

На правах рукописи

Маширов Алексей Викторович

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

01.04.07 – физика конденсированного состояния

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени  
кандидата физико-математических наук

Москва – 2017

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

**Научный руководитель:**

**Коледов Виктор Викторович**, доктор физико-математических наук, ведущий научный сотрудник лаборатории физики магнитных явлений в микроэлектронике Института радиотехники и электроники имени В.А. Котельникова Российской академии наук

**Официальные оппоненты:**

**Чумляков Юрий Иванович**, доктор физико-математических наук, профессор, заведующий лабораторией физики высокопрочных кристаллов Сибирского физико-технического института Национального исследовательского Томского государственного университета

**Марченков Вячеслав Викторович**, доктор физико-математических наук, главный научный сотрудник, заведующий лабораторией низких температур Института физики металлов имени М.Н. Михеева Уральского отделения Российской академии наук

**Ведущая организация:**

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова»

Защита состоится 9 июня 2017 года в 12 часов на заседании Диссертационного совета Д 212.296.03 при Федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «Челябинский государственный университет» по адресу: 454001, г. Челябинск, ул. Братьев Кашириных, 129.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ФГБОУ ВО «ЧелГУ»

Автореферат разослан \_\_\_\_ \_\_\_\_\_ 2017 г.

Ученый секретарь

Диссертационного совета Д 212.296.03,  
доктор физико-математических наук, профессор



Е.А. Беленков

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

### Актуальность темы исследования

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

Среди претендентов на использование в качестве рабочих тел в магнитных холодильниках, работающих при комнатных температурах, представлены металлический гадолиний и его сплавы, сплавы Гейслера системы Ni-Mn-X (X=In, Ga, Sn), манганиты, соединения переходных металлов с элементами пятой группы периодической системы элементов Д.И. Менделеева (пниктиды) и многие другие [2]. Последнее время для исследований МКЭ стало типичным применение прямых экспериментальных методов, увеличение напряженности и снижение времени воздействия внешнего поля [3, 4]. Например, авторы работы [3], опубликованной в 2015 году в экспериментах с использованием импульсного магнитного поля амплитудой до 20 Тл с длительностью импульса 10-100 мс, установили, что прямой и обратный МКЭ протекает в сплаве Ni-Mn-In за время не более 150 мс и обратному МКЭ сопутствует значение адиабатического изменения температуры до  $-7$  К. Таким образом, наиболее современная тенденция заключается в экспериментальных исследованиях магнитокалорических материалов прямыми методами, в условиях

экстремальных значений изменения магнитного поля, температуры и мощности энергетических магнитоиндуцированных процессов при ФП. Масштаб полей, при которых наблюдаются обратимые магнитоиндуцированные ФП и проявляется «гигантский» МКЭ, диктует экспериментальные подходы исследования, в результате чего, несмотря на значительные трудности, постепенно выявляются главные характеристики будущей технологии магнитного охлаждения [4].

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

В 2004 году было обнаружено, что сплавах Гейслера семейства Ni-Mn-In термоупругий структурный мартенситный переход первого рода из высокотемпературной кубической ферромагнитной фазы (аустенита) в низкосимметричную структурную фазу (мартенсит) может сопровождаться очень резким падением намагниченности в довольно широкой области составов [5]. Такой переход получил название метамагнитоструктурного. Характерные температуры этого перехода проявляют чрезвычайно сильную чувствительность к изменению магнитного поля и к механическому напряжению. При этом переходе наблюдаются и магнитоиндуцированный ЭПФ, и значительное падение температуры образца («гигантский» обратный МКЭ) [6]. Это повлияло на выбор предмета исследования в настоящей работе.

## **Цели и задачи исследования**

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

- 1) изучение композиционной фазовой диаграммы в системе сплавов Гейслера семейства Ni-Mn-In, синтез образцов, претерпевающих метамагнитоструктурный фазовый переход;
- 2) исследование магнитных и термодинамических свойств сплавов с метамагнитоструктурным фазовым переходом;
- 3) теоретическое и экспериментальное исследование зависимости метамагнитоструктурного фазового перехода в сплавах Гейслера Ni-Mn-In от внешнего магнитного поля;
- 4) разработка новых экспериментальных методов и исследование МКЭ в сплавах Гейслера семейства Ni-Mn-In в сильных магнитных полях;
- 5) исследование принципиальной возможности применения сплавов Гейслера в микросистемной технике.

## **Научная новизна диссертации**

1. Синтезированы образцы сплавов Гейслера семейства Ni-Mn-In с рекордными функциональными свойствами, и уточнена тройная фазовая диаграмма сплава.
2. Дано теоретическое обоснование применимости уравнения Клайперона-Клаузиуса для описания метамагнитоструктурного фазового перехода как фазового перехода первого рода. Экспериментально установлены границы применимости уравнения Клайперона-Клаузиуса для описания метамагнитоструктурного ФП в сплавах Гейслера семейства Ni-Mn-In.
3. Предложена термодинамическая модель, позволяющая на основе учета членов второго порядка в разложении свободной энергии по температуре и полю определить зависимость характерных температур метамагнитоструктурного ФП от магнитного поля, включая нелинейную и критическую область.

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

### **Теоретическая и практическая значимость работы**

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

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

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

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

### **Методология и методы исследования**

В работе при проведении исследований применялся широкий комплекс структурных и аналитических методик (метод энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии, энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии по длине волны, термомагнитный анализ, дифференциальная сканирующая калориметрия, рентгеновская дифракция, нейтронография).

Магнитные и термодинамические свойства экспериментально изучены при помощи традиционных методик: магнитометрии, дифференциальной сканирующей калориметрии и других.

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

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

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

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

4. В сплавах Гейслера Ni-Mn-In с метамагнитоструктурным переходом обнаружено и объяснено наличие максимума на полевой зависимости обратного МКЭ.

### **Степень достоверности и апробация работы**

Достоверность результатов подтверждена при многократном проведении экспериментов с применением нескольких проверенных и достоверных методов и установок.

