

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

*На правах рукописи*



Кузнецов Александр Сергеевич

**Магнитные фазовые переходы  
и магнитокалорический эффект в соединениях  
на основе Dy и Mn в сильных магнитных полях**

Специальность 1.3.12 – «Физика магнитных явлений»

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание ученой степени

кандидата физико-математических наук

Научный руководитель

кандидат физико-математических наук

Маширов Алексей Викторович

Москва – 2025

# СОДЕРЖАНИЕ

<b>ВВЕДЕНИЕ</b> .....	<b>5</b>
<b>ГЛАВА 1. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ</b> .....	<b>14</b>
1.1 Фазовые переходы I и II рода .....	14
1.1.1 Магнитные и метамагнитные фазовые переходы .....	15
1.1.2 Структурные и магнитоструктурные фазовые переходы .....	18
1.2 Магнитокалорический эффект .....	19
1.2.1 Основные термодинамические параметры магнитокалорического эффекта .....	20
1.2.2 Магнитокалорический эффект вблизи фазовых переходов I и II рода .....	24
1.2.3 Температурный гистерезис при фазовых переходах I рода .....	28
1.2.4 Экспериментальные методы исследования магнитокалорического эффекта .....	30
1.2.5 Оценка применимости материалов в качестве рабочих тел установок на основе твердотельного магнитного охлаждения .....	31
1.3 Соединения семейств $DyMe_2$ ( $Me = Fe, Co, Ni, Al$ ) .....	32
1.3.1 Фазовая стабильность и структурные свойства .....	33
1.3.2 Магнитные и магнитокалорические свойства .....	36
1.4 Соединения на основе переходного Mn .....	41
1.4.1 Структурные, магнитные и магнитокалорические свойства соединения $Mn_5Si_3$ .....	41
1.4.2 Структурные, магнитные и магнитокалорические свойства твердых растворов замещения на основе $Mn_2Sb$ .....	46
Заключение по обзору .....	52
<b>ГЛАВА 2. ОБРАЗЦЫ ИССЛЕДОВАНИЯ И МЕТОДЫ ЭКСПЕРИМЕНТОВ</b> .....	<b>53</b>
2.1 Методы синтеза и аттестации образцов .....	53
2.1.1 Поликристаллические образцы бинарных интерметаллических соединений на основе диспрозия: $DyNi_2$ и $DyAl_2$ .....	53
2.1.2 Поликристаллические образцы соединений на основе марганца: $Mn_5Si_3$ и $Mn_{1.75}Cu_{0.25}Sb$ .....	54
2.1.2.1 Образцы сплава стехиометрического состава $Mn_5Si_3$ .....	54
2.1.2.2 Образцы твердого раствора нестехиометрического состава $Mn_{1.75}Cu_{0.25}Sb$ .....	54
2.1.3 Определение параметров кристаллической структуры, химического состава и однородности образцов .....	55

2.2	Измерение намагниченности образцов .....	55
2.3	Измерение теплоемкости образцов .....	57
2.4	Методы измерения магнитокалорического эффекта .....	57
2.4.1	Измерение адиабатического изменения температуры $\Delta T$ и изотермического выделения/поглощения тепла $\Delta Q$ прямым методом с помощью дифференциальной микротермопары.....	57
2.4.2	Прямое измерение магнитокалорического эффекта экстракционным способом в полях биттеровского магнита .....	62
2.4.3	Прямое измерение магнитокалорического эффекта экстракционным способом с помощью сверхпроводящей криомагнитной системы.....	64
2.4.4	Определение магнитокалорического эффекта косвенными методами .....	66
2.4.5	Оценка потерь на вихревые токи.....	68
<b>ГЛАВА 3. КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА, МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА И ПРЯМОЙ МАГНИТОКАЛОРИЧЕСКИЙ ЭФФЕКТ СОЕДИНЕНИЙ <math>DyNi_2</math> и <math>DyAl_2</math> .....</b>		<b>71</b>
3.1	Фазовый состав и структурные свойства соединений $DyNi_2$ и $DyAl_2$ .....	71
3.2	Магнитные свойства соединений $DyNi_2$ и $DyAl_2$ .....	73
3.3	Теплоемкость соединения $DyNi_2$ .....	78
3.4	Магнитокалорический эффект в соединениях $DyNi_2$ и $DyAl_2$ .....	81
3.4.1	Температурные и полевые зависимости изменения магнитной части энтропии ....	81
3.4.2	Температурные и полевые зависимости адиабатического изменения температуры	84
3.4.3	Температурные и полевые зависимости изотермического выделения тепла .....	88
3.5	Сравнительный анализ магнитокалорических свойств и оценка применимости соединений $DyNi_2$ и $DyAl_2$ в качестве рабочих тел для установок на основе твердотельного магнитного охлаждения.....	91
3.6	Теоретическая интерпретация магнитных и магнитокалорических свойств соединений $DyNi_2$ и $DyAl_2$ .....	94
Заключение по третьей главе .....		97
<b>ГЛАВА 4. КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА, МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА И ОБРАТНЫЙ МАГНИТОКАЛОРИЧЕСКИЙ ЭФФЕКТ В СОЕДИНЕНИЯХ НА ОСНОВЕ <math>Mn</math> .....</b>		<b>100</b>
4.1	Бинарное соединение стехиометрического состава $Mn_5Si_3$ .....	100
4.1.1	Фазовый состав и структурные свойства .....	100

4.1.2	Магнитные свойства .....	103
4.1.2.1	Температурные и полевые зависимости намагниченности .....	103
4.1.2.2	Магнитная фазовая $\mu_0 H, T$ – диаграмма .....	109
4.1.3	Теплоемкость .....	111
4.1.4	Обратный магнитокалорический эффект .....	114
4.1.4.1	Изотермическое изменение энтропии магнитной подсистемы .....	114
4.1.4.2	Температурные и полевые зависимости адиабатического изменения температуры 116	
4.2	Твердый раствор нестехиометрического состава $Mn_{1.75}Cu_{0.25}Sb$ .....	118
4.2.1	Фазовый состав и структурные свойства .....	118
4.2.2	Магнитные свойства .....	120
4.2.2.1	Температурные и полевые зависимости намагниченности .....	120
4.2.2.2	Магнитная фазовая $\mu_0 H, T$ – диаграмма .....	125
4.2.3	Обратный магнитокалорический эффект .....	127
4.2.3.1	Изотермическое изменение энтропии магнитной подсистемы .....	127
4.2.3.2	Температурные и полевые зависимости адиабатического изменения температуры 129	
4.3	Сравнительный анализ магнитокалорических свойств и оценка применимости соединений $Mn_5Si_3$ и $Mn_{1.75}Cu_{0.25}Sb$ в качестве материалов рабочих тел для установок на основе твердотельного магнитного охлаждения .....	136
4.4	Теоретическая интерпретация магнитных и магнитокалорических свойств соединений $Mn_5Si_3$ и $Mn_{1.75}Cu_{0.25}Sb$ .....	138
	Заключение по четвертой главе .....	142
	<b>ЗАКЛЮЧЕНИЕ</b> .....	<b>145</b>
	<b>СПИСОК РАБОТ АВТОРА</b> .....	<b>147</b>
	<b>СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ</b> .....	<b>149</b>
	<b>БЛАГОДАРНОСТИ</b> .....	<b>165</b>

## ВВЕДЕНИЕ

**Актуальность темы.** Современные тенденции в физике твердого тела и материаловедении связаны с целенаправленным поиском и всесторонним изучением новых функциональных материалов, проявляющих магнитные и магнитоструктурные фазовые превращения (ФП). Научный интерес к таким соединениям обусловлен их способностью демонстрировать ряд выраженных функциональных свойств, среди которых особое место занимает магнитокалорический эффект (МКЭ) [1-3]. Интенсивные исследования МКЭ непосредственно связаны с разработкой принципиально новой технологии твердотельного магнитного охлаждения (ТМО), перспективной для применения в области комнатных и криогенных температур. Данная технология предполагается более экономичной, энергетически эффективной и экологически безопасной альтернативой традиционным методам охлаждения [4-6].

Количественно, МКЭ определяется следующими интегральными характеристиками: изменением энтропии магнитной подсистемы  $\Delta S_{\text{mag}}$  в изотермических условиях и изменением температуры  $\Delta T_{\text{ad}}$  в адиабатических ( $\Delta T$  – эффект). Несмотря на то, что эти параметры дают довольно широкое представление о возможности применения таких материалов для ТМО, исчерпывающее понимание обеспечивает величина  $\Delta Q$  – удельное количество тепла ( $\Delta Q$  – эффект), которое может выделяться/поглощаться в процессе намагничивания или размагничивания магнитного материала [1, 7]. Иными словами – количество тепла, которое можно передать за единичный цикл магнитного охлаждения. Наиболее значительные величины МКЭ наблюдаются в области магнитных фазовых переходов, особенно ФП 1-го рода, которые часто сопровождаются метамагнитным поведением и одновременным изменением как магнитной, так и кристаллической структуры – магнитоструктурные превращения [8-10]. В таких переходах наиболее выражена связь между спиновой и решёточной подсистемами твёрдого тела, что приводит к возникновению гигантского МКЭ [11]. Среди таких, наиболее полно изучены материалы на основе редкоземельных (РЗМ) элементов: соединение  $\text{Gd}_5\text{Ge}_2\text{Si}_2$ , сплавы системы  $\text{La}(\text{Fe}_{13-x}\text{Si}_x)$ , семейство  $R\text{Co}_2$  ( $R = \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}$ ); а также материалы на основе переходных металлов: сплавы Гейслера семейств  $\text{Ni-Mn-X}$  ( $X = \text{Ga}, \text{In}, \text{Sn}$ ), система  $\text{MnFe}(\text{P}_{1-x}\text{As}_x)$  и соединение  $\text{MnAs}$ , а также сплавы системы  $\text{Fe-Rh}$  [12-21].

В контексте обсуждения магнитного охлаждения особую актуальность приобретают материалы, в которых ФП приходится на область низких и криогенных температур [22]. Весьма перспективными для применения в этой области являются семейства интерметаллических соединений  $R\text{Me}_2$ , где  $R$  – тяжелый редкоземельный элемент ( $\text{Gd}, \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}$ ), а  $Me$  – переходные ( $\text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu}$ ) или постпереходные металлы ( $\text{Al}, \text{Ga}$ ) [7, 15, 23, 24].

Отдельный научный интерес вызывают соединения на основе переходных металлов, в частности – на основе Mn, что обусловлено их способностью проявлять как гигантские значения МКЭ в области магнитоструктурных ФП 1-го рода, так и уникальные функциональные свойства. Из числа наиболее перспективных и интенсивно изучаемых систем являются: чистый  $Mn_5Si_3$  и растворы замещения на его основе  $Mn_5Me_{3-x}Si_x$  ( $Me = Fe, Ge$ ), а также соединения на основе антимолида димарганца с общей формулой  $Mn_{2-x}Me_xSb$  ( $Me = Cr, Zn, Co, Cu$ ) [25-27]. Научную и практическую значимость данных материалов определяют следующие особенности: сложный характер магнитного упорядочения, возможность управления магнитными свойствами и температурой ФП путем вариации состава, изменение концентрации легирующего элемента, выраженная магнитокристаллическая анизотропия (МКА). Особого внимания заслуживает способность этих соединений проявлять как прямой ( $\Delta T > 0$  при намагничивании), так и обратный ( $\Delta T < 0$  при намагничивании) МКЭ, что расширяет возможности проектирования каскадных термодинамических циклов в магнитных охлаждающих системах [28]. Однако для оценки их реального потенциала необходимы углубленные исследования в условиях, максимально приближенных к рабочим параметрам магнитных рефрижераторов.

В качестве модельных объектов были выбраны соединения, демонстрирующие ФП 2-го рода –  $DyNi_2$ ,  $DyAl_2$  и соединения, демонстрирующие ФП 1-го рода –  $Mn_5Si_3$ ,  $Mn_{1.75}Cu_{0.25}Sb$  в криогенной области температур. Существующие данные для этих соединений (в частности, для соединений на основе Mn) зачастую ограничены областью полей до 5 Тл и получены преимущественно косвенными методами [29], что не позволяет в полной мере охарактеризовать их охлаждающую способность, определяемую величинами  $\Delta T_{ad}$  или  $\Delta Q$ . В связи с этим проведение прямых измерений МКЭ в сильных магнитных полях для выбранных соединений является актуальной научно-практической задачей.

**Целью** настоящей диссертационной работы является экспериментальное изучение магнитных фазовых переходов, исследование структурных, магнитных и магнитокалорических свойств соединений  $DyNi_2$ ,  $DyAl_2$  и  $Mn_5Si_3$ ,  $Mn_{1.75}Cu_{0.25}Sb$  прямыми методами в сильных магнитных полях до 14 Тл при криогенных температурах.

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

1. Исследование кристаллической структуры и фазового состава синтезированных поликристаллических образцов бинарных интерметаллических соединений  $DyNi_2$  и  $DyAl_2$ , соединений на основе Mn ( $Mn_5Si_3$  и  $Mn_{1.75}Cu_{0.25}Sb$ ) при комнатной температуре с использованием рентгеноструктурного и рентгенофазового анализа; определение химического состава.
2. Исследование магнитотепловых свойств синтезированных сплавов: измерение полевых  $M(\mu_0H)$  и температурных  $M(T)$  зависимостей намагниченности в широком диапазоне

магнитных полей до 13,5 Тл, измерение изобарной теплоемкости  $C_p(T)$  без приложения внешнего магнитного поля, уточнение фазовых диаграмм магнитных и магнитоструктурных фазовых переходов.

3. Проведение прямых измерений магнитокалорического эффекта в адиабатических ( $\Delta T$  – эффект) и изотермических ( $\Delta Q$  – эффект) условиях в области температур магнитных и магнитоструктурных фазовых переходов в сильных магнитных полях до 14 Тл.

**Научная новизна работы** определяется следующими результатами исследований, полученными впервые:

1. Методом рентгеновской дифракции при комнатной температуре установлено, что соединение  $Mn_{1.75}Cu_{0.25}Sb$  кристаллизуется в тетрагональной структуре типа  $Cu_2Sb$  (С38) с пространственной группой симметрии  $P4/nmm$ ; уточнены параметры кристаллической решетки.
2. Проведены прямые измерения температурных зависимостей адиабатического изменения температуры  $\Delta T_{ad}(T)$  и изотермического выделения/поглощения тепла  $\Delta Q(T)$  в соединении  $DyAl_2$ , выполненные в области температур магнитного ФП в магнитных полях величиной до 14 Тл.
3. Выполнены прямые измерения величины адиабатического изменения температуры  $\Delta T_{ad}$  в соединениях  $Mn_5Si_3$  и  $Mn_{1.75}Cu_{0.25}Sb$  в области температур магнитных ФП в магнитных полях величиной до 10 Тл. Установлено, что величина  $\Delta T_{ad}$  соединения  $Mn_5Si_3$  претерпевает инверсию знака. Определена температура инверсии ( $T_{in}$ ).
4. Выполнена теоретическая интерпретация экспериментальных кривых теплоемкости соединения  $Mn_5Si_3$  в рамках линейной комбинации функций Зоммерфельда и Дебая. Определена температура Дебая ( $\Theta_D$ ) и коэффициент электронной теплоемкости ( $\gamma$ ). Установлена доля вкладов электронной, фононной и магнитной подсистем в полную величину теплоемкости.
5. Уточнены значения критических магнитных полей на магнитной фазовой  $\mu_0 H, T$  – диаграмме соединения  $Mn_5Si_3$ , при которых существует промежуточная антиферромагнитная фаза (АФ1') с неколлинеарной магнитной структурой. Установлено, что переход из АФ1' в некопланарную антиферромагнитную (АФ1) структуру сопровождается полевым гистерезисом.
6. Проведены измерения температурных  $M(T)$  и полевых  $M(\mu_0 H)$  зависимостей намагниченности соединения  $Mn_{1.75}Cu_{0.25}Sb$ . Показано, что поля выше 5 Тл блокируют образование антиферромагнитной фазы при охлаждении. Определены температурные зависимости изменения магнитной энтропии  $\Delta S_{mag}(T)$ . Построена магнитная фазовая

$\mu_0 H, T$  – диаграмма. Охарактеризована и количественно определена область метастабильного состояния, в котором сосуществуют ферри- и антиферромагнитная фазы.

7. Исследована циклическая стабильность обратного МКЭ в соединении  $Mn_{1.75}Cu_{0.25}Sb$  и установлена его частотная зависимость в магнитном поле величиной 5 Тл. Показано, что увеличение частоты включений с 0,20 до 0,25 Гц в области температур магнитного ФП приводит к повышению степени деградации эффекта на 10-14%.
8. Количественно определена относительная охлаждающая способность (*RCP*, Relative Cooling Power) соединений  $DyNi_2$ ,  $DyAl_2$ ,  $Mn_5Si_3$  и  $Mn_{1.75}Cu_{0.25}Sb$ . Проведен анализ потенциальной применимости материалов в устройствах магнитного охлаждения.

**Научная и практическая значимость работы.** В работе исследованы структурные, магнитные и магнитокалорические свойства соединений, претерпевающих магнитные ФП 2-го рода –  $DyNi_2$ ,  $DyAl_2$  и метамагнитоструктурные ФП 1-го рода –  $Mn_5Si_3$ ,  $Mn_{1.75}Cu_{0.25}Sb$  при криогенных температурах. Результаты исследований изотермического выделения/поглощения тепла для соединения  $DyAl_2$  получены впервые и расширяют представление о возможности применения данного образца в установках на основе ТМО. Результаты исследований структурных, магнитных и магнитокалорических свойств, а также особенности протекания магнитоструктурного ФП 1-го рода в соединении  $Mn_{1.75}Cu_{0.25}Sb$  получены впервые и расширяют знания о фазовой диаграмме состояний системы твердых растворов  $Mn_{2-x}Cu_xSb$ , что позволяет упростить поиск перспективных составов среди материалов для применения в магнитном охлаждении.

Результаты систематического исследования адиабатического изменения температуры, изотермического поглощения/выделения тепла и циклической стабильности прямыми методами на оригинальной экспериментальной установке в сильных магнитных полях в материалах с ФП 1-го (соединения  $Mn_5Si_3$  и  $Mn_{1.75}Cu_{0.25}Sb$ ) и 2-го рода (соединения  $DyNi_2$ ,  $DyAl_2$ ), позволяют количественно оценить рабочие параметры устройств на основе ТМО за один термодинамический цикл: разность температур, передаваемое количество теплоты, необратимые потери тепла, максимальную частоту и мощность. В рамках сравнения относительной охлаждающей способности *RCP* соединений на основе Dy и на основе Mn показано, что последние имеют ограниченный потенциал применения в устройствах магнитного охлаждения. Особенности метамагнитоструктурного ФП 1-го рода в системе  $Mn_{1.75}Cu_{0.25}Sb$  и обнаруженный экспериментально, знакопеременный МКЭ в соединении  $Mn_5Si_3$ , открывает потенциал управления их магнитным состоянием для применения в спинтронных устройствах. Работа по теории и расчетам твердотельных криогенных охладителей на основе магнитокалорического эффекта поддержана грантом: РФФИ № 20-79-10197 (2020 – 2025 гг.).

**Методология и методы исследования.** Проведение исследований кристаллической структуры осуществлялось традиционным методом рентгеновской дифракции с помощью порошкового дифрактометра D8 Advance (Bruker) с использованием Cu-K $\alpha$  излучения. Однофазность синтезированных образцов подтверждалась методом рентгеноструктурного анализа, а химический состав и однородность проверялись методами элементного и микроструктурного анализа. В рамках исследований магнитных и магнитотепловых свойств, аттестация образцов осуществлялась современными методами с использованием вибрационных магнитометров PPMS-9T Quantum Design с приставкой P525 VSM и CFMS Cryogenic Ltd с приставкой 14T CFM VSM.

В работе, кроме стандартных методов, использован оригинальный экспериментальный метод прямого измерения магнитокалорического  $\Delta T$  – эффекта с помощью криомагнитной системы на основе сверхпроводящих соленоидов в полях величиной до 10 Тл и одновременного измерения магнитокалорических  $\Delta T$  – и  $\Delta Q$  – эффектов с помощью установки на основе биттеровского магнита в полях величиной до 14 Тл. Результаты, полученные оригинальным методом, опубликованы в рецензируемых изданиях [A1-A5] и сообщались на семинарах и научно-практических конференциях международного уровня.

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

1. В соединении DyAl<sub>2</sub> при температуре Кюри  $T_C = 60$  К зависимость магнитокалорического эффекта в изотермических условиях  $\Delta Q$  от величины  $(\mu_0 H)^{2/3}$  является линейной в области магнитных полей от 0 до 1,8 Тл, при этом максимальная измеренная величина эффекта составляет  $\Delta Q = 3,1$  кДж/кг при начальной температуре  $T_0 = 71$  К в магнитном поле  $\mu_0 H = 14$  Тл.
2. В соединении Mn<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> магнитоиндуцированный фазовый переход 1-го рода между некомпланарной антиферромагнитной фазой и неколлинеарной антиферромагнитной фазой в изотермических условиях сопровождается полевым гистерезисом. При намагничивании фазовый переход происходит в критическом поле  $\mu_0 H_{C1} = 5,3$  Тл, а при размагничивании – в поле  $\mu_0 H_{C1} = 3,5$  Тл при температуре  $T = 20$  К; с повышением температуры область гистерезиса сужается и полностью исчезает при  $T_{N1} = 66,9$  К.
3. В соединении Mn<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> магнитокалорический эффект в адиабатических условиях демонстрирует инверсию знака при температуре  $T_{in} = 59,3$  К в магнитном поле  $\mu_0 H = 10$  Тл. Величины обратного и прямого эффектов достигают максимальных значений  $\Delta T_{ad} = -2,1$  К при начальной температуре  $T_0 = 32$  К и  $\Delta T_{ad} = +0,9$  К при начальной температуре  $T_0 = 62$  К, соответственно.

4. В соединении  $Mn_{1.75}Cu_{0.25}Sb$  фазовый переход 1-го рода из ферромагнитного в антиферромагнитное состояние блокируется магнитными полями выше  $\mu_0 H = 5$  Тл при охлаждении от 300 К до 4 К. Магнитоиндуцированный фазовый переход 1-го рода из антиферромагнитного в ферромагнитное состояние сопровождается обратным магнитокалорическим эффектом, максимальное значение которого в магнитном поле  $\mu_0 H = 10$  Тл составляет  $\Delta T_{ad} = -1$  К при начальной температуре  $T_0 = 60$  К.

**Степень достоверности и апробация результатов.** Достоверность представленных в диссертационной работе результатов обеспечивается использованием высокочистых исходных металлов, аттестацией полученных образцов и подтверждается воспроизводимостью результатов, которые не противоречат данным, известным из научной литературы. В расчетах использованы корректные физические модели и математические методы, которые соответствуют полученным экспериментальным результатам.

Основные результаты исследований, докладывались в устной и стендовой форме и обсуждались на следующих семинарах, конкурсах и научно-практических конференциях всероссийского и международного уровня:

- Международный научный семинар «Дни калорики в Челябинске: функциональные материалы и их приложения» (Челябинская обл., 2-й семинар – 2021, 6-й семинар – 2025);
- Международный научный семинар «Дни калорики в Королеве: функциональные материалы и их приложения» (г. Королев, 3-й семинар – 2022);
- 18-й молодежный конкурс им. И. Анисимкина (г. Москва, 2022);
- Всероссийская научно-практическая конференция «Вакуумная компрессорная техника и пневмоагрегаты» (г. Москва, 2023);
- Международный научный семинар «Дни калорики в Дагестане: функциональные материалы и их приложения» (г. Дербент, 4-й семинар – 2023);
- Samarkand International Symposium on Magnetism – SISM-23 (г. Самарканд, Узбекистан, 2023);
- Международный научный семинар «Дни калорики в Башкортостане: функциональные материалы и их приложения» (с. Новоабзаково, 5-й семинар – 2024);
- XXIV Всероссийская школа-семинар по проблемам физики конденсированного состояния вещества «СПФКС–24» (г. Екатеринбург, 2025);
- Международная научная конференция «Физика конденсированного состояния» ФКС-25 (г. Донецк, 2025);
- XI Международная научная конференция «Актуальные проблемы физики твердого тела» APSSP-25 (г. Минск, Беларусь, 2025).

**Публикации.** По материалам диссертации опубликовано 11 научных работ, в том числе 5 статей в журналах [A1-A5], входящих в Международные реферативные базы данных и системы цитирования Scopus и Web of Science, а также в журналах, входящих в Перечень рецензируемых научных изданий рекомендованных ВАК и индексируемых базой данных RSCI, 6 публикаций в трудах Всероссийских и Международных конференций [A6-A11].

**Личный вклад.** Результаты, изложенные в диссертации, получены автором лично, либо при его непосредственном участии. При выполнении работ по проведению измерений магнитокалорического эффекта, автором внесен определяющий вклад в постановку задач исследования, создание конфигураций измерительных вставок, проведение экспериментов, обработку данных, выполнение физической и теоретической интерпретации полученных результатов.

Синтез и элементный анализ микроструктуры поверхности образцов исследуемых соединений, выполнен совместно со старшим научным сотрудником ИПСМ РАН (г. Уфа), к. ф.- м. н. И.И. Мусабиловым.

Экспериментальные и расчетные рентгенограммы образцов  $DyNi_2$ ,  $DyAl_2$  и  $Mn_5Si_3$  получены совместно с младшим научным сотрудником отдела магнетизма твердых тел УрФУ им. первого президента России Б.Н. Ельцина (г. Екатеринбург) к. ф.- м. н. М.С. Аникиным.

Измерения намагниченности выполнялись совместно со старшим научным сотрудником лаборатории физики магнитных материалов НПЦ НАН Беларуси по материаловедению к. ф.-м. н. В.И. Митюком.

Прямые измерения магнитокалорического эффекта в адиабатических и изотермических условиях для образца соединения  $DyAl_2$  выполнены сотрудником лаборатории низких температур и сверхпроводимости ИНТСИ ПАН (г. Вроцлав, Польша) к. ф.-м. н. Ю.С. Кошкидько, при непосредственном участии автора.

Прямые измерения магнитокалорического эффекта образцов соединений  $DyNi_2$ ,  $Mn_5Si_3$  и  $Mn_{1.75}Cu_{0.25}Sb$  выполнены автором лично, в лаборатории магнитных явлений в микроэлектронике ИРЭ им. В.А.Котельникова РАН (г. Москва).

**Соответствие диссертации паспорту специальности.** Содержание диссертации соответствует пункту 3 «Экспериментальные исследования магнитных свойств и состояний веществ различными методами, установление взаимосвязи этих свойств и состояний с химическим составом и структурным состоянием, выявление закономерностей их изменения под влиянием различных внешних воздействий» и пункту 4 «Исследование изменений различных физических свойств вещества, связанных с изменением их магнитных состояний и магнитных свойств» паспорта специальности по шифру 1.3.12 – «Физика магнитных явлений».

**Структура и объем диссертации.** Диссертация состоит из введения, четырех глав, заключения, списка публикаций автора из 11 наименований, списка цитированной литературы из 230 наименований, листа благодарностей. Диссертация изложена на 166 страницах, включая 59 формул, 75 рисунков и 20 таблиц.

### **Основное содержание работы.**

Во **введении** обоснована актуальность выбора темы диссертационной работы, приведено краткое описание состояния проблемы и текущих исследований, сформулированы цели и соответствующие им задачи, научная новизна и практическая значимость работы, изложены основные положения, выносимые на защиту.

В **первой главе** представлен литературный обзор современного состояния исследований в области фазовых переходов I и II рода, МКЭ и функциональных свойств перспективных магнитных материалов на основе диспрозия (Dy) и марганца (Mn). Подробно изложены основные термодинамические соотношения МКЭ, описаны экспериментальные методы косвенного и прямого определения его интегральных величин. Особое внимание уделено состоянию исследований и анализу функциональных свойств перспективных для применения в технологии ТМО материалов: интерметаллидов  $DyMe_2$  ( $Me = Fe, Co, Ni, Al$ ), Mn-содержащих соединений –  $Mn_5Si_3$  и твердых растворов на основе  $Mn_2Sb$ .

**Вторая глава** посвящена описанию объектов исследования, методов их синтеза, аттестации и исследования магнитных и магнитокалорических свойств в сильных магнитных полях. В **разделе 2.1** рассматриваются методы синтеза поликристаллических образцов интерметаллических соединений на основе диспрозия –  $DyNi_2$ ,  $DyAl_2$  и марганца – соединения  $Mn_5Si_3$  и  $Mn_{1.75}Cu_{0.25}Sb$ , а также их последующая аттестация с помощью рентгеноструктурного анализа и сканирующей электронной микроскопии (СЭМ). **Раздел 2.2** описывает методы измерения температурных  $M(T)$  и полевых  $M(\mu_0H)$  зависимостей намагниченности с использованием вибрационных магнитометров. В **разделе 2.3** представлены методы измерения теплоёмкости. В **разделе 2.4** подробно описаны используемые оригинальные методы прямого измерения МКЭ экстракционным способом, включая определение величин адиабатического изменения температуры  $\Delta T_{ad}$  и изотермического выделения/поглощения тепла  $\Delta Q$  с помощью дифференциальной медь-константановой микротермопары типа Т с диаметром проводов 50 мкм. Приведено описание двух оригинальных экспериментальных установок: на основе биттеровского ( $\mu_0H \leq 14$  Тл) и сверхпроводящего магнитов ( $\mu_0H \leq 10$  Тл), а также методы косвенного определения МКЭ по данным магнито- и термометрии.

**Третья глава** посвящена экспериментальным исследованиям кристаллической структуры, магнитных свойств и прямого МКЭ в интерметаллических соединениях  $DyNi_2$  и

DyAl<sub>2</sub>. В разделе 3.1 методами рентгенофазового анализа подтверждено формирование основной фазы со структурой типа MgCu<sub>2</sub> (C15). В разделе 3.2 из температурных  $M(T)$  и полевых  $M(\mu_0H)$  зависимостей намагниченности определены: температуры Кюри  $T_C = 21,3$  К для DyNi<sub>2</sub> и  $T_C = 60,0$  К для DyAl<sub>2</sub>, величины магнитных моментов в пара- и ферромагнитном состоянии. Обсуждается влияние кристаллического электрического поля (КЭП). Раздел 3.3 содержит результаты экспериментальных измерений теплоёмкости DyNi<sub>2</sub> с их последующим анализом в рамках линейной комбинации функций Зоммерфельда и Дебая, приводится расчёт магнитной энтропии  $S_{\text{mag}}$ . В разделах 3.4–3.6 представлены экспериментальные результаты прямых измерений магнитокалорического  $\Delta T$  – эффекта в соединении DyNi<sub>2</sub>, магнитокалорических  $\Delta T$ – и  $\Delta Q$ –эффектов в соединении DyAl<sub>2</sub> в области температур магнитных ФП в полях до 14 Тл, а также величины  $\Delta S_{\text{mag}}$  в полях до 13,5 Тл. В разделе 3.7 проведён сравнительный анализ величин МКЭ и выполнена оценка  $RCP$ , как показателя потенциального применения соединений в качестве рабочих тел для установок на основе ТМО.

Содержание четвёртой главы посвящено исследованию кристаллической структуры, магнитных свойств и обратного МКЭ в соединениях на основе Mn: соединений Mn<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> и Mn<sub>1.75</sub>Cu<sub>0.25</sub>Sb. В разделе 4.1 для соединения Mn<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> методом рентгенофазового анализа установлена гексагональная структура ( $D8_8$ ) пространственной группы симметрии  $P6_3/mcm$ . По результатам измерений температурных  $M(T)$  и полевых  $M(\mu_0H)$  зависимостей намагниченности, подтверждены два магнитных ФП: из пара- в коллинеарное антиферромагнитное (АФ2) состояние и метамагнитоструктурный ФП 1-го рода из коллинеарного АФ2 в некомпланарное антиферромагнитное АФ1 состояние при температурах  $T_{N2}$  и  $T_{N1}$ , соответственно. Построена фазовая  $\mu_0H, T$  – диаграмма. Выполнены измерения и анализ теплоемкости. Проведены прямые измерения магнитокалорического  $\Delta T$  – эффекта в сильных магнитных полях до 10 Тл, по результатам которых обнаружена инверсия знака МКЭ при температуре  $T_{\text{in}}$ . Раздел 4.2 описывает соединение Mn<sub>1.75</sub>Cu<sub>0.25</sub>Sb с тетрагональной структурой типа Cu<sub>2</sub>Sb (C38) симметрии  $P4/nmm$ , результаты магнитных свойств, в рамках которых определена температура  $T_M$  метамагнитоструктурного ФП 1-го рода. Приводятся результаты магнитокалорического  $\Delta T$  – эффекта в сильных магнитных полях до 10 Тл, а также результаты циклических испытаний обратного МКЭ в области температур метамагнитоструктурного ФП 1-го рода с различной частотой включений в поле 5 Тл. В разделе 4.3 проведён анализ потенциального применения материалов для ТМО, в рамках которого показано, что соединение Mn<sub>1.75</sub>Cu<sub>0.25</sub>Sb благодаря широкому температурному диапазону и высоким значениям  $RCP$  является более перспективным для применения в устройствах магнитного охлаждения по сравнению с Mn<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>, несмотря на общую ограниченную эффективность относительно аналогов на основе Dy.

В заключении сформулированы основные результаты диссертационной работы.

# ГЛАВА 1. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ

## 1.1 Фазовые переходы I и II рода

Явление, при котором вещество переходит из одной термодинамической фазы в другую при изменении внешних условий (температуры  $T$ , давления  $p$ , напряженности магнитного поля  $H$  и др.), называют фазовым переходом (ФП). Под термодинамической фазой понимают однородное по своим свойствам состояние вещества, которое ограничено поверхностью раздела и не зависит от формы и размеров тела. При переходе через поверхность раздела термодинамические свойства вещества меняются и по характеру этого изменения оценивают род ФП [30, 31]. Пауль Эренфест в 1933 г. предложил классификацию ФП по порядку производных термодинамического потенциала, которые претерпевают разрыв: переходы, при которых скачкообразно изменяются *первые* производные термодинамического потенциала (энтропия, объем, намагниченность), в то время как вторые производные непрерывны являются ФП 1-го рода; если же первые производные непрерывны, тогда как скачкообразно изменяются *вторые* производные термодинамического потенциала (теплоемкость, коэффициент теплового расширения, магнитная восприимчивость), то такие переходы являются ФП 2-го рода.

Позднее, Львом Ландау было предложено описывать ФП через параметр порядка  $\eta$  – величину, которая в неупорядоченной фазе  $\eta = 0$ , а в упорядоченной  $\eta \neq 0$ . В случае, если  $\eta$  меняется скачкообразно в точке ФП, то такие переходы относятся к ФП 1-го рода, тогда как при непрерывном изменении величины  $\eta$  переход является ФП 2-го рода. Примерами параметра порядка являются: для ферромагнитного материала – величина намагниченности  $M$ , для сверхпроводника – комплексная волновая функция  $\psi$  и т.д. Теория Ландау основана на разложении термодинамического потенциала (например, свободной энергии  $F$ ) в ряд по параметру порядка. Вблизи точки ФП, термодинамический потенциал можно записать в виде разложения свободной энергии  $F$  как [32]:

$$F(T, \eta) = F_0(T) + a(T)\eta^2 + b(T)\eta^3 + \dots \quad (1.1)$$

Здесь  $a(T)$  и  $b(T)$  – коэффициенты разложения, зависящие от температуры;  $F_0(T)$  – вклад, несвязанный с параметром порядка; ФП 1-го рода могут сопровождаться изменением агрегатного состояния вещества (плавление и кристаллизация, испарение и конденсация). Если изменения агрегатного состояния не происходит, то такие ФП обусловлены изменением симметрии и могут сопровождаться гистерезисом, например: структурные деформации кристаллической решетки, изменение типа магнитного упорядочения. ФП 2-го рода сопровождаются исключительно изменением симметрии строения вещества и обычно возникают без гистерезиса, например: сверхпроводящие переходы или магнитный переход из ферромагнитного упорядочения в

парамагнитное состояние. Подробное описание последних, будет представлено в следующем разделе.

