температур, где наблюдается отрицательное магнитосопротивление, достигающее 40 % в поле 1,8 Тл (рисунок 4.7(b))

Для анализа влияния различных видов замещения на физические свойства сплавов Гейслера часто используют средневзвешенную концентрацию валентных электронов на атом ( $e/a$ ). Известно, что свойства сплавов сильно зависят от этой величины: увеличение отношения ( $e/a$ )

сопровождается ростом температуры магнитоструктурного превращения  $T_S$  [46, 47]. Замещение части атомов Mn атомами Al в сплаве  $Ni_{50}Mn_{37-x}Al_xSn_{13}$  снижает отношение с 8,11 ( $x = 0$ ) до 8,03 ( $x = 2$ ) и вызывает снижение температуры перехода аустенит-мартенсит с 307 К ( $x = 0$ ) до 172 К ( $x = 2$ ). В то же время такое замещение усиливает обменные взаимодействия между атомами Mn и Ni и приводит к небольшому повышению  $T_C$ . Это наблюдается для системы  $Ni_{50}Mn_{37-x}Al_xSn_{13}$  по данным как теплофизических, так и магнитных исследований [26].

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Показано, что в системе  $Ni_{50}Mn_{28}Ga_{22-x}(Cu, Zn)_x$  частичное замещение атомов Ga атомами Zn и Cu приводит к сближению  $T_C$  и  $T_S$ , вплоть до их совпадения. Фактически для состава  $Ni_{50}Mn_{28}Ga_{20.5}Cu_{1.5}$  мы видим совмещенный магнитоструктурный фазовый переход.
2. Анализ механизмов электро- и теплопереноса с оценкой электронной и фононной составляющих в общую теплопроводность в сплавах Гейслера показывает, что а) в системе  $Ni_{50}Mn_{28}Ga_{22-x}(Cu, Zn)_x$  доминирующий вклад в теплоперенос вносят фононы, электронная вклад составляет в максимуме 20%. Наблюдаемый скачок теплопроводности при фазовом переходе мартенсит-аустенит обусловлен фононной составляющей; б) в сплаве  $Ni_{47}Mn_{40}Sn_{13}$  вклад электронов в общую теплопроводность составляет 37% (при  $T=150$  К). А наблюдаемый скачкообразный рост  $\kappa_{tot}$  связан как с увеличением  $\kappa_e$  при переходе, так и с ростом  $\kappa_{ph}$ ; в) в ленточных образцах  $Ni_{50}Mn_{37-x}Al_xSn_{13}$   $\kappa_{ph} \gg \kappa_e$ , т. е. фононный вклад является доминирующим.
3. По результатам прямых измерений адиабатического изменения температур в объемных  $Ni_{47}Mn_{40}Sn_{13}$  и ленточных  $Ni_{50}Mn_{37-x}Al_xSn_{13}$  образцах сплавов Гейслера как классическим методом экстракции в магнитных полях до 8 Тл, так и методом модуляции магнитного поля в

циклических полях 1.8 Тл с  $f=0.2$  Гц показано, что величина  $\Delta T_{ad}$  при экстракционном методе измерения больше величины, полученным в циклических полях, из-за эффекта первого включения магнитного поля. Полевые зависимости  $\Delta T_{ad}$  вблизи магнитоструктурного фазового перехода определяются необратимым характером индуцированного магнитным полем магнитоструктурного фазового перехода и существенно зависят от температуры.

4. Показано, что величина обратного магнитокалорического эффекта  $\Delta T_{ad}$  в объемных  $Ni_{47}Mn_{40}Sn_{13}$  и ленточных  $Ni_{50}Mn_{37-x}Al_xSn_{13}$  образцах сплавов Гейслера в циклических магнитных полях 1.8 Тл зависит от скорости температурной развертки: с ростом скорости (температурной развертки образца) величина обратного МКЭ растет, и связано с уменьшением количества циклов включения магнитного поля, что приближает поведение МКЭ в циклических полях к эффекту первого включения поля.
5. Частотные зависимости магнитокалорического эффекта:
  - в сплаве  $Ni_{47}Mn_{40}Sn_{13}$  в циклическом поле 1.2 Тл наблюдается уменьшение амплитуды эффекта вблизи  $T_C$  в 2 раза при увеличении частоты магнитного поля от 1 до 30 Гц. Вблизи МСФП из-за его необратимости обратный МКЭ в циклическом магнитном поле полностью исчезает.

## **БЛАГОДАРНОСТИ**

Автор выражает глубокую благодарность и искреннюю признательность своему научному руководителю Гамзатову Адлеру Гудретдиновичу за предоставленную возможность влиться в мир экспериментатора, за продуктивную и интересную работу, а также за неоценимую помощь на всех этапах выполнения диссертационной работы. Особую благодарность и восхищение автор выражает главному научному сотруднику, д.ф.-м.н. Ахмеду Батдаловичу Батдалову и ведущему научному сотруднику Ахмеду Магомедовичу Алиеву за неоценимый вклад в профессиональное развитие, за особое мнение и готовность с интересом вести научный диалог. Благодаря доверию, опыту, поддержке и личному примеру отношения каждого из Вас, стало возможным не только написание настоящей диссертации, но и понимание своего профессионального призвания.

Автор выражает благородность сотрудникам лаборатории физики низких температур и магнетизма. Особая благодарность Ханову Лазеру Ниямудиновичу и Мухучеву Абдуле Ахмедовичу за помощь в постановке эксперимента, в частности теплопроводности и теплового расширения.

