МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ имени М.В. ЛОМОНОСОВА

ФИЗИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ

На правах рукописи

Родионов Игорь Дмитриевич

магнитные, магнитокалорические и магнитотранспортные свойства сплавов на основе Ni —Mn —In

Специальность 01.04.11 «Физика магнитных явлений»

АВТОРЕФЕРАТ диссертации на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук

Москва, 2019

Работа выполнена на кафедре магнетизма физического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова

Научный руководитель	Прудников Валерий Николаевич доктор физико-математических наук, профессор			
Официальные оппоненты	Терёшина Ирина Семёновна доктор физико-математических наук, ведущий научный сотрудник кафедры физики твердого тела физического факультета МГУ им. М. В. Ломоносова Ховайло Владимир Васильевич доктор физико-математических наук, профессор кафедры Функциональных			
	наносистем и высокотемпературных материалов НИТУ «МИСиС» Шавров Владимир Григорьевич доктор физико-математических наук, профессор, руководитель лаборатории			
	магнитных явлений в микроэлектронике института радиотехники и электроники			

им. В.А. Котельникова РАН

Защита диссертации состоится «20» июня 2019 г. в 17 часов 30 минут на заседании Диссертационного совета МГУ.01.18 в Московском государственном университете имени М.В.Ломоносова по адресу: 119991, ГСП-1, г. Москва, Ленинские горы, д. 1, стр. 8, корпус кафедры физики низких температур и сверхпроводимости, конференц-зал.

Email:perov@magn.ru

С диссертацией можно ознакомиться в отделе диссертаций научной бибилотеки МГУ имени М.В. Ломоносова (Ломоносовский просп., д. 27) и на сайте ИАС «ИСТИНА»: https://istina.msu.ru/dissertations/194044488/

Автореферат разослан «___» мая 2019 года.

Ученый секретарь диссертационного совета кандидат физико-математических наук

Т.Б. Шапаева

Общая характеристика работы

Актуальность.

В связи с идущими в мире процессами загрязнения окружающей среды и истощения запасов полезных ископаемых современная энергетическая парадигма задаёт тенденцию на переход к использованию экологически чистых возобновляемых источников энергии, а также к переходу на использование экологических чистых энергоэффективных энергопотребителей. Поиском новых материалов и улучшением свойств уже существующих занимается большое число научных групп по всему миру, о чём свидетельствую постоянно увеличивающееся количество публикаций по данной тематике [1, 2].

Явление изменения термодинамического состояния образца при изменении внешнего магнитного поля называется магнитокалорическим эффектом (МКЭ). На сегодняшний день область применения МКЭ достаточно широка: он используется для достижения сверхнизких температур (порядка тысячных долей градуса Кельвина) путём адиабатического размагничивания парамагнитных солей, разработаны три поколения твердотельных магнитных холодильников, работающих в области комнатных температур [3], ведутся активные исследования по лечению раковых заболеваний методом магнитной гипертермии [4, 5].

С практической точки зрения к магнитокалорическим материалам (материалам, обладающим большой величиной МКЭ) предъявляется целый ряд жёстких требований, отсеивающий большое количество потенциальных кандидатов. К таким требованиям относятся дешевизна и простота изготовления, отсутствие в химическом составе материалов токсичных и вредных для здоровья человека и окружающей среды элементов, а также максимально возможная величина изменения температуры материала при приложении относительно небольшого магнитного поля (которое можно создать с помощью системы постоянных магнитов) в широком температурном интервале, перекрывающим область комнатных температур. Под областью комнатных температур здесь и далее понимается интервал от температуры охлаждающего устройства до среднего значения комнатной температуры — 293 К. Лишь небольшое количество магнитных материалов способно удовлетворить всем этим условиям, и к ним относятся сплавы Гейслера на основе Ni — Mn — In.

На данный момент сплавы Гейслера представляют собой широкий круг материалов. В общем случае под ними принято понимать химические соединения, обладающие структурным упорядочением L2₁ согласно классификации Strukturbericht [6]. При этом сплавами Гейслера являются как сплавы со стехиометрическим соотношением между элементами, так и

нестехиометрическим. В некоторых нестехиометрических сплавах Гейслера Ni – Mn – Z (Z=Sn, Al, In,...) а также в стехиометрическом сплаве Ni₂MnGa проявляется так называемый мартенситный переход — структурное превращение высокотемпературной аустенитной фазы с кубической объёмноцентрированной L2₁ решёткой в низкотемпературную мартенситную фазу с тетрагональной гранецентрированной решёткой L1₀. Изменение кристаллической структуры в сплавах Гейслера может сопровождается изменением магнитного порядка. Обладающие совмещённым магнитоструктурным фазовым переходом в области комнатных температур сплавы Гейслера на основе Ni – Mn – In проявляют в данном температурном интервале большую величину МКЭ, относительного удлинения образца, а также проявляют эффект памяти формы. Помимо этого, большой интерес представляют исследования транспортных эффектов в области мартенситного перехода, таких как магнитосопротивление (МС) и эффект Холла, поскольку в результате мартенситного перехода меняется электронная структура сплава и величина его электросопротивления. [7, 8]. За счёт вариации состава сплава и добавления четвёртой компоненты можно управлять параметрами мартенситного перехода [9], а также в значительной степени влиять на величины наблюдаемых эффектов в области перехода. Так добавление кобальта в состав сплава приводит к охлаждению сплава при адиабатическом приложении магнитного поля до 1,8 Тл на 6,5 К в области мартенситного перехода [10], что сопоставимо с результатами лучших магнитокалорических материалов на основе гадолиния и других редкоземельных элементов.

На текущий момент остаются без ответа вопросы, связанные с влиянием на величину МКЭ в сплавах Гейслера различных внешних и внутренних факторов: таких как термоциклирование и приложения магнитных полей различной амплитуды и с различной скоростью, замещения атомов подрешёток никеля, марганца и индия атомами четвёртого элемента, нахождение связи между эффектами, наблюдаемыми в области мартенситного перехода и т. д. В настоящей работе сделана попытка дать ответы на часть из этих вопросов.

Цель работы. Целью диссертации является определение влияния на фазовые переходы и МКЭ в областях фазовых переходов сплавов Гейслера на основе Ni — Mn — In различных факторов, таких как вариация состава образца, добавление четвёртой компоненты и приложение магнитных полей различной амплитуды. Для достижения поставленной цели были решены следующие задачи:

1. изучение магнитокалорического эффекта в сплавах на основе Ni – Mn – In в случае сильных (1,8 Tл) и сверхсильных (14 Tл) маг-

нитных полей прямым и косвенным методом;

- изучение влияния малых изменений концентраций сплавов на основе Ni — Mn — In на мартенситный переход и магнитокалорические свойства сплавов Гейслера;
- 3. установление корреляции между эффектами магнитосопротивления и магнитокалорическим эффектом в областях фазовых переходов на примере образцов сплавов Ni₅₀Mn₃₅In_(15-x)Si_x (x=3,4);
- 4. изучение влияния добавления четвёртой компоненты (Si, Al, Co, B) на магнитные и магнитокалорические свойства сплавов Гейслера на основе Ni Mn In.