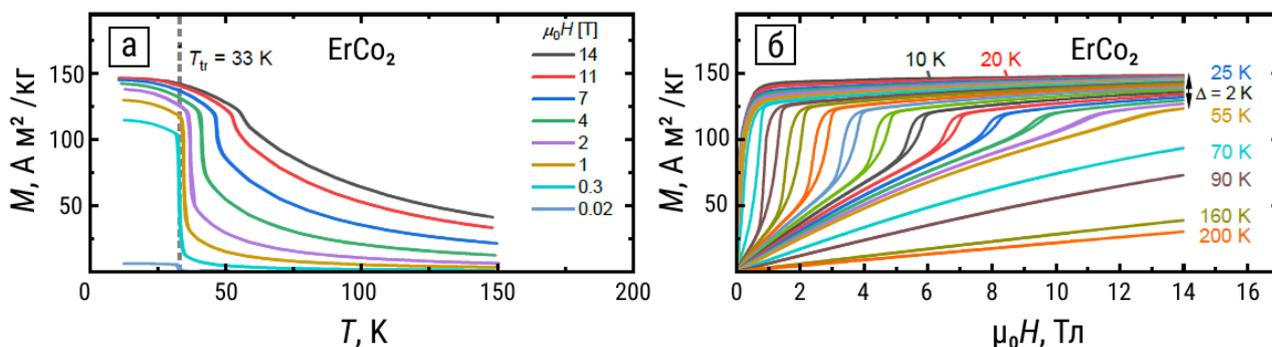
### 1.1.1 Магнитные и метамагнитные фазовые переходы

В твердых телах, содержащих незаполненные  $d$  и  $f$  электронные оболочки, при понижении температуры происходит упорядочение атомных магнитных моментов, которое сопровождается переходом вещества из одного магнитного состояния в другое. Возникновение упорядоченной структуры из неупорядоченного состояния, относят к ФП типа «порядок – беспорядок». Наиболее распространенными типами упорядоченных магнитных структур являются такие материалы, как ферро-, ферри- и антиферромагнетики, тогда как неупорядоченных – парамагнетики [33-35].

Переход из неупорядоченного магнитного состояния в упорядоченное и наоборот, называется *магнитным* фазовым переходом и обычно, является ФП 2-го рода. Преимущественно, к магнитным ФП 2-го рода относятся переходы из ферромагнитного (ФМ) упорядочения в парамагнитное (ПМ) состояние, антиферромагнитного (АФМ) упорядочения в ПМ или ферримагнитного (ФИМ) упорядочения в ПМ. Для магнитных ФП указанных типов свойственно одно общее явление – исчезновение обменного взаимодействия между магнитными моментами атомов по достижению характеристической температуры  $T_C$  – точки Кюри, в случае перехода ФМ – ПМ или температуры  $T_N$  – точки Нееля, в случае перехода АФМ – ПМ [34]. Данное явление объясняется тем, что в упорядоченной магнитной структуре достигается такое ее состояние, при котором энергия теплового движения магнитных моментов становится сопоставимой по величине с энергией обменного взаимодействия и в конечном счете превышает последнюю. Типичными примерами систем с переходами ФМ – ПМ являются семейства интерметаллических соединений на основе редкоземельных (РЗМ:  $R$  – rare earth) элементов ( $R = Dy, Tb, Gd, Ho, Er, Tm$ ), такие как:  $RNi_2$  [36-38], группа соединений  $RAI_2$  [24, 40, 41]. В свою очередь, АФМ-ПМ переходы характерны для соединений  $RCu_2$  [42, 43], структур типа перовскита  $RMnO_3$  [44, 45], систем  $R_5Si_3$  [46-48] и сплавов  $RCuSi$ ,  $RNiSi$  [49, 50]. Кроме того, для всех рассмотренных выше случаев ФП упорядоченной является низкотемпературная фаза, а повышение температуры приводит к разупорядочению.

Однако, существуют и магнитные ФП 1-го рода, которые кроме обменного взаимодействия магнитных моментов сопровождаются изменением симметрии, объема и параметров ячейки кристаллической решетки [51]. Примерами магнитных ФП 1-го рода ФМ – ПМ являются соединения системы  $(Mn, Fe)_2(P, Si)$  [26], сплавы семейства  $La(Fe, Si)_{13}$  [12], сплавы  $RCO_2$  ( $R = Er, Ho, Dy$ ) [15] и  $Gd_5Si_2Ge$  [25, 52], в то время как переходы АФМ – ПМ характерны для оксидов на основе  $Mn$  и  $Cr$  [53-56].

Переходы из одной упорядоченной структуры в другую относятся к ФП типа «порядок – порядок» и в случае магнитных ФП, такое явление называют метамагнетизмом, а сами переходы – *метамагнитными*. Приставка «мета» в переводе с греческого означает «между» и в данном случае, обуславливает переход между упорядоченными магнитными состояниями. Особенностью метамагнитных переходов является их зонный характер, обусловленный перераспределением плотности электронных состояний на уровне Ферми [57]. Такие переходы наблюдаются из полевых зависимостей  $M(\mu_0 H)$  в виде скачкообразного изменения намагниченности от слабомагнитного состояния (например, АФМ упорядочение) до состояния с сильным обменным взаимодействием и как следствие – высокой намагниченностью (ферро- или ферримагнитное упорядочение). Если такое изменение происходит в сильном магнитном поле при достижении критической величины поля  $\mu_0 H_c$ , тогда переход носит название индуцированного магнитным полем ФП 1-го рода. Наглядно, пример метамагнитного перехода представлен на рис. 1.1. для соединения  $\text{ErCo}_2$ .



**Рис. 1.1.** Температурные (а) и полевые (б) зависимости намагниченности соединения  $\text{ErCo}_2$

Объяснением магнитного ФП 1-го рода является сильное изменение обменных взаимодействий в зависимости от межатомного расстояния, а также связанное с этим изменение упругой энергии вещества [10, 51]. Данный механизм магнитных превращений получил название обменно-стрикционного и впервые был рассмотрен в работах Киттеля [58], а также Бина и Родбелла [9]. Среди материалов, в которых наблюдаются ФП данного типа наиболее полно изучены сплавы Гейслера семейства  $\text{Ni-Mn-Z}$  ( $Z = \text{In, Ga, Sn}$ ) [16-18], сплавы системы  $\text{Fe-Rh}$  различных композиций номинального состава [20, 21], соединения  $\text{MnAs}$  [19],  $\text{Co}(\text{S}_{1-x}\text{Se}_x)_2$  [59],  $\text{La}(\text{Fe}_{1-x}\text{Si}_x)_{13}$  [12]. В качестве обобщения, в таблице 1.1 представлена классификация по основным и наиболее распространенным типам магнитных ФП. Для большинства из представленных в таблице систем, характерны последовательно возникающие магнитные ФП как 2-го, так и 1-го рода при понижении температуры.

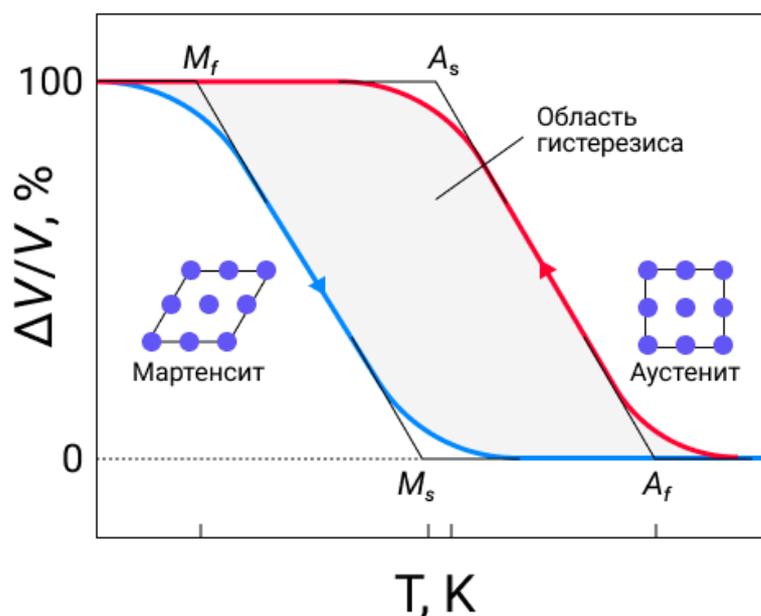
**Таблица 1.1.** Классификация магнитных ФП

Тип перехода	1-й род	2-й род
	Скачок параметра порядка	Непрерывное изменение параметра порядка
Порядок- порядок	<p><b>ФМ – АФМ</b></p> <p>Система Fe-Rh, сплавы систем Ni-Mn-In, системы La-Fe-Si</p>	Переходы в сложных магнитных структурах
	<p><b>ФМ – ФИМ</b></p> <p>Сплавы систем Mn-Ni-Ga, Co-Mn-Si</p>	
	<p><b>АФМ – ФИМ</b></p> <p>Легированные Cr, Co, Zn, Cu сплавы на основе Mn<sub>2</sub>Sb</p>	
Порядок- беспорядок	<p><b>ФМ – ПМ</b></p> <p>Частные случаи La(Fe, Si)<sub>13</sub>, некоторые сплавы на основе РЗМ элементов RCo<sub>2</sub></p>	<p><b>ФМ – ПМ</b></p> <p>Чистые Fe, Ni, Co, сплавы на основе РЗМ элементов семейств RNi<sub>2</sub>, RA<sub>12</sub></p>
	<p><b>АФМ – ПМ</b></p> <p>Оксиды Mn, Cr и Ni</p>	<p><b>АФМ – ПМ</b></p> <p>Сплавы на основе РЗМ элементов семейства RCu<sub>2</sub>, сплавы на основе Mn</p>
	<p><b>ФИМ – ПМ</b></p> <p>Легированные Al сплавы на основе ErFe<sub>2</sub></p>	<p><b>ФИМ – ПМ</b></p> <p>сплавы на основе РЗМ элементов семейства RFe<sub>2</sub></p>

Здесь не приводятся ФП со сложными магнитными структурами типа альтер- и асперомагнетиков, гелимагнитные или спиральные виды магнетизма. Подробно, с многообразием видов магнитного упорядочения и в частности, сложными магнитными структурами, можно ознакомиться в работе [34].

### 1.1.2 Структурные и магнитоструктурные фазовые переходы

Изменение атомного строения кристаллов, связанное с перераспределением атомов, ионов или их групп приводит к изменению симметрии кристаллической решетки и вызывает ФП, называемое *структурным*. Подобно магнитным, структурные ФП можно разделить на два основных типа: если перераспределение атомов (сдвиг, смещение) в структуре приводит к разрушению дальнего порядка и изменению конфигурации кристаллической решетки, то переходы относят к типу «порядок-беспорядок», а в случае сохранения порядка, переходы относятся к типу «порядок-порядок». Рассуждая о последних, можно выделить отдельный вид переходов, которые протекают по сдвиговому механизму и называются *мартенситными превращениями* (МП). При переходах типа МП, атомы смещаются согласованно и на расстояния, меньшие межатомных, сохраняя свое взаимное расположение, что часто приводит к макроскопическим деформациям структуры [60]. МП относятся к ФП 1-го рода и характеризуются температурой начала  $M_s$  и окончания  $M_f$  превращения в случае охлаждения (прямой переход), а также температурами  $A_s$  и  $A_f$  при нагреве (обратный переход) с сопутствующим возникновением гистерезиса (см. рис. 1.2).



**Рис. 1.2.** Схематичное представление температурной зависимости объемной доли мартенситной фазы: обозначения  $M_s$  и  $M_f$  — температуры начала и окончания образования мартенситной фазы, соответственно; обозначения  $A_s$ ,  $A_f$  — температуры начала и окончания образования аустенитной фазы, соответственно;

Известен довольно широкий ряд материалов, в которых наблюдается МП. Среди чистых металлов, таковыми являются Ti, Fe, Co, Zr, а также различные системы бинарных сплавов на их основе: Ti-Ni, Fe-Ni [61], сплавы на основе меди: Cu-Al, Cu-Zn, Cu-Zn-Al, Cu-Al-Ni и прочие [62]. Это явление находит ключевое практическое применение не только в традиционной термической обработке сталей (закалка) с сопутствующим повышением прочности материала, но и в создании функциональных материалов, таких как сплавы с эффектом памяти формы (ЭПФ). Особого внимания среди таких материалов, заслуживают сплавы Гейслера систем Ni-Mn- $X$  ( $X = \text{In, Ga, Sn}$ ) [63], Co-Ni- $X$  ( $X = \text{Al, Ga}$ ) [64] и Ni-Fe-Ga [65], в которых ЭПФ тесно сопряжен с магнитоструктурным превращением.

В рассмотренных ранее твердых телах с магнитным ФП 1-го рода, потеря устойчивости магнитоупорядоченного состояния и его последующее разрушение сопровождается изменением симметрии структуры кристаллической решетки. Это связано с существованием сильной взаимосвязи между атомами кристаллической решетки и спиновой магнитной подсистемой (спин-решеточное взаимодействие), что приводит к изменению как магнитных, так и структурных свойств вещества, которое сопровождается температурным гистерезисом. Однако не всегда температура, при которой устанавливается магнитный порядок совпадает с температурой структурного упорядочения. Из ранее перечисленных материалов, к таким можно отнести  $\text{Er}_5\text{Si}_4$  [66], некоторые композиции Fe-Rh [20,67] с высоким атомным (>55%) процентом содержания Rh или легированные Pd, а также фосфат железа  $\text{Fe}(\text{ND}_3)_2\text{PO}_4$  [68] и систему Mn-Co-Ge [69].

Переходы, в которых изменение симметрии как магнитной, так и структурной подсистем происходят одновременно называют *магнитоструктурными* ФП (МСФП). Следует отметить, что в зависимости от взаимовлияния одной подсистемы на другую, род перехода может отличаться. Тесная взаимосвязь магнитного и структурного переходов в МСФП открывает возможности для управления свойствами материалов при изменении внешних условий и порождает ряд уникальных эффектов, включая: гигантскую магнитострикцию [70], спин-зависимые термоэлектрические явления [71], гигантское магнитосопротивление [72] и МКЭ [11]. Подробное описание последнего, будет представлено в последующих разделах.

## 1.2 Магнитокалорический эффект

Явление, при котором магнитный материал испытывает обратимое изменение внутренней энергии  $U$  при изменении внешних условий (напряженности магнитного поля  $H$ ) называют *магнитокалорическим эффектом* (МКЭ) [1]. В зависимости от термодинамических условий, обратимому изменению подвергается либо энтропия  $S$  (изотермический процесс), либо температура  $T$  (адиабатический процесс).

Первое упоминание о тепловом отклике магнитного материала на изменение внешнего поля традиционно связывается с работой Э. Варбурга 1881 года. Однако, современный анализ его публикации [73, 74] указывает на то, что наблюдавшийся им нагрев железа был следствием необратимых потерь на гистерезис при намагничивании и не отождествлялся автором с новым термомагнитным явлением. Существенным шагом в формировании термина, стала работа П. Вейса и А. Пиккара 1917 года, в которой изучалось поведение никеля в окрестности точки Кюри [75]. Несмотря на то, что авторы зарегистрировали изменение температуры образца и ввели термин «магнитокалорический», строгое экспериментальное подтверждение обратимости эффекта в их работе отсутствовало. Лишь кратко упоминалось о возможности охлаждения ниже исходной температуры после снятия поля и отвода тепла. Прогресс в изучении явления связан с применением парамагнитных солей в процессе адиабатического размагничивания для достижения криогенных температур. Научное признание этот подход получил благодаря работам У. Джиока, удостоенного Нобелевской премии 1949 года за разработку метода адиабатического размагничивания, который до сих пор применяется для получения температур порядка  $10^{-3}$  К.

Важнейшим этапом, стало распространение метода на область комнатных температур, что открыло путь к практическому применению магнитного охлаждения. В 1976 году Г. Браун продемонстрировал прототип магнитной тепловой машины на основе Gd, используя его ферромагнитный переход в районе точки Кюри [76]. Последующий интерес к явлению, обусловлен пионерскими работами 1997 года [52], где в исследуемом авторами соединении  $Gd_5Si_2Ge$  наблюдался гигантский МКЭ. Именно с этого момента начинается устойчивый рост количества экспериментальных и теоретических исследований МКЭ, обусловленных потребностью в создании энергоэффективной и экологически чистой технологии ТМО.

### 1.2.1 Основные термодинамические параметры магнитокалорического эффекта

Рассмотрим термодинамическую систему, в которой к магнитному материалу прикладывается внешнее магнитное поле напряженностью  $H$ . Изменение внутренней энергии такой системы, определяется количеством тепла  $Q$ , сообщаемым системе и работой  $A$ , совершаемой внешним магнитным полем, как [30]:

$$dU = \delta Q + dA \quad (1.2)$$

Сообщаемое системе количество тепла, при приложении внешнего магнитного поля к телу, записывается в следующем виде:

$$\delta Q = TdS \quad (1.3)$$

Совершаемая работа, может быть представлена следующим образом:

$$dA = -pdV - HdM \quad (1.4)$$

где первое слагаемое обуславливает работу, совершаемую телом при изменении объема  $dV$  под действием давления  $p$ , тогда как второе – работу, совершаемую полем с напряженностью  $H$  по намагничиванию  $dM$ ; Подставляя теперь (1.3) и (1.4) в выражение (1.2) имеем:

$$dU = TdS - pdV - HdM \quad (1.5)$$

Термодинамический потенциал такой системы, может быть представлен в виде свободной энергии Гиббса  $G$  следующим соотношением [30]:

$$G = U - TS + pV - HM \quad (1.6)$$

Полный дифференциал свободной энергии (1.6) в предположении о постоянстве объема  $V$  тела, с учетом элементарных преобразований и подстановкой выражения (1.5) можно записать, как:

$$dG = -SdT + Vdp - MdH \quad (1.7)$$

Выражение (1.7) содержит полное описание рассматриваемой термодинамической системы, поэтому можно записать тождества, связывающие между собой производные этой системы – уравнения Максвелла [77]. Соотношение, описывающее взаимосвязь энтропии  $S$  с намагниченностью  $M$  магнитного материала, может быть получено путём дифференцирования выражения (1.7) по температуре  $T$  при условии постоянства давления  $p$ , как:

$$\left( \frac{\partial S(T, H)}{\partial H} \right)_T = \left( \frac{\partial M(T, H)}{\partial T} \right)_H \quad (1.8)$$

Интегрируя последнее в пределах от начального  $H = 0$  до конечного  $H$  значения магнитного поля при постоянной температуре  $T$ , получим выражение для изменения энтропии магнитной подсистемы:

$$\Delta S(T, 0 \rightarrow H) = \int_0^H \left( \frac{\partial M(T, H)}{\partial T} \right)_H dH \quad (1.9)$$

Кроме того, изменение энтропии можно также определить из теплоемкости, используя второй закон термодинамики следующим образом [78]:

$$\left( \frac{\partial S(T, H)}{\partial T} \right)_{p, H} = \frac{C_{p, H}}{T} \quad (1.10)$$

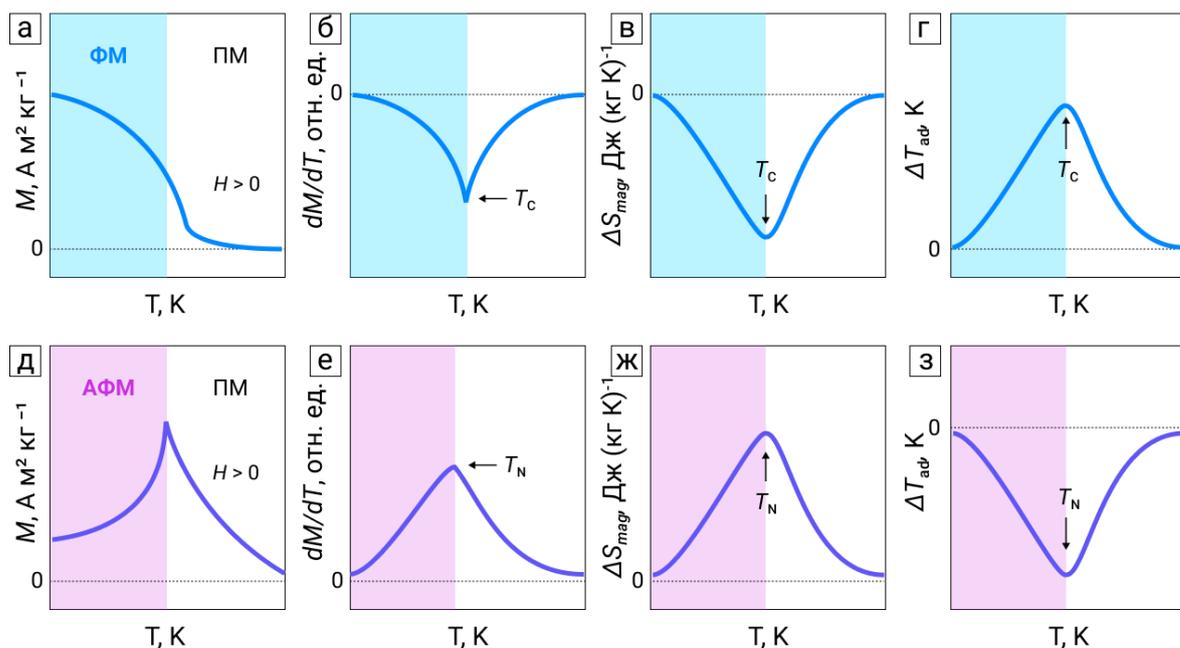
где  $C_{p,H}$  – изобарная теплоемкость в постоянном магнитном поле. Интегрируя выражение (1.10) в пределах от  $T = 0$  до  $T$  и подставляя в (1.9) для процесса, протекающего без выделения или поглощения тепла ( $dS = 0$ ), имеем:

$$\Delta T(T, 0 \rightarrow H) = - \int_0^H \frac{T}{C(T, H)} \left( \frac{\partial M(T, H)}{\partial T} \right)_H dH \quad (1.11)$$

где величина  $\Delta T(T, 0 \rightarrow H)$ , характеризует адиабатическое изменение температуры. Предполагается, что величина  $C_{p,H}$  слабо зависит от магнитного поля. Однако следует учесть, что уравнение (1.11) имеет ограниченную применимость. В частности, если теплоемкость сильно зависит от величины магнитного поля.

Общепринято обозначать адиабатическое изменение температуры –  $\Delta T_{ad}$ , тогда как изотермическое изменение энтропии магнитной подсистемы –  $\Delta S_{mag}$ . Полученные выражения (1.9) и (1.11), являются наиболее часто встречающимися при описании интегральных характеристик МКЭ и применимы, как для парамагнитного состояния твердого тела, так и для упорядоченного ферро-, ферри- и антиферромагнитно в области парапроцесса. Разница обусловлена производной  $(dM/dT)_H$  в подынтегральном выражении, знак которой зависит от типа упорядоченного состояния магнитного материала. Например, при ФП 2-го рода из ферро- в парамагнитное состояние  $(dM/dT)_H$  имеет отрицательный знак, поскольку функция  $M = f(T)$  с ростом температуры уменьшается, поэтому величина  $\Delta T$  – положительна (температура тела повышается). Этот случай обуславливает возникновение *прямого* МКЭ ( $\Delta T > 0$  и  $\Delta S < 0$ ). Иная ситуация наблюдается при переходе из антиферро- в парамагнитное состояние:  $(dM/dT)_H > 0$  и величина  $\Delta T$  – отрицательна (температура тела понижается). В данном случае, эффект принято называть *обратным* МКЭ ( $\Delta T < 0$  и  $\Delta S > 0$ ).

Поведение намагниченности  $M$ , производной  $(dM/dT)_H$  и интегральных характеристик МКЭ при ферро- и антиферромагнитном упорядочении схематически показано на рис. 1.3. Из представленных зависимостей видно, что МКЭ достигает максимальных значений при  $(dM/dT)_H \rightarrow \max$ . Из этого следует непосредственная связь величины МКЭ с изменением намагниченности  $M$ , которое обусловлено изменением напряженности магнитного поля  $H$ .



**Рис. 1.3.** Схематические температурные зависимости намагниченности  $M$ , ее производной  $dM/dT$ , изотермического изменения магнитной энтропии  $\Delta S_{\text{mag}}$  и адиабатического изменения температуры  $\Delta T_{\text{ad}}$  для ферромагнитного (а-г) и антиферромагнитного (д-з) типов упорядочения с прямым и обратным МКЭ, соответственно;

Энтропия твердого тела, как функция состояния обладает свойством аддитивности и ее полную величину можно записать в следующем виде [79, 80]:

$$S = S_{el} + S_{ph} + S_{mag} \quad (1.12)$$

где каждое слагаемое представляет собой вклад в полную величину энтропии: электронов проводимости –  $S_{el}$ ; колебаний фононов в атомах кристаллической решетки –  $S_{ph}$ ; флуктуаций магнитных моментов атомов –  $S_{mag}$ . В рамках рассматриваемого разложения величины  $S$  предполагается, что вклад электронов проводимости пренебрежимо мал, поэтому  $S_{el} = 0$ . В адиабатических условиях  $dS = 0$  ( $S = \text{const}$ ), приложение внешнего магнитного поля провоцирует увеличение степени магнитного упорядочения в подсистеме атомных магнитных моментов, понижая величину  $S_{mag}$ . В силу постоянства энтропии, это снижение должно быть скомпенсировано возрастанием энтропии решеточной подсистемы  $S_{ph}$ , что проявляется в виде *прямого* МКЭ с величиной  $\Delta T > 0$ . Обратный процесс наблюдается при адиабатическом снятии внешнего поля: разупорядочение в магнитной подсистеме компенсируется энергией, получаемой от колебаний фононов в атомах, следствием чего является понижение  $S_{ph}$  и наблюдаемым обратным МКЭ с величиной  $\Delta T < 0$ .

Представленное выше описание, обуславливает обратимое изменение МКЭ. Из второго начала термодинамики известно [30, 31], что обратимость свойственна лишь для квазистатических систем, что в рамках рассматриваемых динамических условий, строго говоря, не соблюдается. Поэтому как намагничиванию, так и размагничиванию магнитного материала в адиабатических условиях сопутствуют эффекты диссипации с необратимыми потерями тепла.

### 1.2.2 Магнитокалорический эффект вблизи фазовых переходов I и II рода

В области ФП как 1-го, так и 2-го рода, изменение температуры  $\Delta T$  обусловлено выделением теплоты перехода и определяется изменением энтропии  $\Delta S$  магнитного материала. Тогда уравнение (1.11) может быть представлено в виде:

$$\Delta T(T, 0 \rightarrow H) = -\frac{T}{C_{p,H}} \Delta S(T, 0 \rightarrow H) \quad (1.13)$$

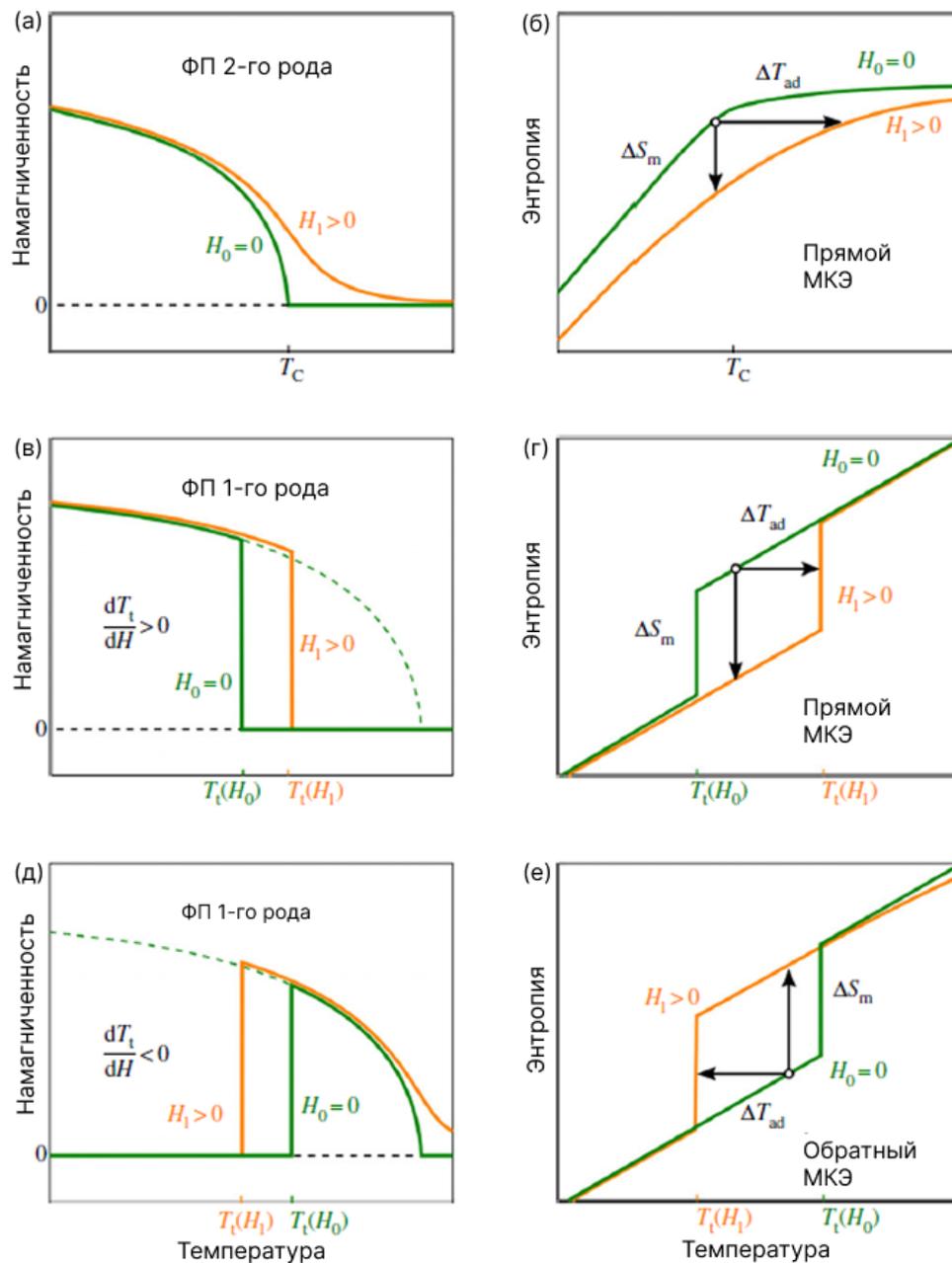
Используя соотношение Клайперона-Клаузиуса:

$$\left( \frac{dH}{dT(T, 0 \rightarrow H)} \right)_M = \left( \frac{dS(T, 0 \rightarrow H)}{dM} \right)_T \quad (1.14)$$

и применяя интегрирование в пределах от 0 до  $M$ , уравнение (1.13) можно записать следующим образом:

$$\Delta T(T, 0 \rightarrow H) = -\int_0^M \frac{T}{C_{p,M}} \left( \frac{\partial H}{\partial T} \right)_M dM \quad (1.15)$$

Из уравнений (1.14) и (1.15) становится очевидно, что при  $dM > 0$  величина эффекта  $\Delta T < 0$ , тогда как при  $dM < 0$  эффект является положительным  $\Delta T > 0$ . Первый случай наблюдается, когда намагниченность низкотемпературной фазы меньше, чем высокотемпературной, что обуславливает ФП 1-го рода, например: переход АФМ – ФМ в системе La-Fe-Si [12, 14]. Напротив, случай с положительной величиной эффекта характерен как для ФП 1-го рода, так и для ФП 2-го рода, где намагниченность низкотемпературной фазы больше, чем высокотемпературной, например: переход ФМ – ПМ в TbNi<sub>2</sub> [36]. Наглядно, рассмотренные выше случаи, были качественно представлены авторами в работе [80] и иллюстрируются на рис. 1.4.



**Рис. 1.4.** Схематичное изображение температурной зависимости намагниченности  $M(T)$  и полной энтропии ( $S, T$  – диаграмма) с магнитным полем  $H_1$  и без него  $H_0$  для ФП 2-го рода с прямым МКЭ - а, б; для ФП 1-го рода с прямым МКЭ - в, г; ФП 1-го рода с обратным МКЭ - д, е [80].

Указанная на рис. 1.4 температура  $T_i(H_0)$  – температура упорядочения при ФП 1-го рода в отсутствии магнитного поля  $H_0 = 0$ . При включении магнитного поля напряженностью  $H_1$  происходит смещение, которое может быть описано уравнением Клайперона-Клаузиуса в следующей форме:

$$\frac{dT_i}{dH} = -\frac{dM}{dS} \quad (1.16)$$

Таким образом, с увеличением поля до  $H_1$  при ФП 1-го рода и  $dM > 0$ , имеем  $dT/dH > 0$  – смещение в область высокотемпературной фазы, тогда как при  $dM < 0$ , производная  $dT/dH < 0$  – смещение в область низкотемпературной фазы. Низкотемпературная упорядоченная фаза продолжает существовать вплоть до  $T_C$ , что показано на рис. 3 экстраполированной до  $T = 0$  К кривой намагничивания (зелёная пунктирная линия), однако этому препятствует магнитоструктурный ФП 1-го рода.

Ранее, в разделе 1.1. было показано, что в рамках термодинамической теории Ландау, предложено описывать ФП с помощью параметра порядка  $\eta$ , путем разложения свободной энергии  $F$  в ряд по степеням. В магнитных упорядоченных системах с изотропными свойствами, параметром порядка является намагниченность  $m$  и уравнение (1) вблизи температуры  $T_C$  для одноосного ферромагнетика, можно разложить в ряд по четным степеням параметра порядка в следующем виде:

$$F = F_0 + \frac{1}{2}am^2 + \frac{1}{4}bm^4 + \frac{1}{6}cm^6 - Hm \quad (1.17)$$

где слагаемое  $Hm$  обуславливает вклад в свободную энергию приложенного магнитного поля напряженностью  $H$ , коэффициенты  $a$ ,  $b$  и  $c$  – обменные постоянные, которые не зависят от магнитного поля,  $m = M/M_0$  – нормированный вектор намагниченности,  $M$  – удельная спонтанная намагниченность, а  $M_0$  – удельная намагниченность насыщения при  $T = 0$  К; Минимизируя свободную энергию  $F$  по параметру порядка  $m$  можно получить уравнение полевой зависимости  $H(M)$  намагниченности вблизи  $T_C$  (область парапроцесса) в следующем виде:

$$H = \alpha M + \beta M^3 + \gamma M^5 \quad (1.18)$$

где величина  $M$  – определяется экспериментально, а коэффициенты  $\alpha$ ,  $\beta$  и  $\gamma$  выражаются через соответствующие обменные постоянные  $a$ ,  $b$  и  $c$  следующим образом [32]:

$$\alpha = \frac{2a}{M_0}; \beta = \frac{4b}{M_0^3}; \gamma = \frac{6b}{M_0^5} \quad (1.19)$$

$$a = a_0(T - T_C)$$

Если ограничиться слагаемыми не выше второго порядка, то можно получить известное уравнение Ландау-Гинзбурга [35]:

$$H / M = \alpha + \beta M^2 \quad (1.20)$$

Вблизи температуры  $T_C$ , коэффициент  $\beta$  слабо зависит от температуры, поэтому производная от уравнения (1.18) по температуре с учетом (1.19) для коэффициента  $a$ , дает выражение  $\partial H/\partial T = a_0 M^2$ , подставляя которое в формулу (1.15) имеем:

$$\Delta T(T, 0 \rightarrow H) = \frac{a_0 T}{2C_{p,M}} M^2 \quad (1.21)$$

Исходя из (1.21) видно, что величина МКЭ в виде адиабатического изменения температуры пропорциональна квадрату намагниченности с коэффициентом пропорциональности  $K = a_0 T / 2C_{p,M}$  в области парапроцесса. Используя этот результат, из (1.20) можно получить полевою зависимость величины  $\Delta T$  в виде степенного закона:

$$\frac{\alpha}{K^{1/2}} + \frac{\beta}{K^{3/2}} \Delta T = \frac{H}{\Delta T^{1/2}} \quad (1.22)$$

При  $T = T_C$ , коэффициент  $\alpha = 0$  и выражение (1.22) принимает вид:

$$\Delta T \approx \frac{\beta}{K^{3/2}} H^{2/3} \quad (1.23)$$

с коэффициентом пропорциональности  $A = \beta / K^{3/2}$ , который характеризует эффективность магнитокалорического материала: чем больше его величина – тем больше соответствующая величина эффекта. Представленный подход позволяет единообразно описать и другие интегральные величины МКЭ, такие как изотермическое изменение энтропии  $\Delta S$  и связанное с ним количество теплоты  $\Delta Q = T\Delta S$ . Определение последнего в рамках прямых измерений, будет представлено в главе 2.