## Публикации автора по теме диссертации

*В изданиях, рекомендованных ВАК*

- A1. Тепловые, магнитные и магнитотранспортные свойства быстрозакаленного ленточного образца  $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{35}\text{Al}_2\text{Sn}_{13}$  / Ш.К. Хизриев, А.Г. Гамзатов, А.Б. Батдалов, А.М. Алиев, Л.Н. Ханов, D.-H. Kim, S.-C. Yu, N.H. Yen, N.H. Dan // Физика твердого тела. – 2020. – Т. 62. – С.1132-1136.
- A2. Теплоемкость, теплопроводность и магнитокалорический эффект в сплаве Гейслера  $\text{Ni}_{47}\text{Mn}_{40}\text{Sn}_{13}$  / Ш.К. Хизриев, А.Г. Гамзатов, А.Б. Батдалов, А.М. Мухучев, А.М. Алиев [и др.] // Физика твердого тела. – 2022. – Т. 64. – С.2094-2099.
- A3. Прямой и обратный магнитокалорический эффект в ленточном образце сплава Гейслера  $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{35}\text{Al}_2\text{Sn}_{13}$  / Ш. К. Хизриева, А. Г. Гамзатова, А. М. Алиева // Физика металлов и металловедение. – 2022. – Т. 123. – С.420–424.

*В изданиях, входящих в международную базу цитирования Web of Science и Scopus.*

- A4. Phase transitions, thermal, electrical, and magnetocaloric properties of  $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{37-x}\text{Al}_x\text{Sn}_{13}$  ( $x=2, 4$ ) ribbon samples / Sh.K. Khizriev, A.G. Gamzatova, A.B. Batdalov, A.M. Aliev, L.N. Khanov [et al.] // Journal of Alloys and Compounds. – 2020. – V. 842. – P. 155783.
- A5. Dynamics of the magnetocaloric effect in cyclic magnetic fields in  $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{35}\text{Al}_2\text{Sn}_{13}$  ribbon sample / A. G. Gamzatov, A. M. Aliev, A. B. Batdalov, Sh. K. Khizriev [et al.] // Journal of Materials Science. - 2021. – V. 56. – P. 15397–15406.
- A6. Anomalous heat transfer near the martensite-austenite phase transition in  $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{28}\text{Ga}_{22-x}(\text{Cu}, \text{Zn})_x$  ( $x = 0; 1.5$ ) alloys / A.G. Gamzatov, A.B. Batdalov,

A.M. Aliev, Sh.K. Khizriev [et al.] // *Intermetallics*. - 2022. – V. 143. - P. 107491.

- A7. High frequency dependence of the magnetocaloric effect in the  $\text{Ni}_{47}\text{Mn}_{40}\text{Sn}_{13}$  alloy: direct measurement / A.G. Gamzatov, A.B. Batdalov, Sh.K. Khizriev, A. M. Aliev [et al.] // *Journal of Materials Science*. – 2023. – V. 58. – P. 8503-8514.

*Объекты интеллектуальной собственности*

- A8. Программа для измерения теплоемкости методом ас-калориметрии при высоких температурах / А. М. Алиев, Ш. К. Хизриев. - №2021619927. – дата регистрации 18.06.2021 г.

*В других изданиях*

- A9. Гамзатов А.Г., Хизриев Ш.К., Батдалов А.Б., Алиев А.М. Прямые измерения магнитокалорического эффекта сплава  $\text{Ni}_{47}\text{Mn}_{40}\text{Sn}_{13}$  в циклических магнитных полях // Сборник трудов семинара «Дни калорики в Королеве: Функциональные материалы и их приложения», 16-20 августа. — Королев, Россия. — 2022. — С. 38.
- A10. Ш. К. Хизриев, А. Г. Гамзатов, А. М. Алиев. Магнитокалорические свойства объёмных и ленточных образцов сплавов Гейслера в циклических магнитных полях // Сборник тезисов семинара «Дни калорики в Дагестане: Функциональные материалы и их приложения», 27-31 мая. — Дербент, Россия. — 2023. — С.118.
- A11. Ш.К. Хизриев, А.Г. Гамзатов, А.Б. Батдалов, А.М. Алиев. Тепловые, магнитные и магнитокалорические свойства сплавов Гейслера  $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{28}\text{Ga}_{22-x}(\text{Cu}, \text{Zn})_x$  ( $x = 0; 1.5$ ) // Тезисы докладов XXI Всероссийской школы-семинара по проблемам физики конденсированного состояния вещества (СПФКС-2021), 18-25 марта. — Екатеринбург. — 2021. — С. 111.