Положения, выносимые на защиту.

- 1. Увеличение магнитного поля до 14 Тл в области магнитоструктурного перехода метамагнитных сплавов Гейслера приводит к нелинейному увеличению адиабатического изменения температуры, подавлению необратимости при возрастании и уменьшении магнитного поля и воспроизводимости магнитокалорического эффекта при циклировании магнитного поля при фиксированном значении температуры.
- 2. Незначительная вариация состава сплава Гейслера Ni₅₀Mn₃₅In₁₅, либо введение примесей (Al, Cu, Co, B, Fe, Ag) с концентрациями 1 - 5% приводит к значительному изменению параметров мартенситного перехода: температурного диапазона, температурного и полевого гистерезиса, инверсного магнитокалорического эффекта, магнитных свойств мартенситной и аустенитной фаз, а также приводит к появлению межмартенситных переходов или полному подавлению мартенситного перехода.
- 3. При магнитоиндуцированном мартенситном переходе имеет место корреляция между полевыми зависимостями магнитокалорического эффекта и магнитосопротивления. Максимальные значения изменения энтропии и магнитосопротивления происходят в одном и том же температурном интервале и обусловлены изменениями концентрации аустенитной и мартенситной фазы.
- 4. Причиной возникновения двойного пика на температурных зависимостях магнитокалорического эффекта в четырёхкомпонентных сплавах Гейслера на основе Ni — Mn — In является последовательность магнитоструктурных фазовых переходов в широком температурном интервале.

Научная новизна работы.

В работе впервые показана принципиальная возможность нахождения корреляции в сплавах Гейслера на основе Ni – Mn – In между магнитосопротивлением и магнитокалорическим эффектом в областях фазовых переходов. На примере сплава Ni₅₀Mn₃₅In₁₅ впервые проведено сравнение прямых измерений МКЭ в случае сильных (1,8 Tл) и сверхсильных (14 Tл) магнитных полей. Показано, что в случае приложения сверхсильных магнитных полей величина ΔT_{ad} возрастает до 11 K, а ширина температурного гистерезиса между измерениями при нагреве и охлаждении образца становится незначительной, что подтверждает обратимый характер эффекта. Впервые был предложен новый тип магнитной фазовой диаграммы — зависимости температур фазовых переходов от обобщённого параметра — усреднённого металлического радиуса сплава. Также были проведены исследования, расширяющие имеющиеся на сегодняшний день знания о влиянии добавления четвёртой компоненты на магнитные и магнитокалорические свойства сплавов Гейслера.

Достоверность результатов.

Достоверность полученных результатов обеспечивается высоким уровнем использованных в рамках выполнения работы экспериментальных и теоретических методик. Для создания исследованных образцов были использованы сверхчистые вещества (степень чистоты не менее 99,9 %). Методика приготовления образцов исключает возможность их окисления или образования внутренних механических напряжений. Использованные методики аттестации структурных и магнитных свойств подтверждают качество полученных образцов. В ходе проведения исследований магнитных, магнитокалорических и магнитотраспортных свойств образцов использовались высокоточные автоматизированные измерительные комплексы серийного производства как отечественных («Перспективные магнитные технологии и консультации», «RTI криомагнитные системы»), так и зарубежных компаний («LakeShore», «Quantum Design»). Количественные расчёты изотермического изменения энтропии ΔS_M производились с помощью сопроводительного лицензионного программного обеспечения, а также с помощью программного обеспечения собственной разработки. Результаты исследований опубликованы в ведущих индексируемых журналах и апробированы на специализированных отечественных и международных конференциях.

Практическая значимость работы.

Исследование МКЭ в материалах, обладающих изменением магнитного порядка в области комнатных температур, актуально по целому ряду причин, в том числе связанных с их практическим применением. Одним из возможных применений таких материалов является использование их в качестве рабочего тела магнитного холодильника, являющегося экологически чистым энергоэффективным аналогом компрессионного холодильника [11]. С фундаментальной точки зрения изучение сплавов Гейслера представляет интерес в связи с наличием у них магнитоструктурного мартенситного перехода, следствием которого является целый ряд интересных магнитных, тепловых и транспортных эффектов. Фазовые переходы данного типа могут происходить под воздействием различных внешних факторов: изменения температуры, магнитного поля и механического давления.

В результате проведения исследований температурных зависимостей адиабатического изменения температуры $\Delta T_{ad}(T)$ были найдены сплавы Гейслера с величиной МКЭ до $\Delta T_{ad}=3$ К в области комнатных температур при изменении магнитного поля $\Delta H=1,8$ Тл. Данные сплавы являются потенциально пригодными для использования в качестве рабочего тела магнитного холодильника.

В области мартенситного перехода МКЭ в сплавах Гейслера проявляет необратимые свойства при циклировании температуры и магнитного поля, что затрудняет его практическое применение. В данной работе показано, что при увеличении амплитуды изменения магнитного поля до 14 Тл в окрестности мартенситного перехода исчезает температурный гистерезис между зависимостями $\Delta T_{ad}(T)$, полученными при нагреве и охлаждении образца, а величина эффекта не зависит от количества циклов изменения магнитного поля при фиксированном значении температуры. Найденная корреляция между изотермическим изменением энтропии ΔS_M и магнитосопротивлением $\Delta \rho / \rho$ позволяет проводить количественную оценку величины МКЭ, не прибегая к прямым или косвенным измерениям эффекта. Данный результат полезен в случае необходимости получения количественной оценки МКЭ для ферромагнитных плёнок и лент. Построенная фазовая диаграмма с использованием в качестве обобщённого параметра эффективного металлического радиуса ΔR_{eff} позволяет оценивать температуры фазовых переходов и величины МКЭ в области температуры Кюри аустенитной фазы ТС и мартенситного перехода для сплавов Гейслера на основе Ni – Mn – In. Проведённая оценка справедлива для сплавов с близким к Ni₅₀Mn₃₅In₁₅ (максимальное отклонение состава не более одного ат. %) соотношением между элементами как в случае вариации состава трёхкомпонентного сплава, так и в случае добавления четвёртой компоненты. Проведённые комплексные исследования различных физических свойств сплавов на основе Ni – Mn – In расширяют существующие знания о мартенситном переходе в сплавах Гейслера.

Апробация работы.

Результаты работы были представлены в виде устных и стендовых докладов на международных и российских конференциях: XIX Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов», МГУ, 2012 и 2013; XIII ежегодная научная конференция ИТПЭ РАН, Москва, Россия, Россия, 2012; International Magnetics Conference INTERMAG 2012, Vancouver, USA, 2012; International Conference of Magnetism ICM'12, Bussan, Korea, 2012; Moscow International Symposium on Magnetism (MISM -2014), Moscow, Russia, 2014; 6 —ая Байкальская международная конференция по магнитным материалам BICMM, 2014; XIV Международная конференция «Мессбауэровская спектроскопия и ее применения», Казань, 2016, Казань, Россия; 6nd Annual Conference on Magnetism and Magnetic Materials (MMM), Питтсбург, США, 2016; Moscow International Symposium on Magnetism on Magnetism (MISM 2017), Moscow, Russia, 2017.