Применимость уравнения (1.23) с показателем степени  $2/3$  ограничена областью низких магнитных полей. Учет членов более высокого порядка в уравнении (1.20) неизбежно приводит к показателю  $2/5$ , что позволяет описывать МКЭ в области сильных магнитных полей [81]. Однако, применение (1.23) с показателем  $2/3$  может быть оправдано и для описания МКЭ в области парапроцесса. Справедливость такого применения можно оценить, если показатель степенного закона примет вид переменной величины  $n$ , как было показано в работах Остеррайхера [82] и Франко [2, 83]. Тогда уравнение (1.23) примет более универсальный вид:

$$\Delta T \approx A(\mu_0 H)^n \quad (1.24)$$

где показатель степени  $n$  можно вычислить локально следующим образом:

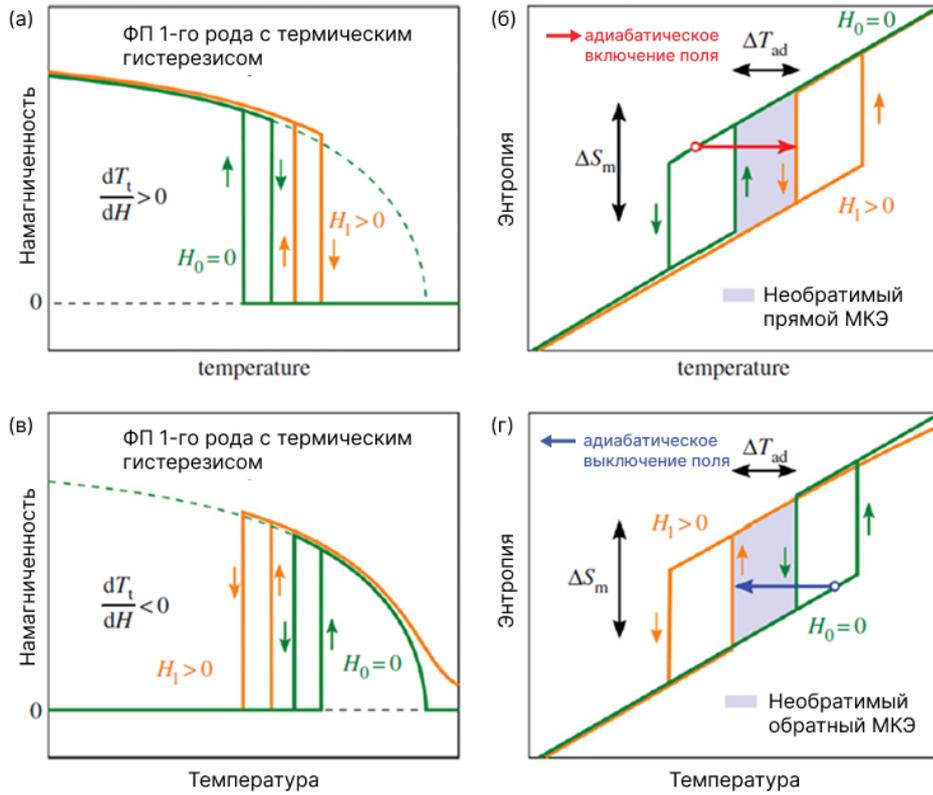
$$n = \frac{d \ln |\Delta T|}{d \ln (\mu_0 H)} \quad (1.25)$$

Уравнение (1.25) чаще записывается через величину  $\Delta S$ , поскольку в большинстве работ анализ МКЭ осуществляется косвенно. Следует подчеркнуть, что уравнения (1.23)–(1.25) используются преимущественно для описания МКЭ в окрестности ФП 2-го рода. В рамках гипотезы скейлинга, получившей развитие в работах Франко и Лу [84], поведение интегральных величин МКЭ в критической области предложено описывать универсальными зависимостями. В частности, Лу на основе модели Бина–Родбелла продемонстрировал, что анализ вида температурной зависимости  $n(T)$ , позволяет идентифицировать не только ФП 2-го рода, но и ФП 1-го рода со структурными превращениями: в точке перехода значения  $n > 2$  соответствуют переходу первого рода, тогда как  $n < 2$  указывают на переход второго рода. В области, соответствующей парамагнитному состоянию, величина  $n$  асимптотически стремится к 2.

Следует обратить внимание на то, что ФП 1-го рода сопровождаются термическим гистерезисом, необратимые потери которого определяются шириной температурного интервала и являются существенным фактором, влияющим на обратимость величин  $\Delta S$  и  $\Delta T$ . Обсуждение причин возникновения температурного гистерезиса будет изложено в следующем разделе.

### 1.2.3 Температурный гистерезис при фазовых переходах I рода

Эффекты необратимости магнитотепловых свойств, обусловленные появлением температурного гистерезиса, возникают вследствие различных причин. Условно, их можно разделить на две группы: внутренние и внешние [80]. Внутренние причины обусловлены порядком перехода и связаны с магнитной подсистемой материала: упорядочением магнитных моментов, анизотропией магнитных свойств, доменной структурой и т.д. Внешние причины можно разделить на две подгруппы, связанные с микроструктурой материала и зависимостью свойств от времени протекания процессов. Подгруппа, связанная с микроструктурой, включает такие факторы, как: размер зерна, сосуществование фаз и движение межфазной границы, дефекты и дислокации, фазовая чистота и т.д. Вторая подгруппа связана с временной зависимостью процессов превращения, которая проявляется в кинетических эффектах, возникающих вследствие высокой скорости изменения магнитного поля или циклическом воздействии переменных магнитных полей высокой частоты [85, 87]. Схематично, проявление термического гистерезиса и необратимость МКЭ при ФП 1-го рода демонстрируется на рис. 1.5 в виде температурных зависимостей намагниченности  $M(T)$  и полной энтропии магнитного материала ( $S, T$  – диаграмма). Необратимые потери тепла, вызванные термическим гистерезисом в цикле перемагничивания материала, можно определить из полевых зависимостей  $M(\mu_0 H)$  как



**Рис. 1.5.** Схематичное изображение температурной зависимости намагниченности  $M(T)$  и полной энтропии ( $S, T$  – диаграмма) с прямым (а, б) и обратным (в, г) необратимым МКЭ при ФП 1-го рода с учетом температурного гистерезиса [80].

площадь, ограниченную гистерезисом намагничивания. Работа  $\delta A$ , совершаемая внешним магнитным полем над материалом за один полный цикл перемагничивания, численно равна площади замкнутой петли и необратимо преобразуется в тепло  $\delta Q$ , выражение для оценки которого, можно представить в следующем виде:

$$\delta Q = \mu_0 \oint H dM \quad (1.26)$$

Задача преодоления гистерезиса является актуальной в рамках практических приложений магнитокалорических материалов. В идеальном случае, преодоление гистерезиса сводится к достижению трикритической точки [80, 87], где переход первого рода превращается во второй. Это позволяет использовать преимущества магнитоструктурных ФП 1-го рода без снижения величины МКЭ при циклировании. В частности, если преодолеть разницу в объёмах между исходной и конечной структурными фазами, гистерезис перехода 1-го рода сужается или даже исчезает [88].

## 1.2.4 Экспериментальные методы исследования магнитокалорического эффекта

Магнитокалорический эффект можно определить по результатам измерений прямым методом и/или расчетов косвенным методом. В настоящее время, косвенные методы определения МКЭ остаются наиболее востребованными, поскольку магнитометрические измерения технически проще реализовать, и они более распространены, чем прямые термометрические методы. В зависимости от искомой интегральной величины МКЭ, необходимы измерения температурных  $M(T)$  и полевых  $M(\mu_0 H)$  зависимостей намагниченности, а также температурной зависимости теплоемкости  $C(T)$  во внешнем магнитном поле. Отыскание величины изотермического изменения энтропии  $\Delta S$  и связанного с ней количества тепла  $\Delta Q$ , обычно сводится к разложению уравнения (1.9) методом конечных разностей при известных зависимостях  $M(\mu_0 H)$ . Проводя аналогичное разложение для уравнения (1.11), можно также определить величину адиабатического изменения температуры  $\Delta T$ , если известны  $C(T)$  и  $M(\mu_0 H)$ . Подробно, определение представленных выше величин косвенными методами будет изложено в главе 2. В данном разделе, особое внимание будет уделено прямым экспериментальным измерениям МКЭ.

Приложение внешнего магнитного поля к магнитному материалу в адиабатических условиях приводит к тому, что его температура меняется. Прямой метод измерений, заключается в измерении изменения температуры образца в условиях термоизоляции от окружающей среды при воздействии внешнего магнитного поля [89]. Основой метода, является разность начальной температуры образца до  $T_0(\mu_0 H_0)$  и после  $T_0(\mu_0 H_1)$  процесса его намагничивания, что соответствует величине адиабатического изменения температуры  $\Delta T_{ad}$ . Полученные данные представляют в виде температурных  $\Delta T_{ad}(T)$  и/или полевых  $\Delta T_{ad}(\mu_0 H)$  зависимостей [89, 90]. Осуществить прямые измерения  $\Delta T_{ad}$  возможно контактными способами [91, A1], при которых терморезистивный датчик находится в механическом и тепловом контакте с исследуемым материалом, однако существуют и другие подходы с применением бесконтактных способов измерения, например: волоконно-оптическая термометрия [92] и ИК-термография [93]. Для обеспечения адиабатичности процесса, требуется быстрое изменение магнитного поля, характерное время наведения которого меньше, чем время тепловых потерь. Этого можно достичь либо с помощью импульсных систем [94-97], либо методом экстракции образца в область стационарного поля [89, 90].

В зависимости от способа, точность таких измерений ограничивается рядом факторов, которые могут приводить к возможным отклонениям и ошибкам. Среди них, калибрование терморезистивных датчиков относительно эталонного по температуре и времени, тепловой контакт принимающего элемента с образцом и/или между исследуемыми образцами, объем образцов относительно используемого терморезистивного датчика, наводимая при включении

магнитного поля ЭДС в формируемых при изготовлении термопар петлях проводов, электромагнитные помехи в местах припоя проводов, скорость изменения магнитного поля и частота, с которой осуществляется регистрация показаний, формируемые в проводящем материале вихревые токи за цикл включения образца в магнитное поле и прочие [85, 91, 92, 98]. Этим обусловлена трудоемкость в реализации прямых измерений.

Среди адиабатических калориметров, которые позволяют проводить прямые измерения величины адиабатического изменения температуры  $\Delta T_{ad}$ , известны установки на основе импульсных магнитных полей [95, 97], способные достигать индукции магнитного поля вплоть до 60 Тл (г. Кашива, Япония, г. Дрезден, Германия) с длительностью импульса  $10^{-2}$ - $10^{-1}$  с, однако их ключевыми недостатками являются значительные величины мощности, рассеиваемой в виде тепловых потерь на вихревые токи, электромагнитные помехи терморезистивных датчиков, длительное (относительно времени импульса) время отклика сигнала термопары и невозможность проведения циклических измерений; системы на основе биттеровских источников магнитного поля позволяют создавать высокие магнитные поля вплоть до 14 Тл (ИНТСИ им. Тщелятовского ПАН в г. Вроцлав, Польша), но требуют мощного охлаждения и значительных энергозатрат, что ограничивает их доступность и практическую применимость; в свою очередь, компактные системы Хальбаха обеспечивают однородное поле величиной до 5 Тл [99], что недостаточно для изучения материалов с высокими критическими полями.

В данном контексте сверхпроводящая криомагнитная система, используемая автором настоящей диссертационной работы, представляет собой доступную и технологически гибкую альтернативу: она позволяет создавать стационарные поля напряженностью до 10 Тл в широком температурном диапазоне, обеспечивает высокую стабильность поля и возможность проведения циклических измерений. Примеры успешного применения данной криомагнитной системы опубликованы в работах [A1-A3, A5-A11], а ее описание изложено в разделе 2.4.2 главы 2.

### **1.2.5 Оценка применимости материалов в качестве рабочих тел установок на основе твердотельного магнитного охлаждения**

При проектировании установок на основе ТМО важным параметром, наряду с абсолютной величиной МКЭ, является ширина температурного интервала, в котором он наблюдается [99]. В связи с этим, актуальной задачей является поиск и разработка материалов, демонстрирующих значительные величины изотермического изменения энтропии  $\Delta S_{mag}$  и адиабатического изменения температуры  $\Delta T_{ad}$  в протяженном температурном диапазоне со стабильно высокой величиной эффекта. Количественно, осуществить оценку применимости исследуемого материала для установок на основе ТМО и сравнить с уже имеющимися возможно, определив

охлаждающую способность материала  $q$  или ее относительную величину  $RCP$  ( $RCP$ , Relative Cooling Power). Значение величины  $q$  определяется следующим образом [1, 99]:

$$q = \int_{T_{cold}}^{T_{hot}} \Delta S_{mag}(T) dT \quad (1.27)$$

где  $T_{cold}$  и  $T_{hot}$  определяются как наименьшее и наибольшее значение температурного диапазона на половине максимума кривой  $\Delta S_{mag}(T)$ . В рамках данной работы, охлаждающая способность оценивалась в виде относительной величины  $RCP$  используя формулу, представленную в работе Печарского и Гшнайдера [7]:

$$RCP = -\Delta S_{mag}(\max) \times \Delta T_{FWHM} \quad (1.28)$$

где  $\Delta T_{FWHM} = T_{hot} - T_{cold}$  – полная ширина температурного диапазона на половине максимума (FWHM, full width half maximum) величины  $\Delta S_{mag}$ . Следует отметить, что величины  $\Delta S_{mag}$  и  $\Delta T_{ad}$  взаимозаменяемы при оценке  $q$  и  $RCP$ . Несомненным преимуществом использования формулы (1.27) для оценки охлаждающей способности  $q$  материала, является тот факт, что она учитывает форму температурной кривой, в то время как (1.28) игнорирует это обстоятельство. Однако, в рамках практических приложений – большую значимость имеет ширина температурного диапазона, которая как в (1.27), так и в (1.28) оценивается идентично.

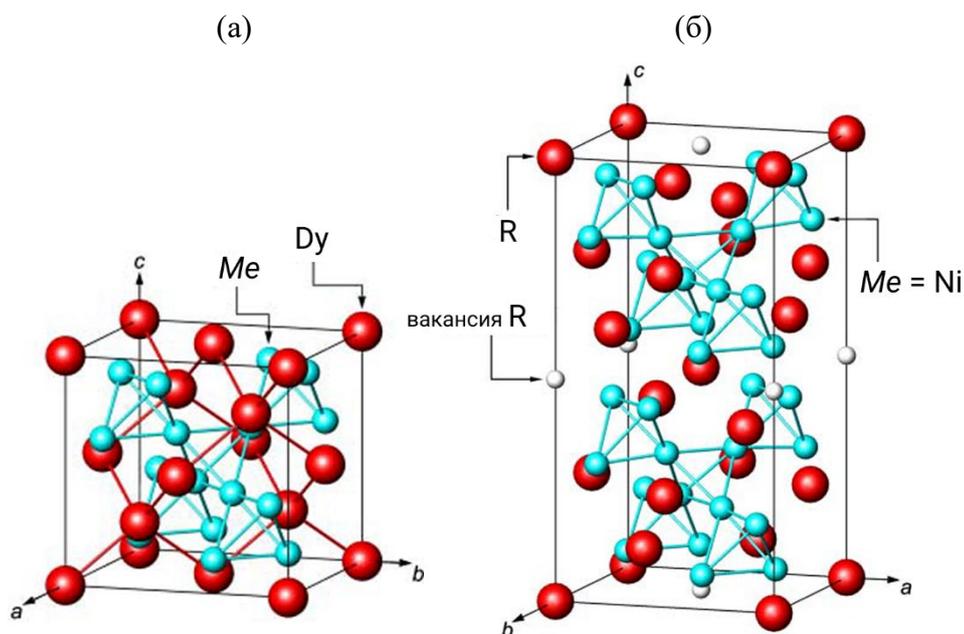
### 1.3 Соединения семейств $DyMe_2$ ( $Me = Fe, Co, Ni, Al$ )

Диспрозий (Dy), как представитель тяжелых РЗМ, кристаллизуется в гексагональную плотноупакованную структуру с пространственной группой симметрии  $P6_3/mmc$  демонстрируя сложное магнитное упорядочение, обусловленное конкуренцией обменных взаимодействий. При температурах  $T < 85$  К, он находится в коллинеарном ФМ состоянии с осью легкого намагничивания, направленной вдоль кристаллографической оси  $a$ . В температурном диапазоне от  $T = 85$  до  $T_N = 174$  К, диспрозий имеет геликоидальную антиферромагнитную структуру (ГАФМ), где магнитные моменты в соседних базисных плоскостях поворачиваются на определенный угол вокруг оси  $c$  [100-104]. Данная магнитная структура имеет высокую чувствительность к внешнему магнитному полю: при повышении до критического значения  $\mu_0 H_C = 1,1$  Тл [100, 102], происходит переход в индуцированное ФМ состояние. Дальнейший рост температуры приводит к разрушению магнитного порядка и при  $T > T_N$ , металл становится парамагнитным. Большой орбитальный  $L = 5$  и спиновый  $S = 5/2$  магнитные моменты на незаполненной  $4f$ -электронной оболочке, приводят к значительному полному угловому моменту  $J = 15/2$ , что является источником сильной одноионной МКА [105, 106]. Весьма

своеобразные свойства Dy, которые проявляются в сочетании высокой чувствительности к магнитному полю, наличием нескольких магнитных фазовых состояний и выраженной МКА делают его привлекательным базовым элементом для изучения интерметаллических соединений с переходными  $d$ - и постпереходными  $p$ -элементами типа  $DyMe_2$  ( $Me = Fe, Co, Ni, Al$ ).

### 1.3.1 Фазовая стабильность и структурные свойства

Соединения типа  $RMe_2$ , где  $R$  — редкоземельный металл (в нашем случае Dy), а  $Me$  — элемент  $d$ - или  $p$ -подгруппы (Fe, Co, Ni, Al) имеют кристаллическую структуру кубической симметрии типа  $MgCu_2$  (C15) с пространственной группой  $Fd-3m$  при комнатной температуре [107]. В данной структуре атомы Dy формируют каркас типа алмаза и занимают позиции  $8a$ , тогда как атомы  $d$ - или  $p$ -элементов заполняют оставшееся пространство внутри ячейки, формируя правильные тетраэдры в позициях  $16d$ , что приводит к образованию плотноупакованной гранецентрированной решётки (см. рис. 1.6a).



**Рис. 1.6.** Кристаллическая структура соединений  $DyMe_2$  типа  $MgCu_2$  (C15) – а;  
Образование сверхструктуры C15 с пространственной группой  $F-43m$  для соединений  
 $RNi_2$  [107] – б;

Фазовая стабильность и кристаллическая структура соединений типа  $RMe_2$ , определяется сочетанием геометрических и электронных факторов. К первым относится отношение атомных радиусов компонентов ( $r_R/r_{Me}$ , где  $r_R$  - радиус  $R$ -элемента,  $r_{Me}$  – радиус  $d$ - или  $p$ -элемента), ко вторым — гибридизация электронных состояний, а также концентрация валентных электронов ( $e/a$ ). В ряде исследований [108-110], структурный тип соединений  $R_{1-x}Me_2$  (в

частности, при  $Me = Ni$ ), описывается пространственной группой  $F-43m$  с более низкой трансляционной симметрией, определяемой как сверхструктура фаз Лавеса C15 (см. рис. 1.6б). В такой структуре наблюдается частичное заполнение позиций  $4a$  атомами  $R$ -элементов, что приводит к образованию упорядоченных вакансий и повышению параметра решетки от  $a$  до  $2a$ . Данное структурное изменение обусловлено отклонением отношения атомных радиусов элементов от идеального  $r_R/r_{Me} = 1,225$ , характерного для сплавов фаз Лавеса и меньшим по составу содержанием  $R$  – элемента относительно фазы 1:2. Согласно [107], устойчивая фаза C15 с пространственной группой  $Fd-3m$  образуется в интервале  $1,08 < r_R/r_{Me} < 1,36$ . При значениях  $r_R/r_{Me}$ , которые не удовлетворяют указанному интервалу, возникают локальные искажения структуры, что приводит к образованию  $R$ -вакансий и изменению симметрии. В ряду соединений с  $d$ -элементами критическое значение  $r_R/r_{Me}$  выше и увеличивается с ростом атомного номера элемента: для Fe – 1,42, для Co – 1,45 и для Ni – 1,48.

Помимо отношения атомных радиусов  $r_R/r_{Me}$ , влияние на формирование и стабильность фаз Лавеса оказывает концентрация валентных электронов  $e/a$ . Этот параметр отражает среднее количество валентных электронов, приходящихся на один атом в соединении, и является важным критерием устойчивости различных структурных модификаций. Устойчивая фаза структурного типа C15 существует при  $e/a < 1,8$ , тогда как при  $e/a > 1,9$  соединения  $RMe_2$  кристаллизуются в гексагональную структуру типа C14 [111].

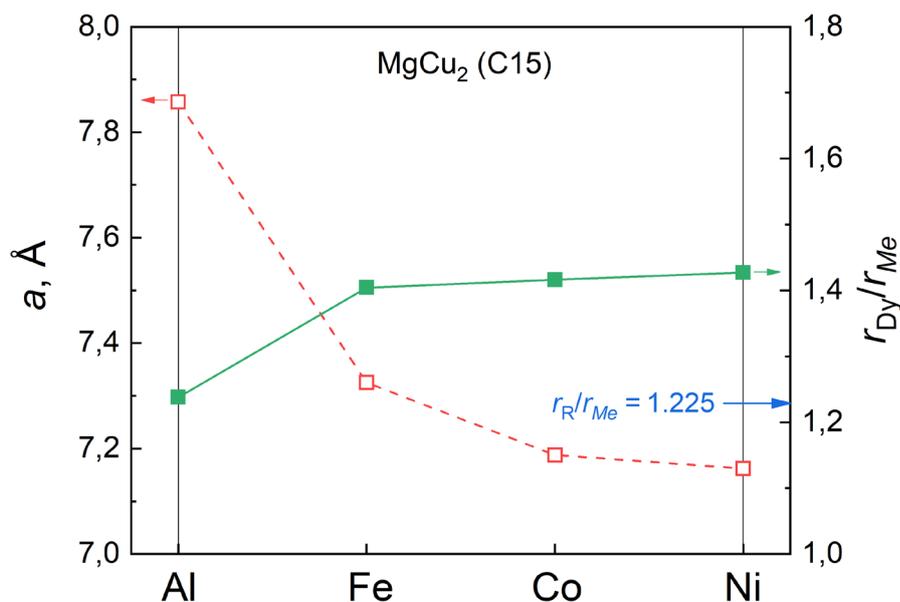
В ряду соединений  $DyMe_2$  для  $Me = Fe, Co, Ni$  с увеличением атомного номера наблюдается последовательное изменение как атомного радиуса элемента  $Me$ , так и его электронной конфигурации, обусловленной различным числом валентных электронов. Структурные свойства соединений  $DyMe_2$  представлены в таблице 1.2.

**Таблица 1.2.** Кристаллическая структура, параметр решетки  $a$  и отношение атомных радиусов  $r_{Dy}/r_{Me}$  для соединений  $DyMe_2$ .

$DyMe_2$	Кристаллическая структура	Параметр решетки	Отношение атомных радиусов
$d$ -элемент		$a, \text{Å}$	$r_{Dy}/r_{Me}$
Fe	MgCu <sub>2</sub> (C15), <i>Fd-3m</i>	7,325 [112]	1,404
Co		7,188 [113]	1,416
Ni		7,162 [36]	1,427
$p$ -элемент			
Al	MgCu <sub>2</sub> (C15), <i>Fd-3m</i>	7,845 [114]	1,238

Из представленных в табл. 1.2 значений следует, что с понижением атомного радиуса от Fe (1,26 Å) к Ni (1,24 Å), закономерно уменьшается и параметр решетки  $a$ , повсеместно с ростом

отношения  $r_R/r_{Me}$  при неизменном радиусе Dy (1,77 Å). Этот эффект обусловлен сжатием  $3d$ -оболочки, что приводит к увеличению энергии связи внешних электронов с ядром вследствие плохо экранированных  $d$ -орбиталей. В ситуации с Al, значение  $a = 7,857$  Å, что значительно больше относительно  $d$ -элементов. Это обусловлено большим атомным радиусом, поскольку для Al его величина составляет  $r = 1,43$  Å, тогда как наибольший радиус среди  $d$ -элементов имеет железо Fe, со значением  $r = 1,26$  Å. Представленная на рис. 1.7 графическая зависимость параметра решетки  $a$  от природы  $Me$  – элемента, наглядно демонстрирует описанное поведение.



**Рис. 1.7.** Параметр решетки  $a$ , отношение атомных радиусов  $r_R/r_{Me}$  соединения  $DyMe_2$  в зависимости от  $Me$ -элемента

Структурные свойства и фазовый состав интерметаллических соединений  $DyMe_2$  ( $Me = Fe, Co, Ni, Al$ ) сильно зависят от методов синтеза и режимов термообработки, что непосредственно определяет воспроизводимость их физических свойств. Анализ литературных данных выявляет различия в применяемых подходах к термообработке: для  $DyCo_2$  стандартной практикой является метод индукционного плавления с последующим отжигом, однако его параметры варьируются от отсутствия термообработки до длительной гомогенизации при 1173 К в течение двух недель [115]; для  $DyFe_2$  типичным является применение высокотемпературного отжига при температурах 1273-1423 К после дуговой плавки для устранения структурных неоднородностей [116] и исключения появления примесных фаз; даже для конгруэнтно плавящихся соединений  $DyNi_2$  [117] и  $DyAl_2$  [118] наблюдаются значительные расхождения в протоколах отжига – от 72 часов при 1173 К [119] до 100 часов при 1073 К [120], что неизбежно влияет на плотность дефектов, размер зерна и химическую однородность. При этом в большинстве исследований отсутствуют данные систематической аттестации образцов методами

анализа элементного состава и СЭМ-анализом микроструктуры поверхности, что сопутствует различиям наблюдаемых свойств относительно фазовой чистоты материала.

### 1.3.2 Магнитные и магнитокалорические свойства

Исследование интерметаллических соединений  $DyMe_2$  ( $Me = Fe, Co, Ni, Al$ ) представляет значительный интерес из-за выраженной зависимости их магнитных свойств от типа элемента  $Me$ . При переходе вдоль ряда  $d$ -элементов ( $Fe, Co, Ni$ ) к  $p$ -элементу  $Al$ , наблюдается существенное изменение магнитного поведения [100,121-123].

Магнитное упорядочение в данных соединениях обусловлено сложной системой обменных взаимодействий: внутри подрешеток и между ними. В соединениях с  $Me = Fe, Co, Ni$  формируется ферромагнитная структура с антипараллельной ориентацией магнитных моментов  $Dy$ - и  $Me$ -подрешеток [101, 124]. Магнитный момент ионов  $Dy^{3+}$  формируется за счет локализованных  $4f$ -электронов, в то время как намагниченность  $Me$ -подрешетки обусловлена коллективизированными  $3d$ -электронами, гибридизированными с  $5d$ -состояниями редкоземельных ионов. Весьма важным является тот факт, что магнитные моменты  $3d$ -электронов в  $Me$ -подрешетке делокализованы в большей степени, чем таковые для  $f$ -электронов  $Dy$  и могут изменяться, вступая в химическую реакцию при образовании твердых растворов и бинарных сплавов [124, 125]. В частности, это наблюдается для соединения  $DyNi_2$ , которое демонстрирует ферромагнитное упорядочение ниже  $T_C$ . В случае алюминия ( $Me = Al$ ), магнитный момент в основном сосредоточен на подрешетке  $Dy$ , а вклад  $Al$  пренебрежимо мал. Несмотря на антиферромагнитный характер упорядочения  $R$ - и  $p$ -подрешеток в соединениях с тяжелыми РЗМ из семейств  $RAI_2$  и  $RGa_2$  [100, 104], намагниченность  $DyAl_2$  демонстрирует ферромагнитный характер упорядочения [A4, 123].

В соединениях группы железа различают обменные взаимодействия трех типов:  $4f-4f$  – взаимодействия,  $3d-3d$  – взаимодействия,  $3d-4f$  – взаимодействия [102]. Наиболее слабым из них является косвенное обменное взаимодействие  $4f-4f$ , которое осуществляется через электроны проводимости и описывается моделью Рудермана – Киттеля – Касуды – Иосиды (РККИ) [126-128], в то время как наиболее сильным – прямой обмен  $3d-3d$  [129, 130]. Пренебрежимо малое прямое обменное взаимодействие между ионами  $Dy^{3+}$  объясняется глубоким залеганием и сильной экранировкой  $4f$ -орбиталей внешними  $5s^2$  и  $5p^6$  электронными оболочками [102]. Прямого перекрытия волновых функций  $4f$ -электронов не происходит вследствие малого радиуса  $4f$ -электронных оболочек в сопоставлении с межатомными расстояниями атомов  $Dy$ . Поэтому, обмен между  $4f$ -орбиталями осуществляется косвенным путем, через электроны проводимости, которые поляризуются ионами  $Dy^{3+}$ . В соединениях с  $Al$ , обменное взаимодействие с

4*f*-электронной оболочкой Ду также является косвенным и осуществляется за счет поляризации коллективизированных *s*-электронов [129]. Таким образом, подрешетку Ду можно рассматривать как систему локализованных магнитных моментов в море коллективизированных электронов. Следует отметить, что взаимодействие 3*d*-4*f* значительно влияет на МКА соединений, чему посвящено большое количество экспериментальных и теоретических работ [129-131].

Формирование магнитного момента в *Me*-подрешетке связано с расщеплением незаполненной 3*d*-зоны на подзоны с различной спиновой ориентацией. Энергия этого расщепления определяется кулоновской корреляцией и обменным взаимодействием [57, 129, 132]. При отсутствии обменных эффектов, эта зона находится в парамагнитном состоянии. Условием возникновения спонтанного намагничивания, является выполнение критерия Стонера:

$$I \cdot N(E_F) > 1 \quad (1.29)$$

где *I* – параметр обменного взаимодействия, *N*(*E<sub>F</sub>*) – плотность электронных состояний на уровне Ферми. Особенностью зонного магнетизма является метамагнетизм. Изменение магнитных свойств в ряду соединений Ду*Me*<sub>2</sub> (*Me* = Fe, Co, Ni) последовательно отражает зонные эффекты: от ферримагнетизма в ДуFe<sub>2</sub> с параметром обменного усиления  $I \cdot N(E_F) > 1$  через метамагнитное поведение ДуCo<sub>2</sub> ( $I \cdot N(E_F) \geq 1$ ) к парамагнетизму подрешетки Ni в ДуNi<sub>2</sub> с  $I \cdot N(E_F) \ll 1$  [133]. Магнитные характеристики соединений Ду*Me*<sub>2</sub> представлены в таблице 1.3.

**Таблица 1.3.** Температура упорядочения (*T<sub>C</sub>*), род и тип ФП, результирующий магнитный момент ( $\mu_m$ ), момент *Me*-подрешетки ( $\mu_{Me}$ )

Ду <i>Me</i> <sub>2</sub>	<i>T<sub>C</sub></i> , К	Род и тип ФП при <i>T</i> = <i>T<sub>C</sub></i>	$\mu_m$ , $\mu_B$ /ф.е. при <i>T</i> = 4,2 К	$\mu_{Me}$ , $\mu_B$ /атом	Ссылка
<i>d</i> -элемент					
Fe	635	II, ФИМ-ПМ	6,59	2,02	[134]
Co	140	I, ФИМ-ПМ	7,11	1,76	[134]
Ni	22	II, ФМ-ПМ	9,48	0,58	[36]
<i>p</i> -элемент					
Al	62	II, ФМ-ПМ	10,1	0,07	[A4]

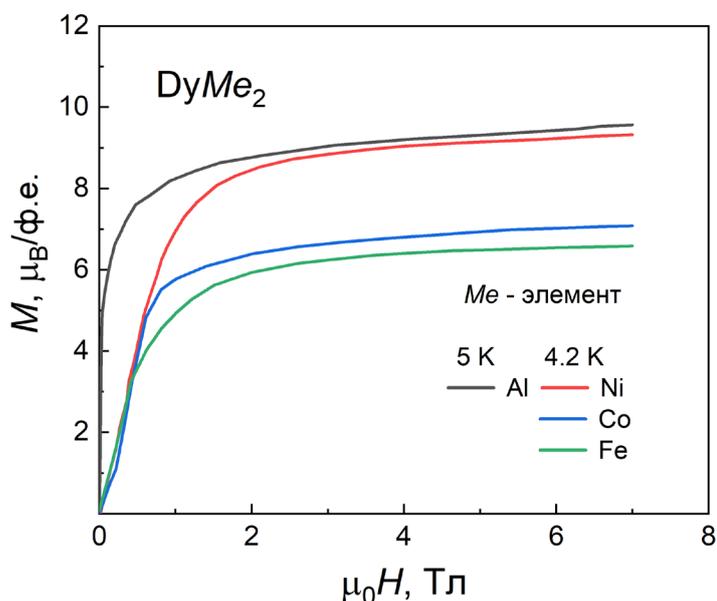
Магнитный момент ионов *Me*-элемента в соединениях Ду*Me*<sub>2</sub> был рассчитан на основе литературных данных о величине спонтанной намагниченности по следующей формуле [122]:

$$\mu_m = \mu_R - 2\mu_{Me} \quad (1.30)$$

где  $\mu_m$  – результирующий молекулярный магнитный момент, полученный из полевых зависимостей  $M(\mu_0 H)$  при низких температурах;  $\mu_R$  – магнитный момент ионов *R*-элемента (в нашем случае – ионов Ду<sup>3+</sup> с величиной  $\mu_R = 10,63 \mu_B/\text{Ду}^{3+}$  [106]);  $\mu_{Me}$  – магнитный момент ионов

*Me*-элемента. Для соединения  $\text{DyAl}_2$ , значение момента подрешетки Al приведено из данных авторской работы [A4].

Соединение  $\text{DyFe}_2$  характеризуется сравнительно большим магнитным моментом подрешетки Fe со значением  $2,02 \mu_B/\text{атом}$ . Замена Fe на Co приводит к появлению дополнительного электрона в  $3d$ -зоне, что увеличивает плотность состояний на уровне Ферми  $N(E_F)$ . В соединении  $\text{DyCo}_2$ , магнитный момент подрешетки Co понижается и составляет уже  $1,76 \mu_B/\text{атом}$ . Дальнейшее замещение Co на Ni, сопровождающееся добавлением двух  $3d$ -электронов по сравнению с  $\text{DyFe}_2$ , смещает уровень Ферми в область с низкой плотностью состояний, что приводит к практически немагнитному состоянию подрешетки Ni в соединении  $\text{DyNi}_2$  с величиной  $\mu_{Me} = 0,58 \mu_B/\text{атом}$ . Особое положение в ряду занимает  $\text{DyAl}_2$ , где Al не вносит ( $0,07 \mu_B/\text{атом}$ ) вклада в магнитный момент, и магнетизм определяется исключительно подрешеткой Dy. Повсеместно с понижением магнитного момента *Me*-подрешетки, результирующий магнитный момент  $\mu_m$  от Fe до Al повышается. Качественные различия магнитного поведения соединений  $\text{DyMe}_2$ , исходя из анализа их магнитных моментов и зонных эффектов, находят прямое подтверждение в результатах магнитометрии. На рис. 1.8 представлены экспериментальные кривые намагниченности  $M(\mu_0H)$  [36, 123, 134], построенные в полях до 7 Тл при температуре  $T = 4,2 \text{ К}$  для соединений с Fe, Co, Ni и  $T = 5 \text{ К}$  для Al.

