

На правах рукописи

Файзуллин Рафаэль Ринатович

**МАГНИТОКАЛОРИЧЕСКИЙ ЭФФЕКТ  
В МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ СПЛАВАХ ГЕЙСЛЕРА**

Специальность 01.04.07. – физика конденсированного состояния

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

Челябинск – 2016

Работа выполнена на кафедре физики конденсированного состояния ФГБОУ ВПО «Челябинский государственный университет»

Научный руководитель:

**Бучельников Василий Дмитриевич**,  
доктор физико-математических наук,  
профессор

Официальные оппоненты:

**Терёшина Ирина Семёновна**,  
доктор физико-математических наук,  
федеральное государственное бюджетное  
образовательное учреждение высшего  
образования «Московский  
государственный университет  
имени М.В. Ломоносова», физический  
факультет, отделение физики твердого  
тела, кафедра физики твердого тела,  
ведущий научный сотрудник

**Алиев Ахмед Магомедович**,  
кандидат физико-математических наук,  
федеральное государственное бюджетное  
учреждение науки "Институт физики  
им. Х.И. Амирханова" Дагестанского  
научного центра РАН, ведущий научный  
сотрудник

Ведущая организация:

Федеральное государственное бюджетное  
учреждение науки Институт проблем  
сверхпластичности металлов РАН

Защита состоится 13 мая 2016 г. в 16-00 на заседании диссертационного совета Д 212.296.03 в Челябинском государственном университете по адресу: 454001, г. Челябинск, ул. Бр. Кашириных, 129, конференц-зал.

С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке Челябинского государственного университета.

Автореферат разослан «\_\_» \_\_\_\_\_ 2016 г.

Ученый секретарь диссертационного совета,  
доктор физико-математических наук,  
профессор



Е.А. Беленков

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

**Актуальность темы.** Актуальность исследований магнитокалорического эффекта (МКЭ) в различных магнитных материалах, связана, в первую очередь, с практическим применением МКЭ в различных отраслях науки и техники [3, 7].

На основе сплавов с гигантскими значениями МКЭ возможно создание охлаждающих устройств: рефрижераторов и кондиционеров, коэффициент полезного действия которых, значительно превосходит классические компрессорные устройства [3, 13], а благодаря совершенно новому принципу работы, который исключает использование «парниковых газов», магнитные охлаждающие устройства экологически безопасны.

В настоящее время для создания высокоэффективного рефрижератора, работающего на технологии магнитного охлаждения, требуется разработка материалов с большой величиной МКЭ в области комнатных температур, с малым магнитным гистерезисом, большой намагниченностью и необходимыми механическими свойствами. Кроме того, немаловажной задачей является разработка относительно дешевых материалов, как с точки зрения технологии получения, так и с точки зрения самого химического состава.

МКЭ может быть также использован в медицине в локальной гипертермии или в качестве активатора лекарственных препаратов при лечении рака [1, 6, 8]. В отличие от известных методов СВЧ гипертермии, радио- и химиотерапии, использование методов лечения на основе магнитокалорического эффекта может позволить локализовать поражение здоровых тканей, исключить поверхностные ожоги и лучевые реакции. Для возможности использования эффекта в медицинских целях необходима разработка биосовместимых материалов, способных проявлять требуемые магнитокалорические свойства в мелкодисперсном состоянии в физиологических растворах, а также требуется разработка технологии доставки таких препаратов.

Одними из перспективных материалов в технологии магнитного охлаждения являются сплавы Гейслера. В 2014 году около четверти всех опубликованных работ, в рамках исследования магнитокалорического эффекта, направлены на изучение явлений именно в данных сплавах.

Возможности широкого применения магнитокалорических материалов порождают вопрос об измерении величины МКЭ в этих материалах. В связи с этим можно сформулировать следующие цели и задачи данной диссертационной работы.

### **Цель и задачи диссертационной работы**

Целью диссертационной работы является экспериментальное исследование магнитокалорического эффекта в многокомпонентных сплавах Гейслера прямым методом.

В связи с поставленной целью решались следующие задачи.

1. Модернизация магнитометра VКАF-2 для измерения температурных кривых намагниченности.

2. Модернизация установки для измерения магнитокалорического эффекта прямым методом.

3. Химический и структурный анализ сплавов Гейслера.

4. Измерение температурных зависимостей низкополевой намагниченности в сплавах Гейслера и определение из них температур структурных и магнитных фазовых переходов.

5. Измерение температурных зависимостей сигнала дифференциальной сканирующей калориметрии в сплавах Гейслера и определение из них температур структурных и магнитных фазовых переходов.

6. Измерение температурных и полевых зависимостей МКЭ в сплавах Гейслера прямым методом.

### **Научная новизна работы**

1. Впервые измерены температурные зависимости низкополевой намагниченности и определены температуры фазовых переходов для сплавов  $Ni_{2+x-y}Fe_yMn_{1-x}Ga$  ( $x = 0.27, y = 0.03, 0.06, 0.09, 0.12$ ).

2. Впервые измерены температурные зависимости дифференциального сканирующего калориметрического сигнала и определены температуры фазовых переходов для сплавов  $Ni_{1.81}Mn_{1.64}In_{0.55}$ ,  $Ni_{1.73}Mn_{1.80}In_{0.47}$ ,  $Ni_{1.72}Mn_{1.51}In_{0.49}Co_{0.28}$ .

3. Впервые получены температурные зависимости МКЭ (адиабатического изменения температуры  $\Delta T_{ad}$  при изменении внешнего магнитного поля) прямым методом для сплавов Гейслера:  $Ni_{2+x-y}Fe_yMn_{1-x}Ga$  ( $x = 0.19, y = 0.02, 0.03, 0.04$ ),  $Ni_{2.16-x}Co_xMn_{0.84}Ga$  ( $x = 0.03, 0.06, 0.09$ ),  $Ni_{2.16}Mn_{0.52}V_{0.32}Ga$ ,  $Ni_{2.18}Mn_{0.62}V_{0.2}Ga$ ,  $Ni_{2+x}Mn_{1-x-z}V_zGa_yIn_{1-y}$  ( $x = 0.14, 0.16, 0.18, y = 0.64, 0.72, 0.8, z = 0$  и  $x = 0.14, 0.16, y = 0.8, 0.84, z = 0.16, 0.12$  соответственно).

4. С учетом температурного гистерезиса впервые измерены температурные и полевые зависимости  $\Delta T_{ad}$  вблизи фазовых переходов первого рода для сплавов  $Ni_{1.81}Mn_{1.64}In_{0.55}$ ,  $Ni_{1.73}Mn_{1.80}In_{0.47}$ ,  $Ni_{1.72}Mn_{1.51}In_{0.49}Co_{0.28}$ .

5. Разработано новое программное обеспечение для установки по измерению магнитокалорического эффекта, позволяющее проводить измерения с учетом необратимости фазовых переходов первого рода.

6. Разработано новое программное обеспечение для магнитометра ВКАФ-2, позволяющее проводить измерения температурной зависимости низкополевой намагниченности.

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

Полученные результаты расширяют экспериментальные знания о фазовых переходах и МКЭ в сплавах Гейслера. Они могут быть использованы в дальнейшем в теоретических и экспериментальных исследованиях. Результаты экспериментов могут помочь при выборе материала для рабочего тела в технологии магнитного охлаждения. Максимальные значения МКЭ исследованных образцов сравнимы с магнитокалорическим эффектом в гадолинии, а температуры, при которых наблюдается гигантский МКЭ, лежат вблизи комнатных, что позволяет использовать исследованные сплавы для создания магнитных охлаждающих устройств. Разработанное программное

обеспечение позволяет управлять экспериментом в реальном времени, с высокой точностью измерять полевые и температурные зависимости адиабатического изменения температуры образцов, с учетом необратимости фазовых переходов первого рода, а также обрабатывать полученные экспериментальные данные. Данное обеспечение обладает гибкостью и универсальностью, большое количество настраиваемых параметров позволяют существенно упростить техническое обслуживание установки, а при необходимости возможно изменение любых калибровочных параметров установки.

#### **Достоверность полученных результатов**

Результаты измерений адиабатического изменения температуры выполнялись на установке производства АМТ&С [12] обеспечивающей высокую точность. Калибровка данной установки проводилась на образцах Gd высокой степени чистоты. Достоверность также обеспечивается высокой воспроизводимостью измерений. Измерения низкополевой намагниченности верифицировались по известным экспериментальным данным. Измерения сигнала дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) проводились на известной высокочувствительной установке компании Netzsch DSC 200 F3 Maia. Проверка калибровочных данных установки заключалась в измерении температурных кривых ДСК стандартного образца Sn высокой степени чистоты.

#### **Положения, выносимые на защиту:**

1. Температурные зависимости  $\Delta T_{ad}$  полученные прямым методом для сплавов  $Ni_{2+x-y}Fe_yMn_{1-x}Ga$  ( $x = 0.19, y = 0.02, 0.03, 0.04$ ),  $Ni_{2.16-x}Co_xMn_{0.84}Ga$  ( $x = 0.03, 0.06, 0.09$ ),  $Ni_{2.16}Mn_{0.52}V_{0.32}Ga$ ,  $Ni_{2.18}Mn_{0.62}V_{0.2}Ga$ ,  $Ni_{2+x}Mn_{1-x-z}V_zGa_yIn_{1-y}$  ( $x = 0.14, 0.16, 0.18, y = 0.64, 0.72, 0.8, z = 0$  и  $x = 0.14, 0.16, y = 0.8, 0.84, z = 0.16, 0.12$  соответственно).