- A12. Ш.К. Хизриев, А.Г. Гамзатов, А.М. Алиев. Прямой и обратный магнитокалорические эффекты в ленточном образце сплава Гейслера  $\text{Ni}_{45}\text{Co}_5\text{Mn}_{31}\text{Al}_{19}$  // Тезисы докладов XXI Всероссийской школы-семинара по проблемам физики конденсированного состояния вещества (СПФКС-2021), 18-25 марта. — Екатеринбург. — 2021. — С. 112.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Ort'in J.* Hysteresis in shape-memory materials, *The Science of Hysteresis* / J. Ort'in, A. Planes, L. Delaey // *Hysteresis in materials*. – 2006. – V.3. – P. 467-553.
2. *Webster P. J.* Magnetic order and phase transformation in Ni<sub>2</sub>MnGa / P. J. Webster, K.R.A. Ziebeck, S.L. Town, M.S. Peak // *Philosophical Magazine B*. – 1984. – V.49. – P.295–310.
3. *Buchelnikov V.D.* Magnetocaloric effect in Ni-Mn-X (X = Ga, In, Sn, Sb) Heusler alloys / V.D. Buchelnikov, V.V. Sokolovskiy // *The Physics of Metals and Metallography*. - 2011. – V.112. – P. 633–665.
4. *Entel P.* Shape Memory Alloys: a Summary of Recent Achievements / P. Entel V.D. Buchelnikov, M.E. Gruner, A.H. Hucht, V.V. Khovailo, S.K. Nayak, A.T. Zayak // *Materials Science Forum*. – 2008. – V.583. – P. 21–41.
5. *Planes A.* Magnetocaloric effect and its relation to shape-memory properties in ferromagnetic Heusler alloys / A. Planes L. Mañosa, M. Acet // *Journal of Physics: Condensed Matter*. – 2009. – V.21. – P. 233201.
6. *Sharma V. K.* Magnetocaloric effect in Heusler alloys Ni<sub>50</sub>Mn<sub>34</sub>In<sub>16</sub> and Ni<sub>50</sub>Mn<sub>34</sub>Sn<sub>16</sub> / V.K. Sharma, M.K. Chattopadhyay, R. Kumar, T. Ganguli, P. Tiwari, S.B. Roy // *Journal of Physics: Condensed Matter*. – 2007. – V.19. – P. 496207.
7. *Dubenko I.* Magnetocaloric effects in Ni–Mn–X based Heusler alloys with X=Ga, Sb, In / I. Dubenko, M. Khan, A.K. Pathak, B.R. Gautam, S. Stadler, N. Ali // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. – 2009. – V.321. – P. 754-757.
8. *Krenke T.* Martensitic transitions and the nature of ferromagnetism in the austenitic and martensitic states of Ni–Mn–Sn alloys / T. Krenke, M. Acet, E. F. Wassermann, X. Moya, L. Mañosa, and A. Planes // *Physical Review B*. - 2005. – V.72. – P. 014412.

9. *Li Z.* Observation of exchange bias in the martensitic state of  $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{36}\text{Sn}_{14}$  Heusler alloy / Z. Li, C. Jing, J. Chen, S. Yuan, S. Cao, J. Zhang // *Appl. Phys. Lett.* – 2007. – V.91. – P. 112505.
10. *M. Khan,* Exchange bias behavior in Ni-Mn-Sb Heusler alloys / M. Khan, I. Dubenko, S. Stadler, N. Ali // *Appl. Phys. Lett.* – 2007. – V.91. – P. 072510.
11. *Базаров, И.П.* Термодинамика / И.П. Базаров // М.: Физ.-мат. Литература. - 1961. – P. 292.
12. *Гражданкина, Н.П.* Число валентных электронов и структура металлов и интерметаллических соединений / Н.П. Гражданкина // *УФН.* – 1968. – Т.96. – № 2. – P. 291-325.
13. *Хачатурян, А.Г.* Теория фазовых превращений и структура твердых растворов / А.Г. Хачатурян // Москва: Изд-во Наука. - 1974. – P. 384.
14. *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.
15. *Гуляев, А.П.* Металловедение: учебник для вузов / А.П. Гуляев. // 6-е изд. перераб. и доп. – М.: Металлургия. - 1986. – С. 544.
16. *Chen L.* Magnetic entropy change and transport properties in  $\text{Ni}_{45}\text{Co}_5\text{Mn}_{36.6}\text{In}_{13.4}$  melt-spun ribbons / L. Chen, F.X. Hu, J. Wang, L.F. Bao, X.Q. Zheng, L.Q. Pan, J.H. Yin, J.R. Sun, B.G. Shen // *J. Alloys. Compd.* - 2013. – V.549. – P. 170.
17. *Xuan H.C.* Effect of annealing on the martensitic transformation and magnetoresistance in Ni–Mn–Sn ribbons / H.C. Xuan, Y. Deng, D.H. Wang, C.L. Zhang, Z.D. Han, Y.W. Du // *J. Phys. D.* – 2008. – V.41. – P. 215002.
18. *Chatterjee S.* Metastability and magnetic memory effect in  $\text{Ni}_2\text{Mn}_{1.4}\text{Sn}_{0.6}$  / S Chatterjee, S. Giri, S. Majumdar, S.K. De // *Phys. Rev. B.* – 2008. – V.77. – P.012404.
19. *Sharma V. K.* Large magnetoresistance in  $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{31}\text{In}_{16}$  alloy // V.K. Sharma, M.K. Chattopadhyay, K.H.B. Shaeb, A. Chouhan, S.B. Roy // *Appl. Phys. Lett.* – 2006. – V.89. – P. 222509