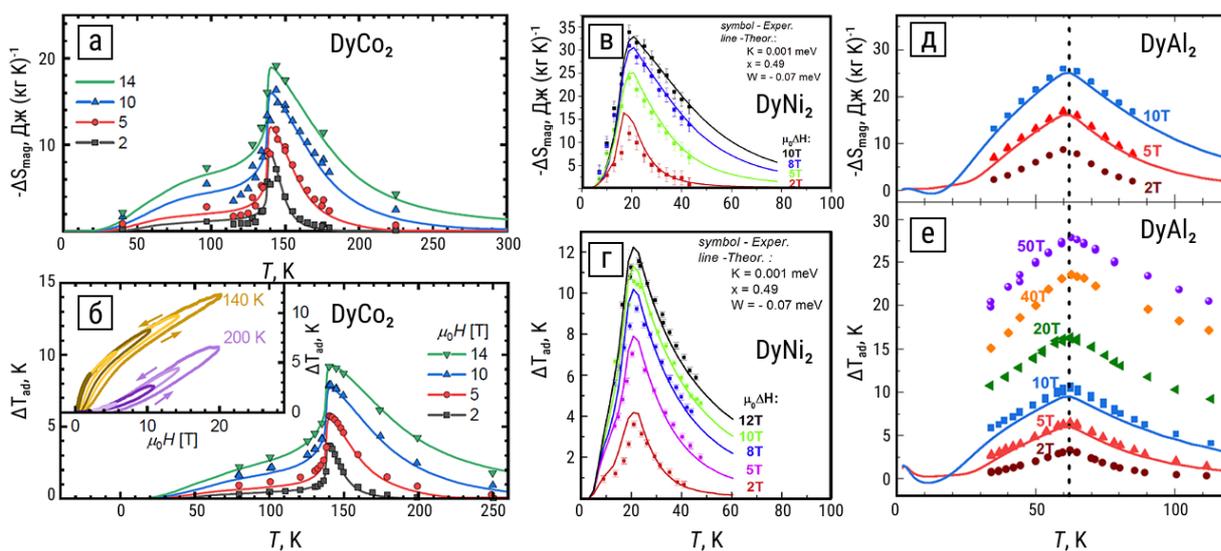


**Рис. 1.8.** Изотермы намагничивания  $M = f(\mu_0H)$  соединений типа  $\text{DyMe}_2$  ( $Me = \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Al}$ ) в режиме вверх по полю из литературных источников для: Al – черная кривая [123]; Ni – красная [36]; Co, Fe – синяя и зеленая, соответственно [134];

Большие по величине значения магнитного момента и угол наклона кривых для соединений  $\text{DyAl}_2$  и  $\text{DyNi}_2$  обуславливают ферромагнитный характер упорядочения при  $T < T_C$ , тогда как для  $\text{DyFe}_2$  и  $\text{DyCo}_2$  – ферримагнитный. В рамках обсуждения сплава  $\text{DyCo}_2$ , авторами

в работе [15] показано, что неявный метамагнитный характер перехода сопровождается изменением симметрии от кубической структуры  $Fd-3m$  к тетрагональной  $I4_1/amd$ , а различия в поведении магнитотепловых свойств указывают на близость к трикритической точке и возможную сменяемость ФП с 1-го рода на 2-й. Давление до 2 ГПа в  $DyCo_2$ , вызывает линейное снижение температуры  $T_C$  со скоростью  $dT_C/dp = -5,4$  К/ГПа, что авторы обуславливают подавлением магнитного момента подрешетки кобальта и объясняют уменьшением энергии обменного расщепления энергетических зон [115]. Наблюдаемые из рис. 1.8 изменения намагниченности, сопутствующие ФП в этих соединениях — проявлению метамагнетизма в  $DyCo_2$ , ферромагнетизму в  $DyFe_2$  и ферромагнетизму в  $DyNi_2$  и  $DyAl_2$  — делают данный ряд модельным объектом для исследования МКЭ. В контексте поиска материалов для применения в технологии ТМО, интерес представляют соединения с температурой упорядочения ниже комнатных. По этой причине, магнитокалорические свойства сплава  $DyFe_2$  рассматриваться не будут ввиду высокого значения  $T_C = 635$  К.

Магнитокалорические свойства соединений  $DyCo_2$ ,  $DyNi_2$  и  $DyAl_2$  исследовались в работах [15, 36, 123]. Интегральные величины МКЭ исследуемых соединений  $\Delta S_{mag}$  и  $\Delta T_{ad}$  представлены на рис. 1.9. Несмотря на общую формулу  $DyMe_2$ , эти соединения демонстрируют различное поведение МКЭ свойств. Соединение  $DyCo_2$  характеризуется ФП 1-го рода, близким к трикритической точке. Максимально приложенное магнитное поле  $\mu_0 H = 14$  Тл, приводит к значительной величине адиабатического изменения температуры  $\Delta T_{ad} = 11$  К с величиной  $\Delta S_{mag} = -17$  Дж (кг К) $^{-1}$  вблизи  $T_C = 140$  К, что можно видеть из рис. 1.9а, б [15].



**Рис. 1.9.** Изменение магнитной энтропии  $\Delta S_{mag}$  и температуры  $\Delta T_{ad}$  соединений  $DyMe_2$  ( $Me = Co, Ni, Al$ ) в зависимости от температуры: а, б –  $DyCo_2$  [15]; в, г –  $DyNi_2$  [36]; д, е –  $DyAl_2$  [123].

В отличие от него, соединения  $\text{DyNi}_2$  и  $\text{DyAl}_2$  претерпевают ФП 2-го рода. Соединение  $\text{DyNi}_2$  (рис. 1.9в, г) в приложенном магнитном поле  $\mu_0 H = 10$  Тл, демонстрирует изменение магнитной энтропии  $\Delta S_{\text{mag}} = -34$  Дж  $(\text{кг К})^{-1}$  со значением  $\Delta T_{\text{ad}} = 10,6$  К, что является типичным для материалов с ФП 2-го рода, где прирост энтропии сопровождается высокими значениями теплоемкости в точке Кюри. По результатам исследований в [123], соединение  $\text{DyAl}_2$  (рис. 1.9д, е) вблизи  $T_C = 62$  К, в магнитном поле  $\mu_0 H = 10$  Тл претерпевает изменение магнитной энтропии  $\Delta S_{\text{mag}} = -25$  Дж  $(\text{кг К})^{-1}$  со значением  $\Delta T_{\text{ad}} = 10,5$  К. Приложение импульсного поля величиной  $\mu_0 H = 50$  Тл, позволяет достичь  $\Delta T_{\text{ad}} = 27,8$  К. Кроме того, для последнего показано, что частичное замещение Dy на Ho позволяет смещать температуру ФП от температуры сжижения  $\text{N}_2$  до температуры кипения  $\text{H}_2$ . В таблице 1.4 представлены систематические результаты исследований магнитокалорических свойств соединений  $\text{DyMe}_2$  ( $\text{Me} = \text{Co}, \text{Ni}, \text{Al}$ ). Для различия методов, использованы следующие обозначения: верхний индекс (К) - значения, рассчитанные косвенным методом; верхний индекс (П) - значения, полученные методом прямых измерений.

**Таблица 1.4.** Температура упорядочения и магнитокалорические свойства соединений  $\text{DyMe}_2$  ( $\text{Me} = \text{Co}, \text{Ni}, \text{Al}$ )

$\text{DyMe}_2$	$T_C$ , К	$\Delta S_{\text{mag}}$ , Дж $(\text{кг К})^{-1}$	$\Delta T_{\text{ad}}$ , К	$\Delta Q$ , Дж $\text{кг}^{-1}$	Ссылка
$\mu_0 H = 5$ Тл					
<i>d</i> -элемент					
Co	140	-12,7 <sup>К</sup>	6,3 <sup>П</sup>	1791 <sup>К</sup>	[1, 15, 135]
Ni	22	-23,0 <sup>К</sup>	7,1 <sup>П</sup>	439,3 <sup>К</sup>	[36, 136]
<i>p</i> -элемент					
Al	62	-18,5 <sup>К</sup>	6,7 <sup>П</sup>	1184 <sup>К</sup>	[123, 136]

Анализ представленных в табл. 1.4 данных магнитокалорических свойств соединений  $\text{DyMe}_2$  позволяет выделить  $\text{DyNi}_2$  и  $\text{DyAl}_2$ , как наиболее интересные объекты для дальнейших исследований. Несмотря на то, что  $\text{DyCo}_2$  демонстрирует существенные изменения интегральных величин  $\Delta S_{\text{mag}} = -12,7$  Дж  $(\text{кг К})^{-1}$  и  $\Delta T_{\text{ad}} = 6,3$  К в поле  $\mu_0 H = 5$  Тл, его практическое применение в устройствах ТМО может быть ограничено.

Это связано с природой ФП 1-го рода, который сопряжен с изоморфным структурным ФП и подавлением момента кобальта [115]. Такие переходы часто сопровождаются гистерезисом и деградацией материала при циклировании, что понижает его функциональные свойства и стабильность [88]. Соединения  $\text{DyNi}_2$  и  $\text{DyAl}_2$ , претерпевающие ФП 2-го рода, демонстрируют сопоставимые, а в случае  $\text{DyNi}_2$  и значительно бóльшие значения  $\Delta S_{\text{mag}} = -23,0$  Дж  $(\text{кг К})^{-1}$ , а также высокие  $\Delta T_{\text{ad}} = 7,1$  К и  $\Delta T_{\text{ad}} = 6,7$  К, соответственно.

Важно отметить, что приведенные в таблице значения  $\Delta Q$  для всех соединений, получены авторами косвенными методами, в то время как результаты прямых измерений в литературе отсутствуют. Восполнение этого пробела путем проведения прямых измерений, является одной из задач настоящей работы.

## 1.4 Соединения на основе переходного Mn

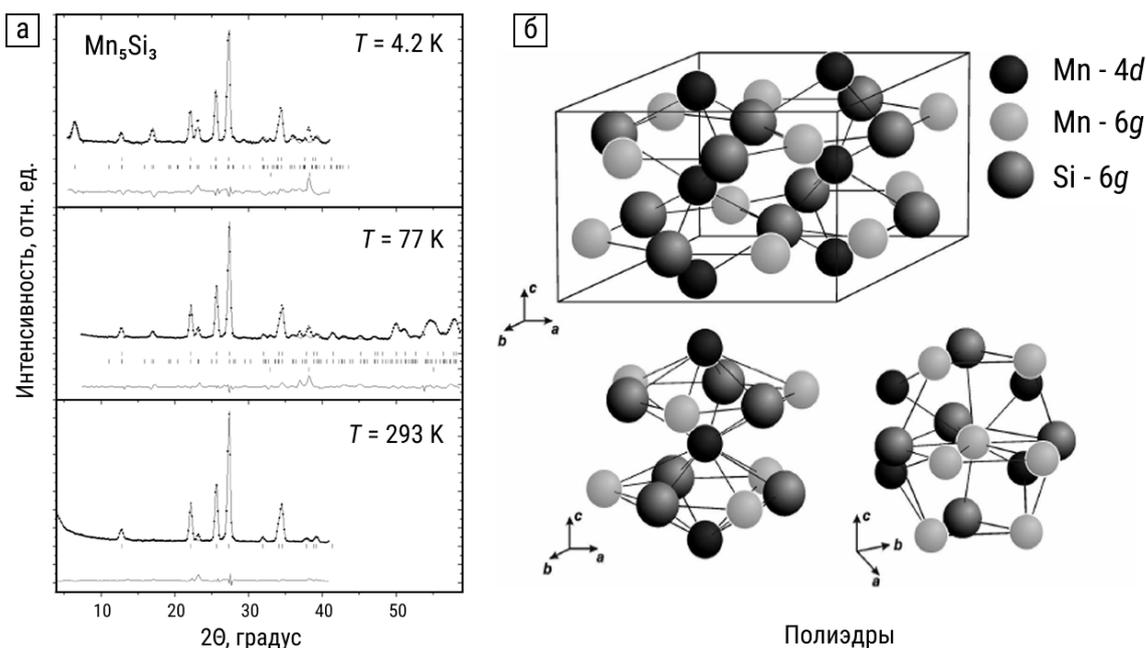
Марганец, являясь представителем переходных металлов с высоким значением магнитного момента (до 4  $\mu_B$ /атом), образует целый класс соединений, представляющих значительный интерес с точки зрения их функциональных и магнитокалорических свойств, перспективных для применения в технологии ТМО. Среди них, наиболее полно изучены такие семейства, как  $MnFeP_{1-x}As_x$ ,  $Mn_5Me_{3-x}Si_x$  (где  $Me = Fe, Ge$ ), арсенид марганца  $MnAs$ , а также сплавы Гейслера семейств  $Fe_2MnSi_{1-x}Ge_x$  и  $Ni-Mn-X$  (где  $X = In, Ga, Sn$ ) [63, 137-139]. Подробно, с перспективными Mn-содержащими материалами можно ознакомиться в работе [26]. Однако, существуют системы соединений, исследования свойств которых интенсивно продолжаются. К таким соединениям, в частности, относятся силицид марганца  $Mn_5Si_3$  и группа твердых растворов на основе антимонида димарганца  $Mn_2Sb$ , легированного  $3d$ -элементами Cr, Co и Cu. О них и пойдет речь в следующих разделах.

### 1.4.1 Структурные, магнитные и магнитокалорические свойства соединения $Mn_5Si_3$

Силицид марганца со стехиометрическим составом  $Mn_5Si_3$  привлекает внимание исследователей благодаря уникальному сочетанию функциональных и физических свойств. Интерес представляют аномальные транспортные явления, такие как эффекты Нернста [140] и Холла [141, 142], а также спиновые флуктуации в магнитной подсистеме и термомагнитная необратимость в чистом  $Mn_5Si_3$  или замещенном Ni, Co, Cr и Ge сплавах [143-148]. Эти особенности делают его перспективным материалом для применения в спинтронных устройствах [149, 150], таких как элементы энергонезависимой памяти и магниторезистивные запоминающие устройства типа SOT-MRAM [151]. Дополнительную значимость соединению  $Mn_5Si_3$  придает явление магнитосопротивления и возникновение как прямого, так и обратного МКЭ [152, 153].

Соединение  $Mn_5Si_3$  кристаллизуется в гексагональную плотноупакованную структуру типа  $D8_8$  с пространственной группой симметрии  $P6_3/mct$  при комнатной температуре [152]. В данной структуре атомы Mn занимают два неэквивалентных кристаллографических положения:

атомы  $Mn_1$  – позиции  $4d$ , атомы  $Mn_2$  – позиции  $6g$  [154]. Положения атомов Si эквивалентны позициям атомов  $Mn_2$ , со значительным осевым смещением (см. рис. 1.10).



**Рис. 1.10.** Кристаллическая структура соединения  $Mn_5Si_3$  [154]: *a* – нейтронограммы при температурах  $T = 4,2$  К, 77 К и 293 К; *б* – гексагональная ячейка и координационные полиэдры атомов  $Mn_1$  и  $Mn_2$

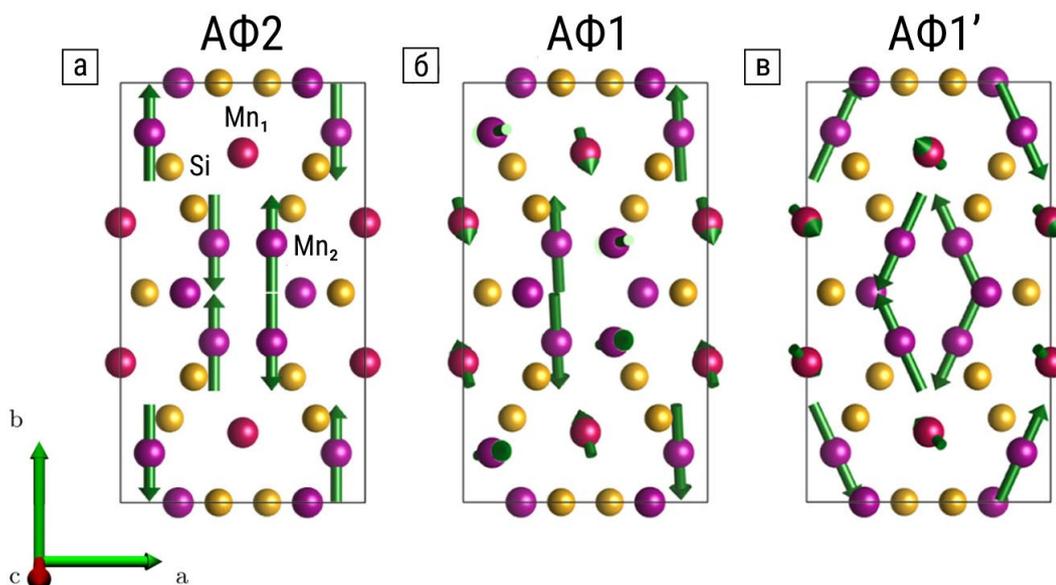
Кратчайшим, в этом состоянии является межатомное расстояние  $Mn_1$ - $Mn_1$  со значением  $2,409 \text{ \AA}$ , тогда как наибольшим ( $2,905 \text{ \AA}$ ), между атомами  $Mn_2$ - $Mn_2$ . В этой симметрии структуры, атомы Mn имеют ближний порядок и находятся в парамагнитном состоянии с величиной эффективного магнитного момента  $\mu_{\text{eff}} = 3,6 \text{ \mu B/ф.е.}$  [154]. При понижении температуры, соединение претерпевает два последовательных ФП со сменой типов как магнитного, так и структурного упорядочения. При температуре  $T_{N2} = 99 \text{ К}$  происходит переход из ПМ состояния в коллинеарную АФМ фазу (АФ2), который сопровождается понижением симметрии структуры до ромбической с пространственной группой  $Stct$  [154, 155]. Структурное искажение при  $T < T_{N2}$  приводит к расщеплению атомов  $Mn_2$  на позиции  $Mn_{21}$  ( $4c$ ) и  $Mn_{22}$  ( $8g$ ), из которых лишь атомы  $Mn_{22}$  являются носителями магнитного момента ( $1,53 \mu_B$ ) с ориентацией, упорядоченной антипараллельно вдоль направления кристаллографической оси  $b$  (коллинеарность), тогда как атомы  $Mn_1$  и  $M_{21}$  демонстрируют ближний порядок и отсутствие момента [155]. Таким образом, формируется фрустрация подрешеток атомов  $Mn_1$  и  $Mn_{21}$  с парамагнитным состоянием, которая приводит к росту магнитной восприимчивости при  $T < T_{N2}$  [155]. В некоторых работах [156, 157], высказывалось предположение о проявлении слабого ферромагнетизма в высокотемпературной фазе АФ2. Структурные параметры соединения  $Mn_5Si_3$  в различных фазовых состояниях сведены в таблицу 1.5.

**Таблица 1.5.** Кристаллическая структура и параметры решетки соединения  $Mn_5Si_3$  при различных температурах

$Mn_5Si_3$	Кристаллическая структура							
	$T \leq 300$ К		$T \leq 90$ К			$T \leq 60$ К		
Группа симметрии	Гексагональная		Ромбическая			Моноклинная		
Параметры решетки, Å	$P6_3/mcm$		$Cmcm$			$C2_1/m1$		
	$a = b$	$c$	$a$	$b$	$c$	$a$	$b$	$c$
	6,917	4,821	6,899	11,952	4,807	6,892	11,916	4,804
Позиции Вайкоффа	$Mn_1$	$4d$	$Mn_1$	$8e$	$Mn_1$	$4f$		
	$Mn_2$	$6g$	$Mn_{21}$	$4c$	$Mn_{21}$	$2e$		
	$Si$	$6g$	$Mn_{22}$	$8g$	$Mn_{22}$	$2e$		
			$Si_1$	$4c$	$Mn_{23}$	$2e$		
			$Si_2$	$8g$	$Si_1$	$2e$		
					$Si_2$	$2e$		
					$Si_3$	$2e$		

Дальнейшее понижение температуры приводит к ФП 1-го рода в некомпланарную АФМ-фазу (АФ1) при температуре  $T_{N1} = 66$  К с искажением структуры до моноклинной симметрии  $C2_1/m1$  [155]. В этом состоянии, атомы  $Mn_1$  приобретают дальнедействующий порядок с величиной  $\mu = 1,21\mu_B$ , а атомы  $Mn_2$  расщепляются уже на три позиции  $Mn_{21}$ ,  $Mn_{22}$  и  $Mn_{23}$  (в работе [158], выделяют также позицию  $Mn_{24}$ ), из которых основными носителями магнитного момента являются подрешетки  $Mn_{21}$  ( $2,21\mu_B$ ) и  $Mn_{22}$  ( $2,66\mu_B$ ). Моноклинное искажение снимает магнитную фрустрацию, существовавшую в ромбической симметрии, позволяя упорядочиться моментам на большей части атомов Mn (кроме  $Mn_{23}$ ). Этот факт, автор в работе [159] при исследовании монокристаллического образца  $Mn_5Si_3$ , также связывает с увеличением межатомных расстояний атомов  $Mn_1$ - $Mn_1$  вдоль кристаллографической оси  $c$ .

Согласно данным [155], приложение магнитного поля подавляет моноклинную структуру, что обуславливает обратный переход в ромбическую симметрию. В ряде работ было установлено [143, 160], что в зависимости от приложенного магнитного поля в области температур ниже ФП АФ2-АФ1, положения магнитных моментов атомов  $Mn_1$  и  $Mn_2$  блокируются и формируется промежуточная (арестованная) фаза АФ1' с неколлинеарным порядком. Весьма интересным является тот факт, что роль размерных эффектов синтезированных образцов  $Mn_5Si_3$  существенна. Авторами в [161] показано, что образцы наночастиц  $Mn_5Si_3$  упорядочиваются ферромагнитно ниже  $T_C = 590$  К. В работе [140] на примере эпитаксиальных пленок показано, что гексагональная симметрия сохраняется до минимально измеренной температуры, формируя альтермагнитную фазу. Конфигурации магнитных структур соединения при  $T < T_{N2}$ , представлены на рис. 1.11.

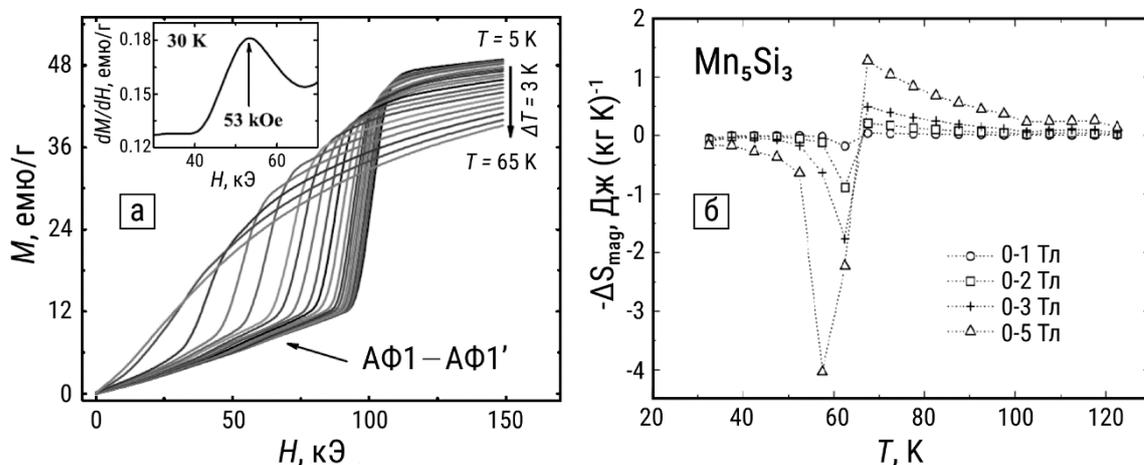


**Рис. 1.11.** Конфигурации магнитных структур соединения  $\text{Mn}_5\text{Si}_3$  [162]: *a* – коллинеарная АФ2 фаза; *б* – некопланарная АФ1 фаза; *в* – промежуточная АФ1' фаза; атомы  $\text{Mn}_1$  отмечены красным цветом,  $\text{Mn}_2$  – фиолетовым и  $\text{Si}$  – желтым.

По результатам измерений намагниченности  $M(\mu_0 H)$  показано [143], что при  $T < T_{N1}$  полевой ход кривых демонстрирует зонный характер, что проявляется в виде индуцированного магнитным полем ФП 1-го рода (см. рис. 1.12а). Метамагнитный переход обусловлен перераспределением электронной плотности на уровне Ферми (с параметром обменного усиления  $I \cdot N(E_F) = 1,27$ ), что приводит к понижению энергии основного состояния на  $\Delta E_{\text{tot}} = 1,12$  эВ согласно расчетам электронной структуры из первых принципов [155]. Формирование метастабильного состояния при  $T \leq T_{N1}$ , объясняется конкуренцией прямых обменных взаимодействий с перекрытием  $3d$ -волновых функций между атомами Mn: сильным АФМ взаимодействием между атомами  $\text{Mn}_1$ – $\text{Mn}_1$  ( $d = 2,405$  Å) вдоль оси *c*, промежуточным между  $\text{Mn}_1$ – $\text{Mn}_2$  ( $d = 2,907$  Å) и наиболее слабым между атомами  $\text{Mn}_2$ – $\text{Mn}_2$  ( $d = 2,81$  Å) в плоскости *ab*. Для удовлетворения всех конкурирующих взаимодействий, магнитные моменты отклоняются от коллинеарной конфигурации. Переход в энергетически выгодное некопланарное состояние сопровождается возникновением момента  $\text{Mn}_1$  с искажением решётки до моноклинной.

Изменения как магнитной, так и структурной подсистем сопровождаются знакопеременным МКЭ, который проявляется в виде обратного с последующим появлением прямого (высокотемпературная фаза АФ2) при росте температуры [25]. Обзор литературы показывает, что исследования МКЭ в соединении  $\text{Mn}_5\text{Si}_3$  осуществляются исключительно косвенным способом. В ряде работ [25, 153], обратный МКЭ наблюдается при  $T \leq 60$  К с максимальным изменением магнитной энтропии  $-\Delta S_{\text{mag}} = -4,2$  Дж (кг К)<sup>-1</sup> в магнитном поле

$H = 5$  кЭ. В тоже время, максимальное значение прямого МКЭ при температуре  $T = 65$  К составляет  $-\Delta S_{\text{mag}} = -1,4$  Дж (кг К) $^{-1}$  (см. рис. 1.12б). Рост приложенного поля, смещает максимальные значения обратного МКЭ в область низкотемпературной фазы, чего не наблюдается для прямого.

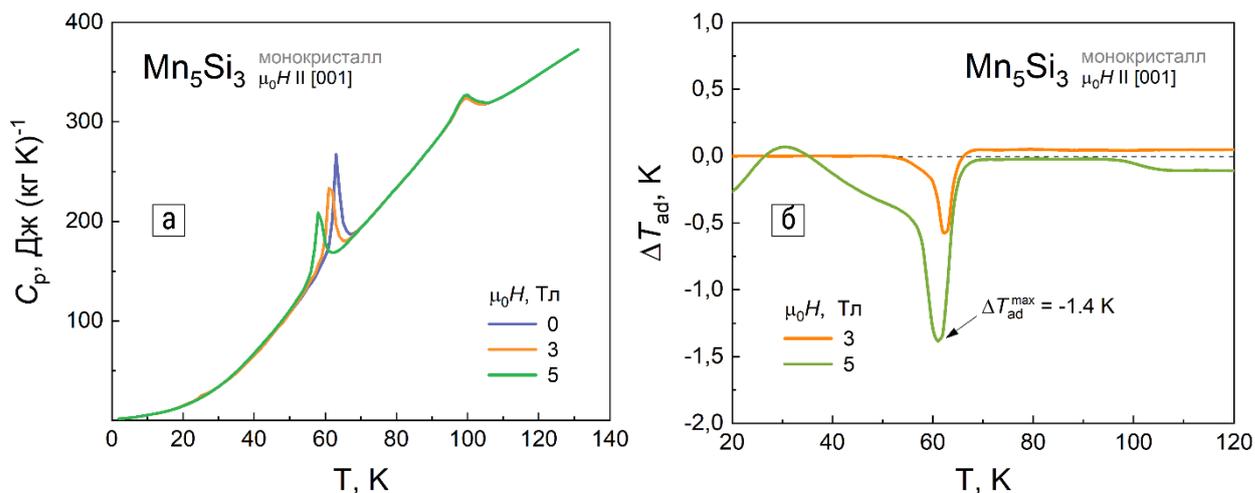


**Рис. 1.12.** Полевые зависимости  $M(H)$  соединения  $\text{Mn}_5\text{Si}_3$  в магнитных полях до 15 кЭ [143] – а; температурные зависимости  $-\Delta S_{\text{mag}}(T)$  соединения  $\text{Mn}_5\text{Si}_3$  изменения энтропии магнитной подсистемы в магнитных полях до 5 Тл [25] – б.

Замещение атомов Mn легирующим элементом (2% Ni или Cr), приводит к существенному подавлению обратного эффекта ( $-\Delta S_{\text{mag}}$  снижается до  $-1,3$  и  $-3,9$  Дж (кг К) $^{-1}$ , соответственно) и одновременному росту значений прямого МКЭ, достигающего для 4% Cr значений до  $-3,7$  Дж (кг К) $^{-1}$  [148]. Кроме того, легирование Cr или Ni приводит к смещению максимальных значений прямого МКЭ в области низких температур с ростом концентрации. В тоже время, при замещении позиций атомов Si легирующим элементом Co, Ni или Ge, описанное выше поведение не наблюдается [145-147].

В то время как функциональные свойства соединения  $\text{Mn}_5\text{Si}_3$ , продолжают активно и всесторонне исследоваться, ключевые для оценки его потенциала применения в ТМО величины — адиабатическое изменение температуры  $\Delta T_{\text{ad}}$  до сих пор не было измерено прямо. Это представляет собой существенный пробел в понимании его практической пригодности. Например, в работе [148] по результатам косвенных расчетов было показано, что для поликристаллического  $\text{Mn}_5\text{Si}_3$  изменение магнитного поля  $\mu_0 \Delta H = 5$  Тл позволяет достичь значения охлаждающей ёмкости  $q = -31,2$  Дж/кг. На основе данных по теплоёмкости монокристалла  $\text{Mn}_5\text{Si}_3$  [163], измеренной вдоль оси [001] в полях до 5 Тл (см. рис. 1.13а), автором были рассчитаны значения адиабатического изменения температуры  $\Delta T_{\text{ad}}$ . Расчёт выполнялся согласно формуле (1.15), а его результаты представлены на рис. 1.13б. Видно, что максимальное значение для монокристалла достигает  $\Delta T_{\text{ad}} = -1,4$  К в магнитном поле  $\mu_0 H = 5$  Тл. Следует

отметить, что прямой эффект, наблюдаемый ранее из рис. 1.12б для величины  $\Delta S_{\text{mag}}$  по результатам расчета  $\Delta T_{\text{ad}}$  не наблюдается.

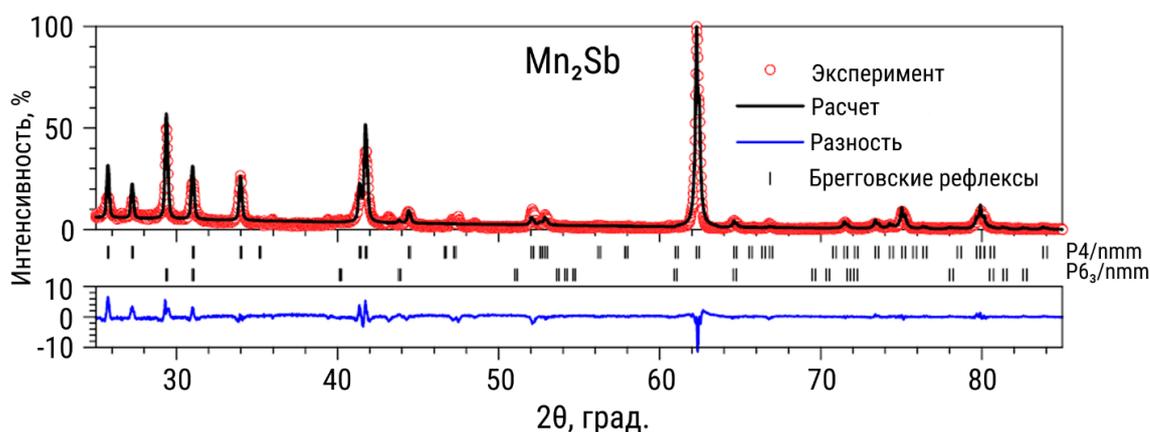


**Рис. 1.13.** Температурные зависимости: *a* – теплоемкости соединения Mn<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> в магнитных полях до 5 Тл по данным [163]; *б* – адиабатического изменения температуры  $\Delta T_{\text{ad}}$ , рассчитанного согласно (1.13) из кривых теплоемкости  $C_p(T)$  при изменении магнитного поля до 3 и до 5 Тл.

Это в очередной раз подтверждает необходимость проведения прямых измерений, что является одной из основных задач, в рамках достижения поставленной цели настоящей работы. Кроме того, промежуточное состояние АФ1' с неколлинеарной магнитной структурой до сих пор остается полностью неизученным. В частности, ее образование при различных режимах проведения измерений. Это также входит в задачи настоящего исследования.

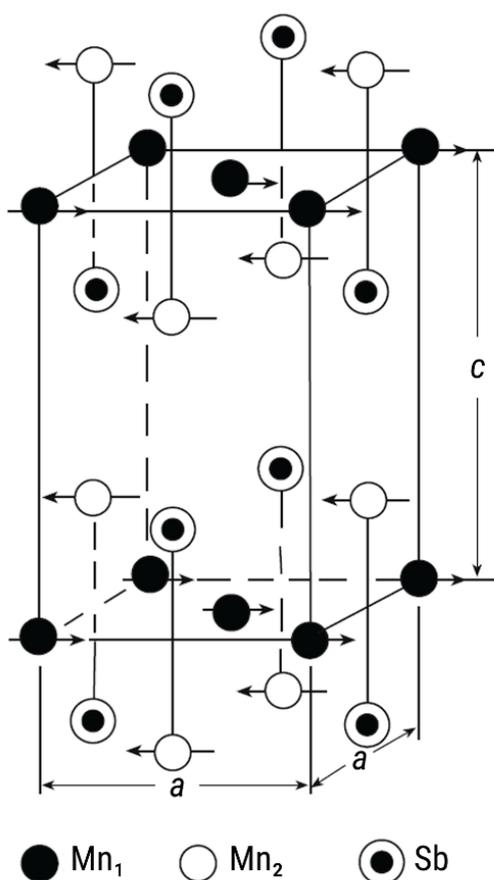
#### 1.4.2 Структурные, магнитные и магнитокалорические свойства твердых растворов замещения на основе Mn<sub>2</sub>Sb

Соединение Mn<sub>2</sub>Sb представляет собой ферромагнетик с температурой  $T_C = 590$  К и кристаллизуется в тетрагональной симметрии типа Cu<sub>2</sub>Sb (структурный тип С38) с пространственной группой  $P4/nmm$  при комнатной температуре [27]. Рентгенограммы Mn<sub>2</sub>Sb представлены на рис. 1.14. Магнитные свойства данного соединения определяются исключительно атомами Mn, которые занимают два неэквивалентных кристаллографических положения: атомы Mn<sub>1</sub> – позиции 2*a*, атомы Mn<sub>2</sub> – позиции 2*c*. Положение атомов Sb (2*c*) эквивалентны атомам Mn<sub>2</sub> с осевым смещением. Исходя из проведенных исследований в [165], магнитная структура Mn<sub>2</sub>Sb образована подрешетками Mn<sub>1</sub> и Mn<sub>2</sub>, которые формируют тройные слои с последовательностью Mn<sub>1</sub>–Mn<sub>2</sub>–Mn<sub>2</sub>.