Результаты диссертационной работы докладывались на следующих научных конференциях и семинарах: VI Международной конференции «Фазовые превращения и прочность кристаллов», посвященной памяти академика Г.В. Курдюмова (2010), г. Черноголовка; Международной конференции «Фазовые переходы, критические и нелинейные явления в конденсированных средах» (2010), г. Махачкала; 1-st International Conference on Manipulation, Manufacturing and Measurement on the Nanoscale (3M-NANO 2011), Changchun, China; 9th European Symposium on Martensitic Transformations (ESOMAT 2012), Saint-Petersburg; Joint European Magnetic Symposia (JEMS 2012), Parma, Italy; Международной зимней школе физиков-теоретиков «Коуровка XXXIV» (2012), г. Новоуральск; XIV Всероссийской школе-семинаре по проблемам физики конденсированного состояния вещества (СПФКС- 14), г. Екатеринбург; European Congress and Exhibition on Advanced Materials and Processes (EUROMAT 2013), Sevilla, Spain; международной зимней школе физиков-теоретиков «КОУРОВКА-XXXV» (2014), п. Верхняя Сысерть; Moscow International Symposium on Magnetism (MISM 2011, 2014), Moscow; International Conference on Highly Frustrated Magnetism (HFM 2014), Cambridge, UK; 10th European Symposium on Martensitic Transformations (ESOMAT 2015) Antwerp, Belgium; 7th International Conference on Magnetic Refrigeration at Room Temperature (Thermag VII, 2016), Turin, Italy; заседании секции «Магнетизм» Научного совета РАН по физике конденсированных сред (2014, 2016); научном семинаре в Институте магнетизма НАН Украины, в Мэрилендском университете

в Колледж-Парке, в Институте нанотехнологий Алана Г. МакДиармида Техасского университета в Далласе, в Физическом институте Чешской академии наук.

### **Публикации**

По материалам диссертации опубликовано 31 работа, в том числе 14 статей в российских и зарубежных журналах, входящих в перечень рецензируемых научных изданий, рекомендованных ВАК, и 14 опубликованных тезисов докладов всероссийских и международных конференций и 3 патента. Список статей и патентов приведён в конце автореферата.

### **Личный вклад автора в разработку проблемы**

Синтез образцов, все теоретические и экспериментальные результаты были получены либо лично автором, либо с его непосредственным участием. Измерения методом дифференциальной сканирующей калориметрии были выполнены совместно с Лянге М. В., измерение электросопротивления и измерения магнитокалорического эффекта – совместно с Каманцевым А. П., измерения в импульсном магнитном поле до 30 Тл – совместно с Овченковым Е. А., измерения для поиска кинетических эффектов – совместно с Кошелевым А. В., работа по демонстрационному эксперименту в камере ионного сканирующего микроскопа выполнялась совместно с Иржаком А. В., остальные результаты были получены лично автором.

### **Структура и объем диссертации**

Работа состоит из введения, шести глав, заключения, списка сокращений и условных обозначений, списка статей и патентов по теме диссертации, списка цитированной литературы и приложения. В главах, интерпретирующих полученные результаты, при окончании приводятся выводы к ним. Диссертация изложена на 161 странице машинописного текста, содержит 80 рисунков, 10 таблиц. Список цитируемой литературы содержит 119 наименований.

## ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

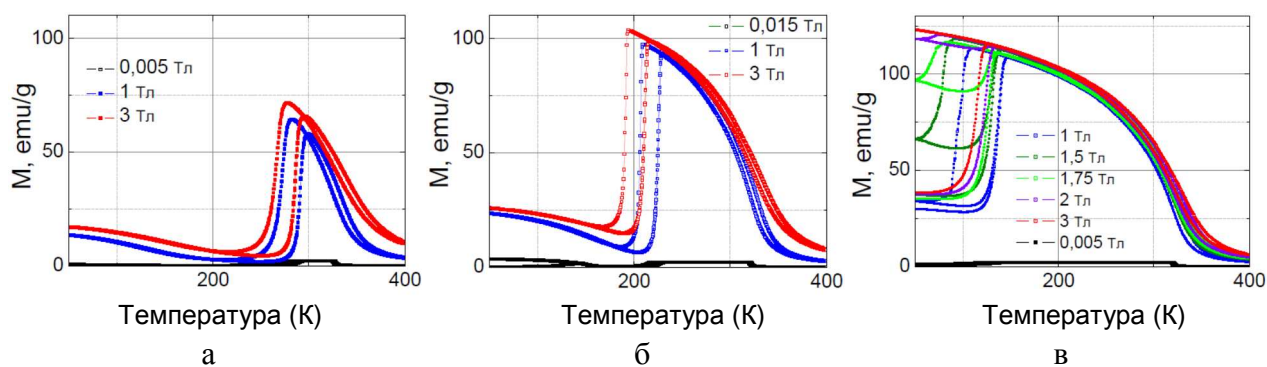
**Во введении** излагается актуальность темы исследования, цели и задачи работы, научная новизна, описана теоретическая и практическая значимость, представлена степень апробации, описана структура и объем диссертации.

**В первой главе** приведен обзор и анализ литературы по изучению фазовых диаграмм сплавов Гейслера семейства Ni-Mn-In, по исследованию структурных, магнитных, тепловых, термомагнитных свойств материалов, а также экспериментальных методов исследований.

**Во второй главе** содержится описание изготовления образцов сплава Гейслера системы Ni-Mn-In и экспериментальных методик, использованных в работе для изучения кристаллографической и магнитной структуры, а также физических свойств полученных образцов сплавов. Описана оригинальная методика прямого измерения магнитокалорического эффекта на основе Биттеровского магнита.

**В третьей главе** излагаются результаты систематического фундаментального изучения физических свойств полученных сплавов, приведены результаты исследования изменения параметров метамагнитоструктурного фазового перехода сплавов Гейслера системы Ni-Mn-In при изменении концентрации свободных электронов, магнитного поля и температуры.

**В разделе 3.1** анализируются данные по определению изменения характерных температур метамагнитоструктурного фазового перехода, полученные путем измерения зависимости намагниченности образцов от температуры в магнитных полях  $B=0,005$  Тл, 1 Тл, 3 Тл (рис.1). Выявляются наиболее перспективные образцы для дальнейших исследований.

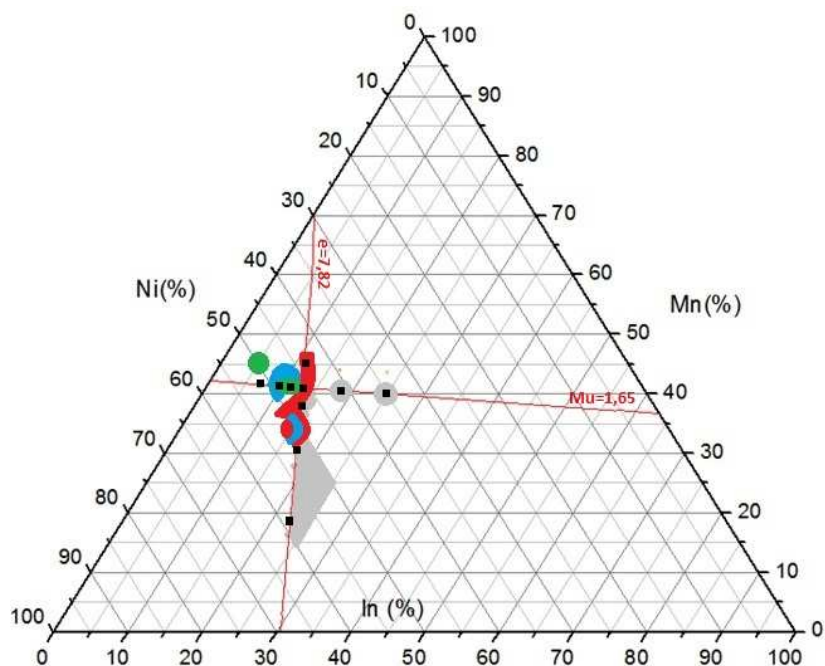


**Рис. 1.** (а), (б) и (в) - графики зависимости намагниченности  $M$  образцов  $Ni_{43,2}Mn_{45,1}In_{11,7}$ ,  $Ni_{45,4}Mn_{40,9}In_{13,7}$  и  $Ni_{45,5}Mn_{40,5}In_{14}$ , соответственно, от температуры в магнитных полях  $B=0,005$  Тл, 1 Тл, 3 Тл.