2. Температурные и полевые зависимости  $\Delta T_{ad}$ , вблизи фазовых переходов первого рода, полученные с учетом их необратимости, для сплавов  $Ni_{1.81}Mn_{1.64}In_{0.55}$ ,  $Ni_{1.73}Mn_{1.80}In_{0.47}$ ,  $Ni_{1.72}Mn_{1.51}In_{0.49}Co_{0.28}$ .

3. Температурные зависимости низкополевой намагниченности и значения температур фазовых переходов для сплавов  $Ni_{2+x-y}Fe_yMn_{1-x}Ga$  ( $x = 0.27, y = 0.03, 0.06, 0.09, 0.12$ ).

4. Скрытая теплота фазовых переходов и температурные зависимости сигнала дифференциальной сканирующей калориметрии для сплавов  $Ni_{1.81}Mn_{1.64}In_{0.55}$ ,  $Ni_{1.73}Mn_{1.80}In_{0.47}$ ,  $Ni_{1.72}Mn_{1.51}In_{0.49}Co_{0.28}$ .

5. Программное обеспечение для экспериментальной установки по измерению магнитокалорического эффекта.

6. Программное обеспечение для низкополевого магнитометра VKAF2.

#### **Апробация работы**

Результаты диссертации обсуждались на семинарах кафедры физики конденсированного состояния ФГБОУ ВПО «Челябинский государственный университет» и представлялись на конференциях: Приборное и научно-методическое обеспечение исследований и разработок в области микро- и нанoeлектроники (Уфа, 2010); XI Всероссийская молодёжная школа-семинар по проблемам физики конденсированного состояния вещества (СПФКС–11,

Екатеринбург, 2010); Moscow International Symposium on Magnetism (Москва, 2011); XI<sup>th</sup> International young scientists conference on applied physics (Киев, 2011); International Conference «Functional Materials» (Партенит, 2011); European Symposium on Martensitic Transformations 2012 (Санкт-Петербург, 2012), XX Петербургские чтения по проблемам прочности, посвященные памяти профессора В.А. Лихачева (Санкт-Петербург, 2012); Международная зимняя школа физиков-теоретиков «Коуровка - XXXIV», Международная конференция «Сплавы с эффектом памяти формы: свойства, технологии, перспективы» (Витебск, 2014); Moscow International Symposium on Magnetism (Москва, 2014), International Conference on Magnetism (Барселона, 2015).

#### **Публикации и личный вклад**

По материалам диссертации опубликовано 24 работы, из них 5 статей в рецензируемых изданиях рекомендованных ВАК, 5 статей в других изданиях и 14 тезисов докладов. Список публикаций представлен в конце автореферата.

По материалам разработанной программы для автоматизации экспериментальной установки по измерению магнитокалорического эффекта получено свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ. Копия свидетельства прилагается в конце диссертации.

Все экспериментальные данные были получены либо лично автором, либо с его непосредственным участием. Измерения низкополевых температурных зависимостей намагниченности и температурных зависимостей адиабатического изменения температуры сплавов Ni-Fe-Mn-Ga были выполнены совместно с Михаилом Олеговичем Дробосюком, рентгеноструктурный анализ – совместно с Альфией Габдиловной Фазлитдиновой, дифференциальная сканирующая калориметрия проведена на базе ОАО «РосНИТИ» совместно с Максимом Владимировичем Жуковым, химический анализ сплавов совместно с Максимом Николаевичем Ульяновым, остальные результаты получены лично автором. Сплавы Гейслера приготовлены в Институте радиотехники и электроники им. В.А. Котельникова РАН (Москва, Россия) и Университете Тохоку (Сендай, Япония).

Модернизация установок, а также разработка алгоритмов и программ их автоматизации и обработки экспериментальных данных выполнены лично автором.

**Структура и объем диссертации.** Диссертация состоит из введения, четырех глав, заключения и списка литературы. Полный объем текста составляет 123 страниц, включая 59 рисунков. Список цитированной литературы содержит 98 наименований.

## **ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ**

**Во введении** даны определения прямого и обратного магнитокалорического эффекта. Приведена краткая историческая справка по исследованиям магнитокалорического эффекта в различных материалах, а также обосновывается дальнейшая перспектива подобных исследований в сплавах Гейслера. Сформулированы основные цели работы и выносимые на защиту положения. Подчеркнута значимость работы с практической точки

зрения, а также фундаментальный интерес к полученным результатам. Представлено краткое содержание и структура диссертации, отмечена достоверность полученных данных и приведен список конференций, на которых они обсуждались.

**В первой главе** приведен литературный обзор по экспериментальным и теоретическим исследованиям магнитокалорического эффекта и фазовых превращений в сплавах Гейслера Ni-Mn-X-(Y) (где X = Ga, In, Y = Fe, Co) последних лет. Описан возможный химический состав и кристаллическая структура сплавов. Перечислены наблюдаемые явления вблизи структурных и магнитных фазовых переходов. Представлены известные зависимости температур фазовых превращений при изменении композиционных составов, а также при допировании сплавов Fe, Co и другими элементами. Показаны зависимости температур фазовых превращений от концентраций валентных электронов. Приводятся известные температурные и полевые зависимости намагниченности, адиабатического изменения температуры и изотермического изменения магнитной энтропии трех-, четырех- и пятикомпонентных сплавов Гейслера в окрестности магнитных, структурных, мета- и магнитоструктурных фазовых переходов. Обзор также затрагивает известные работы по улучшению механических свойств сплавов Гейслера примесными атомами.

**Вторая глава** посвящена используемым экспериментальным установкам, синтезу и контролю качества исследуемых образцов сплавов Гейслера.

Большая часть главы уделяется описанию модернизации, в частности, разработанным новым программам для автоматизации экспериментальных установок: магнитометра VKAF-2 и установке по измерению магнитокалорического эффекта прямым методом от компании АМТ&С [12].

В данной главе также описывается модернизированная измерительная ячейка установки по измерению магнитокалорического эффекта.

Приведены основные технические, эксплуатационные параметры установок, принципиальные схемы работы и методики измерений. Описаны используемые протоколы измерения магнитокалорического эффекта.

В главе присутствует также описание используемых в данной работе дифференциального сканирующего калориметра, рентгенофлуоресцентного спектрометра и рентгеновского дифрактометра. Отдельный пункт главы включает в себя методику получения сплавов и их последующую термообработку. Приводятся результаты измерения химического состава и рентгеновские дифрактограммы синтезированных образцов (примеры таких дифрактограмм представлены на рис.1). Кристаллическая структура исследуемых сплавов определялась с помощью программного пакета FullProf, в основе которого лежит метод Ритвельда.

Представленные дифрактограммы указывают на однофазность полученных образцов. Методом Ритвельда установлено, что сплавы  $Ni_{2.27-x}Fe_xMn_{0.73}Ga$ ,  $x = 0.03$  и  $Ni_{2.16-x}Co_xMn_{0.84}Ga$ ,  $x = 0.03; 0.09$  (рис. 1 а,б) при температуре 298 К имеют тетрагональную решетку с симметрией  $I4/mmm$ . Сплавы  $Ni_{2.27-x}Fe_xMn_{0.73}Ga$ ,  $x = 0.12$ ;  $Ni_{2.18}Mn_{0.62}V_{0.20}Ga$ ,  $Ni_{2.16}Mn_{0.52}V_{0.32}Ga$ ,  $Ni_{2.16}Mn_{0.72}V_{0.12}Ga_{0.84}In_{0.16}$  и  $Ni_{2.14}Mn_{0.70}V_{0.16}Ga_{0.80}In_{0.20}$  при комнатных температурах обладают  $Fm\bar{3}m$  симметрией (рис. 1 в, г).