**Рис. 1.14.** Экспериментальные и расчетные рентгенограммы соединения  $Mn_2Sb$  при комнатной температуре [164]

Эта последовательность повторяется вдоль кристаллографической оси  $c$ . Обе подрешетки демонстрируют ферромагнитные взаимодействия внутри каждого слоя с параллельной ориентацией относительно тетрагональной оси. Смежные слои  $Mn_1$  и  $Mn_2$  связаны антипараллельно, в то время как соседние слои  $Mn_2$ – $Mn_2$  связаны параллельно, что по итогу приводит к ферримагнитному упорядочению слоя  $Mn_1$ – $Mn_2$ – $Mn_2$  с конфигурацией спинов ( $\uparrow\downarrow\downarrow$ ). Магнитный момент атомов  $Mn_2$  ( $3,9\mu_B$ ) практически в два раза превышает момент атомов  $Mn_1$  ( $2,1\mu_B$ ). Схематичный вид элементарной ячейки кристаллической структуры с ферримагнитным упорядочением атомов  $Mn_1$  и  $Mn_2$  представлен на рис. 1.15. В  $Mn$ -содержащих соединениях, обменное взаимодействие сильно зависит от межатомного расстояния [166]. Если расстояние между атомами в смежных слоях  $Mn_2$  становится ниже критического значения, в силу принципа Паули происходит инверсия знака обменного взаимодействия между слоями и упорядочение становится антиферромагнитным ( $\uparrow\downarrow\uparrow$ ). Данное явление известно как обменная инверсия, а модель, впервые предложенная Киттелем, носит

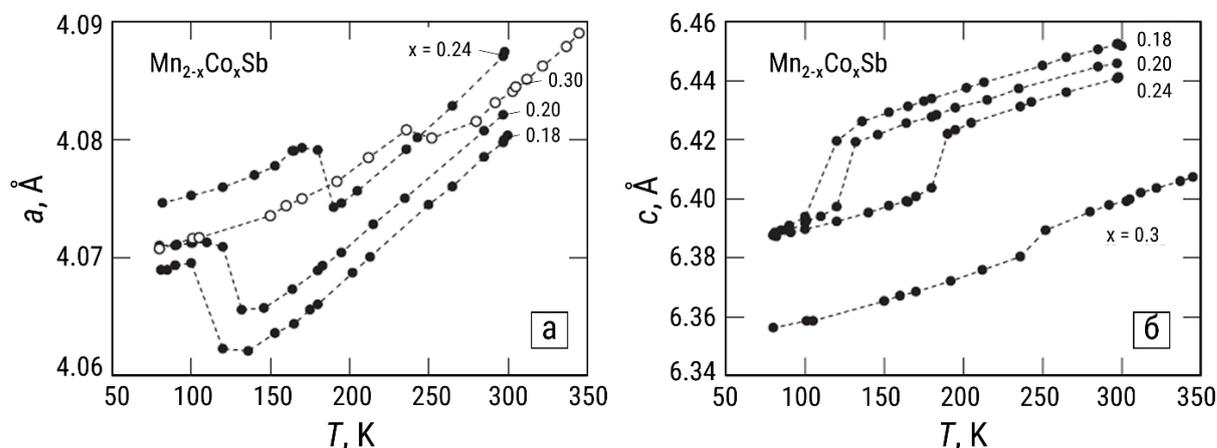


**Рис. 1.15.** Кристаллическая структура и ферримагнитное упорядочение атомов  $Mn_1$  и  $Mn_2$  соединения  $Mn_2Sb$  [173]

название обменно-стрикционной [58]. В соединении  $Mn_2Sb$  для запуска обменной инверсии с понижением температуры нормального теплового сжатия недостаточно, поэтому сплав чистого состава претерпевает ФП 2-го рода из ПМ в ФИМ состояние при  $T = T_C$  [164].

Однако внедрение замещающих элементов, понижающих параметры кристаллической решетки, позволяет достичь критического межатомного расстояния  $Mn_2-Mn_2$ , при котором этот переход происходит. Инверсию знака обменного интеграла, можно вызвать различными типами легирования как на позициях Mn, так и на позициях Sb. Это могут быть элементы с меньшим атомным радиусом, сжимающие решетку: Cr, Co, V, Cu при замещении позиций Mn или As, Ge, Sn, In при замещении Sb [167-169]. Альтернативно, эффект достигается при внедрении более крупного атома, существенно меняющего тепловое расширение решетки, как в случае замещения сурьмы висмутом Bi [170].

Спонтанный ФП 1-го рода в твердых растворах замещения  $Mn_{2-x}Me_xSb$  ( $Me = Cr, Co, Cu$ ) из ФИМ в АФМ состояние происходит при  $T = T_t$  и сопровождается поворотом магнитных моментов с направления, параллельного тетрагональной оси, на перпендикулярное – спин-флоп переход в состояние с низкой намагниченностью. Ниже температуры  $T_t$  приложение магнитного поля индуцирует ФП 1-го рода АФМ – ФИМ по достижению критической величины  $\mu_0 H_C$ . Кроме того, при уменьшении температуры происходит сжатие решетки с понижением симметрии, что проявляется в виде эффекта магнестрикции, который сопровождается изменением знака величины  $\Delta V/V$  [171]. Наглядно, изменение параметров решетки  $a$  и  $c$  представлено на рис. 1.16. Поскольку при инверсии меняет знак именно межслойное взаимодействие, важную роль играет изменение параметра решетки  $c$ . Из рис. 1.16 видно, что при переходе наблюдается скачкообразное уменьшение параметра  $c$ , которое компенсируется возрастанием параметра  $a$ , что в итоге приводит к незначительным изменениям общего объема.



**Рис. 1.16.** Температурная зависимость параметров решетки соединения системы  $Mn_{2-x}Co_xSb$  [171]: параметра  $a$  – а; параметра  $c$  – б;

В таблице 1.6 представлены структурные, магнитные и магнитокалорические свойства твердых растворов замещения системы  $Mn_{2-x}Me_xSb$  ( $Me = Cr, Co, Cu$ ).

**Таблица 1.6.** Структурные, магнитные и магнитокалорические свойства твердых растворов замещения системы  $Mn_{2-x}Me_xSb$  ( $Me = Cr, Co, Cu$ ).

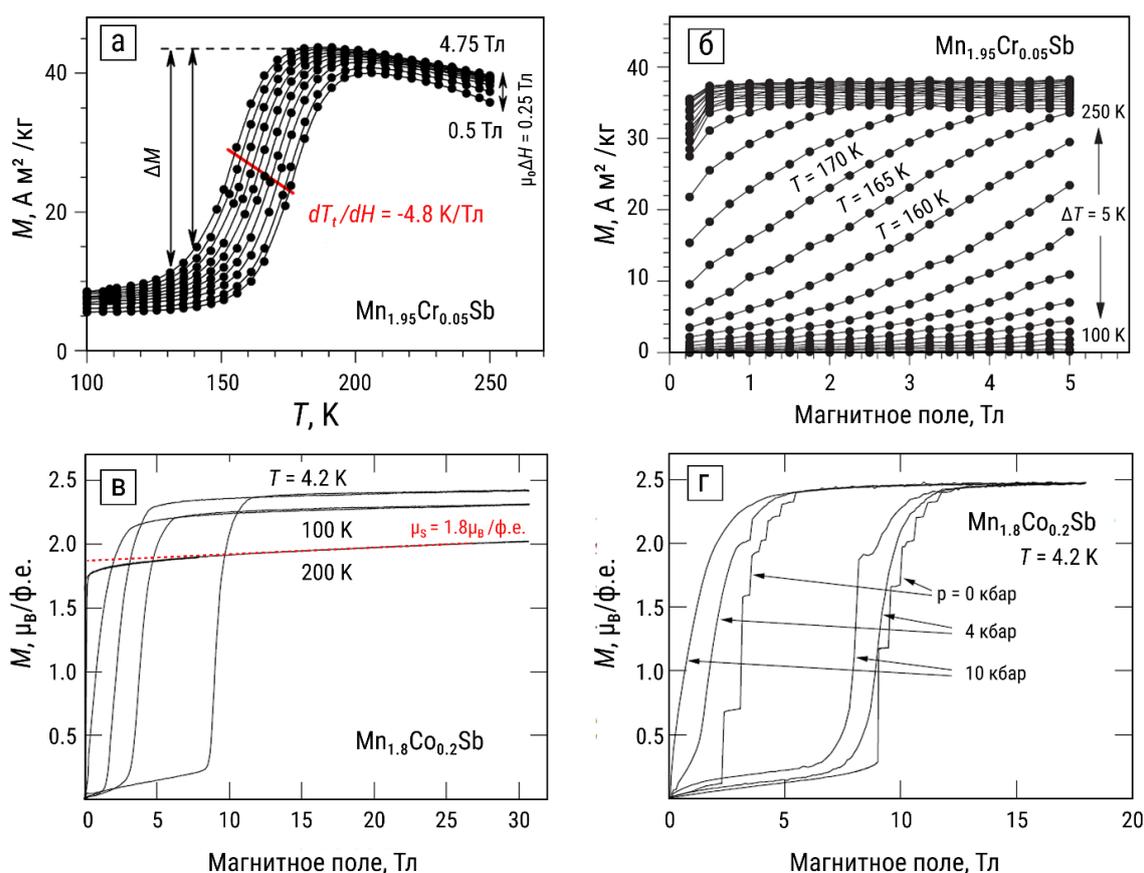
Состав	Кристаллическая структура		Параметры решетки		Температура упорядочения		Магнитные и магнитокалорические свойства		
	Тип	Симметрия	$a, \text{Å}$	$c, \text{Å}$	$T_i, \text{K}$	$T_c, \text{K}$	$\Delta S_{\text{mag}}^{\text{max}}, \text{ Дж (кг К)}^{-1}$	$\Delta T_{\text{ad}}^{\text{max}}, \text{ K}$	$\mu_s, \mu_B/\text{ф.е.}$
$Mn_{2-x}Me_xSb$									$T \leq T_i$
$x = 0$	$Cu_2Sb$ (C38)	$P4/nmm$	4,077	6,563	–	550	–	–	1,7
Cr							$\mu_0 H = 5 \text{ Тл}$	$\mu_0 H = 1 \text{ Тл}$	$T \geq T_i$
$x = 0,08$	$Cu_2Sb$ (C38)	$P4/nmm$	4,081	6,533	272	510	7,3	5,9	1,4
$x = 0,10$			4,087	6,525	300	505	6,2	6,7	1,2
$x = 0,12$			4,088	6,511	333	490	5,5	5,2	1,1
Co							$\mu_0 H = 1 \text{ Тл}$		$T \geq T_i$
$x = 0,10$	$Cu_2Sb$ (C38)	$P4/nmm$	4,104	6,477	172	461	5,1	–	1,8
$x = 0,15$			4,106	6,458	159	427	3,4	–	1,7
$x = 0,20$			4,107	6,451	166	405	1,8	–	1,6
Cu							$\mu_0 H = 5 \text{ Тл}$		$T \geq T_i$
$x = 0,06$	$Cu_2Sb$ (C38)	$P4/nmm$	4,077	6,545	117	520	–	–	–
$x = 0,10$			4,078	6,539	117	499	1,5	–	1,1
$x = 0,15$			4,079	6,528	154	521	–	–	–

Данные в таблице взяты из следующих источников: сплав  $Mn_2Sb$  [164] система  $Mn_{2-x}Cr_xSb$  [27, 164], система  $Mn_{2-x}Co_xSb$  [171-173], система  $Mn_{2-x}Cu_xSb$  [174-176].

Исходя из представленных в табл. 1.6 данных следует, что уменьшение параметра решетки  $c$ , обеспечивает возможность смещения температуры  $T_i$  при ФП 1-го рода из ФИМ в АФМ состояние, при которой происходит обменная инверсия, в высокотемпературную область.

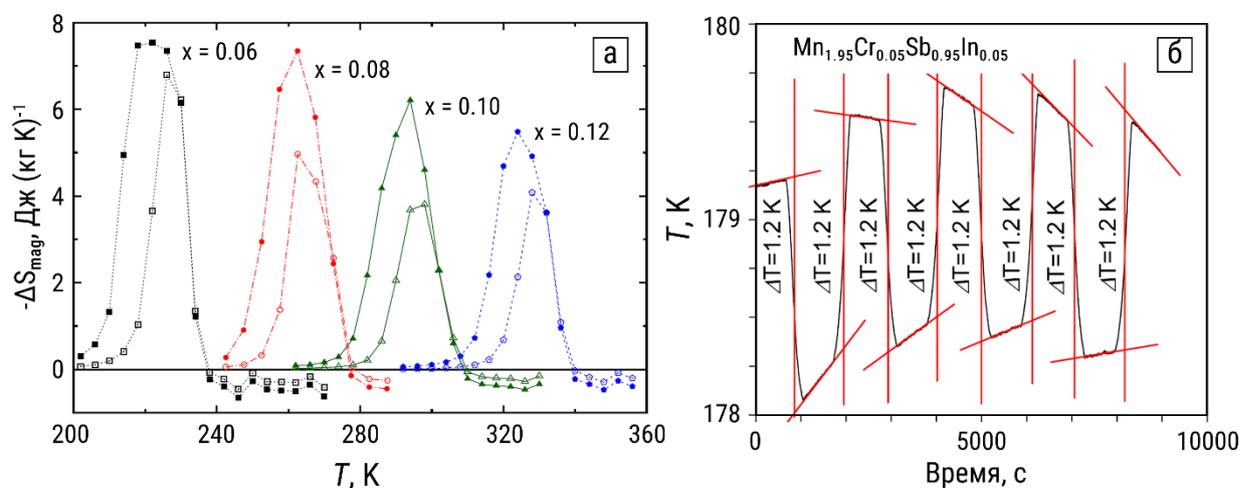
В ряду рассмотренных  $d$ -элементов Cr, Co и Cu с увеличением порядкового номера наблюдается значительное понижение температуры  $T_i$ . Это является важным аспектом для практического применения данной серии материалов в рамках управления их магнитными свойствами. Рост концентрации замещающего элемента приводит к ряду существенных

изменений: при высоких  $T_i$ , которым соответствуют высокие концентрации легирующего элемента (Cr, Cu, Co) величина  $\Delta V/V$  положительна (объем увеличивается при спонтанном или полеиндуцированном переходе ФИМ – АФМ), тогда как при низких  $T_i$  с низкой концентрацией напротив, величина  $\Delta V/V$  меняет знак и становится отрицательной [171]. Каждый раствор из рассматриваемой серии замещения Cr, Co и Cu имеет высокую чувствительность к внешним силовым факторам: магнитному полю и давлению, которые коррелируют с ростом концентрации. Наглядно, это можно видеть из температурных  $M(T)$  и полевых  $M(\mu_0 H)$  зависимостей намагниченности на рис. 1.17. Например, в системе  $Mn_{2-x}Cr_xSb$ , ( $0,05 \leq x \leq 0,12$ ), смещение температуры ФП 1-го рода  $T_i$  происходит с чувствительностью до  $dT_i/dH = -4,8$  К/Тл [27, 164], что видно из рис. 1.17а. Для системы  $Mn_{2-x}Co_xSb$  ( $0,18 \leq x \leq 0,35$ ) показано [173], что с ростом концентрации приложенное давление понижает критическое поле с чувствительностью от 0,17 Тл/кбар ( $x = 0,18$ ) до -0,42 до Тл/кбар, в то время как смещение температуры происходит с  $dT_i/dp = 17,2$  К/кбар ( $x = 0,2$ ). Наибольший магнитный момент насыщения в ФИМ-фазе ( $T \geq T_i$ ) со значением  $\mu_s = 1,8$   $\mu_B$ /ф.е., наблюдается при замещении Co (см. рис. 1.17в), что свидетельствует о его более сильном вкладе в обмен между подрешетками Mn.



**Рис. 1.17.** Температурные (а) и полевые (б) зависимости намагниченности соединения  $Mn_{1.95}Cr_{0.05}Sb$  [164]; полевые зависимости  $M(\mu_0 H)$  соединения  $Mn_{1.8}Co_{0.2}Sb$  без приложения давления (в) и с приложенным давлением от 0 до 10 кбар (г) [173].

Весьма важным фактором, определяющим природу перехода и величину МКЭ, является его зонный характер, обусловленный коллективизированными  $d$ -электронами. Электронное происхождение перехода прямо подтверждается скачком коэффициента электронной теплоёмкости  $\gamma$  на 39% ( $\Delta\gamma = 11$  мДж моль<sup>-1</sup> К<sup>-2</sup>) при полеиндуцированном переходе АФМ → ФИМ в системе  $\text{Mn}_{2-x}\text{Co}_x\text{Sb}$ , что вызвано резким увеличением плотности состояний на уровне Ферми [173]. Кроме того, по результатам расчетов из первых принципов установлено, что немагнитным атомам Си, как замещающему элементу энергетически выгоднее занимать позиции  $\text{Mn}_2$ , в то время как магнитному Cr и Co – позиции  $\text{Mn}_1$  [177]. В этой же работе авторы подчеркивают, что для стабильного АФМ состояния критически важным, является межатомное расстояние между атомами  $\text{Mn}_2$  и Sb, в то время как атомный беспорядок, формируемый немагнитными атомами примесных элементов, является косвенной причиной. По результатам косвенных расчетов магнитокалорических свойств [27], максимальное изменение магнитной энтропии в хромсодержащих образцах составило  $\Delta S_{\text{mag}} = 7,3$  Дж (кг К)<sup>-1</sup> в магнитном поле  $\mu_0 H = 5$  Тл при  $x = 0,08$ . Значения несущественно понижаются с ростом концентрации, тогда как для серии Со-замещенных растворов, величина  $\Delta S_{\text{mag}}$  уменьшается от 5,1 до 1,8 Дж (кг К)<sup>-1</sup> в магнитном поле  $\mu_0 H = 1$  Тл (см. рис. 1.18а). Эффект проявляется как обратный с последующим возникновением прямого при увеличении температуры.



**Рис. 1.18.** Изменение магнитной энтропии соединения  $\text{Mn}_{2-x}\text{Cr}_x\text{Sb}$  ( $0,06 \leq x \leq 0,12$ ) в зависимости от температуры – а [27]; Временной профиль температуры соединения  $\text{Mn}_{1.95}\text{Cr}_{0.05}\text{Sb}_{0.95}\text{In}_{0.05}$  вблизи температуры  $T_t$  при включении/выключении образца в область магнитного поля – б [164].

Измерения адиабатического изменения температуры  $\Delta T_{\text{ad}}$  прямым способом, проводились только для систем, с замещением позиций как Mn, так и Sb. Например, при 5% замещении позиций Mn хромом и Sb индием, соединение системы  $\text{Mn}_{2-x}\text{Cr}_x\text{Sb}_{1-x}\text{In}_x$  претерпевает изменение величины  $\Delta T_{\text{ad}} = 1,2$  К вблизи  $T_t$  в магнитном поле  $\mu_0 H = 5$  Тл [164], что можно видеть из рис. 1.18б.

Сопоставимая величина эффекта наблюдается и для 5% замещения Sb галлием [178]. В то же время, по данным табл. 1.6, косвенно определенная величина  $\Delta T_{ad}$  для системы  $Mn_{2-x}Cr_xSb$  ( $x = 0,08$ ) составила 5,9 К, что значительно превышает экспериментальные результаты.

Столь существенные различия между величинами  $\Delta T_{ad}$  при незначительном отличии составов оставляют ряд вопросов и определяют необходимость проведения прямых измерений для систем  $Mn_{2-x}Me_xSb$  ( $Me = Cr, Co, Cu$ ). В рамках рассмотренных функциональных свойств серии твердых растворов, наименее изученной с точки зрения как магнитных, так и магнитокалорических величин, является система с замещением Cu. Таким образом, одной из задач настоящей работы является проведение измерений намагниченности и МКЭ в системе  $Mn_{2-x}Cu_xSb$  методом прямых измерений.

### Заключение по обзору

Проведенный анализ литературных данных, посвященный магнитным и магнитоструктурным ФП, а также магнитокалорическим свойствам соединений на основе Dy семейства  $DyMe_2$  ( $Me = Fe, Co, Ni, Al$ ), на основе переходного Mn в системе  $Mn_5Si_3$  и твердых растворах замещения  $Mn_2Sb$  семейства  $Mn_{2-x}Me_xSb$  ( $Me = Cr, Co, Cu$ ) позволяет сделать ряд выводов. Среди интегральных величин МКЭ в высоких магнитных полях – отсутствуют сведения о величине изотермического выделения/поглощения тепла  $\Delta Q$  измеренной прямым способом, которая позволяет дать понимание потенциального применения сплавов  $DyMe_2$  в ТМО и их эффективности при конкретной температуре. В большинстве работ, для оценки перспектив применения используется величина охлаждающей емкости  $RCP$  материала, определяемая по результатам косвенных расчетов  $\Delta S_{mag}$ , в то время как сравнительный анализ с прямыми измерениями не проводится.

Среди рассмотренных систем на основе Mn, структурные, магнитные и магнитокалорические свойства изучены недостаточно полно. Для семейств  $Mn_{2-x}Me_xSb$  ( $Me = Cr, Co, Cu$ ), фазовые диаграммы магнитного состояния изучены достаточно лишь для Co-замещенных соединений, тогда как для Cr- и Cu-замещенных соединений, информация о них носит отрывочный характер. Исследование природы МСФП в рамках величин МКЭ в соединении  $Mn_5Si_3$ , ограничивается лишь анализом величины  $\Delta S_{mag}$  в магнитных полях величиной до 5 Тл, тогда как для полного завершения индуцированного полем ФП 1-го рода этого недостаточно. Сведения о прямых измерениях  $\Delta T_{ad}$  для соединений  $Mn_5Si_3$  и  $Mn_{2-x}Me_xSb$  ( $Me = Cr, Co, Cu$ ) отсутствуют полностью, за исключением систем с замещением позиций как Mn, так и Sb в твердых растворах на основе  $Mn_2Sb$ . Кроме того, среди рассмотренных в рамках литературного обзора работ, довольно редко встречается теоретическая интерпретация экспериментальных результатов магнитных свойств – в частности, анализ типа и рода ФП.

## ГЛАВА 2. ОБРАЗЦЫ ИССЛЕДОВАНИЯ И МЕТОДЫ ЭКСПЕРИМЕНТОВ

Содержание второй главы настоящей работы посвящено образцам, их синтезу и последующему анализу, а также описанию экспериментальных методов исследования. Образцы интерметаллических соединений после плавки на основе редкоземельного Dy, а именно: DyNi<sub>2</sub> и DyAl<sub>2</sub>, а также образцы соединения Mn<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>, предоставлены автору для проведения научных исследований старшим научным сотрудником ИПСМ РАН к. ф.-м. н. И.И. Мусабиловым. Образцы соединения системы Mn<sub>2-x</sub>Cu<sub>x</sub>Sb ( $x = 0,25$ ) предоставлены автору старшим научным сотрудником НПЦ НАН Беларуси по материаловедению к. ф.-м. н. В.И. Митюком.

В работе использованы как стандартные экспериментальные методы, так и оригинальные с применением способов измерений, разработанных при непосредственном участии автора. К стандартным методам относятся синтез и подготовка образцов, рентгеновская дифракция, исследования теплофизических и магнитных свойств. К оригинальным – одновременное измерение адиабатического изменения температуры  $\Delta T_{ad}$  и изотермического выделения/поглощения тепла  $\Delta Q$  в сильных магнитных полях при криогенных температурах.

### 2.1 Методы синтеза и аттестации образцов

#### 2.1.1 Поликристаллические образцы бинарных интерметаллических соединений на основе диспрозия: DyNi<sub>2</sub> и DyAl<sub>2</sub>

Поликристаллические образцы бинарных интерметаллических соединений DyNi<sub>2</sub> и DyAl<sub>2</sub>, были синтезированы методом дуговой плавки на медном водоохлаждаемом кристаллизаторе вакуумной печи из высокочистых (99,99%) навесок металлов Dy, Ni и Al. Образцы помещались в рабочую камеру, где в атмосфере аргона производилось плавление с тремя переворотами и четырьмя переплавами для достижения лучшей химической однородности слитков. Для устранения возможных фазовых неоднородностей и достижения гомогенизации, полученные слитки подвергались термической обработке: помещались в запаянную кварцевую ампулу, предварительно вакуумированную до давления 0,13 Па и отжигались при различных режимах с последующим естественным охлаждением в отключенной печи. Перечень режимов термообработки для исследуемых образцов представлен в таблице 2.1.

**Таблица 2.1.** Режимы термообработки образцов соединений DyNi<sub>2</sub> и DyAl<sub>2</sub>

Сплав	Термообработка	Температура	Время
DyNi <sub>2</sub>	Отжиг, охлаждение с печью	850 К	10 ч
DyAl <sub>2</sub>	Отжиг, охлаждение с печью	1073 К	100 ч

### 2.1.2 Поликристаллические образцы соединений на основе марганца: Mn<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> и Mn<sub>1.75</sub>Cu<sub>0.25</sub>Sb

#### 2.1.2.1 Образцы сплава стехиометрического состава Mn<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>

Поликристаллические образцы соединения Mn<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> были синтезированы методом дуговой плавки в атмосфере аргона на медном водоохлаждаемом кристаллизаторе вакуумной печи из высокочистых (99,99 ат. %) навесок Mn и Si. Учитывая летучесть марганца, в шихту добавлялось избыточное содержание, которое определялось эмпирическим путем. Заготовка помещалась в рабочую камеру печи, которая предварительно вакуумировалась до остаточного давления 0,13 Па с последующим заполнением очищенным аргоном. Для достижения химической однородности образец подвергался пятикратному переплаву с инверсией электрода после каждого цикла. С целью устранения возможных фазовых неоднородностей и внутренних напряжений, полученный слиток подвергался длительному отжигу в вакуумированной кварцевой ампуле в течении 50 часов при температуре 1273 К с последующим естественным охлаждением в отключенной печи.

#### 2.1.2.2 Образцы твердого раствора нестехиометрического состава Mn<sub>1.75</sub>Cu<sub>0.25</sub>Sb

Поликристаллические образцы нестехиометрического состава Mn<sub>1.75</sub>Cu<sub>0.25</sub>Sb, были получены прямым сплавлением в однозонной печи сопротивления мелкодисперсных порошков Mn, Cu и Sb, взятых в необходимых расчетных количествах и тщательно перемешанных. Учитывая летучесть марганца, в шихту добавлялось избыточное содержание, которое определялось эмпирическим путем. Полученная смесь помещали в алундовый тигель, который затем герметично запаивали в кварцевую ампулу, предварительно создав внутри вакуум с остаточным давлением 0,13 Па. Ампулы выдерживались при температуре 1220 К в течении 2-3 часов для завершения реакции образования твердых растворов, а затем охлаждались в отключенной печи. Полученные слитки растирались в порошок, прессовались и подвергались гомогенизационному отжигу при температуре 800 К в течении 50 часов.

### 2.1.3 Определение параметров кристаллической структуры, химического состава и однородности образцов

Фазовый состав и параметры кристаллической решетки синтезированных образцов, были определены методом рентгеновской дифракции на порошковом дифрактометре D8 Advance (Bruker) с использованием Cu-K $\alpha$  излучения ( $\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$ ). Измерения проводились при комнатной температуре в режиме  $\theta$ - $2\theta$  сканирования в угловом диапазоне 10-90° с шагом 0,02° и временем экспозиции 1 с на точку. Обработка полученных дифрактограмм выполнялась методом полнопрофильного анализа Ритвельда [179] с использованием программного пакета FullProf Suite [180].

Микроструктурный анализ и определение химической однородности образцов проводилось на растровом электронном микроскопе Vega 3SBH (TESCAN), оборудованном детектором дифракции обратно-рассеянных электронов (ДОРЭ) и энергодисперсионным спектрометром X-АСТ (Oxford Instruments). Исследования выполнялись при ускоряющем напряжении 20 кВ и рабочем расстоянии 10 мм, что обеспечивало пространственное разрешение порядка 50 нм. Перед проведением анализа, образцы подвергались тщательной механической обработке для получения металлографического шлифа: последовательной шлифовке на абразивных бумагах с градацией зернистости от P400 до P2500 и финишной полировке алмазной суспензией зернистостью до 0,05 мкм.

## 2.2 Измерение намагниченности образцов

Для проведения измерений температурных  $M(T)$  и полевых  $M(\mu_0H)$  зависимостей намагниченности исследуемых образцов, использовались следующие измерительные комплексы: вибрационный магнетометр P525 VSM на основе системы PPMS-9T (Quantum Design, США) и вибрационный магнетометр 14T CFM VSM на основе системы CFMS (Cryogenic Limited, Великобритания). В таблице 2.2 приведены основные сведения из спецификаций используемых измерительных систем. В представленных системах, измерения могут осуществляться в широком температурном диапазоне и с высокой точностью измерений магнитного момента. Подробнее, со спецификацией данных систем можно ознакомиться в [181, 182]. Измерения намагниченности с помощью измерительного комплекса P525 VSM PPMS-9T Quantum Design, проводились для образца соединения DyNi<sub>2</sub> номинальной массой 2,25 мг. Объем образца составлял 20 мм<sup>3</sup>. Измерения  $M(T)$  выполнялись в диапазоне температур от 2 до 100 К. При измерениях намагниченности с помощью измерительного комплекса 14T CFM VSM Cryogenic Ltd индукционным методом, использовались массивные образцы соединений DyAl<sub>2</sub>, Mn<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> и Mn<sub>1.75</sub>Cu<sub>0.25</sub>Sb с номинальной массой 50,7 мг, 67 мг и 20,6 мг, соответственно.

**Таблица 2.2.** Основные характеристики систем для измерений намагниченности исследуемых образцов

Измерительный комплекс	P525 VSM PPMS-9T Quantum Design	14T CFM VSM CFMS Cryogenic Ltd
Температурный диапазон, К	1,8 – 400	1,6 – 325
Чувствительность к уровню шума при измерении магнитного момента, етл	$< 6 \times 10^{-7}$	$< 1 \times 10^{-6}$
Время интегрирования, с	1	10
Частота вибраций, Гц	40	20
Амплитуда вибраций, мм	2	2
Точность измерений магнитного момента, %	$\pm 0,5$	$\pm 0,5$

Объем исследуемых образцов не превышал 25 мм<sup>3</sup>. Измерения температурных зависимостей намагниченности  $M(T)$  осуществлялись в диапазоне от 4 до 200 К для соединений DyAl<sub>2</sub> и Mn<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>, тогда как для Mn<sub>1.75</sub>Cu<sub>0.25</sub>Sb диапазон измерений составлял от 4 до 300 К.

Для всех исследуемых образцов, измерения температурных  $M(T)$  зависимостей намагниченности осуществлялось в изополевом режиме при установившемся поле по следующим последовательным протоколам: охлаждение в отсутствие магнитного поля с последующим нагревом в поле (ZFC – zero field cooling), охлаждение в магнитном поле (FC – field cooling) и нагревание в магнитном поле (FH – field heating). Скорость изменения температуры при нагревании и охлаждении исследуемых образцов составляла 1 – 1,5 К/мин.

Полевые измерения намагниченности  $M(\mu_0 H)$  выполнялись в полях до 13,5 Тл в изотермическом режиме при установившейся температуре по следующим последовательным протоколам: намагничивание до максимального поля (FU – field up) и размагничивание до минимального поля (FD – field down). Скорость изменения магнитного поля при намагничивании и размагничивании составляла 0,5 Тл/мин.

## 2.3 Измерение теплоемкости образцов

Измерения теплоемкости выполнялись на универсальной установке для измерения физических свойств PPMS-9T Quantum Design с опциональной вставкой P650. Подробное описание установки, представлено в предшествующем разделе. Опциональная вставка P650 позволяет измерять теплоемкость с точностью  $\pm 5\%$  в температурном диапазоне от 2 К до 300 К в адиабатических условиях.

Для проведения измерений, использовались образцы объемом не более 18 мм<sup>3</sup>. Измерения температурных зависимостей теплоемкости  $C_p(T)$  для образца соединения DyNi<sub>2</sub> проводились в диапазоне температур от 10 К до 70 К в режиме охлаждения без приложения внешнего магнитного поля. Аналогичным образом, выполнялись измерения для образца соединения Mn<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>, однако ширина температурного диапазона была выше: от 10 К до 200 К. Измерения теплоемкости для других образцов не проводились.

## 2.4 Методы измерения магнитокалорического эффекта

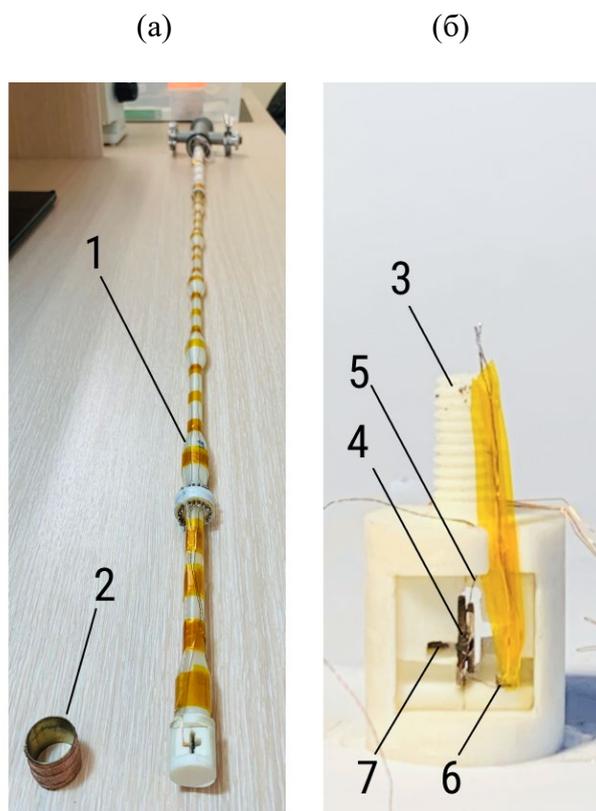
Представленные в данной работе измерения МКЭ, проводились с применением двух оригинальных экспериментальных установок, оснащённых различными источниками магнитных полей. Проведение измерений МКЭ в образцах соединения DyAl<sub>2</sub> осуществлялось с помощью установки на основе Биттеровского магнита E150 в Международной лаборатории сильных магнитных полей и низких температур (г. Вроцлав, Польша) и выполнялось к. ф.-м. н. Кошкидько Ю.С. при непосредственном участии автора. Измерения для образцов DyNi<sub>2</sub> и группы соединений на основе Mn, были выполнены автором лично с помощью криомагнитной системы на основе сверхпроводящих соленоидов Nb-Sn и Nb-Ti, разработанной и изготовленной ООО «Криотрейд инжиниринг» (г. Москва). Исчерпывающее описание установки на основе Биттеровского магнита E150 представлено в множестве работ (например, в [19, 90]) и будет кратко описано в разделе 2.4.2. Подробное описание криомагнитной системы на основе сверхпроводящего соленоида, представлено в разделе 2.4.3.

### 2.4.1 Измерение адиабатического изменения температуры $\Delta T$ и изотермического выделения/поглощения тепла $\Delta Q$ прямым методом с помощью дифференциальной микротермопары

Измерения величин адиабатического изменения температуры  $\Delta T_{ad}$  и изотермического выделения/поглощения тепла  $\Delta Q$  прямым методом [19, 90, A1] выполнялись экстракционным способом, основой которого является линейное перемещение измерительной вставки с

исследуемым образцом в область стационарного магнитного поля. Обеспечение требуемых термодинамических условий в рамках измерений экстракционным способом, предусматривает либо высокую скорость введения измерительной вставки в область магнитного поля – адиабатический режим ( $S = \text{const}$ ), либо постоянство температуры и достижение состояния теплового равновесия за определенное количество времени – изотермический режим ( $T = \text{const}$ ).

На рис. 2.1 представлена конфигурация измерительной вставки для измерения адиабатического изменения температуры  $\Delta T_{\text{ad}}$ .