В разделе 3.2. обобщаются результаты экспериментов по исследованию магнитных и тепловых свойств образцов сплавов семейства Ni-Mn-In. На основе литературных и экспериментальных данных работы строится тройная фазовая диаграмма сплавов семейства Ni-Mn-In. На тройной фазовой диаграмме выделяются четыре различных области, отвечающих качественно различным физическим свойствам сплавов (рис. 2). В частности, области, где реализуется либо ферромагнитное упорядочение при отсутствии мартенситного перехода, либо отдельный метамагнитоструктурный переход с высокотемпературной точкой Кюри, либо слияние метамагнитоструктурного перехода с высокотемпературной точкой Кюри, либо же высокотемпературный мартенситный переход, при котором отсутствует ферромагнетизм.

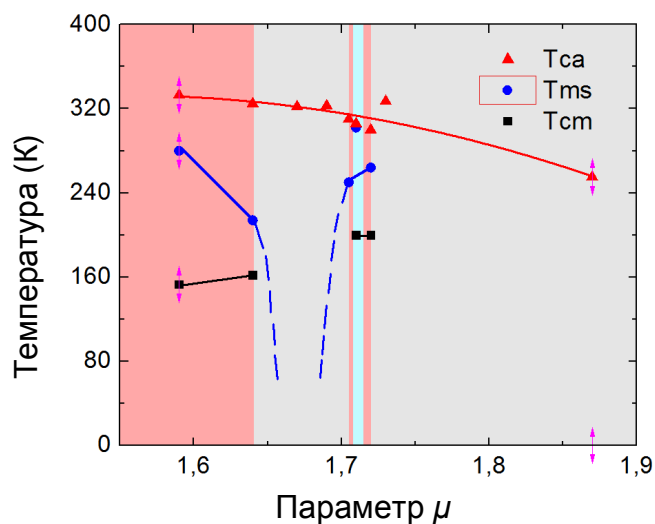
В литературе принято представление, что температура метамагнитоструктурного фазового перехода, главным, образом определяется концентрацией свободных электронов  $e$  [7]. Однако, было показано, что это представление нарушается (рис. 3), так для образцов с различной концентрацией компонентов, но с постоянным значением  $e=7,82$  зависимость температуры метамагнитоструктурного перехода при различной концентрации резко немонотонна.

В разделе 3.3 рассматривается такой параметр метамагнитоструктурного фазового перехода как чувствительность характерных температур к магнитному



- раздельный метамагнитоструктурный переход с высокотемпературной точкой Кюри
- слияние метамагнитоструктурного перехода с высокотемпературной точкой Кюри
- ферромагнитное упорядочение при отсутствии мартенситного перехода
- высокотемпературный мартенситный переход, при котором отсутствует ферромагнетизм

**Рис. 2.** Тройная фазовая диаграмма сплава Ni-Mn-In и области качественно различными физическими свойствами. Черными точками отмечены образцы серий с постоянным  $e=7,82$  и постоянным  $\mu=1,85$ .



**Рис. 3.** Зависимость температуры начала мартенситного перехода  $T_{Ms}=M_s$ , температуры Кюри аустенитной фазы  $T_{ca}$  и температуры Кюри мартенситной фазы  $T_{cm}$  от параметра  $\mu$  в сплавах Гейслера семейства Ni-Mn-In при постоянном значении  $e=7,82$ . Штриховые синие линии – возможная зависимость температуры превращения от параметра  $\mu$  в области составов вблизи исчезновения мартенситного перехода.

В разделе 3.3 рассматривается такой параметр метамагнитоструктурного фазового перехода как чувствительность характерных температур к магнитному полю  $k=dM_s/dH$  (рис.4), где  $dM_s$  изменение значения температуры начала фазового перехода из ферромагнитного аустенита в слабомагнитный мартенсит

при прикладывании магнитного поля  $dH$ . Для сплавов Ni-Mn-In коэффициент полевой чувствительности может достигать значения порядка  $k = -10-11$  К [8]. С данной величиной связана оценка возможности получения максимального значения гигантского обратного МКЭ в сплавах системы Ni-Mn-In в области комнатных температур. На начало работы были получены образцы с рекордным значением  $k = -14$  К/Тл, но при температуре метамгнитоструктурного фазового перехода  $M_s = 117$  К.

Для увеличения температуры метамгнитоструктурного фазового перехода были изготовлены образцы сплава Гейслера семейства Ni-Mn-In, которые легировали кобальтом. В результате чего были достигнуто значение  $k = -8.3$  К/Тл при  $M_s = 288$  К, что в два раза выше, чем для нелегированных составов.

Для подтверждения характерных температур исследуемых образцов и для определения скрытой температуры метамгнитоструктурного фазового перехода в **разделе 3.4** приводятся результаты анализа дифференциальной сканирующей калориметрии.

Анализируя данные дифференциальной сканирующей калориметрии, сравнивая скрытую теплоту фазового перехода  $\lambda$ , была проведена проверка уравнения Клайперона-Клаузиуса во внешних магнитных полях до 3 Тл для образцов из областей, где наблюдается отдельный метамгнитоструктурный переход с высокотемпературной точкой Кюри и области, где имеет место слияние метамгнитоструктурного перехода с высокотемпературной точкой Кюри. Уравнение Клайперона-Клаузиуса имеет вид  $-\frac{dT_t}{dH} = \frac{\Delta M}{\lambda} T$ , где  $dT_t$  изменение значения характерной температуры фазового перехода из ферромагнитного аустенита в слабомагнитный мартенсит при прикладывании магнитного поля  $dH$ ,  $\Delta M$  – изменение намагниченности образца при фазовом переходе,  $\lambda$  – скрытая теплота фазового перехода,  $T$  – температура образца. Данное уравнение используется для описания сдвига характерных температур при наличие внешнего магнитного поля, но в рамках проведенных экспериментов, было установлено, что оно не применимо для образцов, где имеет место слияние

метамагнитоструктурного перехода с высокотемпературной точкой Кюри при внешних магнитных полях 3 Тл.