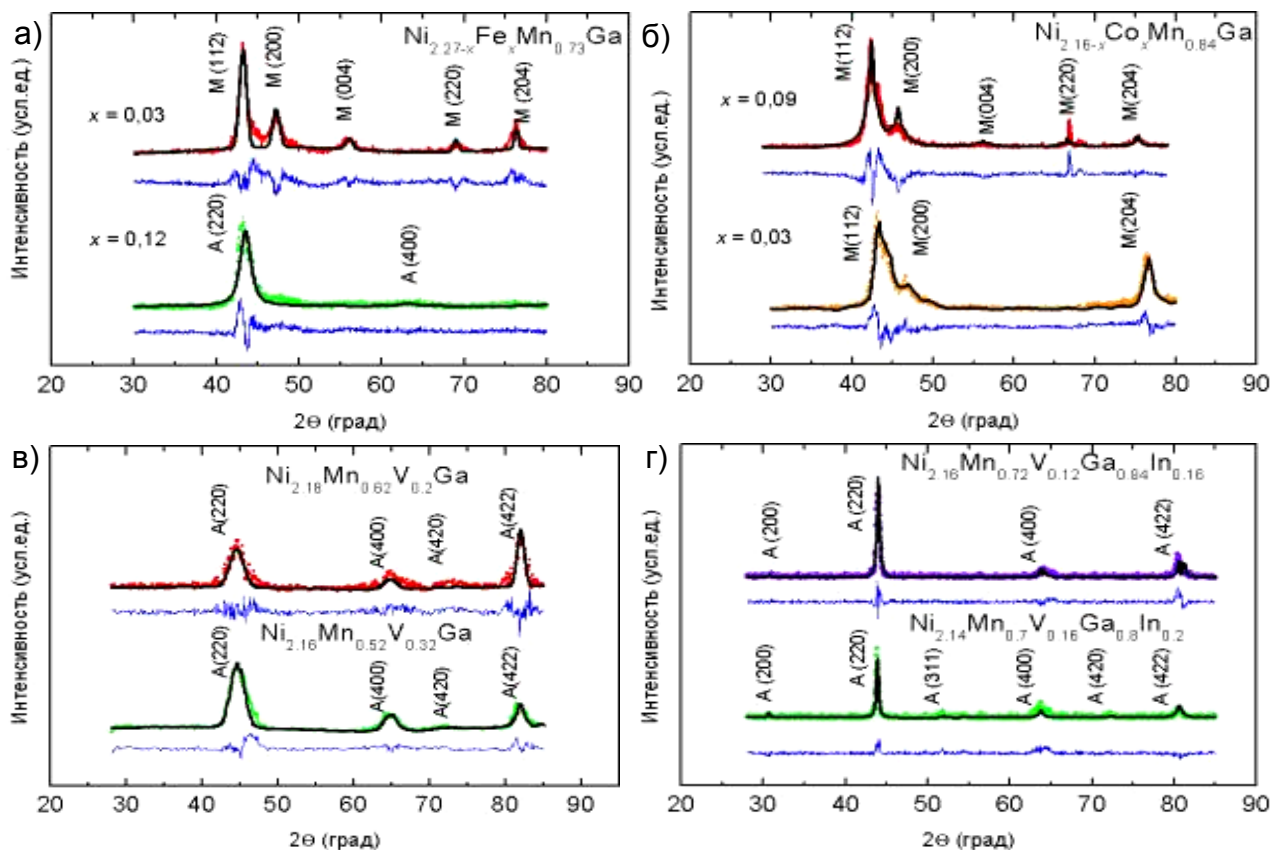


Рис. 1 - Рентгеновские дифрактограммы сплавов измеренные при комнатной температуре: а)  $Ni_{2.27-x}Fe_xMn_{0.73}Ga$ ,  $x = 0.03$  и  $0.12$ ; б)  $Ni_{2.16-x}Co_xMn_{0.84}Ga$ ,  $x = 0.09$  и  $0.03$ ; в)  $Ni_{2.18}Mn_{0.62}V_{0.2}Ga$  и  $Ni_{2.16}Mn_{0.52}V_{0.32}Ga$ ; г)  $Ni_{2.16}Mn_{0.72}V_{0.12}Ga_{0.84}In_{0.16}$  и  $Ni_{2.14}Mn_{0.70}V_{0.16}Ga_{0.80}In_{0.20}$ . Символами изображены экспериментальные зависимости, черной линией обозначены зависимости, полученные в результате уточнения по Ритвельду, синей линией – разность между экспериментальной и расчетной кривыми

**В третьей главе** приведены экспериментальные температурные зависимости низкополевых намагниченностей сплавов Ni-Fe-Mn-Ga, Ni-Co-Mn-Ga, Ni-Mn-V-Ga, Ni-Mn-V-Ga-In различных композиционных составов. Примеры таких зависимостей показаны на рис. 2.

Из кривой намагниченности на рис. 2а следует, что в сплаве  $Ni_{2.19-x}Fe_xMn_{0.81}Ga$  ( $x = 0.01$ ) при нагреве наблюдается только один фазовый переход. При охлаждении же имеет место два фазовых перехода, которые характеризуются резкими изменениями намагниченности. Такое поведение намагниченности при нагреве и охлаждении говорит о том, что в данном сплаве имеет место связанный магнитоструктурный фазовый переход из парамагнитной фазы кубической симметрии в мартенситную ферромагнитную фазу тетрагональной симметрии. Фазовые переходы первого рода сопровождаются гистерезисом. В связи с этим и происходит разделение магнитного и структурного фазовых переходов при охлаждении. На зависимости, изображенной на рис. 2е, также можно наблюдать область температурного гистерезиса для образца  $Ni_{2.27-x}Fe_xMn_{0.73}Ga$  ( $x = 0.06$ ), что также указывает на фазовый переход первого рода.

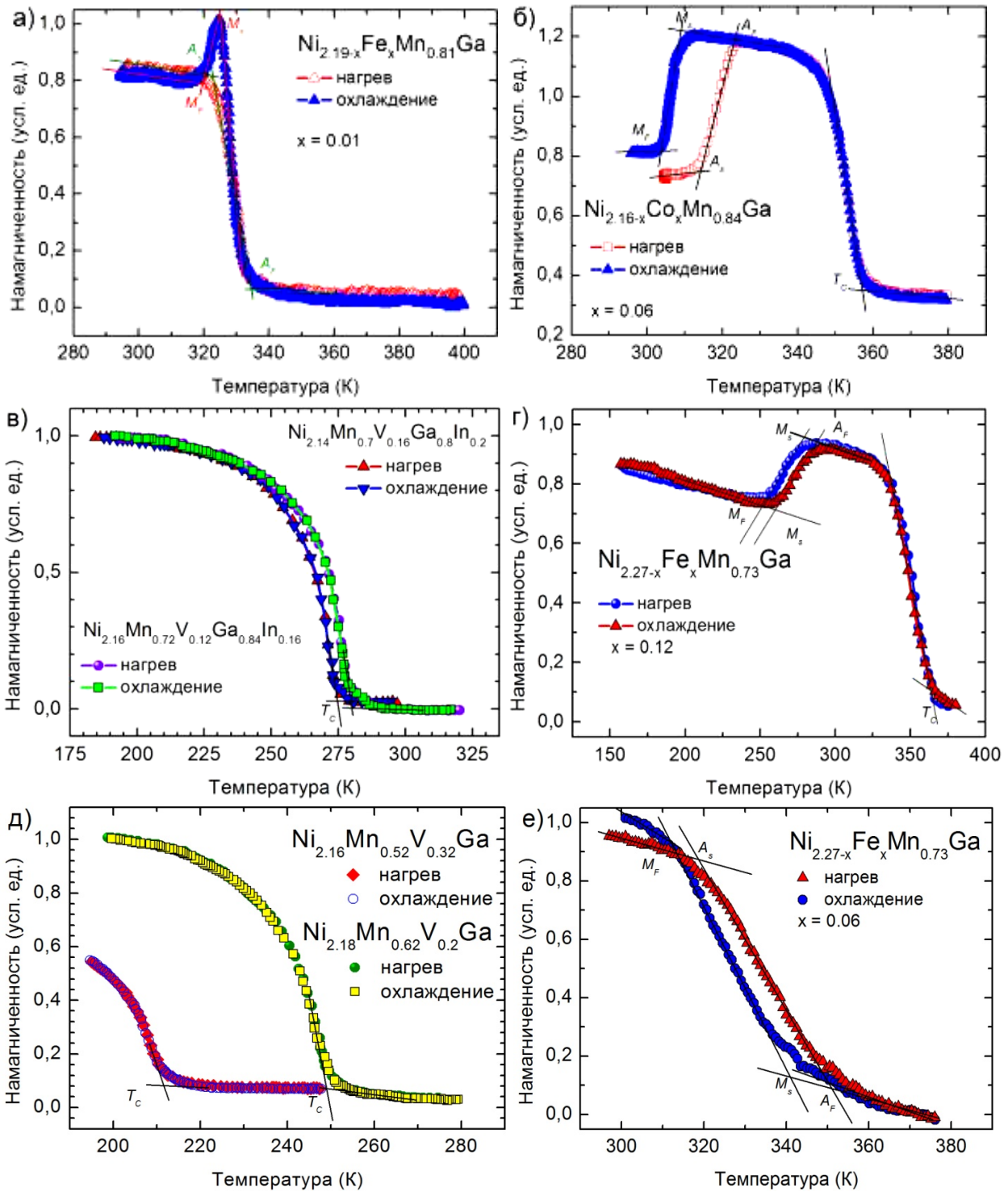


Рис. 2 - Температурные зависимости низкополевых намагниченностей для сплавов: а)  $\text{Ni}_{2.18}\text{Fe}_{0.01}\text{Mn}_{0.81}\text{Ga}$ , б)  $\text{Ni}_{2.10}\text{Co}_{0.06}\text{Mn}_{0.84}\text{Ga}$  в) Ni-Mn-V-Ga-In г)  $\text{Ni}_{2.15}\text{Fe}_{0.12}\text{Mn}_{0.73}\text{Ga}$ , д) Ni-Mn-V-Ga, е)  $\text{Ni}_{2.21}\text{Fe}_{0.06}\text{Mn}_{0.73}\text{Ga}$

На температурных зависимостях низкополевой намагниченности для сплавов  $\text{Ni}_{2.10}\text{Co}_{0.06}\text{Mn}_{0.84}\text{Ga}$  и  $\text{Ni}_{2.15}\text{Fe}_{0.12}\text{Mn}_{0.73}\text{Ga}$  (рис. 2 б, г) наблюдаются два отдельных фазовых перехода: структурный фазовый переход и магнитный фазовый переход, который имеет место в аустенитной фазе. Для сплавов

Ni-Mn-V-Ga-In и Ni-Mn-V-Ga (рис. 2 в, д) наблюдается лишь магнитный фазовый переход ферромагнетик–парамагнетик. Предполагается, что для сплавов Ni-Mn-V-Ga мартенситный фазовый переход может наблюдаться при более низких температурах [2].