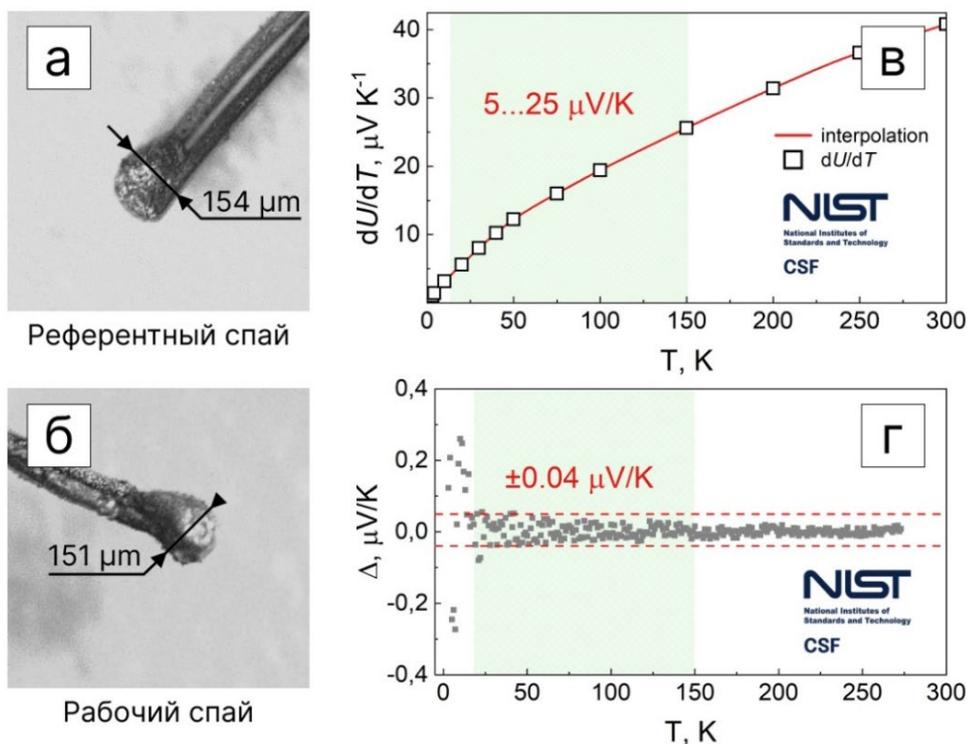
**Рис. 2.1.** Фотографии измерительной вставки для проведения измерений  $\Delta T$  – эффекта: *а* – составной немагнитный шток, *б* – держатель образца;

которого помещался измерительный блок с исследуемым образцом, который изготавливался в виде двух пластин (4). Измерения  $\Delta T$  – эффекта в адиабатических условиях выполнялось контактным методом, с помощью дифференциальной медь-константановой микротермопары (тип Т) с диаметром проводов 50 мкм и толщиной рабочего спая 120-160 мкм. Микротермопары изготавливались вручную методом электро-искровой сварки и прокладывались по длине измерительной вставки с использованием компенсационных проводов на большом удалении от держателя для минимизации наводок в виде ЭДС при перемещении вставки в область магнитного поля. Рабочий спай дифференциальной микротермопары закреплялся между двумя пластинами

Измерительная вставка (см. рис. 2.1а) изготавливалась из составного немагнитного штока, основная часть которого выполнена в виде тел вращения – цилиндров из ABS – пластика (1). В основании вставки размещался держатель образца с фиксацией на штоке резьбовым соединением. Для достижения необходимой температуры и минимизации тепловых потерь путем излучения, держатель помещался в латунную гильзу (2) с бифилярно навитым по контуру нагревателем из нихромового или манганинового провода диаметром 200 мкм и сопротивлением 20 Ом. Держатель (3) изготавливался с применением 3D – печати из ABS – пластика с плотностью укладки слоев в 100 единиц (см. рис. 2.1б). Форма держателя представляла собой тело вращения – цилиндр с окном, внутрь

исследуемого образца (5) с помощью клеевого слоя БФ-2, проложенного по периметру образцов. С целью улучшения теплового контакта при размещении рабочего спая микротермопары, между пластинами образца добавлялся промежуточный слой теплопроводящей смазки Ariezon N. Изменение температуры держателя образца регистрировалось с помощью датчика Cernox CX-1050-SD (6), под который помещался референтный спай термопары. Температура, которая регистрировалась датчиком Cernox, принималась за эталонную. Изменение величины магнитного поля регистрировалось с помощью датчика Холла ПХЭ 606817А (7).

На рис. 2.2а, б представлены фотографии микротермопары, из серии изготовленных для проведения экспериментов. Обработка полученного сигнала напряжения на микротермопаре осуществлялась по градуировочным зависимостям из базы данных НИСТ (NIST, National Institute Standart and Technologies) [183] в соответствии с данными, представленными на рис. 2.2в. Оценка погрешностей осуществлялась в соответствии с зависимостью величины абсолютного отклонения от температуры, представленной на рис. 2.2г. Зеленым цветом выделен диапазон температур, в котором проводились измерения МКЭ для всех исследуемых образцов.



**Рис. 2.2.** Фотографии изготовленных референтного - (а) и рабочего - (б) спаев термопары; (в) - градуировочная зависимость чувствительности термопары типа Т от температуры  $dU/dT$ ; (г) - зависимость величины абсолютного отклонения в измеряемом диапазоне температур;

Оценка величины адиабатического изменения температуры  $\Delta T_{ad}$  осуществлялась следующим образом: вычислялась разность между сигналом напряжения перед экстракцией  $U(H_0, T_0)$  и после нее  $U(H_1, T_1)$  по следующему соотношению:

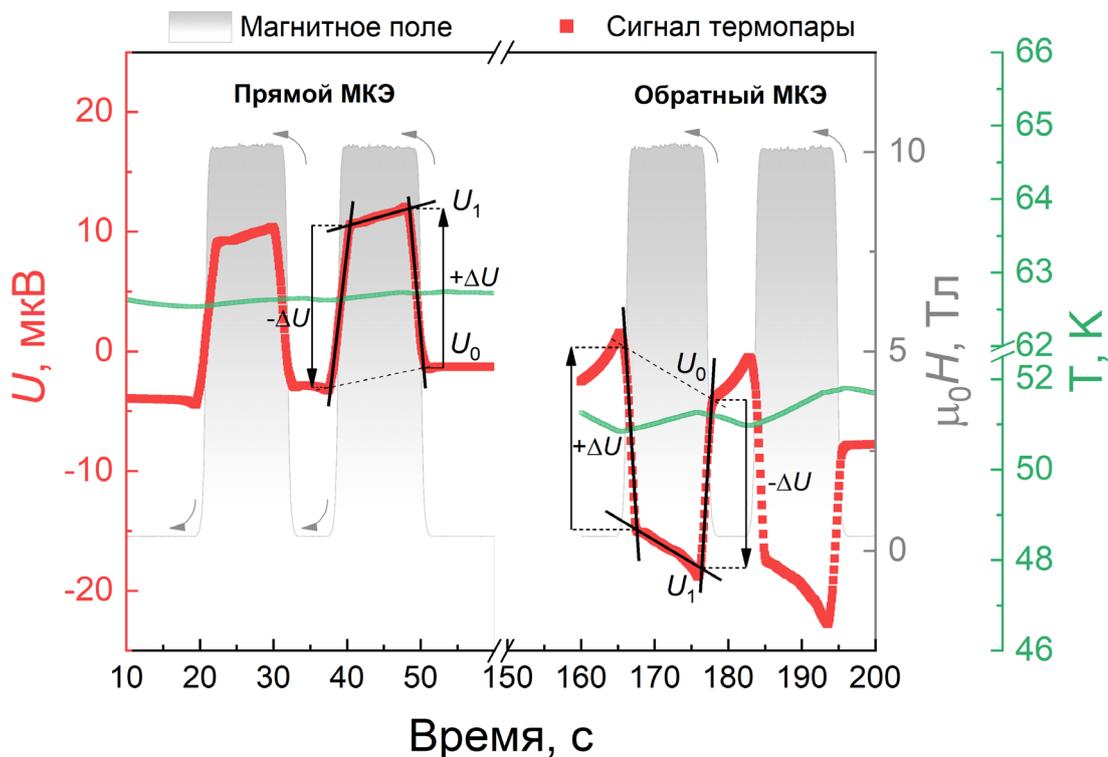
$$\Delta U = U(H_1, T_1) - U(H_0, T_0) \quad (2.1)$$

где  $H_0 = 0$  – значение магнитного поля перед экстракцией;  $T_0$  – начальная температура образца перед вводом в магнитное поле;  $\mu_0 H_1$  и  $T_1$  – значение магнитного поля и температуры образца сразу после экстракции, соответственно. Используя полученное значение  $\Delta U$ , выполнялась оценка величины  $\Delta T_{ad}$ , как:

$$\Delta T_{ad} = \frac{\Delta U}{U_s} \pm \delta U_N \quad (2.2)$$

где  $U_s = dU/dT$  – чувствительность сигнала термопары;  $\delta U_N$  – поправка, которая включает в себя абсолютное отклонение и шумы при наведении магнитного поля на сигнал термопары во время экстракции.

В качестве примера, на рис. 2.3 представлен временной профиль изменения сигнала микротермопары (левая шкала) при экстракции образца в область магнитного поля  $\mu_0 H = 10$  Тл (правая шкала) при температуре  $T$  на датчике Cernox для образца соединения  $Mn_5Si_3$ .



**Рис. 2.3.** Временной профиль сигнала напряжения  $U(t)$  на микротермопаре образца соединения  $Mn_5Si_3$  при температурах  $T_0 = 52$  К и  $T_0 = 63$  К в магнитном поле  $\mu_0 H = 10$  Тл.

Видно, что при экстракции как в режиме намагничивания, так и в режиме размагничивания в адиабатических условиях, сигнал напряжения на термопаре претерпевает скачок, свойственный для МКЭ. Дрейф температуры, наблюдаемый в диапазонах от 20 до 30 с или от 165 до 175 с, обусловлен тепловым притоком по длине штока, а также теплообменом за счет излучения и конвекции в случае остаточного газа, который десорбирует с поверхности стенок вакуумированного объема.

Перед проведением измерений, отожженные слитки образцов исследуемых соединений подвергались механической обработке в несколько этапов. На первом этапе, для достижения правильной геометрической формы выполнялась обработка шлифовальным камнем диаметром 10 мм с минимальной частотой вращения патрона электродрели 250 об/мин. Для примера, на рис. 2.4 представлены фотографии образца соединения  $Mn_{1.75}Cu_{0.25}Sb$  в состоянии после шлифования для измерений  $\Delta T$  – эффекта.



**Рис. 2.4.** Образец исследования  $Mn_{1.75}Cu_{0.25}Sb$  в состоянии после шлифования абразивной бумагой зернистостью  $P2000$  для проведения измерений  $\Delta T$  – эффекта

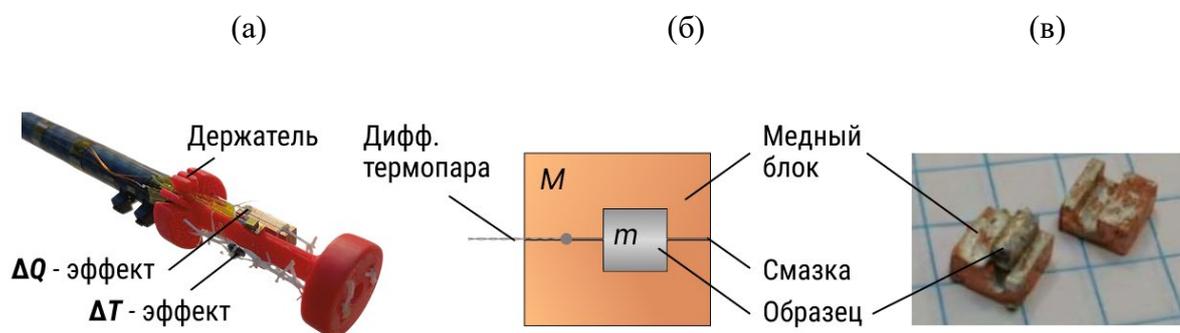
Образцы подготавливались в виде пластин, объемом не более  $30 \text{ мм}^3$  и размером не более  $5 \times 4 \times 1,5 \text{ мм}$ . Номинальная масса образцов не превышала 105 мг.

Для измерения  $\Delta Q$  – эффекта использовался медный массивный блок, выполненный в виде двух частей общим размером  $10 \times 5 \times 5 \text{ мм}$  внутри которого размещался исследуемый образец размером  $4,4 \times 3 \times 1,7 \text{ мм}$  с промежуточным слоем теплопроводящей смазки (эпоксидной смолы) для улучшения теплового контакта блока с образцом (см. рис. 2.5). Масса медного массивного блока была в 8 раз больше (846,4 мг), чем масса образца (104,2 мг) для соблюдения изотермических условий передачи тепла. Отличия от измерений  $\Delta T$  – эффекта заключались в том, что измерение температуры велось не на самом образце, а на медном блоке, между двумя частями которого размещался рабочий спай дифференциальной термопары. Таким образом, регистрировались показания температуры блока при изменении внешних условий (магнитного

поля), что позволяет оценить изменение температуры и как следствие – величину  $\Delta Q$  используя следующее выражение [92]:

$$\Delta Q \cong \frac{M}{m_s} C_b \Delta T_b \quad (2.3)$$

где  $M$  – масса медного массивного блока;  $m_s$  – масса исследуемого образца;  $C_b$  – удельная теплоемкость медного блока,  $\Delta T_b$  – изменение температуры медного блока при изменении магнитного поля; Уравнение (2.3) справедливо лишь в том случае, если выполняется условие  $M \gg m_s$ . В иной ситуации, необходимо учитывать количество тепла, которое выделяется (поглощается) образцом при возникновении МКЭ. Для минимизации тепловых потерь, измерительный узел для одновременного измерения  $\Delta T$  – и  $\Delta Q$  – эффектов оборачивался в теплоизолирующий материал из пенопласта.



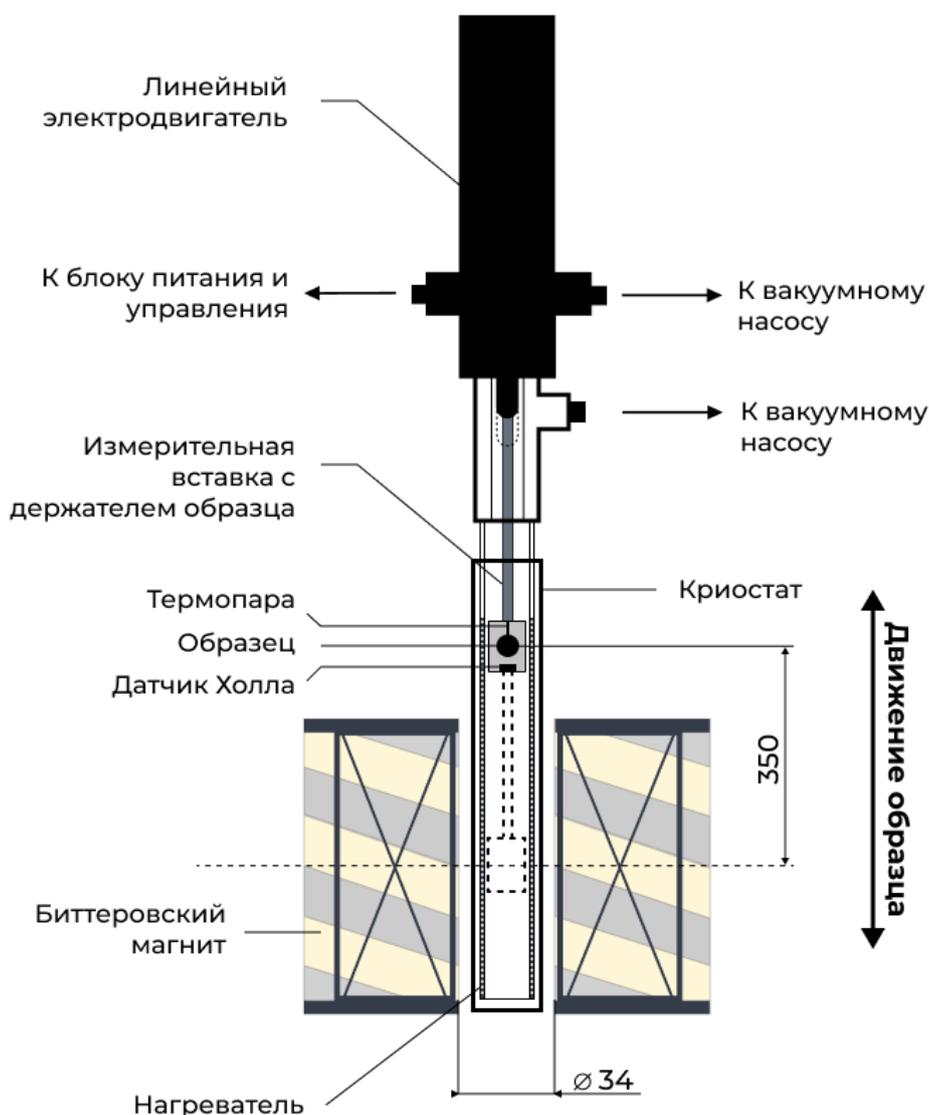
**Рис. 2.5.** Держатель с закрепленными образцами для одновременного измерения  $\Delta T$  – и  $\Delta Q$  – эффектов – *а*; схема и фотография медного блока с образцом – *б*, *в*;

Следует оговориться, что **при дальнейшем обсуждении результатов прямых измерений температурных и полевых зависимостей магнитокалорических  $\Delta T$ – и  $\Delta Q$  – эффектов** будет подразумеваться равенство абсолютной и начальной температур  $T = T_0$ .

#### 2.4.2 Прямое измерение магнитокалорического эффекта экстракционным способом в полях биттеровского магнита

Для проведения измерений адиабатического изменения температуры  $\Delta T_{ad}$  и изотермического выделения тепла  $\Delta Q$  в образцах соединения  $DyAl_2$ , была использована оригинальная экспериментальная установка, разработанная и изготовленная в Международной лаборатории сильных магнитных полей и низких температур. Схема экспериментальной установки представлена на рис. 2.6. В качестве источника магнитного поля, в данной установке используется Биттеровский магнит E150 с максимальной величиной поля до 14 Тл. Проведение экспериментальных измерений осуществляется в диапазоне температур от 4,2 К до 350 К с

помощью криостата замкнутого цикла, в котором размещается вакуумная камера с предварительно установленной в ней измерительной вставкой. Система криостатирования и источник магнитного поля не связаны между собой, что позволяет осуществлять контроль и регулировать как температуру магнита, так и температуру криостата с вакуумной камерой отдельно. Измерения прямым методом, выполняются экстракционным способом по следующему алгоритму. С помощью Биттеровского источника устанавливается определенная напряженность



**Рис. 2.6.** Схема экспериментальной установки для измерения  $\Delta T$  – и  $\Delta Q$  – эффекта прямым методом в поле биттеровского магнита [90]

магнитного поля, при этом измерительная вставка с образцом находятся вне области поля. После достижения необходимой температуры образца в вакуумной камере криостата, измерительную вставку перемещают в центр рабочей области магнита с диаметром отверстия 34 мм. Механическое перемещение вставки в область магнитного поля обеспечивается линейным

электродвигателем фирмы LinMot на расстояние 350 мм за конечное изменение времени 1-3 с для соблюдения адиабатических условий. Скорость ввода измерительной вставки в область магнитного поля составляла от 1 до 10 Тл/с при всех измерениях. Величина остаточного магнитного поля при максимальном удалении образца из рабочей области магнита составляла не более 2%.

### 2.4.3 Прямое измерение магнитокалорического эффекта экстракционным способом с помощью сверхпроводящей криомагнитной системы

Для проведения измерений адиабатического изменения температуры  $\Delta T_{ad}$  и изотермического выделения тепла  $\Delta Q$  в образцах соединения  $DyNi_2$ , а также группы соединений на основе Mn, была использована оригинальная экспериментальная установка, разработанная и изготовленная ООО «Криотрейд инжиниринг».

Внешний вид экспериментального измерительного комплекса, представлен на рис. 2.7. В качестве источника магнитного поля использовали криомагнитную систему, которая состоит из соленоидов Nb–Sn и Nb–Ti и криостата замкнутого цикла (криокулер SHI Cryogenics Group RDK-415D), позволяющего проводить измерения в диапазоне температур от 2 К до 300 К.

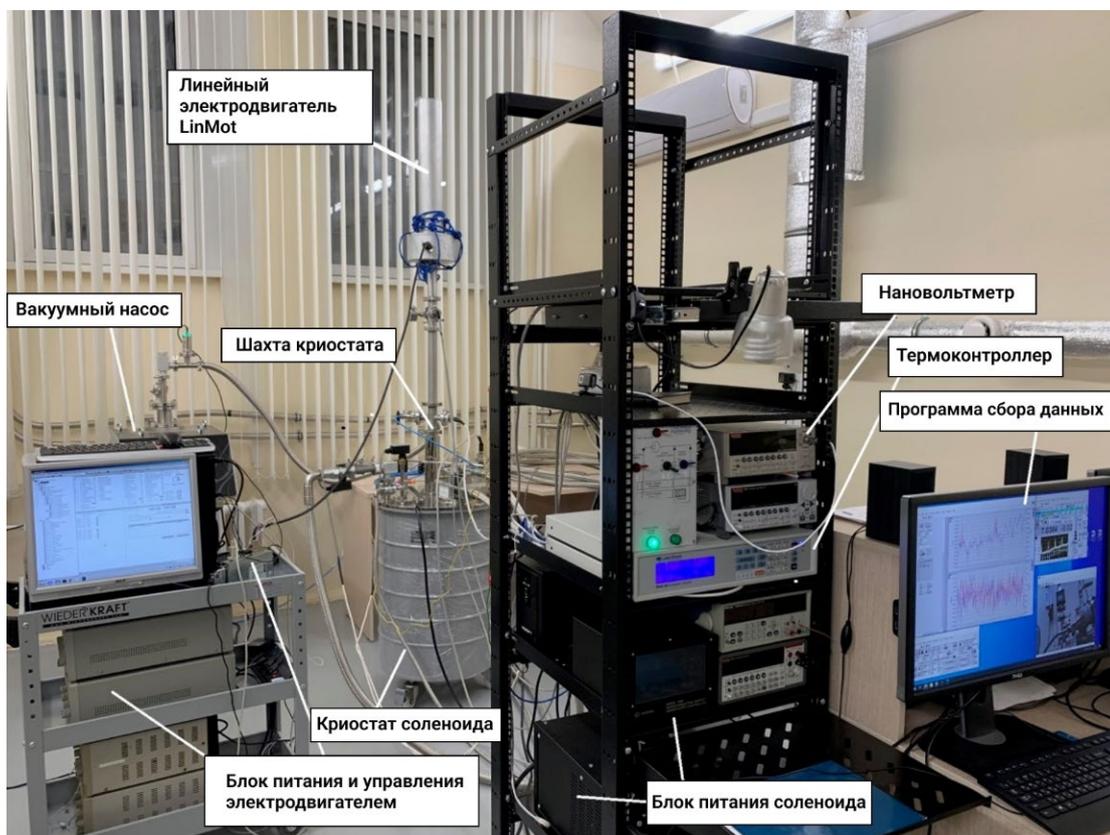
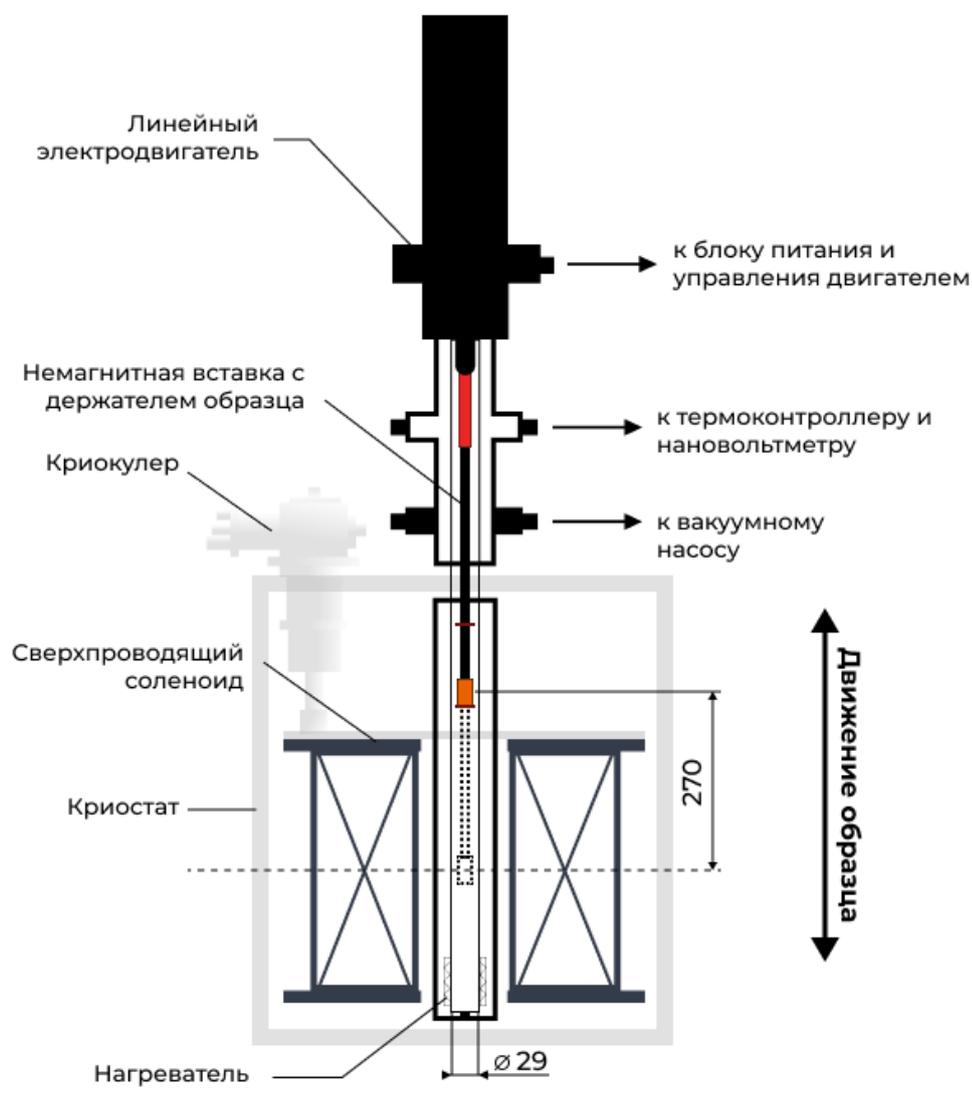


Рис. 2.7. Экспериментальный измерительный комплекс на основе сверхпроводящего соленоида 10 Тл для проведения измерений МКЭ прямым экстракционным методом.

Достижение сверхпроводящего состояния соленоида обеспечивается работой криокулера с гелием в качестве рабочего тела замкнутого контура при температуре ниже 4,2 К, поэтому система криостатирования и источник магнитного поля в данной установке связаны между собой. Процесс захлаживания криомагнитной системы до уровня температур в 10 К осуществляется в течение 42 часов. Вакуумирование осуществляется в течение 6 часов с помощью вакуумной арматуры. Охлаждение шахты до необходимого уровня температур осуществляется с помощью обменного газа – гелия.

Прямые измерения экстракционным способом выполнялись следующим образом. Измерительную вставку с исследуемым образцом помещали в шахту криостата диаметром 29 мм (см. рис. 2.8). Перед проведением измерений вставка, размещенная в шахте криостата, находится вне области магнитного поля.



**Рис. 2.8.** Схема экспериментальной установки для измерения  $\Delta T$  – и  $\Delta Q$  – эффектов прямым методом в поле сверхпроводящего магнита.

Используя сверхпроводящий источник, устанавливается определенная напряженность магнитного поля. По достижению необходимой температуры на держателе образца проводится экстракция - перемещение образца в центр рабочей области магнита. Механическое перемещение вставки в рабочую область сверхпроводящего магнита обеспечивалось линейным электродвигателем фирмы LinMot на расстояние 270 мм до центра за конечное изменение времени 1-3 с для соблюдения адиабатических условий и минимизации колебаний вставки. Электродвигатель размещался в едином вакуумном объеме со вставкой, держателем и образцом. Скорость ввода измерительной вставки в область магнитного поля составляла от 0,3 – 10 Тл/с при всех измерениях. Величина остаточного магнитного поля при максимальном удалении образца из рабочей области магнита составляла не более 5%.

Показания дифференциальной микротермопары регистрировали с частотой 10-12 Гц и измеряли при помощи нановольтметра Keithley 2182a. Показания датчика Холла регистрировали мультиметром Keithley 2100, показания датчика Cernox и питание нихромового нагревателя – при помощи термоконтроллера LakeShore 336. Погрешность эталонного датчика при измерении температуры на держателе образца составляла  $\pm 0,1$  К. Для автоматизации процесса измерений, сбор показаний и обработка сигналов с приборов осуществлялись с помощью программного пакета LabView. Измерения выполняются автоматически: данные, через COM-порт (RS-232) передаются на компьютер, после чего программа сохраняет полученные массивы в памяти компьютера.

#### 2.4.4 Определение магнитокалорического эффекта косвенными методами

Изотермическое изменение магнитной энтропии материала связано с намагниченностью  $M$ , абсолютной температурой  $T$  и напряженностью магнитного поля  $H$  с помощью термодинамического соотношения Максвелла, которое было представлено в разделе 1.2.1 формулой (1.9) и может быть записано в следующем виде:

$$\Delta S_{\text{mag}}(T, \Delta H) = \int_0^H \left( \frac{\partial M(T, H)}{\partial T} \right)_H dH \quad (2.4)$$

Используя аппроксимацию подынтегрального выражения методом конечных разностей и численное интегрирование по правилу трапеций, уравнение (2.4) можно представить в следующем виде [37]:

$$\Delta S_{\text{mag}}(T_{\text{av}}, H) = \frac{\delta H}{\delta T} \left[ \sum_{i=1}^n M(T_{i+1}) - M(T_i) \right] \quad (2.5)$$

где  $\delta T = T_i - T_{i+1}$  – разница температур нижней ( $T_i$ ) и верхней ( $T_{i+1}$ ) изотерм намагниченности;  $n$  – количество точек, полученное для каждой из двух изотерм при изменении магнитного поля от начального ( $H_1 = 0$ ) до конечного ( $H_F$ ) значения при постоянном шаге  $\delta H = (H_F - H_1)/(n - 1)$ . Значения  $\Delta S_{\text{mag}}$  получены для средней температуры  $T_{\text{av}} = (T_i + T_{i+1})/2$  между двумя изотермами намагниченности. Для повышения точности аппроксимации и обеспечения равномерного представления данных, выполнялась интерполяция полевых зависимостей намагниченности  $M(\mu_0 H)$  с дискретным шагом  $\delta H = 0,01$  Тл.

Кроме того, энтропия твердого тела может быть определена из измерений температурных зависимостей теплоемкости путем интегрирования кривой  $C(T)$  следующим образом [78]:

$$S(T) = S_0 + \int_{T_0}^T \frac{C(T)}{T} dT \quad (2.6)$$

где  $S_0$  – значение теплоемкости при минимально измеренной температуре  $T_0$ ; Применяя численные методы, уравнение (2.6) можно преобразовать к следующему виду [37]:

$$S(T) = \frac{1}{2} \left[ C(T_0) + \sum_{i=1}^{n-1} \left( \frac{C(T_i)}{T_i} + \frac{C(T_{i+1})}{T_{i+1}} \right) \times \delta T \right] \quad (2.7)$$

где  $C(T_0)$  – значение теплоемкости при минимально измеренной температуре  $T_0$ ;  $\delta T = T_{i+1} - T_i$  – постоянный шаг, выражаемый в виде разницы между следующей ( $T_{i+1}$ ) и текущей ( $T_i$ ) температурой измерений. Индуцированное магнитным полем изменение энтропии магнитного материала  $\Delta S$ , будет определяться разностью энтропии в приложенном магнитном поле  $S(T, H)$  и в его отсутствии  $S(T, 0)$ :

$$\Delta S(T, \Delta H) = S(T, H) - S(T, 0) \quad (2.8)$$

Следует отметить, что изменение энтропии магнитного материала  $\Delta S$  дает исчерпывающее понимание об интенсивности неравновесных процессов, протекающих в области ФП. Это обусловлено тем, что величина  $\Delta S$  определяемая теплоемкостью является аддитивной и представляет сумму электронного, фононного (решеточного) и магнитного вкладов, тогда как величина  $\Delta S_{\text{mag}}$  позволяет выполнить оценку лишь вклада магнитной подсистемы. В общем случае, вкладом электронной и фононной подсистем пренебрегают в предположении, что они не зависят от величины магнитного поля [80]. Однако при ФП 1-го рода, конкурирующие вклады магнитной и структурной подсистем могут быть сопоставимы, а в случае последнего превышать остальные. Это подтверждается многочисленными результатами исследований магнитных и магнитокалорических свойств в сплавах Гейслера семейств Ni-Mn-X, где ( $X = \text{In}, \text{Sn}, \text{Ga}$ ), а также соединений системы La-Fe-Si, в которых вклад структурной подсистемы является значительным и сопровождается гигантскими значениями МКЭ.

Необходимо оговориться, что понятие теплоемкости при ФП 1-го рода неприменимо исходя из теоретических соображений, поскольку производная ее функции претерпевает разрыв (см. глава 1, раздел 1.2.1). Напротив, полагаясь исключительно на результаты экспериментальных исследований, величина теплоемкости  $C$  является конечной вблизи точки ФП 1-го рода, поскольку инструментально детектировать бесконечно большую величину невозможно. Это позволяет осуществить оценку энтропии  $S$  в окрестности ФП 1-го рода.

Величину адиабатического изменения температуры  $\Delta T_{\text{ad}}$  можно довольно точно оценить косвенно, если известны величины  $\Delta S_{\text{mag}}$  и теплоемкости в приложенном магнитном поле  $C(T, H)$ , что было показано в разделе 1.2.1 в соотношении (1.11). Следует оговориться, что формула (1.11) справедлива в том случае, если теплоемкость слабо зависит от магнитного поля и изменения температуры малы. Изотермическое изменение выделения/поглощения  $\Delta Q$  тепла можно оценить исходя из второго начала термодинамики, как (1.3):

$$\Delta Q(T, \Delta H) = T_{\text{ab}} \Delta S \quad (2.9)$$

Здесь  $T_{\text{ab}}$  – абсолютная температура, при которой выполнена оценка величины  $\Delta S$ . Ограничения при ФП 1-го, равно как и в случае с  $\Delta S$  накладываются и на  $\Delta Q$ . Величина отклонения, которую накладывают приближенные математические методы на косвенно определенные интегральные характеристики МКЭ в случае погрешности измерений намагниченности  $\pm 0,5\%$ , при расчетах  $\Delta S_{\text{mag}}$  составляет  $\pm 7,5\% - 10\%$  согласно [37].

#### 2.4.5 Оценка потерь на вихревые токи

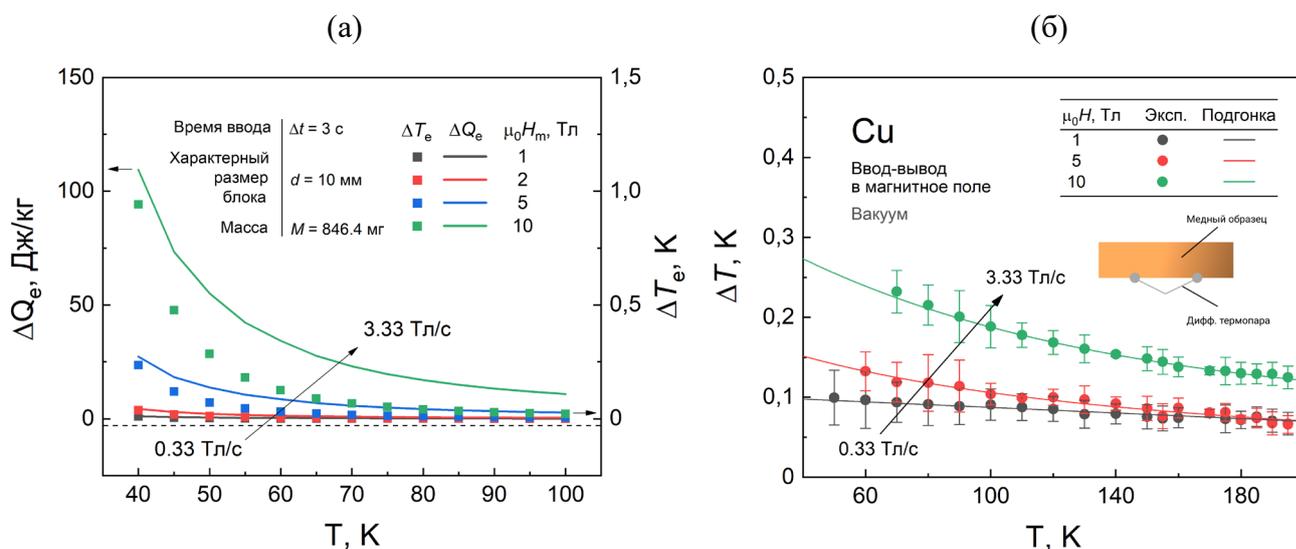
Если образец из проводящего материала с характерным размером  $l$  поместить в переменное магнитное поле с частотой  $f$  и максимальной индукцией  $\mu_0 H_m$ , то, в соответствии с законом электромагнитной индукции Фарадея, изменяющийся во времени магнитный поток индуцирует в образце вихревое электрическое поле. Это поле вызывает в материале вихревые токи (токи Фуко), замкнутые контуры которых лежат в плоскостях, перпендикулярных направлению магнитного потока. В предположении, что магнитное поле полностью проникает в образец, удельная мощность тепловых потерь  $P_e$  на единицу объема, рассеиваемая за счет джоулева нагрева, определяется выражением  $\rho J^2$ , где  $J$  — плотность вихревых токов, а  $\rho$  — удельное электрическое сопротивление материала. Следовательно, полная мощность  $P$ , рассеиваемая в образце посредством вихревых токов, может быть найдена интегрированием этого выражения по объёму  $V$  образца:

$$P_e = \int_V \rho J^2 dV \quad (2.10)$$

Из теоретических расчетов для цилиндрического образца, при размещении его в магнитном поле величиной  $\mu_0 H_m$ , мощность  $P_e$  сводится к конкретной аналитической зависимости, исходя из которой тепло  $\Delta Q_e$ , рассеиваемое вихревыми токами можно оценить следующим образом [92]:

$$\Delta Q_e \approx \frac{\pi^2 d^2 \mu_0 H_m V}{16 \rho M} \left( \frac{d(\mu_0 H)}{dt} \right) \quad (2.11)$$

где  $M$  – масса материала,  $d = l$  – диаметр тела в форме цилиндра; Результаты количественной оценки тепловых потерь  $\Delta Q_e$  для медного массивного блока массой  $M = 846,4$  мг при различных скоростях ввода  $d(\mu_0 H_m)/dt$  от 0,33 Тл/с до 3,33 Тл/с представлены на рис. 2.9а. Значения электросопротивления меди брались из базы данных НИСТ [183]. Исходя из представленных зависимостей видно, что рост скорости ввода от 0,33 Тл/с до 3,33 Тл/с, обусловленный большей напряженностью поля при неизменном времени включения образца в область магнитного поля, обеспечивает рост величины  $\Delta Q_e$ . Экспоненциальный вид зависимостей  $\Delta Q_e(T)$  с понижением температуры указывает на необходимость учета тепловых потерь при прямых измерениях  $\Delta Q$  – эффекта.