В разделе 3.5 сформулированы основные результаты третьей главы.

В четвертой главе рассматривается термодинамическая модель описывающая влияние внешнего магнитного поля на метамагнитоструктурный фазовый переход первого рода.

В разделе 4.1 формулируется задача описания метамагнитоструктурного фазового перехода как фазового перехода первого рода уравнением Клапейрона-Клаузиуса. Сначала в работе описывается поведение точек потери устойчивости фаз (границы температурного гистерезиса) в промежуточной области вблизи фазового перехода первого рода в *первом порядке* разложения свободной энергии по изменению поля и температуры, для чего записываются выражения для свободной энергии фаз аустенита и мартенсита в точке их равенства с учетом зависимости от деформации (**подраздел 4.1.1**). В результате сравнение с экспериментальными данными показывает качественное согласие вычисления границы температурного гистерезиса таким путем. Для количественной оценки поведения границ температурного гистерезиса метамагнитоструктурного фазового перехода в **подразделе 4.1.2** была разработана модель описания точек потери устойчивости фазового перехода первого рода во *втором порядке* разложения свободной энергии по изменению поля и температуры. Свободная энергия  $F$  в точке равенства фаз была разложена в ряд Тейлора до членов второго порядка по  $\Delta T$  и  $\Delta H$ :

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

приравняв выражения свободной энергии  $F$  для аустенитной и мартенситной фаз, соответственно:

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

$$F_M - F_0 = -S_M \Delta T - M_M \Delta H - \frac{1}{2} \tau_M \Delta T^2 - \frac{1}{2} \sigma_M \Delta H^2 - \gamma_M \Delta T \Delta H, \quad (3)$$

получим уравнение Клапейрона-Клаузиуса во втором порядке разложения без учета зависимости энтропии фаз магнетика от температуры и магнитного поля:

$$\lambda_0 \Delta T + T_0 (M_A - M_M) \Delta H + \frac{1}{2} T_0 (\tau_A - \tau_M) \Delta T^2 + \frac{1}{2} T_0 (\sigma_A - \sigma_M) \Delta H^2 + T_0 (\gamma_A - \gamma_M) \Delta T \Delta H = 0. \quad (4)$$

Были получены выражения для точек потери устойчивости фаз, оно же температуры и смещение температур под действием внешнего магнитного поля начала образования мартенсита  $T_H$  и конца образования аустенита  $T_B$ :

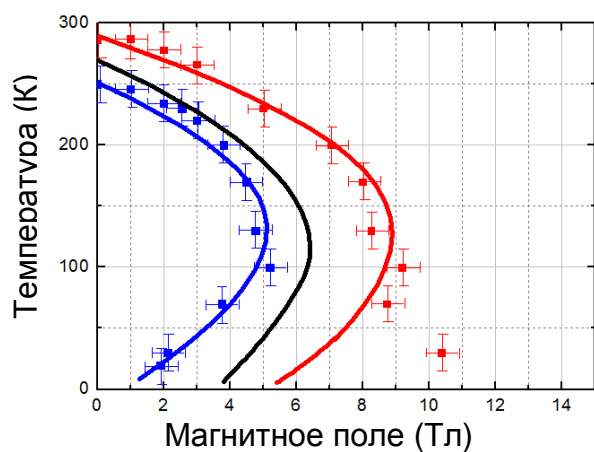
$$T_H - T_0 = \frac{-\lambda_0 - \gamma_A T_0 \Delta H \pm \sqrt{[\lambda_0 + \gamma_A T_0 \Delta H]^2 - 2(\tau_A - \tau_M) T_0 \left[ M_A T_0 \Delta H + \frac{1}{2} E_M T_0 (\varepsilon_{A0} - \varepsilon_{M0})^2 \right]}}{(\tau_A - \tau_M) T_0} \quad (5)$$

$$T_B - T_0 = \frac{-\lambda_0 - \gamma_A T_0 \Delta H \pm \sqrt{[\lambda_0 + \gamma_A T_0 \Delta H]^2 - 2(\tau_A - \tau_M) T_0 \left[ M_A T_0 \Delta H - \frac{1}{2} E_A T_0 (\varepsilon_{M0} - \varepsilon_{A0})^2 \right]}}{(\tau_A - \tau_M) T_0} \quad (6)$$

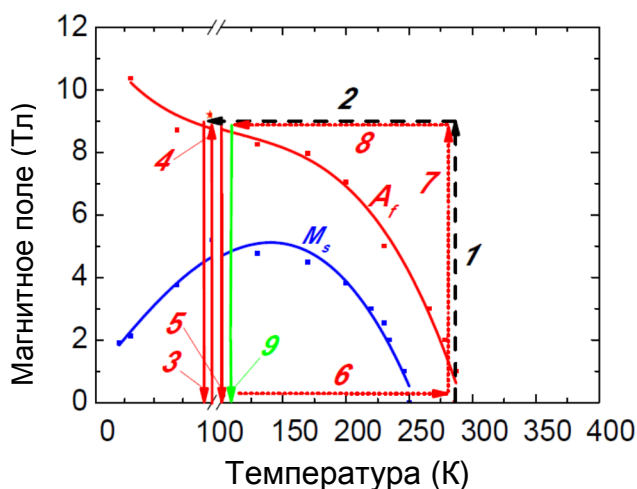
**Раздел 4.2** посвящен сравнению расчетных значений  $T_H$  и  $T_B$  с характерными температурами метамагнитоструктурного фазового перехода  $M_S$  и  $A_f$ , полученных в результате измерения намагниченности образцов  $2V/Ni_{45,4}Mn_{40,9}In_{13,7}$  и  $7-3/Ni_{43}Mn_{37,65}In_{12,35}Co_7$ . Как для первого, так и для второго образца теоретическое поведение смещения точек потери устойчивости  $T_H$  и  $T_B$  качественно и количественно совпадает (рис. 4), кроме поведения температуры  $A_f$  после прохождения критического магнитного поля.

Тогда для поиска кинетических эффектов зависимости намагниченности от времени и зависимости аномалии поведения температуры  $A_f$  после достижения критического поля около 8 Тл от времени после включения и выключения магнитного поля  $M=f(H, t_H)$  был проведен эксперимент, в котором при помощи вибрационного магнитометра получали зависимость намагниченности образца  $7-3/Ni_{43}Mn_{37,65}In_{12,35}Co_7$  в магнитном поле до 9 Тл в зависимости от скорости ввода-вывода поля (эксперимент проводился по схеме на рис. 5а, где цифрами обозначены последовательность измерений). В результате было показано, что температура окончания фазового превращения из слабомагнитного мартенсита в ферромагнитный аустенит  $A_f$  не зависит от времени включения магнитного поля (процесс 2 на рис. 5б), и, таким образом, аномалия поведения температуры  $A_f$  после достижения критического поля 8 Тл от времени включения и выключения магнитного поля не зависит, в тоже время  $H_{M_S}$  или  $M_S$  (процесс 1 или 5 на рис. 5б) испытывает влияние от времени снятия магнитного поля.