Публикации.

По теме диссертации опубликовано 7 работ в индексируемых по базе данных Scopus международных журналах, из которых 5 индексируются также в Web of Science. Также опубликовано 11 тезисов докладов в сборниках международных и российских конференций.

Личный вклад автора.

Результаты магнитных, магнитокалорических и магнитотранспортных исследований, представленные в данной работе, получены лично автором. Исключение составляют результаты измерений МКЭ в сверхсильных полях до 14 Тл для образца Ni₅₀Mn₃₅In₁₅, полученные в международной лаборатории высоких магнитных полей и низких температур в городе Вроцлаве (Польша), а также часть результатов измерений намагниченности образцов в слабом поле 10 млТл, полученных с помощью СКВИД магнитометра фирмы «Quantum Design» в университете Южного Иллинойса (США). Данные результаты измерений использовались для набора статистических данных при построении фазовой диаграммы, представленной в главе 4. Автор внёс определяющий вклад в постановку и решение представленных в данной работе задач, участвовал в апробации результатов и подготовке научных публикаций.

Структура и объем диссертации. Диссертация состоит из введения, 6 –и глав с основными результатами и выводами, заключения и списка литературы из 106 наименований. Общий объём диссертации составляет 142 страницы, включая 77 рисунков и 5 таблиц. Рисунки и таблицы нумеруются по главам.

Основное содержание работы

Во введении раскрыта актуальность работы, сформулированы цели, задачи исследования и положения выносимые на защиту, а также кратко описана научная новизна и практическая значимость работы. В дополнение приведены сведения о публикациях по теме диссертации и об апробации работы, личном вкладе автора и о структуре диссертации. На основе проведенного анализа литературы были сформулированы цели и задачи работы.

В первой главе дано теоретическое описание МКЭ, а также представлен обзор публикаций, посвященных структурным, магнитным, магнитокалорическим и магнитотранспортным свойствам сплавов Гейслера на основе Ni – Mn – In. Можно выделить следующие термины и понятия, необходимые для понимания представленных в данной работе результатов. Для количественной оценки величины МКЭ используются две основных термодинамических характеристики: изменение температуры образца при его адиабатическом намагничивании ΔT_{ad} (прямой метод) и изотермическое изменение магнитной части энтропии ΔS_M (косвенный метод), вычисляемое на основе результатов измерений полевых зависимостей намагниченности согласно выражению Максвелла:

$$\Delta S_M = \mu_0 \int_0^H (\frac{\partial M}{\partial T})_H dH,\tag{1}$$

где М — намагниченность образца при температуре T, измеренная в диапазоне полей полей от 0 до H, μ_0 — магнитная проницаемость вакуума.

Знак МКЭ зависит от фазового перехода, в окрестности которого производятся измерения. Прямой МКЭ наблюдается в окрестности магнитного фазового перехода из упорядоченной низкотемпературной фазы в неупорядоченную высокотемпературную фазу и проявляется в виде положительных значений ΔT_{ad} и отрицательных ΔS_M при увеличении магнитного поля. В случае измерения МКЭ в окрестности магнитного фазового перехода из низкотемпературной неупорядоченной фазы в высокотемпературную упорядоченную эффект проявляется в виде отрицательных значений ΔT_{ad} и положительных ΔS_M при увеличении магнитного поля и называется инверсным МКЭ.

Стехиометрический сплав Гейслера Ni₂MnGa и часть нестехиометрических сплавов на основе Ni — Mn испытывают структурное превращение, называемое мартенситным переходом. Под прямым мартенситным переходом понимается структурный фазовый переход из высокотемпературной аустенитной фазы в низкотемпературную мартенситную фазу. Обратный мартенситный переход — процесс превращения низкотемпературной мар-

тенситной фазы в высокотемпературную аустенитную фазу. Прямой и обратный мартенситный переход характеризуются температурами начала (M_s — «martensite start», A_s — «austenite start») и окончания (M_f — «martensite finish», A_f — «austenite finish») процесса образования мартенситной/аустенитной фазы. Температура, соответствующая максимумам и минимумам величин ΔT_{ad} и ΔS_M в окрестности мартенситного перехода, обозначается на температурных зависимостях $\Delta T_{ad}(T)$ и $\Delta S_M(T)$ как T_M . Помимо мартенситного перехода в сплавах Гейслера также наблюдаются магнитные фазовые переходы аустенитной фазы из ферромагнитного состояния в парамагнитное в области температуры Кюри аустенитной фазы T_C^A и мартенситной фазы из ферромагнитного в слабомагнитное (смесь ферро — и антиферромагнитного состояния, либо парамагнитное) состояние в области температуры Кюри мартенситное) состояние в области температуры Кюри мартенситное состояния в парамагнитного состояния, либо парамагнитное) состояние в области температуры Кюри в слабомагнитное) состояние в области температуры Кюри мартенситной фазы T_C^M .

Во второй главе описаны методики получения и аттестации образцов, а также подробно описаны экспериментальные методы исследования магнитных, магнитокалорических и транспортных свойств сплавов Гейслера и применяемые подходы к обработке полученных результатов.

Исследования магнитных свойств образцов производились с помощью современного автоматизированного измерительного комплекса – вибрационного магнитометра «VSM LakeShore 7400». Установка позволяет производить измерения намагниченности в широком диапазоне температур. Высокая точность стабилизации температуры и высокая чувствительность измерений магнитного момента обеспечивается использованием современного измерительного оборудования.

Измерения намагниченности образцов проводились с помощью магнитометра компании «LakeShore» в магнитном поле до 1,6 Тл. Температурные зависимости намагниченности образцов измерялись в трёх различных температурных режимах: ZFC (zero field cooled), FC (field cooling) и FW (field warming). Измерения зависимостей адиабатического изменения температуры образца от величины магнитного поля $\Delta T_{ad}(H)$ производились с помощью автоматизированного измерительного комплекса «MagEq MMS 801» производства компании «Перспективные магнитные технологии и консультации». Максимальное изменение магнитного поля составляло $\mu_0 \Delta H_{max} = 1,8$ Тл. Измерения производились в режимах последовательного нагрева и охлаждения образца. Система постоянных магнитов позволяет создавать изменение магнитного поля с максимальной амплитудой 1,8 Тл и скоростью до 2 Тл/с.

В случае измерения зависимостей $\Delta T_{ad}(H)$ в магнитном поле до 14 Тл в качестве источника магнитного поля использовался биттеровский электромагнит. Скорость изменения магнитного поля при этом составляет 5,6 Тл/с. Адиабатичность процесса измерения изменения температуры образца обес-

печивается высокой скоростью изменения магнитного поля и отсутствием внешних тепловых потоков ΔQ непосредственно в процессе измерения.

Транспортные измерения проводились с помощью экспериментального измерительного комплекса «Кинетика». Температурная приставка была произведена компанией «RTI криомагнитные системы». Установка позволяет проводить магнитнотранспортные исследования в магнитном поле до 2 Тл и диапазоне температур от 4,2 до 300 К.