**Рис. 2.9.** Температурная зависимость: удельного количества тепла  $\Delta Q_e$  и изменения температуры  $\Delta T_e$  (расчет), рассеиваемого вихревыми токами при времени ввода  $\Delta t = 3$  с медного блока в магнитное поле величиной 1, 2, 5 и 10 Тл в диапазоне температур от 40 до 100 К – а; изменения температуры  $\Delta T$  (прямые измерения) медного образца в диапазоне температур от 50 до 200 К в магнитных полях 1, 5 и 10 Тл.

Максимальная величина  $\Delta Q_e$ , которую образец выделяет при размещении в поле  $\mu_0 H = 10$  Тл составила 117 Дж/кг, что с учетом теплоемкости образца  $C_p = 57,8$  Дж  $(\text{кг К})^{-1}$  при  $T = 40$  К может разогреть медный блок на  $\Delta T_e = 0,9$  К. Эта величина существенна и может быть зарегистрирована

контактными методами, применяемыми в рамках настоящей работы. Для того, чтобы удостовериться в точности и наблюдаемой величине эффекта при проведении прямых параллельных измерений МКЭ, выполнена серия измерений изменения температуры  $\Delta T$  на медном немагнитном образце с размерами  $5 \times 4 \times 1$  мм в среде вакуума в магнитных поля 1, 5 и 10 Тл с временем ввода/вывода  $\Delta t = 3$  с. Оба спая дифф. термопары размещались на медном образце для исключения наводок в виде ЭДС. Соответствующие результаты представлены на рис. 2.9б.

Данные представлены как суммарный ( $\Delta T \downarrow + \Delta T \uparrow$ ) разогрев при единичном цикле намагничивания/размагничивания образца при экстракции в область магнитного поля. Видно, что с понижением температуры, величина  $\Delta T$  растет по экспоненциальному закону, что хорошо коррелирует с формой кривых  $\Delta T_e(T)$ , однако для последней зависимости – наклон более крутой. Прогнозируемая величина  $\Delta T_e$  разогрева из расчета  $\Delta Q_e$  существенно больше, чем полученная по результатам прямых измерений. Это обусловлено различием в размерах и форме образцов. В продолжение обсуждения вопроса тепловых потерь, в рамках данной работы рассматривалось влияние термического сопротивления в зоне контакта пары Cu-Cu и Cu-DyAl<sub>2</sub> в сильных магнитных полях. С результатами этих исследований можно ознакомиться в [A2, A4].

Относительная величина отклонения при измерениях температуры на медном массивном блоке и последующем расчете (по формуле (2.3)) изотермического выделения/поглощения тепла  $\Delta Q$ , составила  $\pm 11\%$  в исследуемом диапазоне температур.

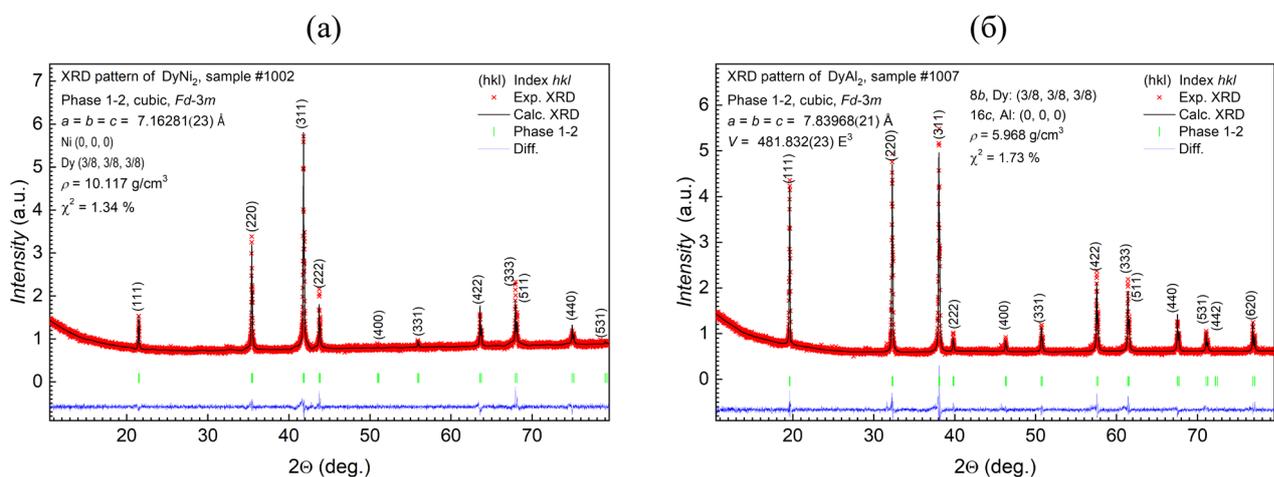
# ГЛАВА 3. КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА, МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА И ПРЯМОЙ МАГНИТОКАЛОРИЧЕСКИЙ ЭФФЕКТ СОЕДИНЕНИЙ $DyNi_2$ и $DyAl_2$

Содержание третьей главы настоящей работы посвящено результатам исследований структурных, магнитотепловых и магнитокалорических свойств поликристаллических образцов соединений  $DyNi_2$  и  $DyAl_2$ , а также анализу и последующей физической интерпретации экспериментальных результатов.

Экспериментальные и расчетные рентгенограммы образцов соединений  $DyNi_2$ ,  $DyAl_2$  получены совместно с младшим научным сотрудником отдела магнетизма твердых тел УрФУ им. первого президента России Б.Н. Ельцина, к. ф.- м. н. М.С. Аникиным. Измерения намагниченности выполнены совместно со старшим научным сотрудником лаборатории физики магнитных материалов НПЦ НАН Беларуси по материаловедению к. ф.- м. н. В.И. Митюком. Элементный анализ микроструктуры поверхности образцов соединений  $DyNi_2$  и  $DyAl_2$  выполнен совместно со старшим научным сотрудником ИПСМ РАН к. ф.-м. н. И.И. Мусабиловым. Измерения МКЭ в адиабатических и изотермических условиях для образца соединения  $DyAl_2$  выполнены сотрудником лаборатории низких температур и сверхпроводимости ИНТСИ ПАН (г. Вроцлав, Польша) к. ф- м. н Ю.С. Кошкидько при непосредственном участии автора.

## 3.1 Фазовый состав и структурные свойства соединений $DyNi_2$ и $DyAl_2$

Рентгенограммы интерметаллических соединений  $DyNi_2$  и  $DyAl_2$  представлены на рис. 3.1. Экспериментальным данным соответствуют красные закрытые символы (exp.), уточненным расчетным значениям – черные сплошные линии (calc.), угловым положениям брегговских рефлексов основной фазы - зеленые вертикальные штриховые линии, различиям между экспериментальными и расчетными интенсивностями – синие сплошные линии (diff.). По результатам фазового анализа экспериментальных рентгенограмм синтезированных сплавов  $DyNi_2$  и  $DyAl_2$  установлено, что кристаллическая структура исследуемых соединений с высокой степенью сходимости описывается гранецентрированной кубической структурой типа  $MgCu_2$  с пространственной группой симметрии  $Fd-3m$ . Преобладание разрешенных рефлексов с четными индексами подтверждает симметрию  $Fd-3m$  и свидетельствует о том, что образец преимущественно однофазный с содержанием доли основной фазы  $\geq 97\%$ . Однако, наблюдаемые нечетные отражения вблизи пиков основной фазы, указывают на содержание примесей. Авторами в работах [36, 185] показано, что содержание примесной фазы составляет не более 2%.



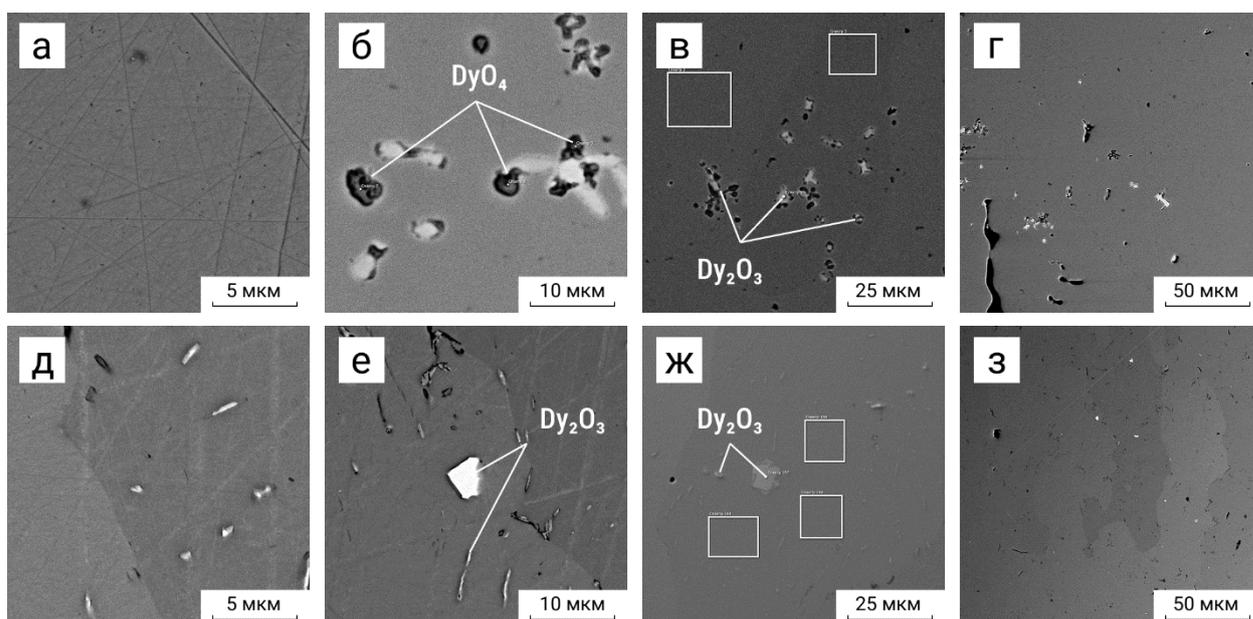
**Рис. 3.1.** Рентгенограммы образцов соединений: *a* – DyNi<sub>2</sub>; *b* – DyAl<sub>2</sub>, измеренные при комнатной температуре

Расчитанные значения параметров кристаллической решетки, полученные из уточненных рентгеновских дифракционных профилей представлены в таблице 3.1. Увеличение параметра решетки обусловлено различием атомных радиусов Ni и Al. В случае Ni атомный радиус составляет ~1,24 Å, тогда как для Al это значение больше ~1,43 Å. Установлено, что в кристаллической структуре исследуемых образцов ионы Dy занимают позиции Вайкоффа 8*b* с координатами (3/8, 3/8, 3/8), тогда как ионы Ni и Al занимают позиции 16*c* с координатами (0, 0, 0). Такое положение ионов типично для соединений со структурой типа C15, характерной для интерметаллидов AB<sub>2</sub> сплавов фаз Лавеса [107].

**Таблица 3.1.** Параметры кристаллической решетки и степень сходимости расчетных значений соединений DyNi<sub>2</sub> и DyAl<sub>2</sub> при комнатной температуре

Соединение	<i>a</i> , Å	<i>b</i> , Å	<i>c</i> , Å	<i>V</i> , Å <sup>3</sup>	$\chi^2$ , %
DyNi <sub>2</sub>	7,1628(2)	7,1628(2)	7,1628(2)	367,492	1,34
DyAl <sub>2</sub>	7,8397(2)	7,8397(2)	7,8397(2)	481,832	1,73

Проведенный анализ элементного состава показал, что синтезированные образцы имеют следующее содержание компонентов: DyNi<sub>2</sub> – Dy<sub>33,4</sub>Ni<sub>66,6</sub> (в ат. %), что соответствует химическому составу Dy<sub>1</sub>Ni<sub>2</sub>; тогда как для DyAl<sub>2</sub> – Dy<sub>32,1</sub>Al<sub>67,9</sub> (в ат. %), что соответствует Dy<sub>0,96</sub>Al<sub>2,04</sub>. Согласно полученным данным, соотношение компонентов сплава DyNi<sub>2</sub> имеет ожидаемый стехиометрический состав, тогда как для DyAl<sub>2</sub> наблюдается отклонение от стехиометрии. По результатам локализованного анализа поверхностей металлографического шлифа установлено (см. рис. 2), что основная матрица исследуемых сплавов соответствует фазе 1:2, которая представлена на SEM-изображениях (SEM, Scanning Electron Microscopy) в виде однородных серых участков.



**Рис. 3.2.** SEM-изображения микроструктуры образцов соединений  $\text{DyNi}_2$  (а-г) и  $\text{DyAl}_2$  (д - з) в приближениях от 5 до 50 мкм в состоянии после гомогенизационного отжига в течении 10 ч при температуре 850 К и 100 ч при температуре 1073 К, соответственно.

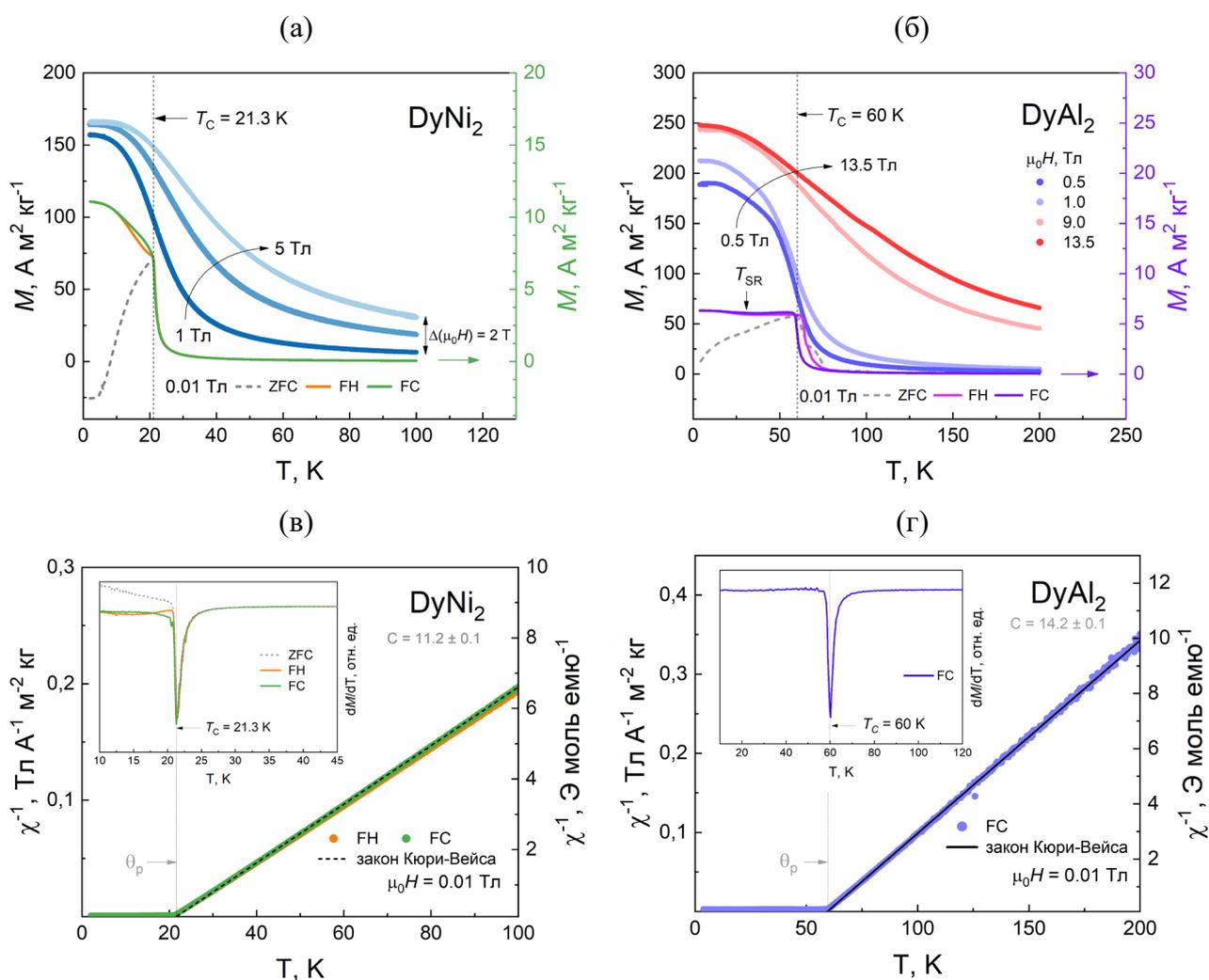
В основной матрице соединений обнаружены включения примесной фазы оксидов  $\text{Dy}_2\text{O}_3$  и  $\text{DyO}_4$ , наблюдаемые посредством ДОРЭ в виде контрастных локализованных участков светлого и темного цвета, с округлой и продолговатой формой длиной не более 15 мкм в продольном и 5 мкм в поперечном сечении. Это подтверждает результаты проведенного рентгенофазового анализа. Возникновение примесной фазы может объясняться тем, что при изготовлении порошков в процессе механического шарового размола в агатовой ступе образцы находились в среде воздуха.

### 3.2 Магнитные свойства соединений $\text{DyNi}_2$ и $\text{DyAl}_2$

Результаты измерений температурных зависимостей намагниченности  $M(T)$  для образцов соединений  $\text{DyNi}_2$  и  $\text{DyAl}_2$  в диапазоне температур от 4 К до 200 К и широком диапазоне магнитных полей до 13,5 Тл представлены на рис. 3.3а, б. На левой оси ординат представлены данные магнитометрии, полученные в высоких магнитных полях по протоколам нагрева в поле с последующим охлаждением (FH-FC). Правая ось ординат отображает результаты измерений в низком магнитном поле 0,01 Тл, выполненные по последовательным протоколам: охлаждение без поля с последующим нагревом в поле (ZFC-FH) и охлаждение в поле (FC).

Экспериментальные кривые намагниченности  $M(T)$  образцов соединений  $\text{DyNi}_2$  и  $\text{DyAl}_2$ , измеренные в низком магнитном поле напряженностью 0,01 Тл как в режиме FC, так и в

режиме FH демонстрируют поведение вейсовского типа. Скачкообразный рост намагниченности по мере понижения температуры характеризует ФП 2-го рода типа «беспорядок-порядок» из ПМ состояния в ФМ упорядочение. Следует отметить, что поведение кривых  $M(T)$  отличается в зависимости от режима проведения измерений. Наблюдаемые различия обусловлены скоростью проведения измерений: так, в режиме FC скорость изменения температуры  $dT/dt$  составляла не более  $2 \text{ K мин}^{-1}$ , тогда как в режиме FH значение скорости было не более  $1,5 \text{ K мин}^{-1}$ . Заметное расхождение кривых  $M(T)$ , полученных по протоколам ZFC и FC ниже температуры  $T_C$ , обусловлено термомагнитной необратимостью, что наблюдалось в [114] и обсуждалось в [129].



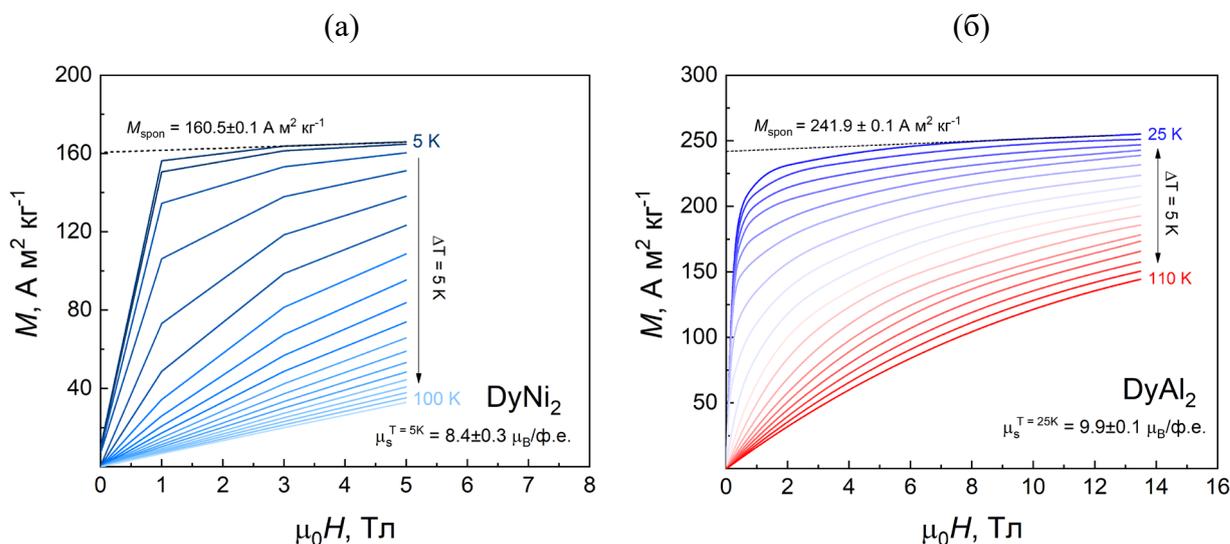
**Рис. 3.3.** Температурные зависимости: *a* – намагниченности соединения  $\text{DyNi}_2$  в постоянных магнитных полях 0,01, 1, 3 и 5 Тл; *б* – намагниченности соединения  $\text{DyAl}_2$  в постоянных магнитных полях 0,01, 0,5, 1, 9 и 13,5 Тл; *в*, *г* - обратной восприимчивости  $\chi^{-1}$  исследуемых образцов, рассчитанной из измерений  $M(T)$ ; **вставки** к рис. 3.3.в, г –  $dM/dT$ ;

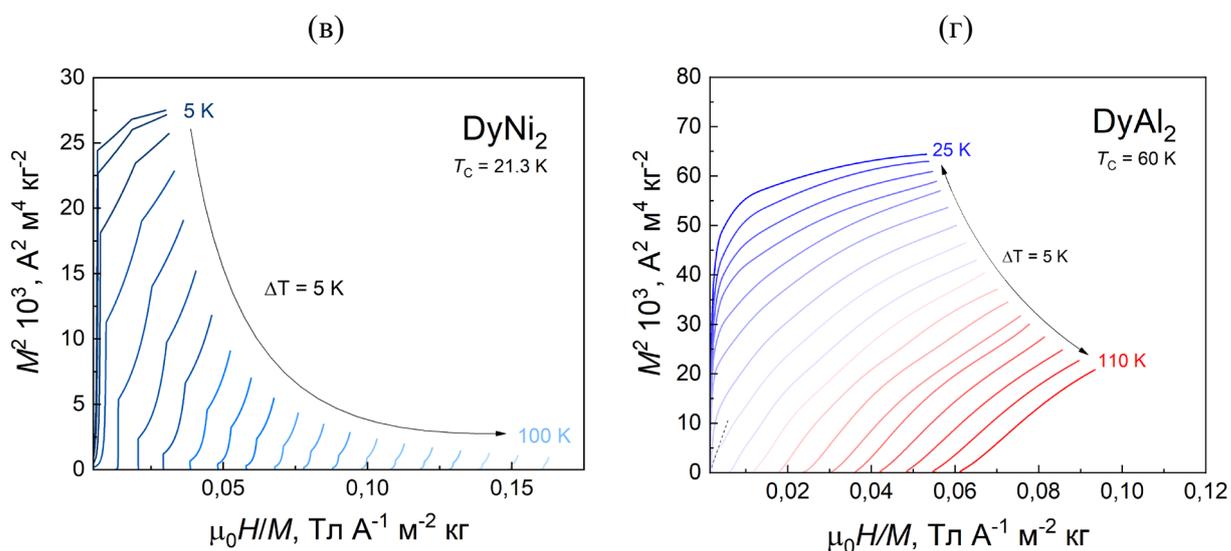
Физическая природа этого явления связана с эффектом закрепления (пиннинга) доменных стенок: при охлаждении в режиме ZFC ниже  $T_C$  формируются домены с хаотической ориентацией намагниченности и занимают энергетически выгодное положение, определяемое дефектами

структуры. В результате, тепловой энергии оказывается недостаточно для полной переориентации магнитных моментов и намагниченность уменьшается. Напротив, при охлаждении в режиме FC приложенное магнитное поле препятствует закреплению доменных стенок, поэтому с понижением температуры при  $T < T_C$  намагниченность увеличивается и выходит на насыщение. Кроме того, для образца соединения  $DyAl_2$  на низкополевой кривой  $M(T)$  ниже  $T_C$  обнаружена аномалия при температуре  $T_{SR} = 30,8$  К, которая связана со спин-ориентационным перестроением магнитных моментов ионов  $Dy^{3+}$  [123, 185].

Используя минимум температурной зависимости первой производной намагниченности  $dM/dT$  (вставки на рис. 3.3в, г), температура ФП (точка Кюри) была найдена равной  $T_C = 21,3 \pm 0,5$  К для образца соединения  $DyNi_2$  и  $T_C = 60,0 \pm 0,7$  К для  $DyAl_2$ . Отличие в определении температуры  $T_C$  в зависимости от режима проведения измерений составило не более 2%. Для анализа магнитного поведения образцов  $DyNi_2$  и  $DyAl_2$ , используя кривые  $M(T)$  построены зависимости величины обратной магнитной восприимчивости  $\chi^{-1}$  от температуры (рис. 3.3в, г) с помощью следующего соотношения  $\chi^{-1} = \mu_0 H / M$ . Как видно из представленных результатов, величина обратной восприимчивости в области температур  $T > T_C$ , которая соответствует парамагнитному состоянию образца, линейно возрастает и подчиняется закону Кюри-Вейсса (аппроксимация сплошной линией на рис. 3.3в, г).

Полевые зависимости изотерм намагничивания  $M(\mu_0 H)$  образцов соединений  $DyNi_2$ ,  $DyAl_2$  представлены на рис. 3.4а, б. Для соединения  $DyNi_2$ , кривые  $M(\mu_0 H)$  получены путем интерполяции экспериментальных зависимостей  $M(T)$  в диапазоне температур от 5 К до 100 К с шагом 5 К в магнитных полях до 5 Тл с шагом 0,01 Тл. В случае соединения  $DyAl_2$  измерения выполнялись в диапазоне температур от 25 К до 110 К с шагом 5 К в широком диапазоне приложенных магнитных полей до 13,5 Тл.





**Рис. 3.4.** Полевые зависимости изотерм намагничивания  $M(\mu_0H)$ : а – образца соединения  $\text{DyNi}_2$  в магнитных полях до 5 Тл, полученные путем интерполяции данных  $M(T)$ ; б – образца соединения  $\text{DyAl}_2$  в магнитных полях до 13,5 Тл; Кривые Белова-Аррота в области магнитного ФП: в –  $\text{DyNi}_2$ , г –  $\text{DyAl}_2$ ;

В полях  $\mu_0H < 1$  Тл намагниченность резко возрастает, что обуславливает смещение стенок доменных границ характерное для ферромагнитного упорядочения. В высоких магнитных полях  $\mu_0H > 4$  Тл наблюдается монотонный рост изотерм намагниченности и позволяет сделать вывод о том, что состояния насыщения не достигается. Отсутствие насыщения, может быть связано с наличием высоких значений полей МКА или вкладом парапроцесса [186-188]. Выше температуры  $T_c$  поведение кривых  $M(\mu_0H)$  типично для парамагнитного состояния во всем диапазоне приложенных магнитных полей. Используя кривые  $M(\mu_0H)$  в рамках анализа и подтверждения рода магнитного фазового перехода построены кривые Белова-Аррота, представленные на рис. 3.4в, г. Известно [189, 190], что положительный наклон кривых полученной зависимости  $M^2 = f(\mu_0H/M)$  вблизи температуры  $T_c$ , соответствует ФП 2-го рода, тогда как отрицательный – ФП 1-го рода. В нашем случае, все кривые вблизи  $T_c$  демонстрируют положительный наклон, что указывает на магнитный ФП 2-го рода.

Представленные на рис. 3.4а, б значения спонтанной намагниченности  $M_{\text{спон}} = 160,5 \pm 0,1 \text{ А м}^2 \text{ кг}^{-1}$  для  $\text{DyNi}_2$  и  $M_{\text{спон}} = 241,9 \pm 0,1 \text{ А м}^2 \text{ кг}^{-1}$  для  $\text{DyAl}_2$  оценивались путем экстраполяции кривой  $M(\mu_0H)$  при минимально измеренной температуре из области сильных магнитных полей до  $\mu_0H = 0$ . Используя значения  $M_{\text{спон}}$ , определены величины спонтанного магнитного момента  $\mu_{\text{спон}}$ . Для определения магнитного момента насыщения  $\mu_s$  образцов соединений  $\text{DyNi}_2$  и  $\text{DyAl}_2$ , были построены зависимости  $M = f(1/\mu_0H)$  и выполнена экстраполяция значений от  $M(1/\mu_0H)$  до  $M(0)$ . Полученные значения магнитных свойств исследуемых образцов представлены в таблице 3.2. Следует отметить, что вычисленные значения

$\mu_s$  и  $\mu_{\text{eff}}$  для соединений  $\text{DyNi}_2$ ,  $\text{DyAl}_2$  количественно согласуются с результатами исследований [36, 123].

**Таблица 3.2.** Магнитные свойства образцов соединений  $\text{DyNi}_2$ ,  $\text{DyAl}_2$

Соединение	Упорядоченное состояние			Парамагнитное состояние			
	$\mu_s$ , $\mu_B/\text{ф.е.}$	$\mu_{\text{spn}}$ , $\mu_B/\text{ф.е.}$	$T_C$ , К	$\mu_{\text{eff}}$ , $\mu_B/\text{Dy}^{3+}$	$\mu_{\text{eff}}$ , $\mu_B/\text{ф.е.}$	$\theta_p$ , К	$C$ , К моль <sup>-1</sup>
	Эксп.	Эксп.		Теор.	Эксп.		
	$\mu_0 H = 0$ Тл			$\mu_0 H = 0,01$ Тл			
$\text{DyNi}_2$	8,4	8,1	21,3	10,6	9,5	21,5	11,2
$\text{DyAl}_2$	9,9	9,4	60,0	10,6	10,7	59,6	14,3

Теоретическая величина эффективного момента магнитных ионов  $\mu_{\text{eff}}$  в парамагнитном состоянии рассчитывалась с точностью  $\pm 0,1 \mu_B$  в предположении, что магнитный момент зависит исключительно от редкоземельной подрешетки ионов  $\text{Dy}^{3+}$  и определялась с помощью следующего соотношения [106]:

$$\mu_{\text{eff}} = g_J \sqrt{J(J+1)} \mu_B \quad (3.1)$$

где  $g_J = 4/3$  – фактор Ланде, а  $J = 15/2$  – величина полного углового момента для свободных ионов  $\text{Dy}^{3+}$ . Следует отметить, что уравнение (1) предполагает, что  $R$ - $R$  взаимодействие магнитных моментов ионов  $\text{Dy}^{3+}$  в  $4f$ -электронной оболочке имеет спин-орбитальный характер, обусловленный как большим спиновым числом  $S = 5/2$ , так и большим орбитальным  $L = 5$ .

Экспериментальные значения эффективного магнитного момента  $\mu_{\text{eff}}$  и парамагнитной температуры Кюри  $\theta_p$  рассчитаны, используя закон Кюри-Вейсса с точностью  $\pm 0,3 \mu_B$  и  $\pm 0,1$  К, соответственно. Расчет величины  $\mu_{\text{eff}}$  осуществлялся по молярной константе Кюри  $C$ , ранее полученной из зависимости  $\chi^{-1} = f(T)$  используя следующее выражение [191]:

$$\mu_{\text{eff}} = \sqrt{8C} \mu_B \quad (3.2)$$

Представленное в табл. 3.2 значение магнитного момента насыщения  $\mu_s$  для образца соединения  $\text{DyNi}_2$  меньше экспериментально вычисленного (с разницей  $1,1 \mu_B$ ) и значительно ниже теоретически предсказываемого значений (с разницей  $2,2 \mu_B$ ) эффективного магнитного момента  $\mu_{\text{eff}}$ . В ситуации с  $\text{DyAl}_2$  наблюдается гораздо лучшее согласие, однако в упорядоченном состоянии величина  $\mu_s$  меньше и отличается от теоретического и экспериментально рассчитанных значений  $\mu_{\text{eff}}$  на  $0,7 \mu_B$  и  $0,8 \mu_B$ , соответственно. В литературе, данное явление связывают с наличием сильной МКА Ду возникающей из-за расщепления уровней основного состояния кристаллическим электрическим полем (КЭП) на  $4f$  – электронной оболочке,

экранированной внешними энергетическими  $s$ - и  $p$ -подуровнями [100-103]. Вопрос влияния КЭП на магнитные свойства соединений  $DyNi_2$  и  $DyAl_2$  в рамках приближения молекулярного поля был детально исследован в работах [185-187]. Авторы показали, что включение в гамильтониан Гейзенберга члена, описывающего КЭП, позволяет достичь хорошего согласия с экспериментальными данными по магнитотепловым и магнитокалорическим свойствам. Схожий подход был применён в работе [188] для соединений  $RA_2$  ( $R = Ho, Er, Dy, Tb, Gd, Sm$ ). По результатам численных расчётов в приближении среднего поля авторы показали, что учёт КЭП и зеемановского члена при приложении внешних магнитных полей подтверждает влияние МКА и количественно воспроизводит зависимости  $M(T)$  в сопоставлении с экспериментальными результатами.

### 3.3 Теплоемкость соединения $DyNi_2$

Результаты измерения температурной зависимости изобарной теплоемкости  $C_p(T)$  для образца соединения  $DyNi_2$  в отсутствие внешнего магнитного поля в диапазоне температур от 10 К до 70 К представлены на рис. 3.5а. Согласно полученным данным, при понижении температуры до критического значения  $T_C$  поведение кривой теплоемкости сопровождается  $\lambda$ -аномалией, что соответствует магнитному ФП 2-го рода из парамагнитного состояния в упорядоченную ферромагнитную структуру. Рост теплоемкости вблизи температуры  $T_C$  обусловлен поглощением тепла вследствие магнитных флуктуаций спиновой подсистемы при приближении к равновесному состоянию [192]. При  $T < T_C$  значения теплоемкости понижаются, что соответствует формированию дальнего магнитного порядка с параллельной ориентацией спинов магнитных моментов атомов Dy.