20. *Zheng Q.* / Q. Zheng, G. Zhu, Z. Diao, D. Banerjee, D.G. Cahill. // *Adv.Eng. Mater.* – 2019. – P.1801342.
21. *Zhang B.* Giant magnetothermal conductivity in the Ni–Mn–In ferromagnetic shape memory alloys // B. Zhang, X.X. Zhang, S.Y. Yu, J.L. Chen, Z.X. Cao, G.H. Wu // *Appl. Phys. Lett.* – 2007. – V.91. P. 012510.
22. *Kuo Y.K.* Anomalous thermal properties of the Heusler alloy  $\text{Ni}_{2+x}\text{Mn}_{1-x}\text{Ga}$  near the martensitic transition // Y.K. Kuo, K.M. Sivakumar, H.C. Chen, J.H. Su, C.S. Sue // *Phys. Rev. B.* – 2005. – V.72. – P. 054116.
23. *Batdalov A.B.* Magnetic, thermal, and electrical properties of an  $\text{Ni}_{45.37}\text{Mn}_{40.91}\text{In}_{13.72}$  Heusler alloy / A.B. Batdalov, A.M. Aliev, L.N. Khanov, V.D. Buchel'nikov, V.V. Sokolovskii, V.V. Koledov, V.G. Shavrov, A.V. Mashirov, E.T. Dil'mieva // *JETP.* 2016. – V.122. – P. 874.
24. *Chandra L.S.S.* Temperature dependence of thermoelectric power and thermal conductivity in ferromagnetic shape memory alloy  $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{34}\text{In}_{16}$  in magnetic fields / L.S.S. Chandra, M.K. Chattopadhyay, V.K. Sharma, S.B. Roy, S.K. Pandey // *Phys. Rev. B.* – 2010. – V.81. - P. 195105.
25. *Rudajevova A.* Thermal diffusivity and thermal conductivity of  $\text{Ni}_{53.6}\text{Mn}_{27.1}\text{Ga}_{19.3}$  shape memory alloy / A. Rudajevova // *Int. J. Therm. Sci.* – 2008. – V.47. P. 1243.
26. *Gamzatov A.G.* Anomalous heat transfer near the martensite-austenite phase transition in  $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{28}\text{Ga}_{22-x}(\text{Cu}, \text{Zn})_x$  ( $x=0; 1.5$ ) alloys / A.G. Gamzatov, A.B. Batdalov, A.M. Aliev, Sh.K. Khizriev, V.V. Khovaylo, A. Ghotbi Varzaneh, P. Kameli, I. Abdolhosseini Sarsari, S. Jannati // *Intermetallics.* – 2022. – V.143. – P. 107491.
27. *Kařtil J.* Complex transport properties of the  $\text{Ni}_{1.92}\text{Mn}_{1.56}\text{Sn}_{0.52}$  Heusler alloy and its magnetic behavior / J. Kařtil, J. Kamar'ad, M. M'ıřek, J. Hejtm'aneč, Z. Arnold // *J. Magn. Magn. Mater.* – 2018. – V.466. – P. 260.
28. *Podgornykh S.M.* Heat capacity of the  $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{37}(\text{In}_{0.2}\text{Sn}_{0.8})_{13}$  alloy / S.M. Podgornykh, E.G. Gerasimov, N.V. Mushnikov, T. Kanomata // *J. Phys. Conf. Ser.* – 2011. – V.266. – P. 012004.

29. *Kuo Y.K.* Anomalous thermal properties of the Heusler alloy  $\text{Ni}_{2+x}\text{Mn}_{1-x}\text{Ga}$  near the martensitic transition // Y.K. Kuo, K.M. Sivakumar, H.C. Chen, J.H. Su, C.S. Sue // *Phys. Rev. B.* – 2005. – V.72. – P. 054116.
30. *Khovaylo V.V.* Adiabatic temperature change at first-order magnetic phase transitions:  $\text{Ni}_{2.19}\text{Mn}_{0.81}\text{Ga}$  as a case study / V.V. Khovaylo, K.P. Skokov, Y.S. Loshkid'ko, V.V. Koledov, V.G. Shavrov, V.D. Buchelnikov, S.V. Taskaev, H. Miki, T. Takagi and A.N. Vasiliev // *Phys. Rev. B.* – 2008. – V.78. – P. 060403(R).
31. *Gschneidner, K.A.* On the nature of the magnetocaloric effect of the first-order magnetostructural transition / K.A. Gschneidner, Y. Mudryk, V.K. Pecharsky // *Scripta Materialia.* – 2012. – V.67. – №. 6. – P. 572-577.
32. *Кошкидько, Ю.С.* Анизотропия магнитокалорического эффекта Монокристаллов соединений 3d- и 4f-металлов в области магнитных фазовых переходов: Дис. канд. физ.-мат. наук: 01.04.11 / Кошкидько Юрий Сергеевич. – Тверь, 2011. –162 с.
33. *Franco V.* The Magnetocaloric Effect and Magnetic Refrigeration Near Room Temperature: Materials and Models / V. Franco, J.S. Bliaquez, B. Ingale, A. Conde // *Rev. Mater. Res.* - 2012. – V.42. – P. 305.
34. *Sandeman K.G.* Magnetocaloric materials: The search for new systems / K.G. Sandeman // *Scripta Materialia.* – 2012. – V.67. – P. 566.
35. *Phan M.-H.* Review of the magnetocaloric effect in manganite materials / M.-H. Phan, S.-C. Yu // *J. Magn. Magn. Mater.* – 2007. – V.308. – P. 325.
36. *Aliev A.M.* Structure and magnetocaloric properties of  $\text{La}_{1-x}\text{K}_x\text{MnO}_3$  manganites / A.M. Aliev, A.G. Gamzatov, A.B. Batdalov, A.S. Mankevich, I.E. Korsakov // *Physica B: Condensed Matter.* – 2011. – V.406. – P. 885.
37. *Phan T.L.* Coexistence of conventional and inverse magnetocaloric effects and critical behaviors in  $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{50-x}\text{Sn}_x$  ( $x= 13$  and  $14$ ) alloy ribbons / P. Zhang, N.H. Dan, N.H. Yen, P.T. Thanh, T.D. Thanh, M.H. Phan, S.C. Yu // *Appl. Phys. Lett.* – 2012. – V.101. – P. 212403.