Третья глава посвящена описанию экспериментальных результатов исследования магнитных и магнитокалорических свойств сплавов Гейслера в случае слабых (5 мТл), сильных (1,6 Тл) и сверхсильных (14 Тл) магнитных полей в окрестности мартенситного фазового перехода и температуры Кюри аустенитной фазы T_C^A в сплаве $Ni_{50}Mn_{35}In_{15}$. На рис. 1 представлены температурные зависимости намагниченности и адиабатического изменения температуры ΔT_{ad} , полученные в магнитном поле до 1,6 Тл.

Согласно результатам измерений намагниченности от температуры рис. 1а, выше 328 К образец находится в аустенитной фазе в парамагнитном состоянии. В окрестности температуры ТСА=328 К происходит магнитный фазовый переход из парамагнитного состояния в ферромагнитное. При дальнейшем охлаждении намагниченность образца увеличивается. В диапазоне температур M_s=321 К и M_f=310 К происходит мартенситный переход, сопровождающийся резким уменьшением намагниченности образца. Такое близкое расположение мартенситного перехода и температуры Т_С на температурной шкале приводит к возникновению температурного интервала, в котором образец находится в смешанном фазовом состоянии мартенсит —аустенит. Изменение внешнего магнитного поля в такой ситуации приводит к конкуренции прямого и инверсного МКЭ. На температурных зависимостях ΔT_{ad} такое близкое расположение областей магнитных фазовых переходов проявляется в резком переходе пика инверсного МКЭ в пик прямого МКЭ в узком температурном интервале между 310 и 330 К.



Рис. 1: Температурные зависимости намагниченности (а) и адиабатического изменения температуры ΔT_{ad} (б) сплава $Ni_{50}Mn_{35}In_{15}$ в окрестности мартенситного перехода и температуры Кюри аустенитной фазы T_C^A в магнитном поле до 1,6 Тл.

Приложение сверхсильного магнитного поля 14 Тл приводит к значительным изменениям температурных зависимостей МКЭ. Представленные на рис. 2 зависимости $\Delta T_{ad}(T)$, полученные при нагреве и охлаждении образца, демонстрируют ослабление необратимости МКЭ в окрестности мартенситного перехода, которое проявляется в уменьшении ширины температурного гистерезиса до 3 К и в исчезновении зависимости величины МКЭ от режима измерений.

Наблюдаемое поведение МКЭ в случае приложения магнитных полей с различной амплитудой может быть объяснено в терминах различных механизмов возникновения эффекта. Первый механизм связан с изменением намагниченности при мартенситном переходе (амплитудный механизм). В случае сплавов Гейслера на основе Ni – Mn – In при переходе из слабомагнитной мартенситной фазы в ферромагнитную аустенитную фазу за счёт этого вклада возникает резкое изменение величины отрицательного ΔT_{ad} . Второй механизм связан с из-



Рис. 2: Температурные зависимости адиабатического изменения температуры ΔT_{ad} сплава $Ni_{50}Mn_{35}In_{15}$ при изменении магнитного поля до 14 Тл.

менением ориентаций магнитных моментов (ориентационный механизм) при изменении магнитного поля. Данный механизм преобладает в окрестности фазовых переходов II —го рода и в случае однородных магнитных материалов даёт положительный вклад в величину ΔT_{ad} . Однако, мартенситная фаза в сплавах Гейслера на основе Ni — Mn — In обладает неоднородной магнитной микроструктурой — в зависимости от взаимного расположения в узлах кристаллической решётки магнитные моменты атомов марганца могут взаимодействовать как ферромагнитно, так и антиферромагнитно. Подавление антиферромагнитных корреляций мартенситной фазы магнитным полем достаточной величины будет приводить к росту суммарной намагниченности и возникновению отрицательного ΔT_{ad} . Таким образом, при измерении ΔT_{ad} в режиме нагрева в окрестности обратного мартенситного перехода доминирует ориентационный механизм MKЭ, приводящий к возникновению отрицательного пика за счёт большого количества областей с антиферромагнитным упорядочением.

Как показали наши исследования, в режиме измерений величины ΔT_{ad} при охлаждении более стабильной является аустенитная фаза. В этом слу-

чае количество антиферромагнитных корреляций меньше по сравнению с измерениями при нагреве и в результате конкуренции вкладов с различным знаком могут образовываться три различных ситуации: пик инверсного МКЭ меньше по сравнению с измерениями при нагреве, пик МКЭ не наблюдается в окрестности мартенситного перехода, наблюдается пик прямого МКЭ в окрестности мартенситного перехода.

Четвёртая глава посвящена изучению влияния малых изменений концентрации элементов (в окрестности 1 ат. %) сплава Гейслера с составом Ni₅₀Mn₃₅In₁₅ на магнитные фазовые переходы и на величину адиабатического изменения температуры ΔT_{ad} в окрестности данных переходов. В качестве основных объектов исследования была выбрана серия из 19 образцов сплавов Гейслера. Полный список образцов представлен в табл. 1.

Таблица 1: Составы сплавов с указанием изменения эффективного металлического радиуса ΔR_{eff} относительно состава $Ni_{50}Mn_{35}In_{15}$, температуры Кюри аустенитной фазы T_C^A и температуры начала образования аустенитной фазы A_s , полученные из результатов температурных измерений намагниченности в магнитном поле 10 мTл —100 мTл, а также адиабатического изменения температуры ΔT_{ad} в окрестности фазовых переходов при приложении магнитного поля $\Delta H{=}1,8$ Tл.

Состав	ΔR_{eff} [Å]	T_C^A [K]	A_s [K]	$\begin{array}{l} \Delta T_{ad} \ [\mathrm{K}] \\ A_s \end{array}$	$\begin{array}{l} \Delta T_{ad} \ [\mathrm{K}] \\ T_C^A \end{array}$
$\overline{Ni_{50,5}Mn_{32,32}Cu_{2,02}In_{14,14}B_{1,01}}$	-0,731	310	190	-	-
$Ni_{50,5}Mn_{33,08}Cu_{1,26}In_{14,14}B_{1,01}$	-0,711	318	210	-	-
$Ni_{50,51}Mn_{34,34}In_{14,14}B_{1,01}$	-0,666	320	256	-	_
$Ni_{49,6}Mn_{34,8}In_{15,2}$	-0,427	320	270	-	_
$Ni_{50}Mn_{35}In_{13.5}Al_{1,5}$	-0,347	318	296	-0,5	$1,\!4$
$Ni_{49,8}Mn_{35,26}In_{14,94}$	-0,099	323	300	-	-
$Ni_{50}Mn_{33,75}Cu_{1,25}In_{15}$	-0,033	307	304	-	_
$Ni_{50}Mn_{35}In_{15}$	0,000	313	328	$^{-1,0}$	1,2
$Ni_{49,9}Mn_{35,1}In_{15}$	0,006	322	305	-2,0	$1,\!6$
$Ni_{49,9}Mn_{34,9}In_{15}Ag_{0,2}$	0,034	317	275	-1,5	1,7
$Ni_{49,5}Mn_{35,5}In_{15}$	0,045	325	310	-1,1	1,2
$Ni_{50}Mn_{34,8}In_{15,2}$	0,072	325	311	-1,8	1,5
$Ni_{49,8}Mn_{34,9}In_{15,3}$	0,119	313	308	-3,0	$1,\!8$
$Ni_{49,9}Mn_{34,7}In_{15,4}$	0,149	320	315	-1,3	1,7
$Ni_{49,8}Mn_{34,7}In_{15,5}$	0,191	325	269	-1,1	$1,\!6$
$Ni_{49,7}Mn_{34,8}In_{15,5}$	$0,\!197$	319	262	-1,6	1,5
$Ni_{46,7}Fe_3Mn_{34,8}In_{15,5}$	0,281	321	-	-	$1,\!6$
$Ni_{49,6}Mn_{34,5}In_{15,9}$	0,346	323	-	-	$1,\!8$
$Ni_{50}Mn_{34}In_{16}$	0,359	326	140	-	$1,\!8$