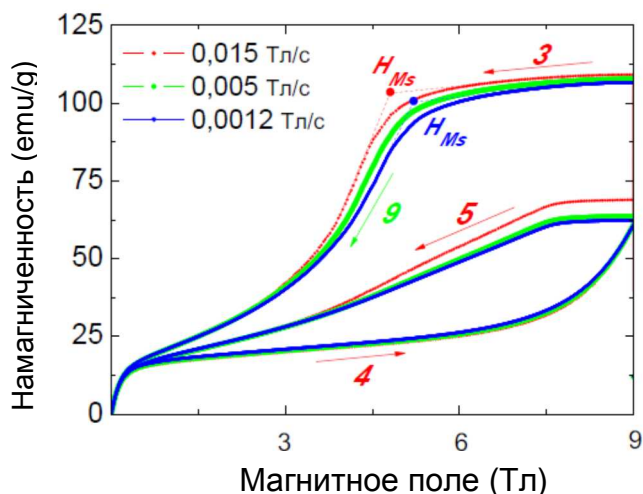
**В разделе 4.3** представлены выводы к четвертой главе.



**Рис. 4.** Сопоставление экспериментальных данных с расчетными, согласно формулам (5) и (6), ось Y - температура (K):  $A_f$  и  $M_s$  экспериментальные – красные и синие точки, соответственно,  $\Delta T$  расчетное – черная сплошная линия,  $T_w$  расчетное – красная сплошная,  $T_n$  расчетное – синяя сплошная, в зависимости от магнитного поля ось X (Тл).



а



б

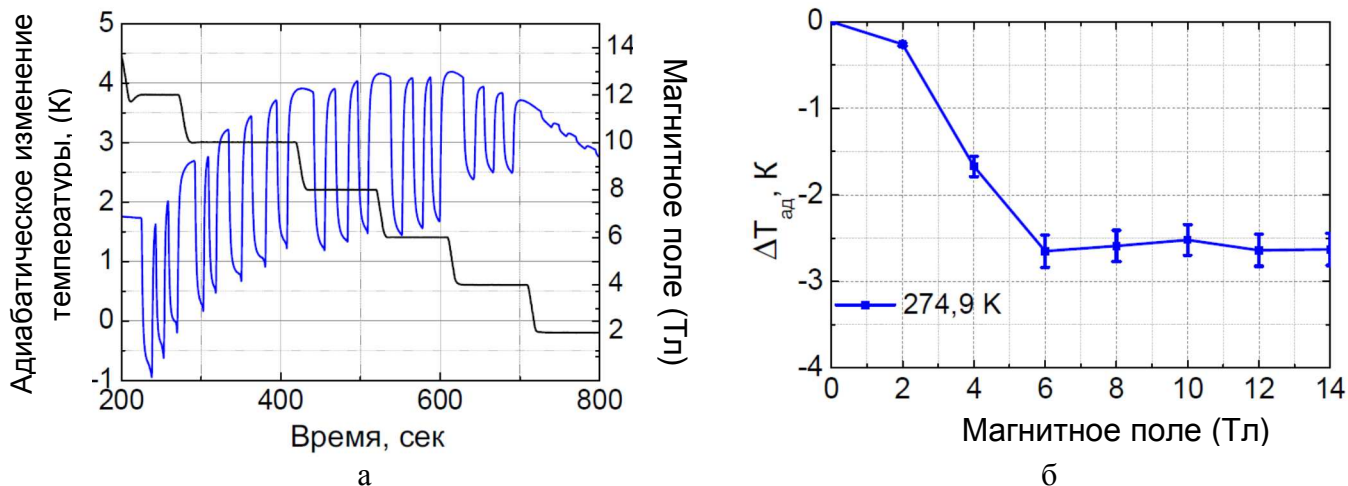
**Рис. 5.** (а) – последовательность измерений  $M=f(H, \tau)$ ; (б) – зависимость намагниченности образца  $M$  от магнитного поля  $B$  при различных скоростях изменения магнитного поля  $\tau=0,150, 0,050, 0,012$  Тл/с, видно, смещение точки  $H_{Ms}$ .

**В пятой главе** излагаются результаты изучения в сплаве  $Ni_{43}Mn_{37,8}In_{12,2}Co_7$  обратного магнитокалорического эффекта (МКЭ), измеренного прямым методом в адиабатических и квазиизотермических условиях, в магнитных полях до 14 Тл.

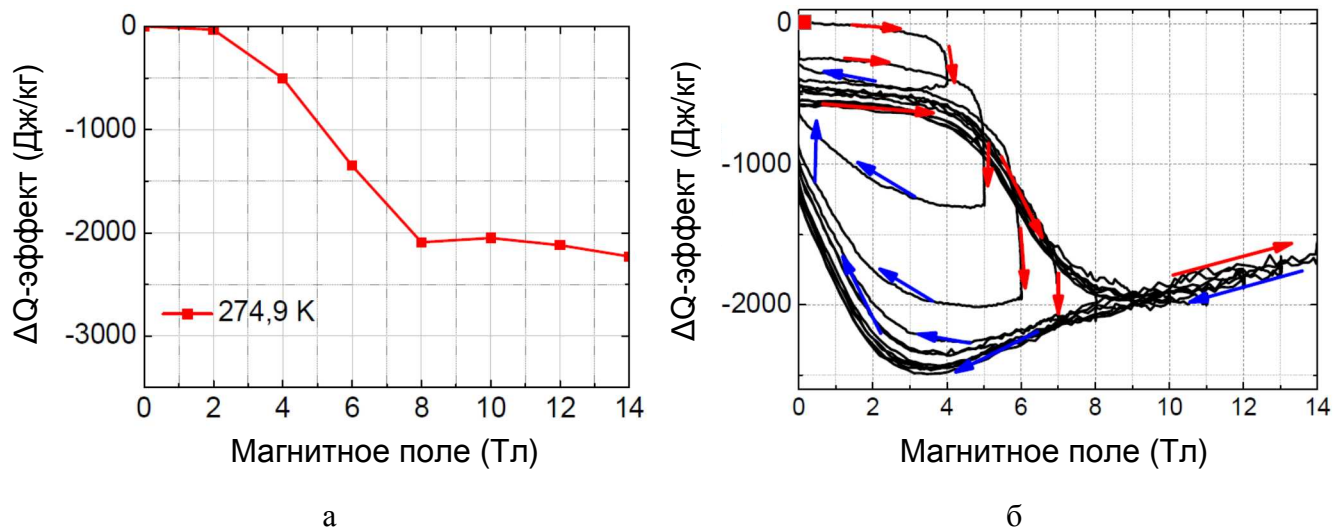
**В разделе 5.1** описаны результаты измерений обратного МКЭ в образце  $Ni_{43}Mn_{37,8}In_{12,2}Co_7$  в адиабатических условиях ( $\Delta T$ -эффект) при помощи экстракционного магнитного калориметра (рис. 6а) и показано, что значение обратного МКЭ в данном сплаве достигает максимума в магнитном поле биттеровского магнита 6 Тл (рис. 6б).