38. R *Caballero-Flores R.* Magnetocaloric effect, magnetostructural and magnetic phase transformations in  $\text{Ni}_{50.3}\text{Mn}_{36.5}\text{Sn}_{13.2}$  Heusler alloy ribbons / L. Gonz'alez-Legarreta, W.O. Rosa, T. S'anchez, V.M. Prida, Ll. Escoda, J.J. Suñol, A.B. Batdalov, A.M. Aliev, V.V. Koledov, V.G. Shavrov, B. Hernando // *J. Alloys. Compd.* – 2015. – V. **629**. – P. 332.
39. *Aliev A.M.* Magnetocaloric effect in ribbon samples of Heusler alloys Ni–Mn–M (M= In, Sn) / A.B. Batdalov, I.K. Kamilov, V.V. Koledov, V.G. Shavrov, V.D. Buchelnikov, J. Garcia, V.M. Prida, B. Hernando // *Appl. Phys. Lett.* – 2010. – V. **97**. – P. 212505.
40. *Wu D.* Atomic ordering effect in  $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{37}\text{Sn}_{13}$  magnetocaloric ribbons / S. Xue, J. Frenzel, G. Eggeler, Q. Zhai, H. Zheng // *Mater. Sci. Eng. A.* – 2012. – V. **534**. – P. 568.
41. *Yang Y.B.* Structure and exchange bias of  $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{37}\text{Sn}_{13}$  ribbons / X.B. Ma, X.G. Chen, J.Z. Wei, R. Wu, J.Z. Han, H.L. Du, C.S. Wang, S.Q. Liu, Y.C. Yang, Y. Zhang, J.B. Yang // *J. Appl. Phys.* – 2012. – V. **111**. – P. 07A916.
42. *Алиев А.М.* Магнитокалорические свойства манганитов в переменных магнитных полях / А.М. Алиев, А.Б. Батдалов, В.С. Калитка // *Письма в ЖЭТФ.* – 2009. – Т. 90. – С. 736.
43. *Planes A.* Magnetocaloric effect and its relation to shape-memory properties in ferromagnetic Heusler alloys / A. Planes L. Mañosa, M. Acet // *Journal of Physics: Condensed Matter.* – 2009. – V. **21**. – P. 233201.
44. *Tol'edano J.C.* The Landau Theory of Phase Transitions / J.C. Tol'edano, P. Tol'edano // Singapore: World Scientific. - 1987.
45. *Triguero C.* Magnetocaloric effect in metamagnetic systems / C. Triguero, M. Porta, A. Planes // *Phys. Rev. B.* – 2007. – V. **76**. – P. 094415.
46. *Bean C.P.* Magnetic disorder as a first-order phase transformation. / C.P. Bean, D.S. Rodbell // *Phys. Rev.* – 1962. – V. **126**. – P. 104–15.
47. *Ort'in J.* Hysteresis in shape-memory materials, The Science of Hysteresis / J. Ort'in, A. Planes, L. Delaey // *Hysteresis in materials.* – 2006. – V. **3**. – P. 467–553.

48. *Pecharsky V.K.* Thermodynamics of the magnetocaloric effect / V.K. Pecharsky, K.A. Gschneidner, Jr., A.O. Pecharsky, A.M. Tishin // *Phys. Rev. B.* – 2001. – V.64. – P. 144406.
49. *Koshkid'ko Y.S.* Magnetocaloric properties of Gd in fields up to 14 T / Y.S. Koshkid'ko, J. Ćwik, T.I. Ivanova, S.A. Nikitin, M. Miller, K. Rogacki. // *JMMM.* – 2017. – V. 433. – P. 234-238.
50. *Дильмиева Э.Т.* Кандидатская диссертация / Структура и магнитокалорические свойства сплавов Гейслера семейств Ni-Mn-Z (Z = Ga, Sn, In) и соединения MnAs в сильных магнитных полях // тема диссертации и автореферата по ВАК РФ 01.04.07. – 2018.
51. *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.
52. *Bozhko A.D.* Phase transitions in the ferromagnetic alloys  $Ni_{2+x}Mn_{1-x}Ga$  / A.D. Bozhko, A.N. Vasil'ev, V.V. Khovailo, V.D. Buchelnikov, I.E. Dikshtein, S.M. Seletskii, V.G. Shavrov // *JEPT Lett.* – 1998. – V.67. – P. 227.
53. *Filippov D.A.* The magnetic field influence on magnetostructural phase transition in  $Ni_{2.19}Mn_{0.81}Ga$  / D.A. Filippov, V.V. Khovailo, V.V. Koledov, E.P. Krasnoperov, R.Z. Levitin, V.G. Shavrov, T. Takagi // *J. Magn. Magn Mater.* – 2003. – V.507. – P. 258–259.
54. *Cherechukin A.A.* Training of the Ni–Mn–Fe–Ga ferromagnetic shape-memory alloys due cycling in high magnetic field / A.A. Cherechukin, V.V. Khovailo, R.V. Koposov, E.P. Krasnoperov, T. Takagi, J. Tani // *J. Magn. Magn. Mater.* – 2003. – V.523. - P. 258–259.
55. *Khovailo V.V.* Aging-induced complex transformation behavior of martensite in  $Ni_{57.5}Mn_{17.5}Ga_{25}$  shape memory alloy // V.V. Khovailo R. Kainuma, T. Abe, K. Oikawa, T. Takagi // *Scripta Mater.* – 2004. – V.51. – P. 13.
56. *Babita I. M.M.* Phase transformation and magnetic properties in Ni–Mn–Ga Heusler alloys // I. Babita, Raja, R. Gopalan, V. Chandrasekaran, S. Ram // *J. Alloys Compd.* – 2007. – V.432. – P. 23.