На основе полученных результатов исследований температурных зависимостей намагниченности в поле 10 мТл и адиабатического изменения температуры ΔT_{ad} в поле до 1,8 Тл была построена магнитная фазовая диаграмма, описывающая магнитные состояния сплава в зависимости от значения обобщённого параметра — изменения среднего значения эффективного металлического радиуса ΔR_{eff} (рис. 3). Аустенитная и мартенситная фазы на данной диаграмме обозначены как AP (austenitic phase) и MP (martensitic phase). Аббревиатурами PM (paramagnetic phase), FM (ferromagnetic phase) и LM (low —magnetic phase) обозначены парамагнитная, ферромагнитная и слабомагнитная фаза соответственно. В общем случае металлический радиус характеризует размер атома металлического элемента и обозначает половину расстояния между соседними атомами в чистом металле, находящимся в твёрдом состоянии. Изменение среднего



Рис. 3: (T — ΔR_{eff}) магнитная фазовая диаграмма сплавов Гейслера на основе состава $Ni_{50}Mn_{35}In_{15}$. AP, MP, PM, FM и LM обозначены области существования аустенитной, мартенситной, парамагнитной, ферромагнитной и слабомагнитной фазы соответственно. Красными и синими точками обозначены значения температуры Кюри аустенитной фазы T_C^A и температуры начала образования аустенитной фазы A_s соответственно. Во вставке представлена зависимость величины адиабатического изменения температуры ΔT_{ad} от параметра ΔR_{eff} в области T_C^A (красные точки) и мартенситного перехода (синие точки).

эффективного радиуса сплава рассчитывается как сумма изменений атомных позиций в сплаве Ni₅₀Mn₃₅In₁₅. При замещении 0,2 ат.% никеля марганцем изменение эффективного радиуса составит:

$$\Delta R_{eff} = \Delta R_{Ni} + \Delta R_{Mn} = 0, 2(-R_{Ni} + R_{Mn}), \qquad (2)$$

где $R_{\rm Ni}$ и $R_{\rm Mn}~-$ металлические радиусы никеля и марганца соответственно.

Согласно приведённой на рис. З магнитной фазовой диаграмме, вариация состава сплава приводит к незначительному изменению величины T_C^A в диапазоне от 310 до 330 К. В области отрицательных значений параметра ΔR_{eff} температура A_s растёт в диапазоне от 190 до 328 К. В области положительных значений ΔR_{eff} наблюдается резкое уменьшение температуры A_s до 140 К при ΔR_{eff} =0,359 Å. Согласно представленной во вставке магнитной фазовой диаграммы рис. З зависимости $\Delta T_{ad}(\Delta R_{eff})$ с увеличением эффективного радиуса сплава наблюдается постепенный рост величины МКЭ в области температуры T_C^A . В диапазоне ΔR_{eff} от 0,072 до 0,210 Å наблюдается локальный минимум величины ΔT_{ad} в случае мартенситного перехода. Максимальное изменение температуры $\Delta T_{ad}=-3$ К при приложении магнитного поля 1,8 Тл было найдено у состава Ni₅₀Mn_{34,9}In_{15,3} при температуре T=278 К. Полученная величина МКЭ является наибольшей среди всех исследованных трёхкомпонентных сплавов Гейслера на основе Ni – Mn – In.

Из полученных результатов следует, что значение T_C^A и величина прямого МКЭ в окрестности данной температуры слабо зависят от малых изменений состава сплава $Ni_{50}Mn_{35}In_{15}$. В тоже время, изменения состава порядка 0,1 ат.% приводят к смещению области мартенситного перехода на десятки градусов по температурной шкале, а также к значительному изменению величины МКЭ в области перехода. Исследованные в данной работе малые вариации исходного состава не приводят к существенному изменению параметра количества свободных электронов, приходящихся на элементарную ячейку e/a. Несмотря на это, такие изменения состава влияют на распределение волновой функции электрона, приводя тем самым к изменениям в ковалентных связях, ответственных за стабилизацию аустенитной фазы.

В пятой главе излагаются результаты исследований влияния на магнитные и магнитокалорические свойства сплава $Ni_{50}Mn_{35}In_{15}$ добавления атомов бора и кремния, а также проводится проверка различных корреляционных соотношений для нахождения связи между МКЭ и магнитосопротивленим (MC) в окрестностях магнитных фазовых переходов. С этой целью были проведены исследования намагниченности и МКЭ сплавов со следующими соотношениями между элементами: $Ni_{50}Mn_{34,8}In_{14,2}B$ и $Ni_{50}Mn_{35}In_{15-x}Si_x$ (x=3, 4)

В **разделе 5.1** обсуждаются результаты рентгеноструктурного анализа, температурных исследований намагниченности в слабом и сильном магнитном поле, адиабатического изменения температуры ΔT_{ad} при приложе-

нии магнитного поля 1,8 Тл и изотермического изменения магнитной части энтропии ΔS_M сплава Гейслера Ni₅₀Mn_{34,8}In_{14,2}B. В результате было показано, что при добавлении 1 ат. % бора в состав сплава мартенситная фаза на всём исследованном интервале температур проявляет ферромагнитное упорядочение. В окрестности T=329 К происходит мартенситный переход из парамагнитного аустенита в ферромагнитный мартенсит. В области данного перехода наблюдается пик прямого MKЭ с максимальным значением $\Delta=1,5$ К при T=322 К.

В разделе 5.2 обсуждаются результаты температурных исследований намагниченности в слабом и сильном магнитном поле, адиабатического изменения температуры ΔT_{ad} при приложении магнитного поля 1,8 Tл и изотермического изменения магнитной части энтропии ΔS_M образцов сплавов Гейслера $Ni_{50}Mn_{35}In_{15-x}Si_x$ (x=3, 4). Показано, что увеличение концентрации атомов кремния в составе сплава приводит к уменьшению температуры $T^A{}_C$ и характеристических температур мартенситного перехода. Величина ΔT_{ad} ведёт себя немонотонно: при x=0 величина эффекта равняется ΔT_{ad} =-1 K, при x=3 ΔT_{ad} =-1,6 K, а при x=4 изменение температуры снова равно -1 K.