Описанию результатов измерений обратного МКЭ в образце  $Ni_{43}Mn_{37,8}In_{12,2}Co_7$  в квазиизотермических условиях ( $\Delta Q$ -эффект) при помощи экстракционного магнитного калориметра посвящен **раздел 5.2**. В нем показано,

что значение  $\Delta Q$ -эффекта достигает максимума в магнитном поле биттеровского магнита 8 Тл (рис. 7а). Данное поведение  $\Delta Q$ -эффекта также наблюдалось в предварительном эксперименте, который был осуществлен на образце  $Ni_{43}Mn_{37,9}In_{12,1}Co_7$  при аналогичных условиях, но без экстракции (рис. 7б).



**Рис. 6.** Зависимость изменения температуры образца  $Ni_{43}Mn_{37,8}In_{12,2}Co_7$  (синяя линия) от прикладываемого магнитного поля (черная линия) во временной развертке при температуре термостатирования 274,9 К (а); значения  $\Delta T$ -эффекта при той же температуре в зависимости от магнитного поля от 0 до 14 Тл (б).



**Рис. 7.** Полевая зависимость  $\Delta Q$ -эффекта при температуре термостатирования 274,9 К при экстракции в магнитном поле до 14Тл для образца  $Ni_{43}Mn_{37,8}In_{12,2}Co_7$  (а); полевая зависимость  $\Delta Q$ -эффекта при температуре термостатирования 274,9 К без экстракции в магнитных полях до 14 Тл для образца  $Ni_{43}Mn_{37,9}In_{12,1}Co_7$  (б).

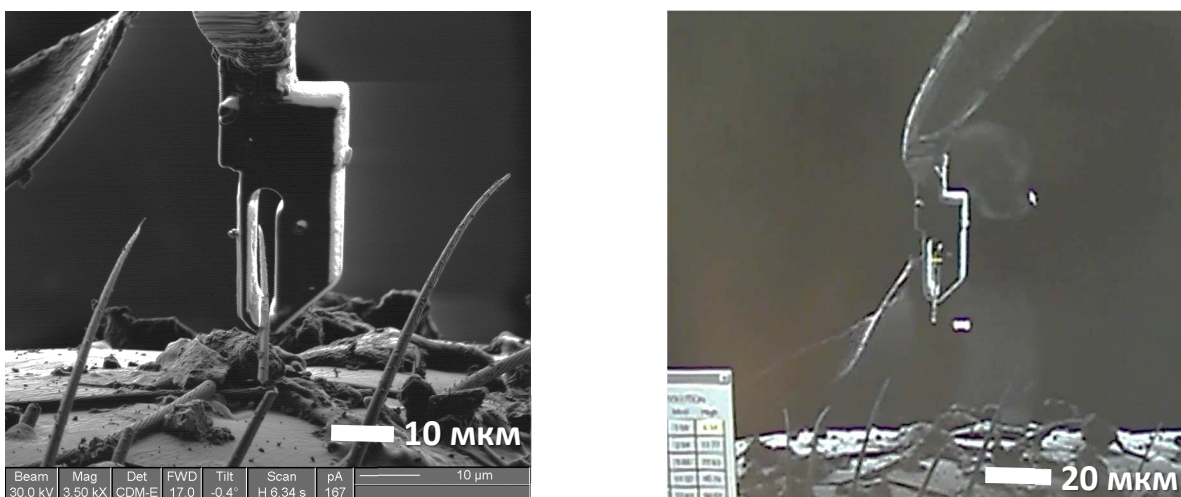
В разделе 5.3. формулируются выводы пятой главы, в частности делается вывод о том, что наблюдаемые постоянные значения максимальных  $\Delta T$ - и  $\Delta Q$ -эффектов свидетельствует о том, что в сплаве  $Ni_{43}Mn_{37,8}In_{12,2}Co_7$  полный

магнитоиндуцированный метамагнитоструктурный фазовый переход происходит при предельном магнитном поле 6 Тл и критическом магнитном поле 8 Тл, соответственно.

В **шестой главе** показана принципиальная возможность применения функциональных сплавов Гейслера семейства Ni-Mn-In в микромеханических устройствах для пространственного манипулирования микро-, субмикро- и нанообъектами в микроэлектронике, биологии и медицине.

В **разделе 6.1** описан принцип действия микропинцета, состоящего из биметаллического композита с эффектом памяти формы, способ изготовления микропинцета и его система управления.

В **разделе 6.2** приведены результаты демонстрационного эксперимента по трехмерному манипулированию микрообъектом, а именно, части биологического объекта сенсилла тела комара (рис. 8). В **разделе 6.3** сделан вывод о том, что применение функциональных сплавов Гейслера с метамагнитоструктурным переходом позволяет уже на сегодняшнем технологическом уровне изготовить магнитоуправляемые микроинструменты, способные совершать операции над микрообъектами в условиях постоянной температуры под управлением изменяющегося магнитного поля. Подобные устройства найдут применение в биомедицинской технологии.



**Рис. 8.** Демонстрационный эксперимент по отделению предварительно зажатого микропинцетом объекта манипулирования от тела комара (слева) и перемещению объекта манипулирования микропинцетом (справа).

В приложении методами аналитической геометрии показано представление прямой постоянной концентрации свободных электронов на тройной фазовой диаграмме Ni-Mn-In.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Для экспериментального изучения фазовых превращений тройной системы сплавов Гейслера Ni-Mn-In и проверки принятого в литературе положения о том, что количество валентных электронов на атом  $e = 10C_{Ni} + 7C_{Mn} + 3C_{In}$  (где  $C_{Ni}$ ,  $C_{Mn}$ ,  $C_{In}$  – атомные концентрации элементов) определяет температуру мартенситного фазового превращения, изготовлены две серии образцов. Первая серия подобрана таким образом, чтобы в ней количество валентных электронов  $e = 7,82$  было постоянным, а вторая серия, чтобы параметр  $e$  изменялся максимально при постоянном параметре  $\mu = 2,12C_{Ni} + C_{Mn} + 2C_{In} = 1,65$ . Геометрические места точек на плоской диаграмме тройного сплава, отвечающие постоянным параметрам  $e = const$  и  $\mu = const$  – перпендикулярные прямые. В работе выбрано, что пересечению прямых  $e = 7,82$  и  $\mu = 1,65$ , отвечает сплав  $Ni_{45,5}Mn_{40,5}In_{14}$ . Композиции остальных изготовленных сплавов лежат в интервале параметров  $e, \mu$ :  $\mu = 1,65$   $7,05 < e < 8,28$ , и  $e = 7,82$   $1,59 < \mu < 1,87$ .