57. *Khan M.* The structural and magnetic properties of  $\text{Ni}_2\text{Mn}_{1-x}\text{M}_x\text{Ga}$  (M-Co, Cu) / I. Dubenco, Sh Stadler, N. Ali // *J. Appl. Phys.* – 2005. – V.97. – P. 10M304.
58. *Zheludev A.* Precursor effects and premartensitic transformation in  $\text{Ni}_2\text{MnGa}$  / S.M. Shapiro, P. Wochner, L.E. Tanner // *Phys. Rev. B* – 1996. – V.54. – P. 15045.
59. *Vasil'ev A.N.* Structural and magnetic phase transitions in shape-memory alloys  $\text{Ni}_{2+x}\text{Mn}_{1-x}\text{Ga}$  / A.D. Bozhko, V.V. Khovailo, I.E. Dikshtein, V.G. Shavrov, V. D. Buchelnikov, M. Matsumoto, S. Suzuki, T. Takagi, J. Tani // *Phys. Rev. B* – 1999. – V.59. – P. 1113.
60. *Khovaylo V.V.* Phase transitions in with a high  $\text{Ni}_{2+x}\text{Mn}_{1-x}\text{Ga}$  excess / V.D. Buchelnikov, R. Kainuma, V.V. Koledov, M. Ohtsuka, V. G. Shavrov, T. Takagi, T. Taskaev, A.N. Vasiliev // *Phys. Rev. B.* – 2005. – V.72. – P. 224408.
61. *Chernenko V.A.* Compositional instability of  $\beta$ -phase in Ni-Mn-Ga alloys // *Scripta Mater.* – 1999. – V.40. – P. 523.
62. *Bruck E.* Developments in magnetocaloric refrigeration// *J. Phys. D: Appl. Phys.* – 2005. – V.38. – P. R381.
63. *O'Handley R.C.* Model for strain and magnetization in magnetic shape-memory alloys // *J. Appl. Phys.* – 1998. – V.83. – P. 3263.
64. *Murray S.J.* 6% magnetic-field-induced strain by twin-boundary motion in ferromagnetic Ni–Mn–Ga / S.J. Marioni, S.M. Allen, R.C. O'Handley // *Appl. Phys. Lett.* – 2000. – V.77. – P. 886.
65. *Tickle R.* Ferromagnetic shape memory in the NiMnGa system / R.D. James, T. Shield, M. Wuttig, V.V. Kokorin // *IEEE Trans. Magn.* – 1999. – V.35. – P.4301.
66. *Long Y.* Phase transition processes and magnetocaloric effects in the Heusler alloys NiMnGa with concurrence of magnetic and structural phase transition / Z.Y. Zhang, Wen, G.H. Wu, R.C. Ye, Y.Q. Chang, F.R. Wan // *J. Appl. Phys.* – 2005. – V.98. – P. 046102.

67. *Devi P.* Improved magnetostructural and magnetocaloric reversibility in magnetic Ni-Mn-In shape-memory Heusler alloy by optimizing the geometric compatibility condition // P. Devi, C.S. Mejía, M. Ghorbani Zavareh, K.K. Dubey, P. Kushwaha, Y. Skourski, C. Felser, M. Nicklas, S. Singh // *Phys. Rev. Materials.* – 2019. – V.3. – P. 062401(R)
68. *Varzaneh A.G.* Effect of Cu substitution on magnetocaloric and critical behavior in  $\text{Ni}_{47}\text{Mn}_{40}\text{Sn}_{13-x}\text{Cu}_x$  alloys / A. Ghotbi Varzaneh, P. Kameli, T. Amiri, K.K. Ramachandran, A. Mar, I. Abdolhosseini Sarsari, J.L. Luo, T. H. Etsell, H. Salamati // *JALCOM.* - 2017. – V.708. – P. 34-42.
69. *Varzaneh A.G.* Magnetic and magnetocaloric properties of  $\text{Ni}_{47}\text{Mn}_{40}\text{Sn}_{13-x}\text{Zn}_x$  alloys: Direct measurements and first-principles calculations / A. Ghotbi Varzaneh, P. Kameli, I.A. Sarsari, M.G. Zavareh, C.S. Mejia, T. Amiri, Y. Skourski, J.L. Luo, T.H. Etsell, V.A. Chernenko // *Phys. Rev. B.* – 2020. – V.101. – P. 134403.
70. *Varzaneh A.G.* Effect of heat treatment on martensitic transformation of  $\text{Ni}_{47}\text{Mn}_{40}\text{Sn}_{13}$  ferromagnetic shape memory alloy prepared by mechanical alloying / A. Ghotbi Varzaneh, P. Kameli, V.R. Zahedi, F. Karimzadeh, H. Salamati // *Met. Mater. Int.* – 2015. – V.21. – P. 758.
71. *Gamzatov A.G.* Inverse-direct magnetocaloric effect crossover in  $\text{Ni}_{47}\text{Mn}_{40}\text{Sn}_{12.5}\text{Cu}_{0.5}$  Heusler alloy in cyclic magnetic fields / A.G. Gamzatov A.M. Aliev, A. Ghotbi Varzanah, P. Kameli, I. Abdolhosseini Sarsari, S.C. Yu // *Appl. Phys. Lett.* – 2018. – V.113. – P. 172406.
72. *Zhang X.* Enhanced magnetocaloric effect in Ni-Mn-Sn-Co alloys with two successive magnetostructural transformations / X. Zhang H. Zhang, M. Qian, L. Geng // *Scientific Reports.* – 2018. - V.8. – P. 8235.
73. *Titov I.* Hysteresis effects in the inverse magnetocaloric effect in martensitic Ni-Mn-In and Ni-Mn-Sn / I. Titov, M. Acet, M. Farle, D. Gonzalez-Alonso, L. Manosa, A. Planes, and T. Krenke // *J. Appl. Phys.* – 2012. – V.112. – P. 073914.