По данным зависимостям определены температуры магнитных и структурных фазовых переходов и построены композиционные зависимости температур фазовых превращений для сплавов Ni-Fe-Mn-Ga и Ni-Co-Mn-Ga (рис. 3).

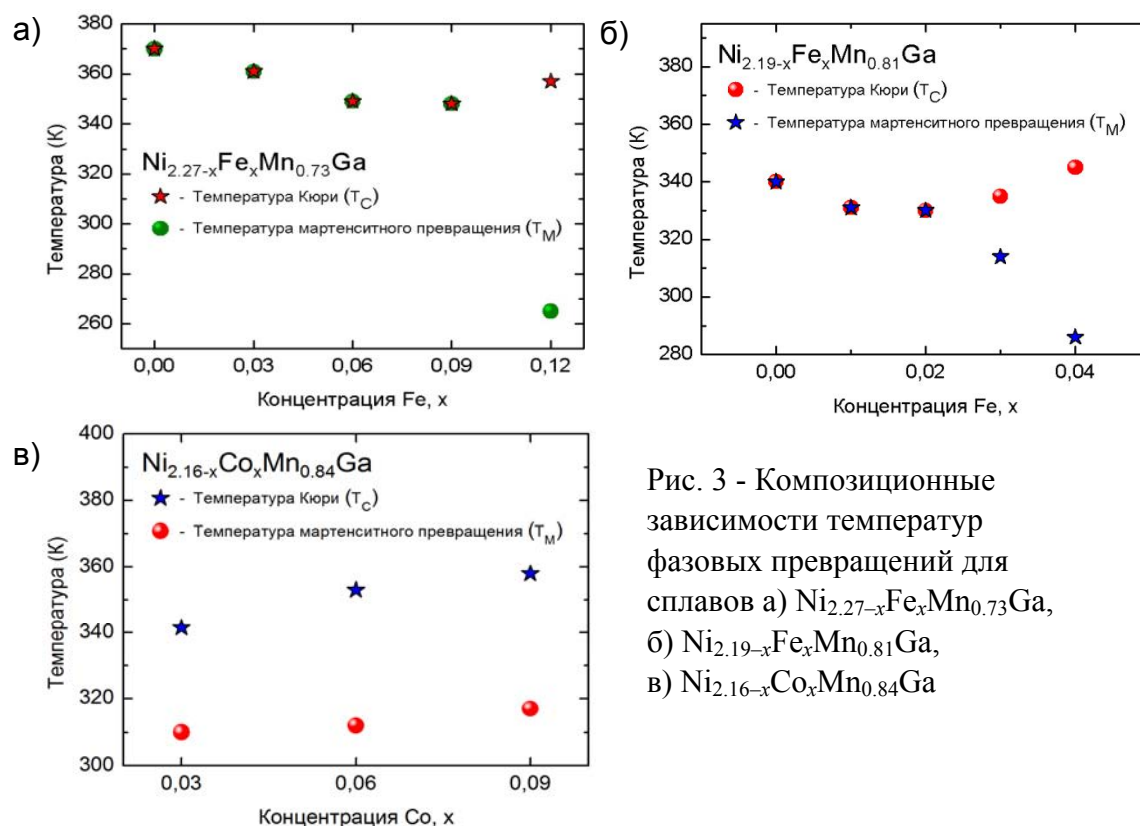


Рис. 3 - Композиционные зависимости температур фазовых превращений для сплавов а)  $\text{Ni}_{2.27-x}\text{Fe}_x\text{Mn}_{0.73}\text{Ga}$ , б)  $\text{Ni}_{2.19-x}\text{Fe}_x\text{Mn}_{0.81}\text{Ga}$ , в)  $\text{Ni}_{2.16-x}\text{Co}_x\text{Mn}_{0.84}\text{Ga}$

Из представленных зависимостей (рис. 3 а, б) видно, что для сплавов Ni-Fe-Mn-Ga небольшое добавление атомов Fe приводит к некоторому уменьшению температуры магнитоструктурного перехода, что может быть связано с сильным антиферромагнитным взаимодействием в мартенситной фазе при добавлении Fe [A2]. При дальнейшем увеличении концентрации атомов Fe, при  $x \geq 0.12$  для сплава  $\text{Ni}_{2.27-x}\text{Fe}_x\text{Mn}_{0.73}\text{Ga}$  и при  $x \geq 0.03$  для сплава  $\text{Ni}_{2.19-x}\text{Fe}_x\text{Mn}_{0.81}\text{Ga}$ , магнитный и структурный фазовый переход происходят при различных температурах. Для сплавов Ni-Co-Mn-Ga (рис. 3 в) исследуемых композиций увеличение концентрации Co приводит к росту температуры Кюри и температуры мартенситного превращения, что, вероятно связано с уменьшением концентрации валентных электронов [9, 10].

В главе приведены температурные зависимости адиабатического изменения температуры сплавов Ni-Co-Mn-Ga (рис. 4 а), Ni-Fe-Mn-Ga (рис. 4 б), Ni-Mn-V-Ga и Ni-Mn-V-Ga-In полученные прямым методом на нагрев и охлаждение при изменении внешнего магнитного поля от 0 до 2 Тл.

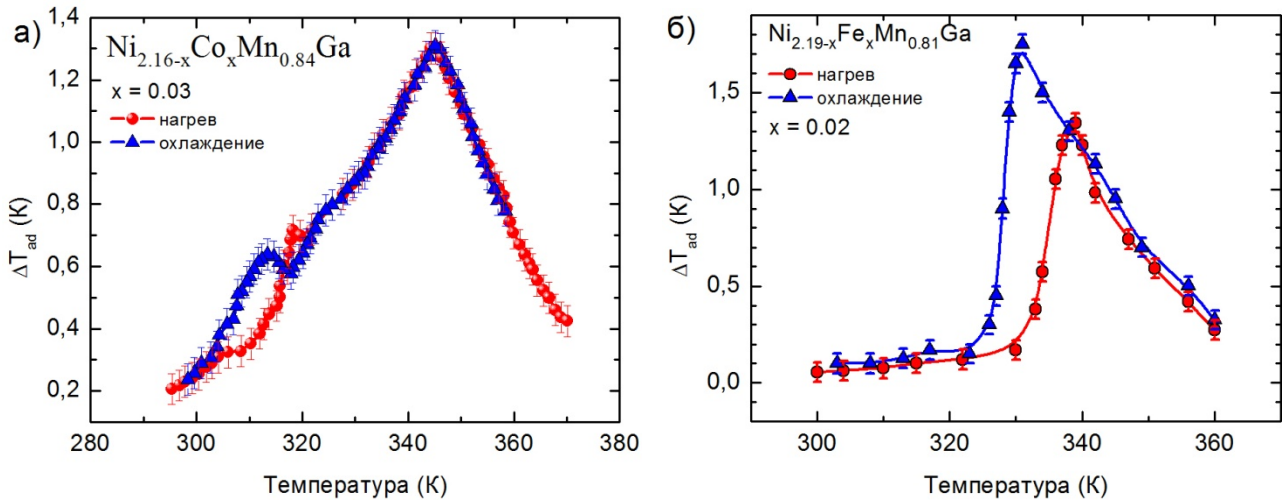


Рис. 4 - Температурные зависимости адиабатического изменения температуры сплавов а)  $\text{Ni}_{2.13}\text{Co}_{0.03}\text{Mn}_{0.84}\text{Ga}$ , б)  $\text{Ni}_{2.17}\text{Fe}_{0.02}\text{Mn}_{0.81}\text{Ga}$  [A1, A2]

Из рис.4 а следует, что при температуре Кюри и при температуре структурного фазового перехода наблюдаются максимумы МКЭ. Гистерезис температурных зависимостей МКЭ при мартенситном переходе, измеренных на охлаждение и на нагрев, обусловлен фазовым переходом первого рода. Максимальное значение  $\Delta T_{ad}$  для сплава  $\text{Ni}_{2.13}\text{Co}_{0.03}\text{Mn}_{0.84}\text{Ga}$  составило 1.3 К при  $T = 346$  К и наблюдается в области температуры Кюри.