2. На тройной фазовой диаграмме сплава Гейслера семейства Ni-Mn-In в координатах  $e$  и  $\mu$  приближенно выявлены четыре основных области составов сплавов, качественно различающихся по характеристикам фазовых превращений. При анализе данных о фазовых превращениях изготовленных сплавов обнаружено, что предположение о том, что температура метамагнитоструктурного перехода определяется только параметром  $e$ , не подтверждается экспериментом. Так выбранном значении параметра  $e = 7,82$  зависимость температуры Кюри слабая, зависимость температуры мартенситного перехода от параметра  $\mu$  резко немонотонна. Исследования методом нейтронной дифракции показали, что в сплаве  $Ni_{50,2}Mn_{39,8}In_{10}$  ( $e = 7,86$ ,  $\mu = 1,66$ ) в слабомагнитной мартенситной фазе присутствует антиферромагнитное упорядочение.

3. Экспериментально изучен метамагнитоструктурный фазовый переход в сплавах Гейслера  $\text{Ni}_{45,4}\text{Mn}_{40,9}\text{In}_{13,7}$ ,  $\text{Ni}_{43}\text{Mn}_{37,8}\text{In}_{12,2}\text{Co}_7$ ,  $\text{Ni}_{43}\text{Mn}_{37,65}\text{In}_{12,35}\text{Co}_7$  по магнитному полю. Выявлено ограничение принятого в литературе представления о линейном характере изменения характерных температур метамагнитоструктурного перехода от магнитного поля, основанного на формуле Клапейрона-Клаузиуса. В образцах  $\text{Ni}_{45,4}\text{Mn}_{40,9}\text{In}_{13,7}$ ,  $\text{Ni}_{43}\text{Mn}_{37,8}\text{In}_{12,2}\text{Co}_7$  обнаружено нелинейное поведение характерных температур, а в образце  $\text{Ni}_{43}\text{Mn}_{37,65}\text{In}_{12,35}\text{Co}_7$  критическое поведение характерных температур, то есть при достижении магнитного поля  $H=5,2$  Тл переход исчезает при температуре  $M_S = 150$  К.

4. Для объяснения экспериментальных данных предложена термодинамическая модель, описывающая метамагнитоструктурные фазовые переходы первого рода под действием магнитного поля и температуры на основе разложения свободной энергии аустенитной и мартенситной фаз сплава до членов второго порядка по магнитному полю и температуре. Модель объясняет качественно зависимость характерных температур метамагнитоструктурного фазового перехода в сплаве Гейслера Ni-Mn-In(Co) от магнитного поля.

5. Предложена новая экспериментальная методика, которая позволяет одновременно измерять МКЭ в адиабатических и квазиизотермических условиях. Реализован режим экстракции образца в Биттеровский магнит 14 Тл для увеличения степени адиабатичности. С помощью новой методики в образце  $\text{Ni}_{43}\text{Mn}_{37,8}\text{In}_{12,2}\text{Co}_7$  вблизи точки окончания метамагнитоструктурного перехода  $T=275\text{К}$  исследована полевая зависимость обратного МКЭ в адиабатическом и квазиизотермическом режимах. При увеличении магнитного поля температура образца (МКЭ в адиабатических условиях) сначала уменьшается, достигает минимума, а затем несколько увеличивается. Так, для  $\text{Ni}_{43}\text{Mn}_{37,8}\text{In}_{12,2}\text{Co}_7$  экстремум  $\Delta T$ -эффекта наблюдается в поле 6 Тл, а  $\Delta Q$ -эффекта в поле 8 Тл. Максимальные значения обратного МКЭ в адиабатических условиях в магнитном поле  $B=6$  Тл составляют  $\Delta T = -2.64$  К и в квазиадиабатических условиях в магнитном поле  $B=8$  Тл  $\Delta Q = -2512$  Дж/кг.

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

### СПИСОК СТАТЕЙ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

- A1. **Маширов, А.В.** Исполнительный элемент микромеханического устройства на основе биметаллического композитного материала с эффектом памяти формы / **А.В. Маширов** // Нелинейный мир. – 2011. - Т. 9. - № 1. - С. 40-41.
- A2. Zakharov, D. Submicron-sized actuators based on enhanced shape memory composite material fabricated by FIB-CVD / D. Zakharov, G. Lebedev, A. Irzhak, V. Afonina, **A. Mashirov**, V. Kalashnikov, V. Koledov, A. Shelyakov, D. Podgorny, N. Tabachkova, V. Shavrov // Smart materials and structures. – 2012. – Т. 21. – №. 5. – С. 052001.
- A3. Мулюков, Х.Я. Магнитокалорический эффект в сплаве системы  $Ni_2MnIn$  / Х.Я. Мулюков, И.И. Мусабилов, **А.В. Маширов** // Письма о материалах. – 2012. - Т.2. – С. 194-197.
- A4. Pramanick, S. Multiple magneto-functional properties of  $Ni_{46}Mn_{41}In_{13}$  shape memory alloy / S. Pramanick, S. Chatterjee, S. Giri, S. Majumdar, V.V. Koledov, **A.V. Mashirov**, A.M. Aliev, A.B. Batdalov, B. Hernando, W.O. Rosa, L.Gonzalez-Legarreta // Journal of Alloys and Compounds. – 2013. – Т. 578. . – С. 157-161.
- A5. Kokorin, V. V. Phase Hardening in Ferromagnetic Shape-Memory Ni-Mn-In Alloy / V. V. Kokorin, V. V. Koledov, V. G. Shavrov, S.M. Konoplyuk, D. A. Troyanovsky, **A. V.Mashirov**, A. M. Aliev, // Металлофизика и новейшие технологии. – 2013. – Т. 35. – С. 1295-1304.
- A6. Irzhak, A. Development of laminated nanocomposites on the bases of magnetic and non-magnetic shape memory alloys: Towards new tools for nanotechnology / A. Irzhak, V. Koledov, D. Zakharov, G. Lebedev, **A. Mashirov**, V. Afonina, K. Akatyeva, V. Kalashnikov, N. Sitnikov, N. Tabachkova, A. Shelyakov, V.Shavrov // Journal of Alloys and Compounds. – 2014. – Т. 586. С. 464–468.
- A7. Каманцев, А.П. Прямое измерение магнитокалорического эффекта метамагнитного сплава Гейслера  $Ni_{43}Mn_{37.9}In_{12.1}Co_7$  / А.П. Каманцев, В.В. Коледов, **А.В. Маширов**,

Э.Т. Дильмиева, В.Г. Шавров, Я. Цвик, И.С. Терешина // Известия РАН. Серия Физическая. – 2014. – Т. 78. - № 9. - С. 1180–1182.