74. *Khovaylo V. V.* Reversibility and irreversibility of magnetocaloric effect in a metamagnetic shape memory alloy under cyclic action of a magnetic field / V.V. Khovaylo K.P. Skokov, O. Gutfleisch, H. Miki, R. Kainuma, T. Kanomata // APPLIED PHYSICS LETTERS. – 2010. – V.97. P. 052503.
75. *Nguyen H.Y.* Influence of Al on structure, magnetic properties and magnetocaloric effect of  $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{37-x}\text{Al}_x\text{Sn}_{13}$  ribbons / H.Y. Nguyen, T.M. Nguyen, M.Q. Vu, T.T. Pham, D.T. Tran, H.D. Nguyen, L.T. Nguyen, H.H. Nguyen, V. Koledov, A. Kamantsev, A. Mashirov, H.D. Nguyen // Adv. Nature Sci: Nanosci. Nanotechnol. – 2018. – V.9. – P.025007.
76. *Sullivan P.* Steady-state ac-temperature calorimetry / P. Sullivan, G. Seidel. // Phys. Rev. – 1968. – V.173. –P. 679-685.
77. *Rodionova I.D.* Magnetocaloric effect in  $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{35}\text{In}_{15}$  Heusler alloy in low and high magnetic fields / Y.S. Koshkid'ko, J. Cwik, A. Quetz, S. Pandey, A. Aryal, I.S. Dubenko, S. Stadler, N. Ali, I.S. Titov, M. Blinov, M.V. Prudnikova, V.N. Prudnikov, E. Lahderanta, A.B. Granovskii // JETP Lett. – 2015. – V.101. – P. 385–389.
78. *Gottschall T.* Large reversible magnetocaloric effect in Ni–Mn–In–Co / K.P. Skokov, B. Frincu, O. Gutfleisch // Appl. Phys. Lett. – 2015. – V.106. – P. 021901.
79. *Gottschall T.* A multicaloric cooling cycle that exploits thermal hysteresis // A. Gracia-Condal, M. Fries, A. Taubel, L. Pfeuffer, L. Manosa, A. Planes, K.P. Skokov, O. Gutfleisch // Nature Mater. – 2018. – V.17. – P. 929–934.
80. *Gottschall T.* Dynamical effects of the martensitic transition in magnetocaloric Heusler alloys from direct  $\Delta T_{ad}$  measurements under different magnetic-field-sweep rates / K.P. Skokov, F. Scheibel, M. Acet, M. GhorbaniZavareh, Y. Skourski, J. Wosnitza, M. Farle, O. Gutfleisch // Phys. Rev. Appl. – 2016. – V.5 (2). – P. 024013.
81. *Czaja P.* Low temperature stability of 4O martensite in  $\text{Ni}_{49.1}\text{Mn}_{38.9}\text{Sn}_{12}$  metamagnetic Heusler alloy ribbons / J. Przewoźnik, Ł. Gondek, L. Hawelek, A. Żywczak, E. Zschech // J. Magn. Magn. Mater. – 2017. – V.421. – P. 19–24.

82. *Aliev A.M.* Magnetocaloric effect in manganites in alternating magnetic fields / A.G. Gamzatov // *J. Magn. Magn. Mater* – 2022. – V.**553**. – P. 169300.
83. *Döntgen J.* Millisecond Dynamics of the Magnetocaloric Effect in a First-and Second-Order Phase Transition Material / J. Rudolph, T. Gottschall, O. Gutfleisch, D. Hägele // *Energy Technology* – 2018. – V.**6**. – P. 1470.
84. *Gamzatov A.G.* Correlation of the magnetocaloric effect and magnetostriction near the first-order phase transition in  $\text{Pr}_{0.7}\text{Sr}_{0.2}\text{Ca}_{0.1}\text{MnO}_3$  manganite / A.M. Aliev, P.D.H. Yen, L.N. Khanov, K.X. Hau, T.D. Thanh, N.T. Dung, S.-C. Yu. *J. Appl. Phys.* – 2018. – V.**124**. – P. 183902.
85. *Zentkova M.* Magnetocaloric effect in  $\text{La}_{0.70}\text{Ag}_{0.25}\text{MnO}_{3+\delta}$  magnetic nanoparticles / M. Kovalik, M. Mihalik jr., K. Csach, A.G. Gamzatov, A.M. Aliev, S. I'kovič, M. Fitta, M. Perovic // *J. Magn. Magn. Mater.* – 2022. – V.**549**. – P. 169002.
86. *Sutou Y.* Magnetic and martensitic transformations of NiMnX (X= In, Sn, Sb) ferromagnetic shape memory alloys / Y. Imano, N. Koeda, T. Omori, R. Kainuma, K. Ishida, K. Oikawa // *Appl. Phys. Lett.* – 2004. – V.**85**. – P. 4358.
87. *Krenke T.* Inverse magnetocaloric effect in ferromagnetic Ni–Mn–Sn alloys / E. Duman, M. Acet, E.F. Wassermann, X. Moya, L. Manosa, A. Planes. // *Nature Mater.* – 2005. – V.**4**. – P. 450.
88. *Калетина Ю.В.* Фазовые переходы и тепловое расширение в сплавах  $\text{Ni}_{51-x}\text{Mn}_{36+x}\text{Sn}_{13}$  / Е.Г. Герасимов, В.А. Казанцев, А.Ю. Калетин. // *ФТТ*– 2017. – V.**10**. – P. 1978.
89. *Aksoy S.* Magnetic correlations in martensitic Ni-Mn-based Heusler shape-memory alloys: Neutron polarization analysis / M. Acet, P.P. Deen, L. Mañosa, A. Planes // *Phys. Rev. B* – 2009. – V.**79**. – P. 212401.
90. *Koyama K.* Observation of field-induced reverse transformation in ferromagnetic shape memory alloy  $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{36}\text{Sn}_{14}$  / K. Watanabe, T. Kanomata, R. Kainuma, K. Oikawa, K. Ishida // *Appl. Phys. Lett.* – 2004. – V.**88**. – P. 132505.