Прямые измерения МКЭ в сплавах Ni-Fe-Mn-Ga показывают, что наибольшие значения  $\Delta T_{ad}$  наблюдаются в таких композициях, в которых магнитный и структурный переход происходит при одной температуре. На рис. 4б представлена зависимость  $\Delta T_{ad}$  вблизи температуры связанного магнитоструктурного перехода. Видно, что существует разница в значениях температур между нагревом и охлаждением – пик с максимальным значением  $\Delta T_{ad} \approx 1.3$  К,  $T = 340$  К при нагревании и  $\Delta T_{ad} \approx 1.8$  К,  $T = 330$  К при охлаждении (рис. 4б). Гистерезис в пиковом значении  $\Delta T_{ad}$  связан с магнитоструктурным фазовым переходом, который является фазовым переходом первого рода. Разница в пиковых значениях МКЭ, измеренного при нагревании и охлаждении, обусловлена выделением скрытой теплоты при экзотермическом процессе (аустенит  $\rightarrow$  мартенситное превращение) [5].

**В четвертой главе** исследованы температурные зависимости сигнала дифференциальной сканирующей калориметрии для сплавов Ni-Mn-In и Ni-Co-Mn-In различных композиционных составов (рис. 5).

Из представленных зависимостей видно, что в сплавах имеют место структурный и магнитный фазовые переходы. По данным зависимостям определены температуры переходов и скрытая теплота фазовых превращений (таблица 1).

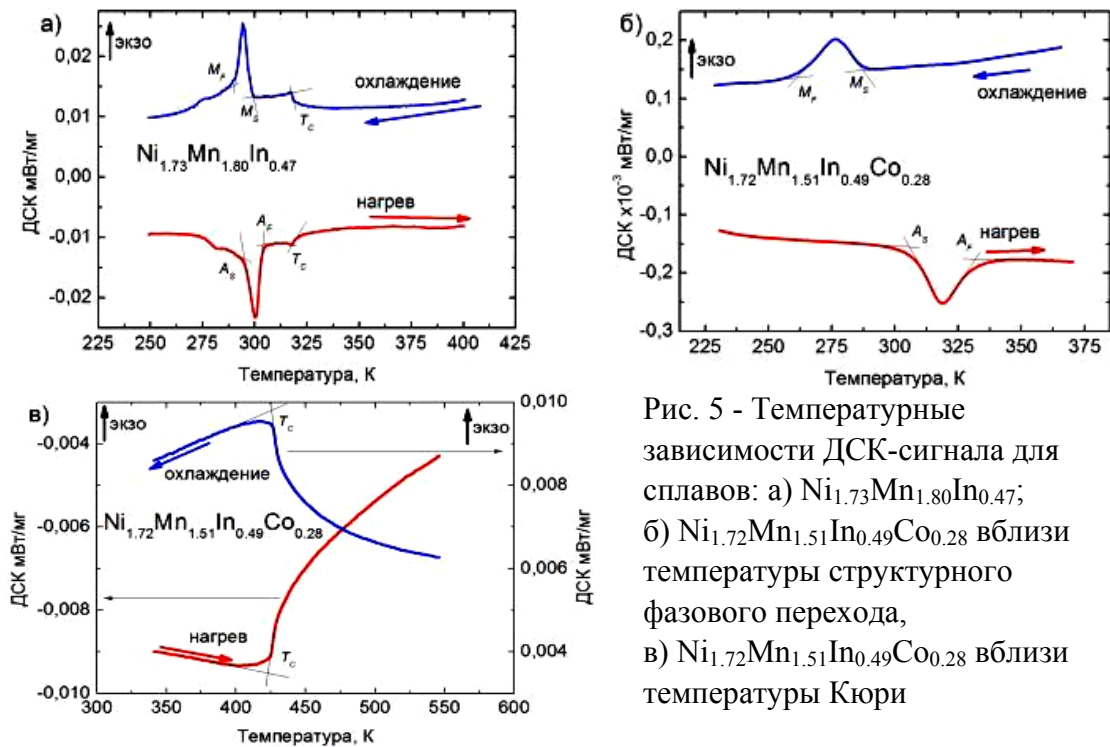


Рис. 5 - Температурные зависимости ДСК-сигнала для сплавов: а)  $\text{Ni}_{1.73}\text{Mn}_{1.80}\text{In}_{0.47}$ ; б)  $\text{Ni}_{1.72}\text{Mn}_{1.51}\text{In}_{0.49}\text{Co}_{0.28}$  вблизи температуры структурного фазового перехода, в)  $\text{Ni}_{1.72}\text{Mn}_{1.51}\text{In}_{0.49}\text{Co}_{0.28}$  вблизи температуры Кюри

Таблица 1 - Температура фазовых превращений, полученная из низкополевых зависимостей намагниченности, скрытая теплота структурных фазовых переходов и максимальный МКЭ, обнаруженный в сплавах при изменении магнитного поля от 0 до 2 Тл

Номинальный состав	Температуры фазовых переходов, К					Скрытая теплота, Дж/г	МКЭ, К $\Delta T_{ad}$
	$M_S$	$M_F$	$A_S$	$A_F$	$T_C$		
$\text{Ni}_{1.81}\text{Mn}_{1.64}\text{In}_{0.55}$	239	220.8	233.6	251	317	2.924	-3.7
$\text{Ni}_{1.73}\text{Mn}_{1.80}\text{In}_{0.47}$	283	264	280	292	327	3.466	-2.1
$\text{Ni}_{1.72}\text{Mn}_{1.51}\text{In}_{0.49}\text{Co}_{0.28}$	288.8	260.5	307.7	331.3	424	2.929	-2.4

Измерения МКЭ вблизи фазовых переходов проводились прямым методом по пяти различным протоколам (рис. 6).

I. Нагрев в нулевом магнитном поле (ZFH) (рис. 6а).

При этом протоколе сначала образец в нулевом магнитном поле охлаждается до температуры  $T_-$ , меньшей температуры конца мартенситного перехода ( $T_- < M_F$ ) (точка 1, рис. 6 а). Затем производится нагрев образца в нулевом магнитном поле до температуры  $T_i$  (1→2). При этой температуре происходит изменение магнитного поля  $\mu_0 H$  от 0 до 2 Тл и измерение величины  $\Delta T_{ad}$ . Далее в нулевом магнитном поле снова проводится охлаждение образца до  $T_-$  (2→1). После этого процесс повторяется для другой температуры измерения (точки 3, 4, 5 и т.д. на рис. 6 а).

II. Охлаждение во внешнем магнитном поле (FC) (рис. 6 б).

При температуре выше температуры конца аустенитного перехода ( $T_+ > A_F$ ) (точка 1, рис. 6, б) включается магнитное поле  $\mu_0 H = 2$  Тл. Затем образец охлаждается в магнитном поле до температуры измерения  $T_i$  (1→2).

Проводится измерение величины  $\Delta T_{ad}$  (магнитное поле изменяется от 2 до 0 Тл). Далее в магнитном поле снова проводится нагрев образца до  $T_+$  ( $2 \rightarrow 1$ ). Затем процесс повторяется (точки 3, 4, 5 и т.д. на рис. 6 б).

III. Охлаждение в нулевом магнитном поле (ZFC) (рис. 6 в).

Данный протокол идентичен предыдущему протоколу, за исключением того, что нагрев и охлаждение образца проводится в нулевом магнитном поле.

IV. Последовательное охлаждение в нулевом магнитном поле (SZFC или охлаждение).

В данном протоколе проводится пошаговое охлаждение (с шагом  $T_{st} = 1$  К) образца в нулевом магнитном поле, начиная с температуры, выше температуры конца аустенитного превращения ( $T_+ > A_F$ ). При каждой температуре проводится измерение величины  $\Delta T_{ad}$ .

V. Последовательный нагрев в нулевом магнитном поле (SZFH или нагрев).

Данный протокол аналогичен предыдущему, за исключением того, что измерения проводятся при нагревании образца в нулевом магнитном поле с температуры, ниже температуры начала мартенситного перехода ( $T_+ < M_S$ ).

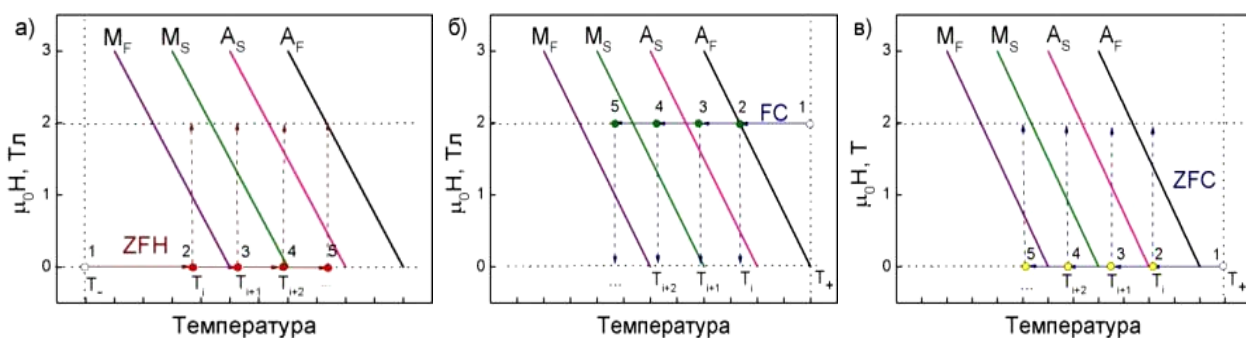


Рис. 6 - Схематическое представление различных протоколов измерения МКЭ: а) нагрев без внешнего магнитного поля (ZFH); б) охлаждение во внешнем магнитном поле (FC); в) охлаждение в отсутствии внешнего магнитного поля (ZFC).