В разделе 5.3 представлены результаты проверки корреляционных выражений, связывающих между собой результаты измерений полевых зависимостей намагниченности и MC в областях мартенситного перехода и температуры Кюри аустенитной фазы T_C^A. Корреляция в сплавах Гейслера обусловлена следующими фактами: MC, будучи чётным по намагниченности эффектом, может коррелировать с MKЭ (который также чётен по полю), особенно в областях магнитоструктурных фазовых переходов, в которых оба эффекта принимают максимальные значения. Актуальность проведения подобного исследования обусловлена тем, что нахождение такой корреляции позволило бы давать оценку величины MKЭ в тех случаях, когда прямые измерения адиабатического изменения температуры затруднены или невозможны, например, в случае слабомагнитных и низкоразмерных систем.

Ранее в литературе были предложены несколько корреляционных соотношений, устанавливающих связь между МС и МКЭ. В работе [12] была проведена экспериментальная проверка следующего корреляционного соотношения на примере лантанидов, манганитов и образцов с содержанием кобальта при приложении магнитного поля до 9 Тл:

$$F[\rho(T,H) - \rho(T,H=0)] = [S_M(T,H) - S)_M(T,H=0)],$$
(3)

где $\rho(T, H)$ — сопротивление образца, $S_M(T, H)$ — магнитная часть энтропии, F — эмпирический коэффициент.

В работе [13] приводятся результаты исследования ΔS_M и MC образца

La_{0,67}Ca_{0,33}MnO₃. Авторы публикации предложили логарифмический вид зависимости между МКЭ и МС:

$$\Delta S_M(T,H) = -\alpha \int_0^H \left[\frac{\partial ln\rho_M}{\partial T}\right]_H dH; \tag{4}$$

где $\rho_{\rm M} = \Delta \rho / \rho$ — магнитосопротивление образца, $S_{\rm M}({\rm T},{\rm H})$ — магнитная часть энтропии, α — эмпирический коэффициент, предполагающиеся независящими от температуры T и магнитного поля H. В случае La_{0,67}Ca_{0,33}MnO₃ параметр α =21,74 emu/g.

На основе проведённых измерений MC и полевых зависимостей намагниченности нами было показано, что корреляция, представленная формулой (3), не выполняется в случае исследованных сплавов ни для фазовых переходов I –ого, ни для фазовых переходов II –ого рода. В обоих случаях отношение F = $(\Delta S_M(T, \Delta H))/(\Delta \rho(T, \Delta H))$ сильно зависит от температуры, т. е. параметр F в выражении (3) заведомо не является константой. В случае фазового перехода II –ого рода значения параметра F выше и ниже температуры Кюри различаются. Такой результат не является неожиданным. Так, для фазового перехода второго рода полевая зависимость магнитной энтропии пропорциональна $H^{2/3}$ [14], тогда как MC не подчиняется этому закону в области температуры Кюри. Следовательно, и теоретически соотношение (3) не является оправданным при постоянном значении F.

На рис. 4 для Ni₅₀Mn₃₅In₁₂Si₃ и Ni₅₀Mn₃₅In₁₁Si₄ приведены результаты сопоставления рассчитанных согласно выражению Максвелла (1) значений магнитной энтропии ΔS_M со значениями ΔS_{ρ} , вычисленными на основе данных, полученных в ходе исследования МС (соотношение (4)). Согласно проведённым измерениям зависимостей M(T) образцы Ni₅₀Mn₃₅In₁₂Si₃ и $\rm Ni_{50}Mn_{35}In_{11}Si_4$ испытывают магнитный фазовый переход при $\rm T^A_C{=}280~K$ и T_C^A=271 К, начало мартенситного перехода наблюдается при температуре M_s=239 К и M_s=224 К соответственно. Каждый из рассмотренных фазовых переходов сопровождается изменением удельного сопротивления и энтропии. Как видно из графиков 4 (а, б), при одном и том же значении параметра α ни для $Ni_{50}Mn_{35}In_{12}Si_3$, ни для $Ni_{50}Mn_{35}In_{11}Si_4$ не удается описать корреляцию между ΔS_o и ΔS_M одновременно для фазовых переходов I -ого и II -ого рода, что связано с различной природой этих переходов. Однако, в окрестности максимума инверсного МКЭ Т_М соотношение (4) удовлетворительно описывает эксперимент при значениях $lpha=12,26~{
m emu/g}$ для $Ni_{50}Mn_{35}In_{12}Si_3$ и $\alpha = 9.3 \text{ emu/g}$ для $Ni_{50}Mn_{35}In_{11}Si_4$.

Было показано, что несмотря на то, что большие значения МКЭ и МС наблюдаются при одних и тех же температурах и оба эффекта чётны по намагниченности, корреляция типа (3) не является универсальной. Эмпирический параметр F сильно зависит от температуры в области фазовых



Рис. 4: Зависимости изменения энтропии ΔS от температуры, рассчитанные на основе изотермических кривых намагничивания (ΔS_M) и зависимостей удельного сопротивления от магнитного поля (ΔS_{ρ}) для образцов Ni₅₀Mn₃₅In₁₂Si₃ (a) и Ni₅₀Mn₃₅In₁₂Si₃ (б)

переходов I –ого и II –ого рода. При фиксированном значении параметра α соотношение (4) на качественном уровне выполняется как для фазового перехода I –ого, так и для фазового перехода II –ого рода. Величина параметра α отлична от 0 в области мартенситного перехода и может быть определена из температурных измерений намагниченности как $\alpha \approx -M/4$, где М — максимальная намагниченность образца в области фазового перехода. Таким образом, измерения MC позволяют выявить температурный интервал и интервал полей значительного MKЭ без использования прямых и косвенных методов определения этого практически важного эффекта.

B шестой главе исследуется влияние добавления атомов алюминия и кобальта на магнитные и магнитокалорические свойства сплава $\rm Ni_{50}Mn_{35}In_{15}.$

В разделе 6.1 обсуждаются результаты температурных исследований намагниченности в слабом и сильном магнитном поле, адиабатического изменения температуры ΔT_{ad} при приложении магнитного поля 1,8 Тл и изотермического изменения магнитной части энтропии ΔS_M образцов сплавов Гейслера $Ni_{50}Mn_{35}In_{15-x}Al_x$ (x=1,5; 2; 3). Показано, что увеличение концентрации атомов алюминия выше 1,5 ат. % приводит к увеличению характеристических температур мартенситного перехода и смещению в область T_C^A . При x=3 происходит совмещение областей магнитных фазовых переходов, что является причиной резкого уменьшения величины MKЭ.

В разделе 6.2 рассматриваются особенности мартенситного перехода и влияние этих особенностей на магнитные и магнитокалорические свойства сплавов Гейслера Ni_{48,5}Mn₃₅In₁₅Co_{1,5} и Ni₅₀Mn₃₅In_{13,5}Al_{1,5}. Специфика мартенситного перехода в данных сплавах проявляется в виде немонотонного поведения температурных зависимостей намагниченности, а также в появлении двойного пика MKЭ на температурных зависимостях ΔT_{ad} и ΔS_M в окрестности перехода.