A8. **Маширов, А.В.** Исследование мультифункционального сплава Гейслера  $Ni_{43}Mn_{37,8}In_{12,2}Co_7$  с помощью экстракционного магнитного калориметра [Электронный журнал] / А.В. Маширов, А.П. Каманцев, Э.Т. Дильмиева, Я. Цвик, В. Нижанковский, И.С. Терешина, Б. Эрнандо, Л. Гонзалес, В. Вега, В.В. Коледов, В.Г. Шавров // Журнал радиоэлектроники. – 2014. – № 12. – URL: <http://jre.cplire.ru/jre/dec14/11/text.html>.

A9. **Маширов, А. В.** Манипулирование микро- и нанообъектами при помощи эффекта памяти формы [Электронный журнал] / **А. В. Маширов**, В. А. Дикан, А. В. Иржак, Д. И. Захаров, П. В. Мазаев, А. М. Жихарев, А. П. Каманцев, В. С. Калашников, В. В. Коледов, А. В. Шеляков, В. Г. Шавров // Журнал радиоэлектроники. – 2014. – № 12. – URL: <http://jre.cplire.ru/jre/dec1417/text.html>.

A10. Kamantsev, A. Thermomagnetic and magnetocaloric properties of metamagnetic Ni-Mn-In-Co Heusler alloy in magnetic fields up to 140 kOe / A. Kamantsev, V. Koledov, E. Dilmieva, **A. Mashirov**, V. Shavrov, J.Cwik, I. Tereshina, V. Khovaylo, M. Lyange, L. Gonzalez-Legarreta, B. Hernando, P.Ari-Gur // EPJ Web of Conferences. – 2014. – Т. 75. – С. 04008.

A11. 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.V. Koledov, V.G. Shavrov // Solid State Phenomena. – 2015. – Т. 233. – С. 183-186.

A12. Kokorin, V. V. Stress-induced transformation in a Ni-Mn-In alloy and the concomitant change of resistivity / V. V. Kokorin, S.M. Konoplyuk, A. Dalinger, S. Thürer, G. Gerstein, **A. Mashirov**, Yu.P. Stetskiv, H.J. Maier // MATEC Web of Conferences. – EDP Sciences, 2015. – Т. 33. – С. 05007.

A13. Батдалов, А.Б. Магнитные, тепловые и электрические свойства сплава Гейслера  $Ni_{45,37}Mn_{40,91}In_{13,75}$  / А.Б. Батдалов, А.М. Алиев, Л.Н. Ханов, В.Д. Бучельников, В.В. Соколовский, В.В. Коледов, В.Г. Шавров, **А.В. Маширов**, Э.Т. Дильмиева // Журнал экспериментальной и теоретической физики. – 2016. – Т. 149. – №. 5. – С. 1011-1023.

A14. Файзулин, Р.Р. Прямой и обратный магнитокалорический эффект в сплавах Гейслера  $Ni_{1.81}Mn_{1.64}In_{0.55}$ ,  $Ni_{1.73}Mn_{1.80}In_{0.47}$  и  $Ni_{1.72}Mn_{1.51}In_{0.49}Co_{0.28}$  / Р.Р. Файзулин, **А.В. Маширов**, В.Д. Бучельников, В.В. Коледов, В.Г. Шавров, С.В. Таскаев, М.В. Жуков // Радиотехника и электроника. - 2016. - Т. 61. - № 10. - С. 994-1003.

## ПАТЕНТЫ

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

П2. Микромеханическое устройство, способ его изготовления, система манипулирования микро- и нанообъектами: пат. 2458002 Рос. Федерация: В81В003/00, F03G007/06 / Афолина В.С., Захаров Д.И., Иржак А.В., Коледов В.В., Лега П.В., **Маширов А.В.**, Пихтин Н.А., Ситников Н.Н., Тарасов И.С., Шавров В.Г., Шеляков А.В.; заявитель и патентообладатель Российская Федерация, ИРЭ им. В.А. Котельникова РАН – № 2010132879/28; заявл. 05.08.10; опубл. 10.08.2012, Бюл. № 22.

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

### СПИСОК ЦИТИРОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Мoya, X. Caloric materials near ferroic phase transitions / X. Moya, S. Kar-Narayan, N.D. Mathur // *Nature Materials* – 2014. – Т. 13 – С. 439-450.
2. Planes, A., Magnetocaloric effect and its relation to shape-memory properties in ferromagnetic Heusler alloys / A. Planes, L. Manosa, M. Acet // *J. Phys.: Condens. Matter* – 2009. – Т. 21 – С. 233201.
3. Zavareh, M. G. Direct measurements of the magnetocaloric effect in pulsed magnetic fields: The example of the Heusler alloy Ni<sub>50</sub>Mn<sub>35</sub>In<sub>15</sub> / M. G. Zavareh, C. S. Meija, A. K. Nayak, Y. Skourski, J. Wosnitzer, C. Felser, M. Nicklas // *Appl. Phys. Lett.* – 2015. – V. 106. – P. 071904.
4. Kihara, T. Direct measurements of inverse magnetocaloric effects in metamagnetic shape-memory alloy NiCoMnIn / T. Kihara, X. Xu, W. Ito, R. Kainuma, M. Tokunaga // *Physical Review B* – 2014. – Т. 90 – С. 214409.
5. Sutou, Y. Magnetic and martensitic transformations of NiMnX (X=In, Sn, Sb) ferromagnetic shape memory alloys / Y. Sutou, Y. Imano, N. Koeda, T. Omori, R. Kainuma, K. Ishida, K. Oikawa // *Appl. Phys. Lett.* – 2004. – Т. 85. - № 19. – С. 4358-4360.
6. Родионов, И.Д. Магнитокалорический эффект в сплаве Гейслера Ni<sub>50</sub> Mn<sub>35</sub>In<sub>15</sub> в слабых и сильных полях / И.Д. Родионов, Ю.С. Кошкидько, Я. Цвик, А. Кюйтц, С. Пандей, А. Арял, И.С. Дубенко, Ш. Стадлер, Н. Али, И.С. Титов, М. Блинов, М.В. Прудникова, В.Н. Прудников, Э. Ладеранта, Грановский А.Б. // *Письма в Журнал экспериментальной и теоретической физики.* – 2015. – Т. 101. – №. 6. – С. 419-423.
7. Zarinejad, M. Dependence of transformation temperatures of shape memory alloys on the number and concentration of valence electrons / M. Zarinejad et al. // *Shape memory alloys: manufacture, properties and applications* (ed. Chen HR). – 2010. – С. 339-360.
8. Krenke, T. Ferromagnetism in the austenitic and martensitic states of Ni-Mn-In alloys / T. Krenke et al. // *Physical Review B.* – 2006. – Vol. 73. – P. 174413.