Температурные и полевые зависимости адиабатического изменения температуры в сплавах Ni-Mn-In-(Co), измеренные с помощью различных протоколов (рис. 6), представлены на рис. 7. Видно, что имеется различие в величине максимальных значений МКЭ для различных протоколов измерений (рис. 7). Эти различия вызваны необратимостью магнитоструктурного фазового перехода первого рода. Наибольшие значения МКЭ для сплавов наблюдаются вблизи температуры начала аустенитного перехода при измерении МКЭ по протоколу ZFH (рис. 7 а, б, в). В этом случае максимальное значение адиабатического изменения температуры при изменении магнитного поля от 0 до 2 Тл зарегистрировано в сплаве  $\text{Ni}_{1.81}\text{Mn}_{1.64}\text{In}_{0.55}$  (рис. 7 а) и составляет  $\Delta T_{ad} = -3.72$  К. Такое большое значение МКЭ связано с тем, что при данной температуре сплав переходит из состояния с наибольшей концентрацией мартенситной фазы в состояние с наибольшей концентрацией аустенитной фазы. Максимальное значение МКЭ при измерении по протоколу FC для данного сплава составило  $\Delta T_{ad} = 2.79$  К (рис. 7 а). Положительное значение МКЭ в этом случае обуславливается изменением магнитного поля от

2 до 0 Тл. При измерениях по протоколу ZFC максимальная величина МКЭ составляет значительно меньшее значение, чем в предыдущих двух случаях, а максимум МКЭ, как и при измерении по протоколу ZFH, наблюдается вблизи температуры начала аустенитного перехода  $A_S$ . В этом случае образец из смешанного состояния, в котором присутствуют и аустенитная и мартенситная фазы при изменении магнитного поля от 0 до 2 Тл переходит в состояние, в котором преобладает аустенитная фаза. Для протоколов SZFH и SZFC максимальная величина МКЭ составляет не более 0.5 К при изменении магнитного поля от 0 до 2 Тл, что связано с переходами внутри гистерезисной области.

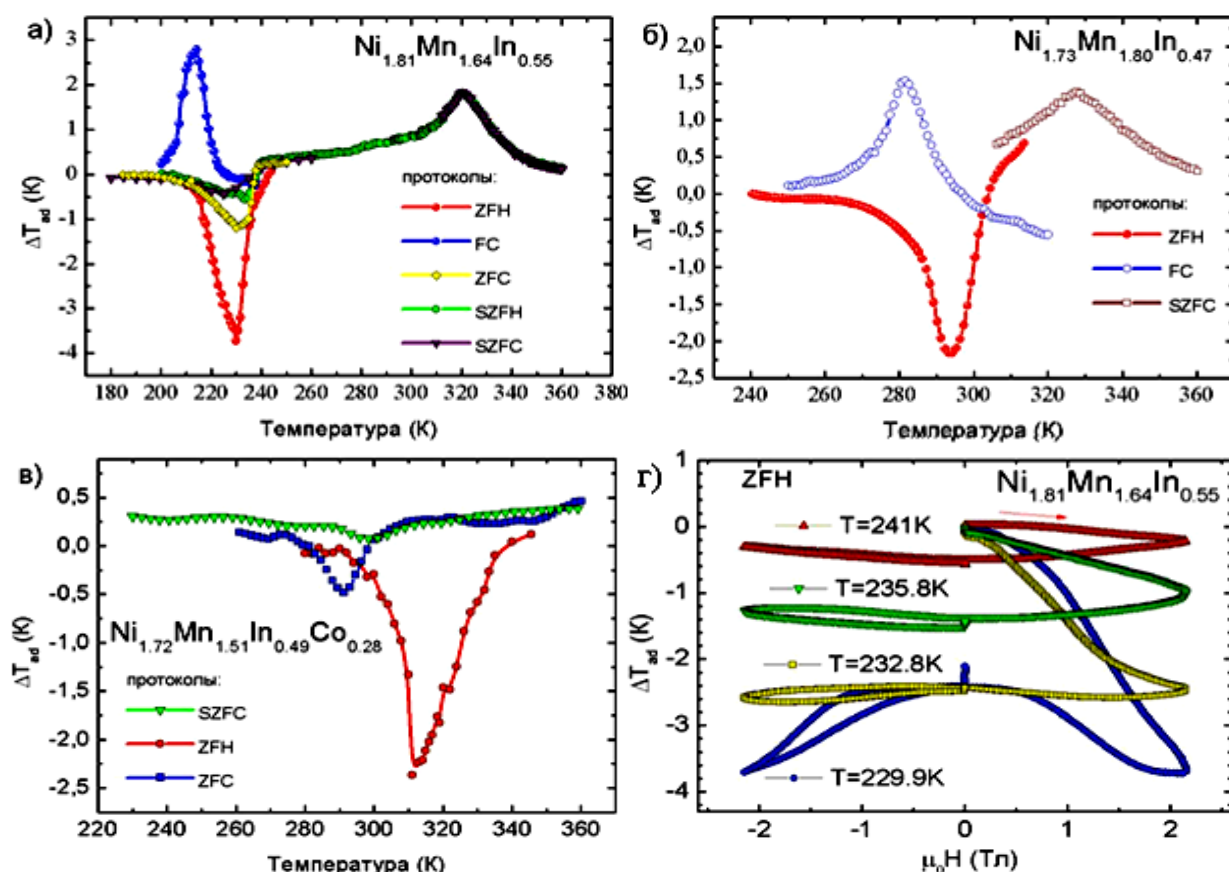


Рис. 7 - Температурные зависимости адиабатического изменения температуры сплавов а)  $Ni_{1.81}Mn_{1.64}In_{0.55}$ ; б)  $Ni_{1.73}Mn_{1.80}In_{0.47}$ ; в)  $Ni_{1.72}Mn_{1.51}In_{0.49}Co_{0.28}$  [A3]. г) Полевые зависимости адиабатического изменения температуры  $Ni_{1.81}Mn_{1.64}In_{0.55}$  [A4]

На рис. 7г представлены полевые зависимости адиабатического изменения температуры образца  $Ni_{1.81}Mn_{1.64}In_{0.55}$  для различных температур, измеренные по протоколу ZFH при изменении магнитного поля от 0 до 2 Тл (первое измерение величины МКЭ), от 2 до 0 Тл (второе измерение), от 0 до -2 Тл (третье измерение) и -2 до 0 Тл (четвертое измерение). Из зависимости видно, что при измерении МКЭ в области магнитоструктурного перехода ( $T=229.9$  К) существует так называемый «эффект первого измерения» и последующие измерения дают значительно меньшее значение  $\Delta T_{ad}$ .

**В заключении** сформулированы основные результаты, полученные в диссертационной работе.

1. Экспериментально определены температуры фазовых переходов и измерен магнитокалорический эффект в сплавах  $\text{Ni}_{2+x-y}\text{Fe}_y\text{Mn}_{1-x}\text{Ga}$  ( $x = 0.19$ ;  $y = 0.01$ ;  $0.02$ ;  $0.03$ ;  $0.04$ ;  $x = 0.27$ ;  $y = 0$ ;  $0.03$ ;  $0.06$ ;  $0.09$ ;  $0.12$ ). Установлено, что частичная замена атомов Ni на атомы Fe ведет к уменьшению температуры связанного магнитокалорического перехода при  $x = 0.19$ ;  $y = 0.01$ ;  $0.02$  и  $x = 0.27$ ;  $y = 0.03$ ;  $0.06$ ;  $0.09$ ; затем, начиная с концентрации Fe  $y = 0.03$  при  $x = 0.19$  и  $y = 0.09$  при  $x = 0.27$  магнитный и структурный переходы происходят отдельно, при этом  $T_c$  увеличивается, а  $T_m$  – уменьшается. Наибольший МКЭ ( $\Delta T_{ad} = 1.7$  К) наблюдается в сплавах  $\text{Ni}_{2.18}\text{Fe}_{0.01}\text{Mn}_{0.81}\text{Ga}$  и  $\text{Ni}_{2.17}\text{Fe}_{0.02}\text{Mn}_{0.81}\text{Ga}$  (измерения при охлаждении) при температуре связанного магнитокалорического перехода. Таким образом, допирование сплавов Ni-Mn-Ga железом, при малых концентрациях, незначительно понижает максимальную величину МКЭ и при этом сдвигает пик МКЭ ближе к комнатным температурам. Как известно [11], такое допирование существенно улучшает механические свойства материала, что немаловажно при его практическом применении в технике магнитного охлаждения.

2. Добавление ванадия, вместо марганца, в сплав  $\text{Ni}_{2.18}\text{Mn}_{0.82}\text{Ga}$  разрушает связанный магнитокалорический фазовый переход, сдвигает магнитный и структурный переходы в сторону низких температур и значительно понижает значение МКЭ ( $\Delta T_{ad} = 0.5$  К). В связи с этим ванадий не подходит для допирования сплавов Ni-Mn-Ga, с точки зрения практического интереса. Однако допирование сплавов Ni-Mn-V-Ga индием, позволяет приблизить температуру пика МКЭ к комнатным, не ухудшая при этом магнитокалорические свойства. Структурного фазового перехода в сплавах Ni-Mn-V-Ga-In исследованных композиций не обнаружено.