91. *Khan M.* Magnetoresistance and field-induced structural transitions in  $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{50-x}\text{Sn}_x$  Heusler alloys / A. K. Pathak, M. R. Paudel, I. Dubenko, S. Stadler, N. Ali // *J. Magn. Magn. Mater.* – 2008. – V. **320**. – P. L21-L25
92. *Xuan X. C.* Large exchange bias field in the Ni-Mn-Sn Heusler alloys with high content of Mn / Q. Q. Cao, C. L. Zhang, S. C. Ma, S. Y. Chen, D. H. Wang, Y. W. Du // *Appl. Phys. Lett.* – 2010. – V. **96**. – P. 202502-1-3.
93. *Koyama K.* Magnetic and thermoelectric properties of  $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{36}\text{Sn}_{14}$  in high-magnetic fields / T. Igarashi, H. Okada, K. Watanabe, T. Kanomata, R. Kainuma, W. Ito, K. Oikawa, K. Ishida // *J. Magn. Magn. Mater.* – 2007. – V. **310**. – P. 994.
94. *Banerjee A.* History-dependent nucleation and growth of the martensitic phase in the magnetic shape memory alloy  $\text{Ni}_{45}\text{Co}_5\text{Mn}_{38}\text{Sn}_{12}$  / P. Chaddah, S. Dash, K. Kumar, A. Lakhani // *Phys. Rev. B* – 2011. – V. **84**. – P. 214420
95. *Sokolovskiy V.V.* First-principles investigation of chemical and structural disorder in magnetic  $\text{Ni}_2\text{Mn}_{1+x}\text{Sn}_{1-x}$  Heusler alloys / V.D. Buchelnikov, M.A. Zagrebin, P. Entel, S. Sahoo, M. Ogura // *Phys. Rev. B*. – 2012. – V. **86**. – P. 134418.
96. *Wang X.* The structural stability and magnetic properties of the ferromagnetic Heusler alloy Ni–Mn–Sn: a first principle investigation / J.-X. Shang, F.-H. Wang, C.-B. Jiang, H.-B. Xu // *J. Magn. Magn. Mater.* – 2014. – V. **335**. – P. 173.
97. *Hedayati H.* Effects of Sn vacancy and excess Sn doping on structural, magnetic and electrical properties of  $\text{Ni}_{47}\text{Mn}_{40}\text{Sn}_{13}$  ferromagnetic shape memory alloy / P. Kameli, A. Ghotbi Varzaneh, S. Jannati, H. Salamati // *Intermetallics* – 2017. – V. **82**. – P. 14.
98. *Zhukova V.* Magnetic properties of Ni–Mn–In–Co Heusler-type glass-coated microwires / M. Ipatov, A. Granovsky, A. Zhukov // *J. Appl. Phys.* – 2014. – V. **115**. – P. 17A939.

99. *Bennett L.H.* Ferri- to ferro-magnetic transition in the martensitic phase of a Heusler alloy / V. Provenzano, R.D. Shull, I. Levin, E. Dell Torre, Y. Jin // *J. Alloys and Comp.* – 2012. – V.**525**. – P. 34–38.
100. *Ovichi M.* Magnetocaloric effect in NiMnInSi Heusler alloys H. / Elbidweihy, E. Della Torre, L. H. Bennett, M. Ghahremani, F. Johnson, M. Zou // *J. Appl. Phys.* – 2015. – V.**117**. – P. 17D107.
101. *Gonzalez-Legarreta L.* Annealing effect on the crystal structure and exchange bias in Heusler Ni<sub>45.5</sub>Mn<sub>43.0</sub>In<sub>11.5</sub> alloy ribbons / W.O. Rosa, J. Garcia et al. // *J. Alloys and Comp.* – 2014. – V.**582**. – P. 588–593.
102. *Das R.* Effect of Co and Cu substitution on the magnetic entropy change in Ni<sub>46</sub>Mn<sub>43</sub>Sn<sub>11</sub> alloy / S. Sarma, A. Perumal, A. Srinivasan // *J. Appl. Phys.* – 2011. – V.**109**. – P. 07A901.
103. *Pramanick S.* Excess Ni-doping induced enhanced room temperature magneto-functionality in Ni-Mn-Sn based shape memory alloy / S. Chatterjee, S. Giri, S. Majumdar // *Appl. Phys.Lett.* – 2014. – V.**105**. –112407.
104. *Louidi S.* Effect of cobalt doping on martensitic transformations and the magnetic properties of Ni<sub>50-x</sub>Co<sub>x</sub>Mn<sub>37</sub>Sn<sub>13</sub> (x= 1, 2, 3) Heusler ribbons / J.J. Sunol, M. Ipatov, B. Hernando / *J. Alloys.Comp.* – 2018. – V.**739**. – P. 305.
105. *Cong D.Y.* Magnetic properties and structural transformations in Ni–Co–Mn–Sn multifunctional alloys / S. Roth, L. Schultz // *Acta Mater.* – 2012. – V.**60**. – P. 5335.
106. *Lazpita P.* Magnetic properties of Ni<sub>40+x</sub>Mn<sub>39-x</sub>Sn<sub>21</sub> (x= 0, 2, 4, 6 and 8 at.%) Heusler alloys / J.M. Barandiaran, V.A. Chernenko, B.V. Garcia, E.D. Tajada, T. Lograsso // *J. Alloys Compd.* – 2014. – V.**594**. – P. 171.
107. *Righi L.* Commensurate and incommensurate “5M” modulated crystal structures in Ni–Mn–Ga martensitic phases / F. Albertini, L. Pareti, A. Paoluzi, G. Caletani // *Acta Mater.* – 2007. – V.**55**. – P. 5237.
108. *Wang W.* Co-doping effect on the martensitic transformation and magnetic properties of Ni<sub>49</sub>Mn<sub>39</sub>Sn<sub>12</sub> alloy / J. Yu, Q. Zhai, Z. Luo, H. Zheng // *J. Magn. Magn. Mater.* – 2013. – V.**346**. – P. 103.

109. *Liu J.* Magnetostructural transformation in Ni–Mn–In–Co ribbons / N. Scheerbaum, D. Hinz, O. Gutfleisch // *Appl. Phys. Lett.* – 2008. – V.92. – P. 162509.