Рис. 5: Температурные зависимости адиабатического изменения температуры ΔT_{ad} и изотермического изменения энтропии ΔS_M сплавов $Ni_{50}Mn_{35}In_{13,5}Al_{1,5}$ (a, b) и $Ni_{48,5}Mn_{35}In_{15}Co_{1,5}$ (б, г) в окрестности фазовых переходов.

На рис. 5(а, б) представлены температурные зависимости адиабатического изменения температуры при приложении внешнего магнитного поля для образцов Ni₅₀Mn₃₅In_{13,5}Al_{1,5} и Ni_{48,5}Mn₃₅In₁₅Co_{1,5}. Для образца с добавлением алюминия максимум прямого МКЭ наблюдается при T_C^A =316 K и равняется ΔT_{ad} =1,5 K. В области мартенситного перехода обнаружен двойной пик инверсного МКЭ. Первый пик, максимум которого ΔT_{ad} = -0,5 K наблюдается при температуре T=285 K. Второй пик при T=300 K характеризуется таким же значением ΔT_{ad} =-0,5 K. Для образца Ni_{48,5}Mn₃₅In₁₅Co_{1,5} величина МКЭ составляет ΔT_{ad} =1,6 K при T_C^A =353 K. В области мартенситного перехода зависимость ΔT_{ad} (T) имеет схожий с образцом Ni₅₀Mn₃₅In_{13,5}Al_{1,5} характер поведения: в окрестности мартенситного перехода наблюдается два пика инверсного МКЭ: при T=328 K и при T=342 K. Максимальная величина МКЭ в случае первого и второго пиков совпадают и равняются ΔT_{ad} =-0,8 K.

Возможной причиной такого поведения может являться наличие межмартенситных переходов в исследуемых сплавах, то есть переходов между тетрагональной гранецентрированной фазой L1₀ и модулированными мартенситными фазами, представляющими собой различные вариации плотных атомных упаковок. В литературе имеются сообщения о наблюдении таких переходов в сплавах Гейслера [15].

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

- 1. В результате проведённых измерений температурных зависимостей намагниченности и магнитокалорического эффекта сплава Ni₅₀Mn₃₅In₁₅ в диапазоне магнитных полей от 5 мТл до 14 Тл было показано, что мартенситный переход происходит в диапазоне температур от 310 до 321 К в непосредственной близости от температуры Кюри аустенитной фазы, равной 328 К. Близкое расположение областей магнитных фазовых переходов приводит к конкуренции прямого и обратного магнитокалорического эффекта и слабой зависимости температур мартенситного перехода от магнитного поля в диапазоне от 5 мТл до 14 Тл. В случае приложения сверхсильных магнитных полей до 14 Тл в окрестности мартенситного перехода наблюдается пик инверсного магнитокалорического эффекта с рекордным максимальным значением изменения температуры ΔT_{ad} =-11 К. Резкое нелинейное увеличение магнитокалорического эффекта связано с подавлением магнитным полем антиферромагнитного взаимодействия в мартенситной фазе.
- 2. Для серии из 19 сплавов Гейслера со стехиометрическими соотношениями между элементами, близкими к составу Ni₅₀Mn₃₅In₁₅, были проведены измерения температурных зависимостей намагниченности и адиабатического изменения температуры. На основе полученных результатов была построена магнитная фазовая диаграмма. Выявлена корреляция магнитных и магнитокалорических параметров с эффективным металлическим радиусом. Обнаружен максимум инверсного магнитокалорического эффекта при изменении магнитного поля 1,8 Тл среди трёхкомпонентных сплавов на основе Ni – Mn – In. Показано, что мартенситный переход проявляет высокую чувствительность даже к небольшой (порядка 0,1 ат. %) вариации состава сплава. Такие изменения состава не оказывают существенного влияния на величину обобщённого параметра е/а, но при этом влияют на распределение волновых функций электронов, приводя тем самым к изменениям в ковалентных связях, ответственных за стабилизацию аустенитной фазы.
- 3. На примере сплавов Гейслера Ni₅₀Mn₃₅In₁₂Si₃ и Ni₅₀Mn₃₅In₁₁Si₄ была показана принципиальная возможность нахождения корреляции между магнитокалорическим эффектом и эффектом магнитосопротивления в окрестности мартенситного перехода и температуры Кюри аустенитной фазы. Оба эффекта являются чётными по намагниченности и принимают максимальные значения в области фазовых

переходов. Полученный результат позволяет проводить косвенную оценку величины МКЭ у таких объектов как ленты и тонкие ферромагнитные плёнки.

4. Исследовано влияние различных добавок (Si, Al, Co, B) на магнитные и магнитокалорические свойства сплава Ni₅₀Mn₃₅In₁₅ в области мартенситного перехода и температуры Кюри аустенитной фазы. Показано, что добавление в состав сплава атомов кремния с концентрацией до 3 ат. % приводит к увеличению скачка намагниченности в области мартенситного перехода и, как следствие, к увеличению инверсного МКЭ. Обнаружено, что изовалентное замещение атомов индия атомами алюминия не является тождественным: увеличение концентрации алюминия вплоть до 3 ат. % приводит смещению мартенситного перехода в область температуры Кюри аустенитной фазы и резкому уменьшению величины магнитокалорического эффекта. Добавление ферромагнитного кобальта в состав сплава приводит к росту температур магнитных фазовых переходов и увеличению намагниченности аустенитной фазы в ферромагнитном состоянии. Добавление атомов бора даже в небольших концентрациях (в окрестности 1 ат. %) приводит к смене типа магнитного упорядочения мартенситной фазы с антиферромагнитного на ферромагнитное. Такой результат связан с природой обменного взаимодействия в сплавах Гейслера, обусловленной наличием в них взаимодействия Рудермана-Киттеля-Касуя-Иосиды (РККИ), проявляющего осцилляционный характер поведения в зависимости от расстояния между носителями магнитного момента.

ПУБЛИКАЦИИ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

Список научных статей, опубликованных в журналах Scopus, WoS, RSCI, а также в изданиях, рекомендованных для защиты в диссертационном совете МГУ по специальности:

- A1. The comparison of direct and indirect methods for determining the magnetocaloric parameters in the Heusler alloy Ni₅₀Mn_{34.8}In_{14.2}B / Igor Dubenko, Tapas Samanta, Abdiel Quetz, Alexander Kazakov, Igor Rodionov, Denis Mettus, Valerii Prudnikov, Shane Stadler, Philip Adams, Joseph Prestigiacomo, Alexander Granovsky, Arcady Zhukov, and Naushad Ali // Applied Physics Letters. 2012. Vol. 100. P. 192402.
- A2. The Adiabatic Temperature Changes in the Vicinity of the First-Order Paramagnetic-Ferromagnetic Transition in the Ni-Mn-In-B Heusler Alloy / Igor Dubenko, Tapas Samanta, Abdiel Quetz, Alexander Kazakov, Igor Rodionov, Denis Mettus, Valerii Prudnikov, Shane Stadler, Philip W. Adams, Joseph Prestigiacomo, Alexander Granovsky, Arcady Zhukov, and Naushad Ali // IEEE Transactions on Magnetics. 2012. Vol. 48, №. 11 P. 3738-3741.
- А3. Корреляция между магнитосопротивлением и магнитной энтропией при фазовых переходах первого и второго рода в сплавах Гейслера Ni-Mn-In-Si / И.Д. Родионов, Д.Е. Меттус, А.П. Казаков, М.В. Прудникова, В.Н. Прудников, И.С. Дубенко, А.Б. Грановский // Физика твердого тела. - 2013. - Том 55, №9. - С. 1749-1753.
- А4. Магнитокалорический эффект в сплаве Гейслера Ni₅₀Mn₃₅In₁₅ в слабых и сильных полях / Родионов И. Д., Кошкидько Ю. С., Цвик Я., Кюитц А., Пандей С., Арял А., Дубенко И. С., Стадлер Ш., Али, Н., Титов И. С., Блинов М. И., Прудникова, М. В., Прудников В. Н., Ладеранта Э., Грановский А. Б. // Письма в Журнал экспериментальной и теоретической физики. – 2015. – Т. 101 – Н. 6 – С. 417–421.
- A5. Multifunctional properties related to magnetostructural transitions in ternary and quaternary Heusler alloys / Igor Dubenko, Abdiel Quetz, Sudip Pandey, Anil Aryal, Michael Eubank, Igor Rodionov, Valerii Prudnikov, Alexander Granovsky, Erkki Lahderanta, Tapas Samanta, Ahmad Saleheen, Shane Stadler, Naushad Ali // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. - 2015. - Vol. 383. - P. 186-189.

- A6. Giant reversible inverse magnetocaloric effects in Ni₅₀Mn₃₅In₁₅ Heusler alloys / Abdiel Quetz, Yury S. Koshkid'ko, Ivan Titov, **Igor Rodionov**, Sudip Pandey, Anil Aryal, Pablo J. Ibarra-Gaytan, Valery Prudnikov, Alexander Granovsky, Igor Dubenko, Tapas Samanta, J. Cwik, Jose L.S. Llamazares, Shane Stadler, E. Lahderanta, Naushad Ali // Journal of Alloys and Compounds. - 2016. - Vol. 683. - P. 139-142.
- A7. Double magnetocaloric peak feature observed in quaternary Ni-Mn-In based Heusler alloys / Rodionov I. D., Dubenko I. S., Prudnikov V. N., Granovsky, A. B., Titov I. S., Saletsky A. M. // EPJ Web of Conferences. - 2018. - Vol. 185. P. 05003.

Список литературы

- [1] V. Franco, J. S. Blázquez, B. Ingale, and A. Conde. The magnetocaloric effect and magnetic refrigeration near room temperature: Materials and models, volume 42 of Annual Review of Materials Research. 2012.
- [2] K.A. Gschneidner and V.K. Pecharsky. Thirty years of near room temperature magnetic cooling: Where we are today and future prospects. *International Journal of Refrigeration*, 31(6):945 – 961, 2008. ISSN 0140-7007.
- [3] A. Stemberg et al. C. Zimm, A. Jastrab. Description and performance of a near-room temperature magnetic refrigerator. *Advances in Cryogenic Engineering*, 43:1759–1766, 1998.
- [4] B. Pimentel, R.J. Caraballo-Vivas, N.R. Checca, V.I. Zverev, R.T. Salakhova, L.A. Makarova, A.P. Pyatakov, N.S. Perov, A.M. Tishin, A.A. Shtil, A.L. Rossi, and M.S. Reis. Threshold heating temperature for magnetic hyperthermia: Controlling the heat exchange with the blocking temperature of magnetic nanoparticles. *Journal of Solid State Chemistry*, 260:34 38, 2018. ISSN 0022-4596.
- [5] V.I. Zverev, A.P. Pyatakov, A.A. Shtil, and A.M. Tishin. Novel applications of magnetic materials and technologies for medicine. *Journal* of Magnetism and Magnetic Materials, 459:182 – 186, 2018. ISSN 0304-8853. The selected papers of Seventh Moscow International Symposium on Magnetism (MISM-2017).
- [6] Michael J. Mehl, David Hicks, Cormac Toher, Ohad Levy, Robert M. Hanson, Gus Hart, and Stefano Curtarolo. The aflow library of crystallographic prototypes: Part 1. Computational Materials Science,

136:S1 – S828, 2017. ISSN 0927-0256. doi: https://doi.org/10.1016/j. commatsci.2017.01.017.

- [7] A. N. Vasiliev, O. Heczko, O. S. Volkova, T. N. Vasilchikova, T. N. Voloshok, K. V. Klimov, W. Ito, R. Kainuma, K. Ishida, K. Oikawa, and S. Fähler. On the electronic origin of the inverse magnetocaloric effect in ni-co-mn-in heusler alloys. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 43(5): 055004, 2010.
- [8] B. M. Wang, L. Wang, Y. Liu, B. C. Zhao, Y. Zhao, Y. Yang, and H. Zhang. Strong thermal-history-dependent magnetoresistance behavior in ni49.5 mn34.5 in16. *Journal of Applied Physics*, 106(6), 2009.
- [9] T. Gottschall, K. P. Skokov, D. Benke, M. E. Gruner, and O. Gutfleisch. Contradictory role of the magnetic contribution in inverse magnetocaloric heusler materials. *Physical Review B*, 93(18), 2016.
- [10] J. Liu, T. Gottschall, K. P. Skokov, J. D. Moore, and O. Gutfleisch. Giant magnetocaloric effect driven by structural transitions. *Nature Materials*, 11(7):620–626, 2012.
- [11] C. Zimm, A. Jastrab, A. Sternberg, V. Pecharsky, K. Gschneidner, M. Osborne, and I. Anderson. Description and Performance of a Near-Room Temperature Magnetic Refrigerator, pages 1759–1766. Springer US, Boston, MA, 1998.
- [12] N. Sakamoto, T. Kyomen, S. Tsubouchi, and M. Itoh. Proportional relation between magnetoresistance and entropy suppression due to magnetic field in metallic ferromagnets. *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics*, 69(9):924011–924014, 2004.
- [13] C. M. Xiong, J. R. Sun, Y. F. Chen, B. G. Shen, J. Du, and Y. X. Li. Relation between magnetic entropy and resistivity in la 0.67ca0.33mno3. *IEEE Transactions on Magnetics*, 41(1 I):122–124, 2005.
- [14] A. Kazakov, V. Prudnikov, A. Granovsky, N. Perov, I. Dubenko, A. K. Pathak, T. Samanta, S. Stadler, N. Ali, A. Zhukov, M. Ilyin, and J. Gonzalez. Phase transitions, magnetotransport and magnetocaloric effects in a new family of quaternary ni-mn-in-z heusler alloys. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 12(9):7426–7431, 2012.
- [15] S. Y. Dong, J. Y. Chen, Z. D. Han, Y. Fang, L. Zhang, C. L. Zhang, B. Qian, and X. F. Jiang. Intermartensitic transformation and enhanced exchange bias in pd (pt)-doped ni-mn-sn alloys. *Scientific Reports*, 6, 2016.