3. Для сплавов  $\text{Ni}_{2.16-x}\text{Co}_x\text{Mn}_{0.84}\text{Ga}$  ( $x = 0.03$ ;  $0.06$ ;  $0.09$ ) измерены температурные зависимости МКЭ и концентрационная зависимость температур фазовых превращений. Увеличение концентрации Co приводит к увеличению температуры фазовых переходов. Величина прямого МКЭ достигает 1.4 К вблизи температуры Кюри. При температурах структурного фазового перехода в данных сплавах наблюдается небольшой максимум МКЭ.

4. Экспериментально изучены структурные и магнитные превращения в сплавах Гейслера  $\text{Ni}_{1.81}\text{Mn}_{1.64}\text{In}_{0.55}$ ,  $\text{Ni}_{1.73}\text{Mn}_{1.80}\text{In}_{0.47}$  и  $\text{Ni}_{1.72}\text{Mn}_{1.51}\text{In}_{0.49}\text{Co}_{0.28}$ . Во всех сплавах обнаружен метамагнитокалорический фазовый переход из антиферромагнитной или смешанной ферро-антиферромагнитной мартенситной фазы в ферромагнитную кубическую фазу. Определены температуры фазовых переходов, а также измерена скрытая теплота структурных превращений. Прямым методом измерены температурные и полевые зависимости магнитокалорического эффекта. На примере сплава  $\text{Ni}_{1.72}\text{Mn}_{1.51}\text{In}_{0.49}\text{Co}_{0.28}$  показано, что добавление атомов Co приводит к росту температуры мартенситного превращения и температуры Кюри. Вблизи метамагнитокалорических фазовых переходов, величина МКЭ сильно зависит от режимов нагрева (охлаждения) сплавов и от режимов изменения магнитного поля. Максимальные значения МКЭ близки к рекордным значениям среди сплавов Гейслера и наблюдаются вблизи метамагнитокалорических фазовых переходов.

Основные экспериментальные данные, полученные в работе, сгруппированы в таблице 2.

Таблица 2 - Фазовые переходы и магнитокалорический эффект в сплавах Гейслера.

Сплав	$M_S$	$M_F$	$A_S$	$A_F$	$T_C$	$\Delta T_{ad}$ , К
$Ni_{2.18}Fe_{0.01}Mn_{0.81}Ga$	325	320	323	334	334	1.69
$Ni_{2.17}Fe_{0.02}Mn_{0.81}Ga$	324	318	323	333	333	1.75
$Ni_{2.16}Fe_{0.03}Mn_{0.81}Ga$	312	308	313	319	339	1.43
$Ni_{2.15}Fe_{0.04}Mn_{0.81}Ga$	285	282	288	291	349	1.58
$Ni_{2.27}Fe_0Mn_{0.73}Ga$	375	334	339	381	365	$\approx 0.2$
$Ni_{2.24}Fe_{0.03}Mn_{0.73}Ga$	358	328	337	380	360	$\approx 0.2$
$Ni_{2.21}Fe_{0.06}Mn_{0.73}Ga$	340	311	317	348	350	$\approx 0.3$
$Ni_{2.18}Fe_{0.09}Mn_{0.73}Ga$	349	322	329	358	356	$\approx 0.3$
$Ni_{2.15}Fe_{0.12}Mn_{0.73}Ga$	276	252	261	286	363	$\approx 0.2$
$Ni_{2.13}Co_{0.03}Mn_{0.84}Ga$	307	303	312	320	346	1.30
$Ni_{2.10}Co_{0.06}Mn_{0.84}Ga$	308	304	313	323	357	1.39
$Ni_{2.07}Co_{0.09}Mn_{0.84}Ga$	313	307	320	330	361	1.27
$Ni_{2.16}Mn_{0.52}V_{0.32}Ga$	–	–	–	–	209	0.54
$Ni_{2.18}Mn_{0.62}V_{0.2}Ga$	–	–	–	–	246	0.57
$Ni_{2.16}Mn_{0.72}V_{0.12}Ga_{0.84}In_{0.16}$	–	–	–	–	296	0.91
$Ni_{2.14}Mn_{0.7}V_{0.16}Ga_{0.8}In_{0.2}$	–	–	–	–	287	0.72
$Ni_{1.81}Mn_{1.64}In_{0.55}$	239	220.8	233.6	251	317	-3.7
$Ni_{1.73}Mn_{1.80}In_{0.47}$	283	264	280	292	327	-2.1
$Ni_{1.72}Mn_{1.51}In_{0.49}Co_{0.28}$	288.8	260.5	307.7	331.3	424	-2.4

#### Список статей по теме диссертации в изданиях рекомендованных ВАК

- A1. Fayzullin, R. Experimental Study of Magnetocaloric Effect in Ni-Fe-Mn-Ga and Ni-Co-Mn-Ga Heusler Alloys / R. Fayzullin, V. Buchelnikov, S. Taskaev, M. Drobosyuk, V. Khovaylo // Materials Science Forum. 2013. V. 738. P. 456–460.
- A2. Sokolovskiy, V.V. Theoretical treatment and direct measurements of magnetocaloric effect in  $Ni_{2.19-x}Fe_xMn_{0.81}Ga$  Heusler alloys / V.V. Sokolovskiy, R.R. Fayzullin, V.D. Buchelnikov, S.V. Taskaev, M.O. Drobosyuk, V.V. Khovaylo // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. 2013. V. 343. P. 6–12.
- A3. Fayzullin, R. Phase transformations and magnetocaloric effect in Ni-Mn-(Co)-In Heusler alloys / R.R. Fayzullin, V.D. Buchelnikov, A.V. Mashirov, M.V. Zhukov // Physics Procedia. 2015. V. 75. P. 1259–1264.
- A4. Fayzullin, R. Direct and Inverse Magnetocaloric Effect in  $Ni_{1.81}Mn_{1.64}In_{0.55}$  Multifunctional Heusler Alloy / R. Fayzullin, V. Buchelnikov, M. Drobosyuk, A. Mashirov, A. Kamantsev, B. Hernando, M. Zhukov, V. Koledov, V. Shavrov // Solid State Phenomena. 2015. V. 233. P. 183–186.
- A5. Дробосюк, М.О. Магнитные свойства четырехкомпонентных сплавов Ni-Co-Mn-Sn / М.О. Дробосюк, Р.Р. Файзуллин, В.Д. Бучельников, С.В. Таскаев, А.Г. Фазлитдинова // Вестник ЧелГУ. 2015. № 22(377). Физика. Выпуск 21. С. 42–45.

### Список статей в других изданиях

- A6. Fayzullin, R. Magnetic properties and Magnetocaloric effect in Ni-Fe-Mn-Ga Heusler Alloys / R. Fayzullin, M. Drobosyuk, V. Buchelnikov, V. Sokolovskiy, V. Khovaylo // Proceedings of the XI<sup>TH</sup> International young scientists conference on applied physics: Kyiv, June 15-18, 2011. Kyiv, 2011. V.237. P. 60–61.
- A7. Файзуллин, Р.Р. Разработка программного обеспечения для автоматизации магнитометра ВКАФ-2. / Р.Р. Файзуллин, В.Д. Бучельников, М.О. Дробосюк, С.В. Таскаев, А.А. Федий, В.В. Коледов // Приборное и научно-методическое обеспечение исследований и разработок в области микро- и наноэлектроники: сб. тр. Уфа, 2010. С. 81–82.
- A8. Файзуллин, Р.Р. Магнитные и магнитокалорические свойства четырехкомпонентных сплавов Гейслера  $Ni_{2.16-x}Co_xMn_{0.84}Ga$  ( $x=0.03, 0.06, 0.09$ ) / Р.Р. Файзуллин, В.Д. Бучельников // Структурные и динамические эффекты в упорядоченных средах, Уфа, 2011. С. 78–82.
- A9. Файзуллин, Р.Р. Фазовые превращения и магнитокалорические свойства четырехкомпонентных сплавов с эффектом памяти формы  $Ni_{2+x-y}Fe_yMn_{1-x}Ga$  / Р.Р. Файзуллин, В.Д. Бучельников, В.В. Соколовский, М.О. Дробосюк, С.В. Таскаев // XX Петербургские чтения по проблемам прочности, посвященные памяти профессора В.А. Лихачева. Санкт-Петербург, 2012. С. 146–147.
- A10. Дробосюк, М.О. Магнитокалорический эффект в трех- и четырехкомпонентных сплавах Гейслера / М.О. Дробосюк, Р.Р. Файзуллин, В.Д. Бучельников // XI Международный семинар, посвященный 80-летию членкорреспондента РАН Камилова Ибрагимхана Камиловича. Махачкала, 2015. С. 124–127.

### Тезисы докладов конференций

- A11. Fayzullin, R.R. Magnetocaloric Effect in Ni-Fe-Mn-Ga Heusler Alloys / R.R. Fayzullin, M.O. Drobosyuk, V.D. Buchelnikov, S.V. Taskaev, V.V. Khovaylo // Abstracts International Conference «Functional Materials». Crimea. Ukraine. October 3-8, 2011. Crimea. 2011. P. 245.
- A12. Sokolovskiy, V.V. Theoretical and experimental investigation of magnetocaloric effect in Heusler  $Ni_{2.19-x}Fe_xMn_{0.81}Ga$  Alloys ( $x=0.01-0.04$ ) / R.R. Fayzullin, V.D. Buchelnikov, M.O. Drobosyuk // Abstracts International Conference «Functional Materials». Crimea. Ukraine. October 3-8, 2011. Crimea. 2011. P. 246.
- A13. Файзуллин, Р.Р. Гигантский магнитокалорический эффект в сплавах Гейслера Ni-Mn-(Co)-In // Р.Р. Файзуллин, А.В. Маширов, В.Д. Бучельников, М.В. Жуков/ Сборник тезисов. XLIX Школа ПИЯФ по физике конденсированного состояния ФКС-2015, 16–21 марта 2015. Санкт-Петербург. С. 119
- A14. Fayzullin, R.R. Magnetic properties and magnetocaloric effect in  $Ni_{2.27-x}Fe_xMn_{0.73}Ga$  ( $x = 0.09, 0.12$ ) Heusler alloy / R.R. Fayzullin, V.D. Buchelnikov, S.V. Taskaev, M.O. Drobosyuk // 5th IIR/IIF International Conference on Magnetic Refrigeration at Room Temperature THERMAG V, Grenoble. France, September 17-20 2012. P.123
- A15. Fayzullin, R.R. Magnetic properties and magnetocaloric effect in shape memory alloys Ni-Mn-Ga / R.R. Fayzullin, M.O. Drobosyuk, V.D. Buchelnikov, S.V. Taskaev // The 19th International Conference on Magnetism. Busan. Korea. 2012. P. 370.

- A16. Fayzullin, R. Giant Positive and Negative Magnetocaloric Effect Near Phase Transitions in Ni-Mn-In Heusler Alloys / R. Fayzullin, V. Buchelnikov, S. Taskaev, V. Koledov // ICSM 2014: 4th International Conference on Superconductivity and Magnetism, Antalya, Turkey, April 27- May 2, 2014. Antalya, 2014. P.943.
- A17. Drobosyuk, M.O. Magnetic and magnetocaloric properties of  $\text{Ni}_{2+x}\text{Mn}_{1-x}\text{Ga}$  Heusler alloys / M.O. Drobosyuk, V.D. Buchelnikov, S.V. Taskaev, R.R. Fayzullin // Материалы конференции: Международная конференция «Сплавы с эффектом памяти формы: свойства, технологии, перспективы», Витебск, Беларусь, 26–30 мая, 2014. С. 177
- A18. Fayzullin, R.R. Magnetocaloric effect driven by magnetic and structural transitions in  $\text{Ni}_{45.37}\text{Mn}_{40.91}\text{In}_{13.72}$  Heusler alloys / R.R. Fayzullin, V.D. Buchelnikov, M.V. Zhukov, A.P. Kamantsev, A.V. Mashirov // MISM. 2014. P. 501.
- A19. Fayzullin, R.R. Magnetocaloric Effect in Ni-Fe-Mn-Ga and Ni-Co-Mn-Ga Heusler Alloys / R.R. Fayzullin, V.D. Buchelnikov, M.O. Drobosyuk, S.V. Taskaev, V.V. Khovaylo // Moscow International Symposium on Magnetism – 2011. Moscow, 2011. P. 615.
- A20. Файзуллин, Р.Р. Магнитокалорические свойства сплавов Гейслера Ni-Mn-Ga, допированных Fe и Co / Р.Р. Файзуллин, В.Д. Бучельников, М.О. Дробосюк // Международная зимняя школа физиков-теоретиков «Коуровка-XXXIV»: тез. докл. Екатеринбург, 2012. С. 54.
- A21. Fayzullin, R.R. Magnetic properties and magnetocaloric effect in  $\text{Ni}_{2.27-x}\text{Fe}_x\text{Mn}_{0.73}\text{Ga}$  ( $x=0.03, 0.06, 0.09$ ) Heusler alloy / R.R. Fayzullin, V.D. Buchelnikov, M.O. Drobosyuk, S.V. Taskaev, V.V. Khovaylo // European Symposium on Martensitic Transformations. Saint-Petersburg, 2012. P. 129.
- A22. Файзуллин, Р.Р. Программное обеспечение для автоматизации новых установок по измерению магнитных свойств веществ / Р.Р. Файзуллин, М.О. Дробосюк, В.Д. Бучельников, С.В. Таскаев // Материалы конференции ВНКСФ-17 и тезисы докладов. 25 марта – 1 апреля 2011 г. Екатеринбург, 2011. С. 547.

### Список цитируемой литературы

1. Ahmad, S.N.  $\text{Gd}_5(\text{Si}, \text{Ge})_4$  and  $\text{Gd}_2\text{C}$  compounds: Candidates for hyperthermia treatment of cancer / S.N. Ahmad, Y. Akin, S.A. Shaheen // J. Appl. Phys. 2005. T. 97. No. 10. P. 10Q902.
2. Endo, K. Structural phase transitions and magnetism in  $\text{Ni}_2\text{Mn}_{1-x}\text{V}_x\text{Ga}$  and  $(\text{Co}_{1-y}\text{Ni}_y)_2\text{NbSn}$  / K. Endo, K. Ooiwa, A. Shinogi // J. Magn. Mater. 1992. V. 104. P. 2013–2014.
3. Gschneidner, K.A. Thirty years of near room temperature magnetic cooling: Where we are today and future prospects / K.A. Gschneidner, V.K. Pecharsky // Int. J. Refrig. 2008. V. 31. No. 6. P. 945–961.
4. Huang, C. Magnetic electrospun fibers for cancer therapy / C. Huang, S.J. Soenen, J. Rejman, J. Trekker, L. Chengxun, L. Lagae, W. Ceelen, C. Wilhelm, J. Demeester, S.C. De Smedt // Adv. Funct. Mater. 2012. V. 22. No. 12. P. 2479–2486.
5. Khovaylo, V.V. Adiabatic temperature change at first-order magnetic phase

- transitions: Ni<sub>2.19</sub>Mn<sub>0.81</sub>Ga as a case study / V.V. Khovaylo, K.P. Skokov, Y.S. Koshkid'ko, V.V. Koledov, V.G. Shavrov, V.D. Buchelnikov, S.V. Taskaev, H. Miki, T. Takagi, A.N. Vasiliev // *Phys. Rev. B*. 2008. V. 78. No. 6. P. 060403.
6. Li, J. Magnetocaloric effect in magnetothermally-responsive nanocarriers for hyperthermia-triggered drug release. / J. Li, Y. Qu, J. Ren, W. Yuan, D. Shi // *Nanotechnology*. 2012. V. 23. No. 50. P. 505706.
  7. Planes, A. Magnetocaloric effect and its relation to shape-memory properties in ferromagnetic Heusler alloys. / A. Planes, L. Mañosa, M. Acet // *J. Phys. Condens. Matter*. 2009. V. 21. No. 23. P. 233201.
  8. Schild, H.G. Poly(N-Isopropylacrylamide): Experiment, Theory and Application / H.G. Schild // *Prog. Polym. Sci.* 1992. V. 17. 163–249c.
  9. Soto, D. Phase diagram of Fe-doped Ni-Mn-Ga ferromagnetic shape-memory alloys / D. Soto, F.A. Hernandez, H. Flores, X. Moya, L. Manosa, A. Planes, S. Aksoy, M. Acet, T. Krenke. 2008. P. 1–7.
  10. Soto-Parra, D.E. Fe and Co selective substitution in Ni<sub>2</sub>MnGa: Effect of magnetism on relative phase stability / D.E. Soto-Parra, X. Moya, L. Mañosa, A. Planes, H. Flores-Zúñiga, F. Alvarado-Hernández, R. Ochoa-Gamboa, J.A. Matutes-Aquino, D. Ríos-Jara // *Philos. Mag.* 2010. V. 90. No. 20. P. 2771–2792.
  11. Stepanova, N.N. Phase composition and the mechanical properties of a Heusler alloy Ni<sub>2</sub>MnGa alloyed by iron and tungsten / N.N. Stepanova, D.P. Rodionov, V.A. Kazantsev, V.A. Sazonova, Y.I. Philippov // *Phys. Met. Metallogr.* 2007. V. 104. No. 6. P. 637–643.
  12. Tishin, A.M. Dynamic magnetocaloric effect / A.M. Tishin, Y.I. Spichkin, K.A. Gschneidner, JR., V.K. Pecharsky // *Refrigeration science and technology proceedings. Second IIF-IIR International Conference on Magnetic Refrigeration at Room Temperature. Portoroz, Slovenia, April 11-13, 2007.* No. 2007-1. P. 35–45.
  13. Yu, B. A review of magnetic refrigerator and heat pump prototypes built before the year 2010 / B. Yu, M. Liu, P.W. Egolf, A. Kitanovski // *Int. J. Refrig.* 2010. V. 33. No. 6. P. 1029–1060.