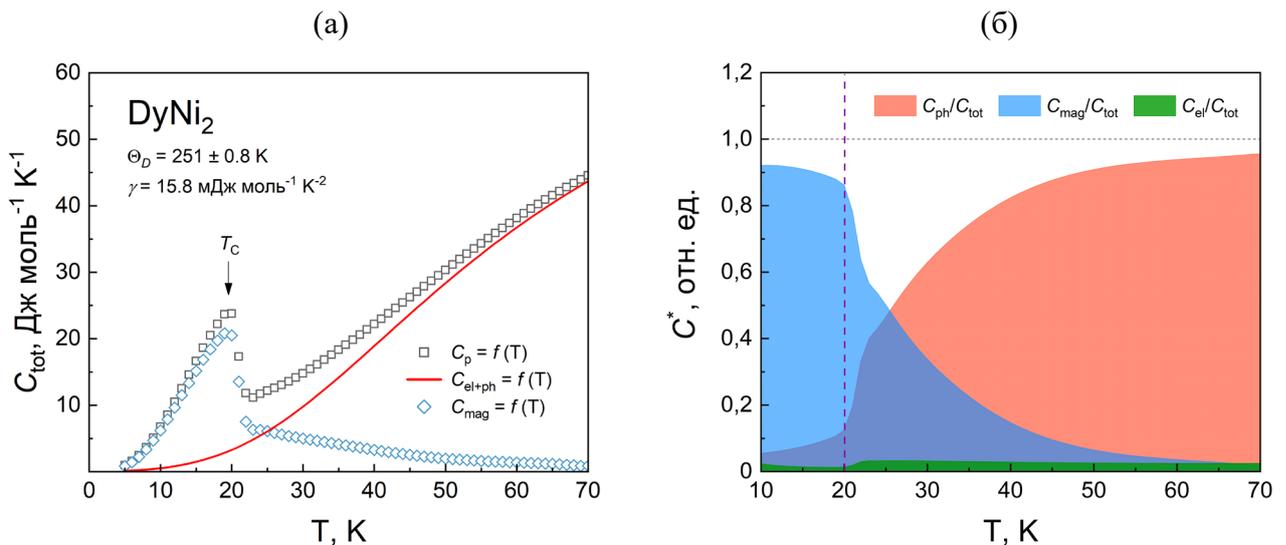
Применительно к экспериментальной кривой  $C_p(T)$ , выполнен анализ вкладов различных подсистем путем разделения полной теплоемкости исследуемого соединения на магнитный и суммарный электрон-фононный вклады. Величину полной теплоемкости можно представить как аддитивную в виде следующего выражения:

$$C_{\text{tot}}(T) = C_{\text{el+ph}}(T) + C_{\text{mag}}(T) \quad (3.3)$$

где  $C_{\text{el+ph}}(T)$  – теплоемкость суммарного электронного и фононного вкладов, которую можно записать в виде линейной комбинации функций Зоммерфельда для электронов проводимости и Дебая для колебаний фононных мод следующим образом:

$$C_{\text{el+ph}}(T) = \gamma T + 9NR \left( \frac{T}{\Theta_D} \right)^3 \int_0^{\Theta_D/T} \frac{x^4 e^x}{(e^x - 1)^2} dx \quad (3.4)$$

здесь  $\gamma$  – коэффициент электронной теплоемкости,  $N = 3$  – количество атомов на формульную единицу,  $R$  – универсальная газовая постоянная и  $\Theta_D$  – температура Дебая. В данной работе принято допущение о равенстве изобарной  $C_p$  и изохорной  $C_V$  теплоемкостей, что справедливо для однородных и изотропных тел. Применяя аппроксимацию уравнением (3.4) к экспериментальным значениям  $C_p(T)$ , выполнена количественная оценка величины  $C_{el+ph}(T)$  представленная на рис. 3.5а сплошной линией. Отклонение полученной кривой от экспериментальных значений составило не более 2% в области температур  $T > 60$  К. В рамках аппроксимации, температура Дебая была найдена равной  $\Theta_D = 251,0 \pm 0,8$  К со значением коэффициента электронной теплоемкости  $\gamma = 15,8 \pm 0,1$  мДж моль<sup>-1</sup> К<sup>-2</sup>. Полученные значения величин  $\Theta_D$  и  $\gamma$  демонстрируют хорошее согласие с результатами более ранних исследований. В работах [193, 194] установлено, что для соединения DyNi<sub>2</sub> величина  $\Theta_D = 250$  К, где коэффициент  $\gamma$  принимался равным 17 мДж моль<sup>-1</sup> К<sup>-2</sup>, значение которого было определено ранее для соединений системы RNi<sub>2</sub> где  $R = La, Lu$ . Величина магнитного вклада  $C_{mag}(T)$ , определялась после вычитания  $C_{el+ph}(T)$  из полной теплоемкости металлической системы.

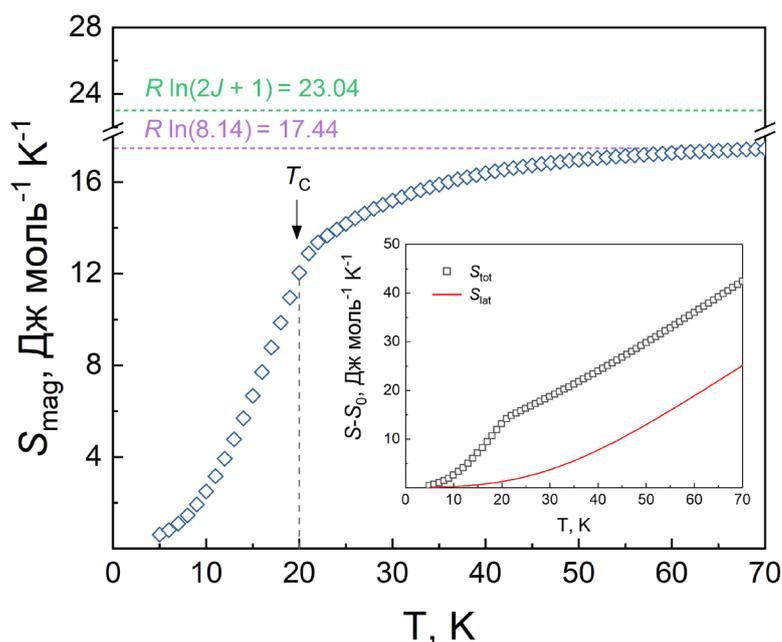


**Рис. 3.5.** Температурные зависимости: полной теплоемкости  $C_{tot}(T)$  с выделением электрон-фононного  $C_{el+ph}(T)$  и магнитного  $C_{mag}(T)$  вкладов – а; нормированной теплоемкости вкладов различных подсистем – б.

Наблюдаемое на рис. 3.5а поведение магнитной части теплоемкости по мере понижения температуры свидетельствует о возникновении магнитных возбуждений, интенсивность которых начинает резко возрастать в области температур магнитного ФП 2-го рода, что характеризует повышение степени магнитного порядка при спин-орбитальном взаимодействии атомов Dy редкоземельной подрешетки. Величина суммарного электрон-фононного вклада превалирует в широком диапазоне температур, однако начинает убывать пропорционально  $\sim T^3$  ниже температуры  $T_C$ . Для наглядного представления вкладов различных подсистем в величину

полной теплоемкости, на рис. 3.5б показана диаграмма нормированной величины теплоемкости  $C^*$  в зависимости от температуры. Оранжевым цветом представлена доля фононного вклада  $C_{ph}/C_{tot}$ , синим цветом – доля магнитного вклада  $C_{mag}/C_{tot}$  и зеленым – доля электронного вклада  $C_{el}/C_{tot}$ . Исходя из полученных данных следует, что понижение температуры приводит к подавлению тепловых колебаний фононов в узлах кристаллической решетки и в точке  $T = T_C$  вклад магнитной подсистемы становится доминирующим. Вклад электронов проводимости остается практически неизменным во всем диапазоне температур.

В предположении, что электронный и фононный вклады не зависят от величины приложенного магнитного поля, получено температурное распределение магнитной части энтропии  $S_{mag}(T)$ , которое вычислялось путем интегрирования кривой  $C_{mag}(T)$  по температуре используя уравнение (2.6), представленное в разделе 2.4.4 главы 2. Согласно данным, представленным на рис. 3.6, магнитная энтропия демонстрирует тенденцию к насыщению в диапазоне температур выше  $T_C$ , однако состояние полного насыщения не достигается вплоть до максимальной температуры измерений. При этом максимальное значение энтропии составляет  $17,4 \text{ Дж (моль К)}^{-1}$  (горизонтальная фиолетовая линия).



**Рис. 3.6.** Температурное распределение магнитной части энтропии  $S_{mag}(T)$ , рассчитанное на основании уравнения (2.6); **вставка** на рис. 3.6 – величина полной энтропии  $S_{tot}(T)$ , а также суммарного электрон-фононного вклада  $S_{el+ph}(T)$

Величина теоретического предела энтропии в парамагнитном состоянии (указана зеленой пунктирной линией на рис. 3.6) с величиной полного углового момента  $J = 15/2$  для ионов  $Dy^{3+}$  определялась с помощью следующего выражения:

$$S_{\text{mag}} = R \ln(2J + 1) \quad (3.5)$$

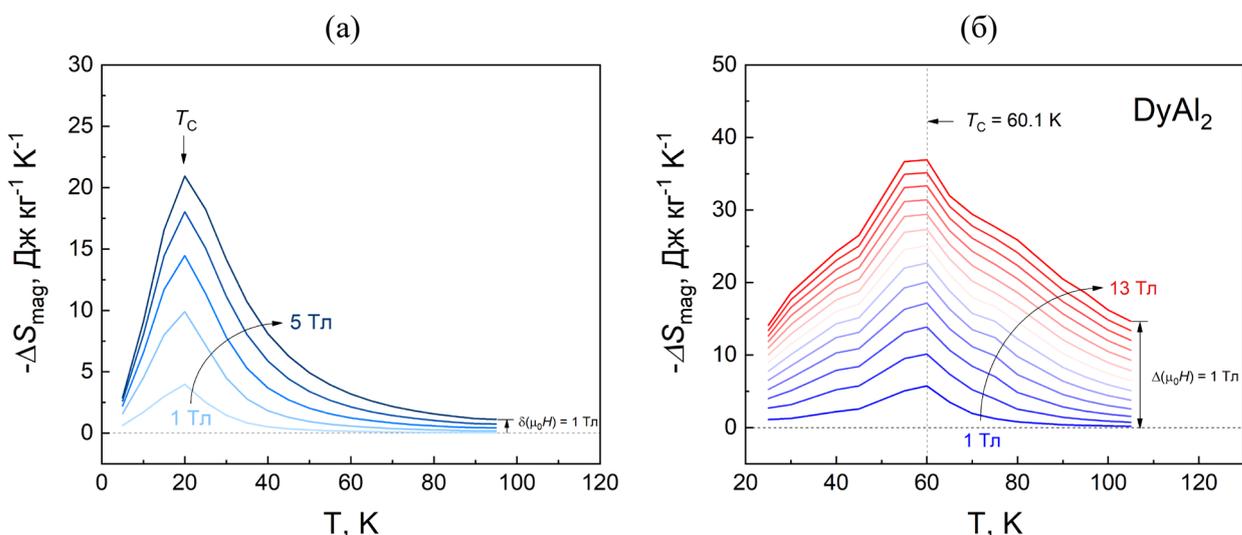
Исходя из того, что поведение кривой энтропии магнитного вклада проявляет тенденцию к насыщению, но не достигает теоретического предела можно сделать вывод о расщеплении уровней основного состояния КЭП [106, 125], обнаруженном по результатам измерений магнитных свойств.

В изолированном ионе  $R$ -подрешетки  $4f$ -электроны имеют вырожденные энергетические состояния с локализованными магнитными моментами. В соединении системы Dy-Ni действие кристаллического поля на ионы Dy и электростатическое взаимодействие с полем соседних ионов, часть из которых являются  $3d$ -электронами ионов Ni приводит к частичному снятию  $(2J+1)$ -кратного вырождения энергетического уровня, которое было у свободного иона  $\text{Dy}^{3+}$  [125]. Несмотря на экранирование  $4f$ -оболочки заполненными  $5s^2$  и  $5p^6$  электронами ионов  $\text{Dy}^{3+}$ , большое орбитальное число  $L = 5$  приводит к анизотропии электронного облака и как следствие формированию дискретных энергетических уровней с характерным для кубической симметрии расщеплением [103, 106, 125]. При этом прямое влияние  $3d$ -электронов Ni на расщепление  $4f$ -уровней относительно мало из-за их пространственного разделения и экранирующего действия внешних электронных оболочек. Преимущественный механизм  $f-d$  взаимодействия в этом случае – косвенный, типа РККИ. По этой причине спиновые магнитные моменты выстраиваются вдоль оси легкого намагничивания. Описанные выше эффекты влияния КЭП для соединений  $R\text{Ni}_2$ , где  $R = \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Gd}, \text{Dy}, \text{Tb}, \text{Ho}, \text{Er}$  были подробно рассмотрены теоретически в [187] и наблюдались экспериментально для псевдобинарных соединений  $\text{Dy}_{1-x}\text{La}_x\text{Ni}_2$  [193] и  $\text{Dy}_{1-x}\text{Sc}_x\text{Ni}_2$  [194], а также нестехиометрических композиций  $\text{Ho}_{1-x}\text{Er}_x\text{Ni}_2$  [195],  $\text{Tb}_{1-x}\text{Er}_x\text{Ni}_2$  [196, 197].

### 3.4 Магнитокалорический эффект в соединениях $\text{DyNi}_2$ и $\text{DyAl}_2$

#### 3.4.1 Температурные и полевые зависимости изменения магнитной части энтропии

Зависимость энтропии магнитной подсистемы от температуры для образцов соединений  $\text{DyNi}_2$ ,  $\text{DyAl}_2$  представлена на рис. 3.7. Величина  $\Delta S_{\text{mag}}$ , рассчитывалась на основании данных полевой зависимости намагниченности  $M(\mu_0 H)$  в диапазоне приложенных магнитных полей для каждого соединения с помощью уравнения (1.5) из раздела 2.4.4 главы 2. Значения  $\Delta S_{\text{mag}}$  получены для средней температуры  $T_{\text{av}} = (T_i + T_{i+1})/2$  между двумя изотермами намагниченности.



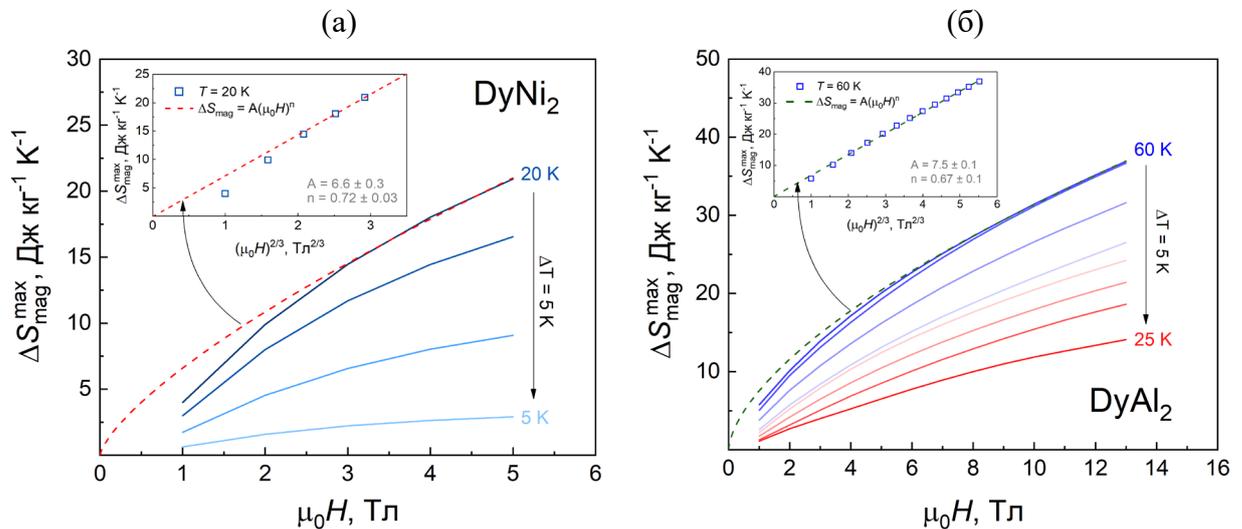
**Рис. 3.7.** Температурные зависимости изотермического изменения энтропии магнитной подсистемы  $-\Delta S_{\text{mag}}$  образцов: *a* –  $\text{DyNi}_2$ ; *б* –  $\text{DyAl}_2$ .

Исходя из результатов представленных на рис. 3.7, максимальная величина изменения энтропии магнитной подсистемы составила  $-\Delta S_{\text{mag}} = -20,9 \text{ Дж (кг К)}^{-1}$  в магнитном поле 5 Тл при  $T = 20 \text{ К}$  для образца соединения  $\text{DyNi}_2$  и  $-\Delta S_{\text{mag}} = -36,9 \text{ Дж (кг К)}^{-1}$  в магнитном поле 13 Тл при  $T = 60 \text{ К}$  для  $\text{DyAl}_2$ . Высокие значения величины  $-\Delta S_{\text{mag}}$  в настоящей работе для образцов поликристаллических соединений  $\text{DyNi}_2$  и  $\text{DyAl}_2$ , количественно сопоставимы с результатами предшествующих исследований [36, 123].

По мере роста приложенного магнитного поля, наблюдается увеличение значений  $\Delta S_{\text{mag}}$  с наибольшим изменением в области магнитного ФП. Кривые демонстрируют типичное для ФП 2-го рода поведение: величина энтропии растет по мере повышения температуры и в точке  $T = T_C$  претерпевает максимум, после которого дальнейшее повышение температуры приводит к понижению значений магнитной энтропии. Проводя сравнительный анализ экспериментальных кривых  $-\Delta S_{\text{mag}}(T)$  для образцов соединений  $\text{DyNi}_2$  и  $\text{DyAl}_2$  с теоретическими результатами [185-187], полученными при изменении магнитного поля до 5 Тл можно отметить, что характер кривых и температуры, при которых достигается максимум  $-\Delta S_{\text{mag}}$  согласуются с результатами данной работы. Однако, максимальные значения  $-\Delta S_{\text{mag}}$ , полученные экспериментально при изменении магнитного поля  $\mu_0 H = 5 \text{ Тл}$ , несколько ниже. Это различие связано с тем, что теоретические расчеты проводились для монокристаллических образцов с магнитным полем, приложенным параллельно легкой оси намагничивания в направлении  $\langle 100 \rangle$ , в то время как экспериментальные данные настоящей работы, получены для поликристаллических образцов.

Результаты полевого распределения максимальных значений изменения энтропии магнитной подсистемы в диапазоне температур магнитоупорядоченного состояния с начальной температурой, близкой к  $T_C$ , представлены на рис. 3.8а, б. Видно, что кривые  $-\Delta S_{\text{mag}}^{\text{max}}(\mu_0 H)$  с

ростом приложенного магнитного поля имеют нелинейный характер и линейризуются с понижением температуры. Это свидетельствует о том, что упорядочение спинов с ростом поля при  $T \ll T_C$  уменьшает вклад магнитных степеней свободы в энтропию, тем самым понижая ее значения.



**Рис. 3.8.** Полевые зависимости изотермического изменения энтропии магнитной подсистемы  $-\Delta S_{\text{mag}}$  в диапазоне температур магнитоупорядоченного состояния:

*a* – образца соединения  $\text{DyNi}_2$ ; *б* – образца соединения  $\text{DyAl}_2$ ;

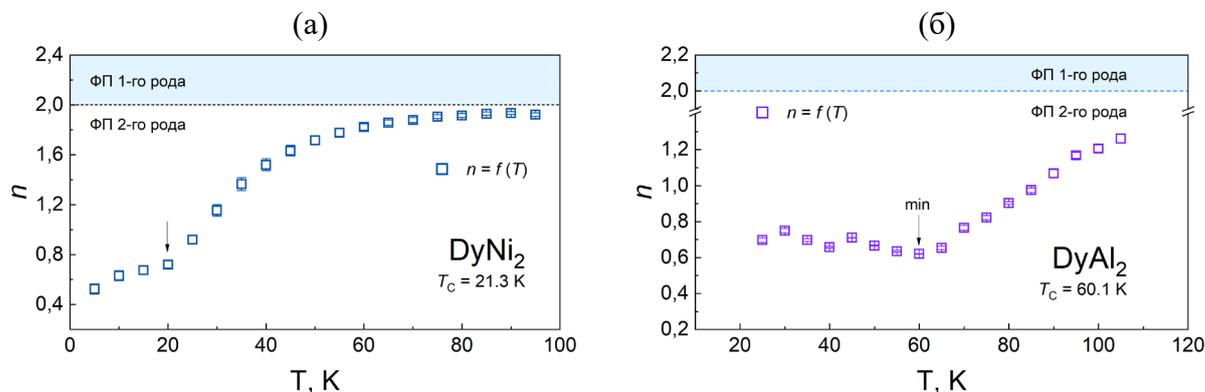
**вставки** к рисункам –  $-\Delta S_{\text{mag}}^{\text{max}} \sim (\mu_0 H)^{2/3}$

Полевая зависимость изменения энтропии магнитной подсистемы может быть представлена в виде степенного закона следующим образом [82, 196]:

$$-\Delta S_{\text{mag}}^{\text{max}} \propto A(\mu_0 H)^n \quad (3.6)$$

где  $A$  – угловой коэффициент, а  $n$  – показатель степени, установленное значение которого в рамках теории среднего поля при  $T = T_C$  составляет  $n = 2/3$  или  $n = 0,66(6)$ . Для соединений  $\text{DyNi}_2$  и  $\text{DyAl}_2$ , аппроксимация полевых зависимостей  $-\Delta S_{\text{mag}}^{\text{max}}(\mu_0 H)$  уравнением (3.6) при температуре, близкой к  $T_C$  (указана красной (а) и зеленой (б) пунктирными линиями на рис. 3.8), позволила получить значения  $n = 0,72 \pm 0,03$  для  $\text{DyNi}_2$  и  $n = 0,67 \pm 0,04$  для  $\text{DyAl}_2$ . Исходя из линейного вида построенных зависимостей  $-\Delta S_{\text{mag}}^{\text{max}} = f(\mu_0 H)^{2/3}$  (вставки на рис. 3.8), вычисленные значения показателя  $n$  подтверждают справедливость применения теории среднего поля для исследуемых интерметаллических соединений  $\text{DyNi}_2$ ,  $\text{DyAl}_2$ . Относительное отклонение полученных значений от  $n = 2/3$  составило не более 8% и находится в пределах типичного расхождения результата для реальных материалов, поскольку модель среднего поля является приближением. Лучшее согласование наблюдается с результатами авторов в работах [2, 83], где показатель степени  $n = 0,72$  при  $T = T_C$  и определялся из уравнения состояния Аррота-

Ноакса, полученного методом ренормализационной группы в рамках гипотезы скейлинга со значением критических показателей  $\beta = 0,45$ ,  $\gamma = 1,35$  и  $\delta = 4,3$ , тогда как в модели среднего поля используются значения  $\beta = 0,5$ ,  $\gamma = 1$  и  $\delta = 3$ .



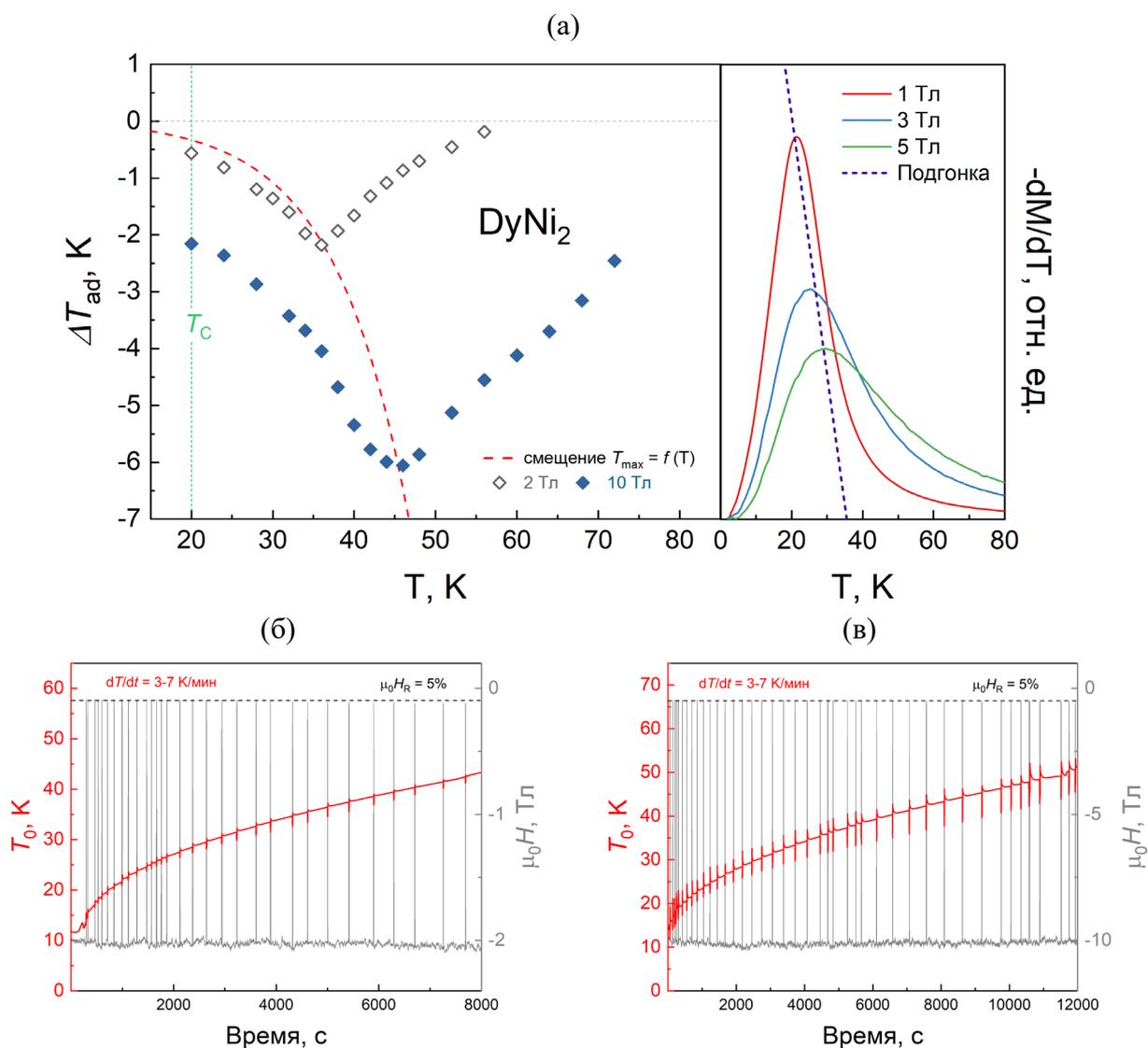
**Рис. 3.9.** Температурные зависимости показателя степени  $n$  образцов соединений  $\text{DyNi}_2$  (а) и  $\text{DyAl}_2$  (б) при аппроксимации от сильного поля  $\mu_0 H = 13 \text{ Тл}$

Для анализа и подтверждения рода магнитного ФП выполнена аппроксимация кривых  $-\Delta S_{\text{mag}}^{\text{max}}(\mu_0 H)$  уравнением (3.6) и построены температурные зависимости  $n = f(T)$ , представленные на рис. 3.9. Показатель степени  $n$  является одним из способов определения типа фазового перехода: если  $n > 2$ , то переход считают ФП 1-го рода (область выделенная голубым цветом), напротив  $n < 2$  – ФП 2-го рода [84]. Для исследуемых соединений, верхний температурный предел кривой, при котором  $n \rightarrow 2$  является известным следствием закона Кюри-Вейсса, поскольку вид зависимости  $-\Delta S_{\text{mag}} = f(\mu_0 H)$  приобретает квадратичный характер, в то время как намагниченность начинает линейно зависеть от поля с ростом температуры [191]. При этом, по многочисленным экспериментальным результатам для семейств магнитомягких материалов показано [83, 84], что при  $T \ll T_c$  значение  $n \rightarrow 1$ . В текущей работе, такая тенденция наблюдается в ситуации с  $\text{DyAl}_2$ , однако для соединения  $\text{DyNi}_2$  величина  $n$  с понижением температуры ниже  $T_c$  уменьшается. Характерный минимум зависимостей  $n = f(T)$  при  $T = T_c$  (отмечен стрелками) еще раз подтверждает ранние предположения о том, что переход является ФП 2-го рода.

### 3.4.2 Температурные и полевые зависимости адиабатического изменения температуры

Прямым экстракционным методом, описанном в разделах 2.4.1 и 2.4.3, проведена серия измерений адиабатического изменения температуры  $\Delta T_{\text{ad}}$  для образцов соединений  $\text{DyNi}_2$ ,  $\text{DyAl}_2$ . Температурные зависимости  $\Delta T_{\text{ad}} = f(T)$  для соединения  $\text{DyNi}_2$  были измерены в диапазоне температур от 20 К до 70 К при снятии магнитных полей величиной 2 и 10 Тл согласно следующему протоколу: размещенный в среде высокого вакуума  $10^{-5}$  мбар образец, извлекался

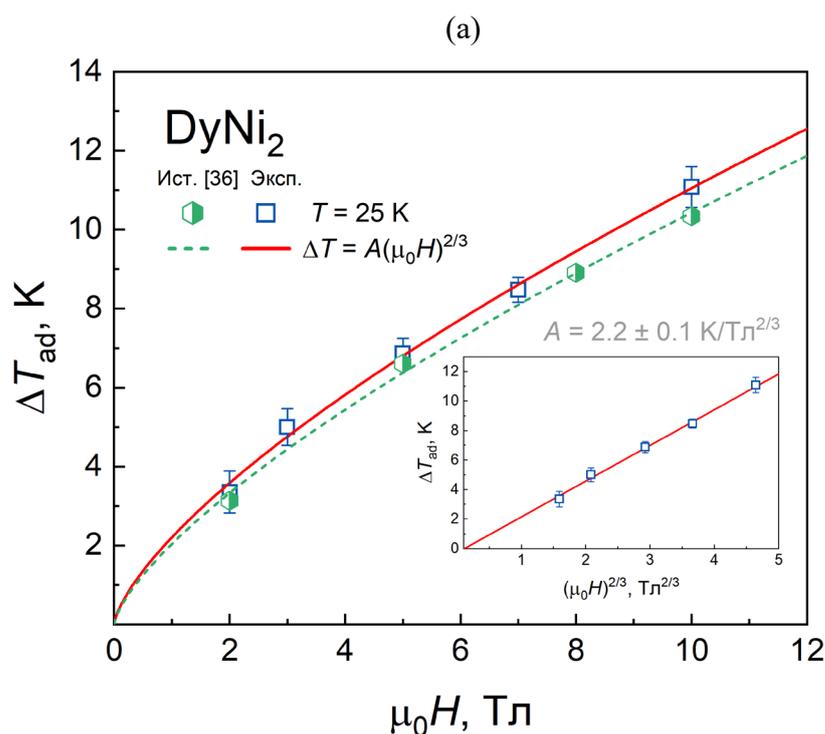
из области магнитного поля за время  $\Delta t = 1$  с. в режиме адиабатического размагничивания при установившейся начальной температуре  $T_0$  и скорости охлаждения  $dT/dt = 3-7$  К/мин. Напротив, полевые зависимости были измерены при начальной температуре  $T_0 = 25$  К, близкой к  $T_C$  при приложении магнитных полей 2, 3, 5, 7 и 10 Тл по следующему протоколу: размещенный в среде газообразного гелия 1 бар образец, перемещался в область магнитного поля за время  $\Delta t = 1$  с. в режиме адиабатического намагничивания при установившейся начальной температуре  $T_0$  и скорости нагревания не более 1,5 К/мин. Результаты измеренных температурных  $\Delta T_{ad}(T)$  зависимостей адиабатического изменения температуры для образца соединения  $DyNi_2$  в среде вакуума представлены на рис. 3.10.

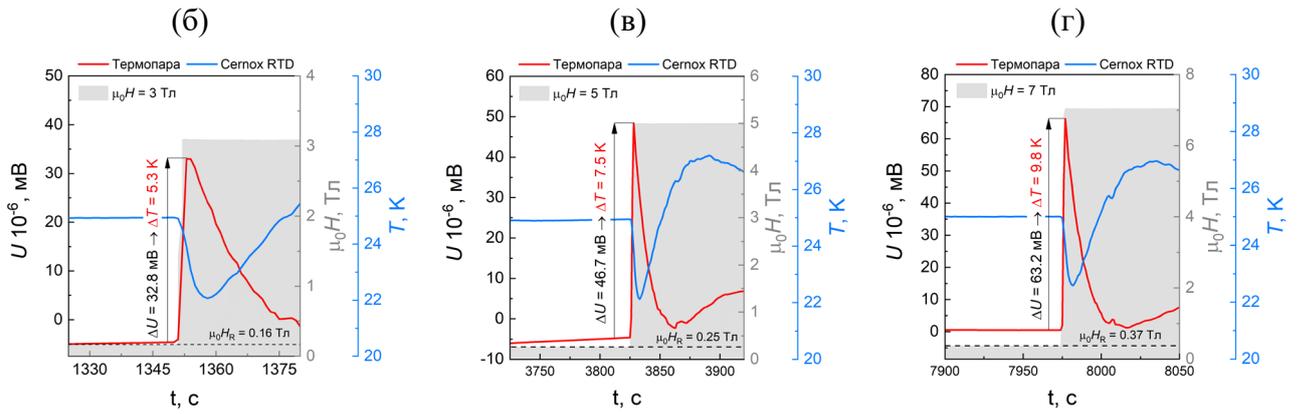


**Рис. 3.10.** *а* – температурные зависимости: величины  $\Delta T_{ad}$  для образца соединения  $DyNi_2$  в магнитных полях 2 и 10 Тл (слева), первой производной намагниченности в магнитных полях 1, 3 и 5 Тл (справа); *б, в* – временные профили температуры образца в магнитных полях 2 и 10 Тл, соответственно;

Временные профили температуры образца при проведении измерений показаны на рис. 3.10б, в. Согласно данным на рис. 3.10а, максимальные значения адиабатического изменения температуры составили  $\Delta T_{\text{ad}} = -2,2$  К и  $\Delta T_{\text{ad}} = -6,2$  К при снятии магнитных полей 2 и 10 Тл, соответственно. Эти значения не согласуются с результатами ранних исследований, в рамках которых величина  $\Delta T_{\text{ad}}$  при приложении магнитного поля 10 Тл составила 10,6 К [36]. Наблюдаемое смещение максимальных значений в область высоких температур ( $T > T_c$ ) имеет нелинейный характер и аномально для исследуемого образца, однако уже наблюдалось ранее при измерении МКЭ в режиме адиабатического размагничивания для поликристаллического Gd [198]. Для наглядности, на рис. 3.10а (справа), показана зависимость  $dM/dT$  от температуры, исходя из которой видно, что приложение сильных магнитных полей смещает температуру, при которой достигается равновесное ферромагнитное состояние в высокотемпературную область, однако характер этого смещения линейный с коэффициентом  $K_s = 2,5$  К/Тл, тогда как в случае измерения МКЭ это значение меньше и составляет  $K_s = 0,7$  К/Тл. Таким образом, можно сделать вывод, что кинетические эффекты обусловленные релаксацией спин-спиновой и спин-решеточной подсистем не объясняют наблюдаемое смещение максимальной температуры: при адиабатическом размагничивании, скорость изменения поля  $dH/dt = 10$  Тл/с и температуры  $dT/dt = 3-7$  К/мин существенно превышает характерные времена спин-спиновой и спин-решеточной релаксации [192, 199].

Иная ситуация наблюдается при измерениях  $\Delta T_{\text{ad}}$  в режиме адиабатического намагничивания в среде газообразного гелия. Результаты полевых  $\Delta T_{\text{ad}}(\mu_0 H)$  зависимостей адиабатического изменения температуры представлены на рис. 3.11.





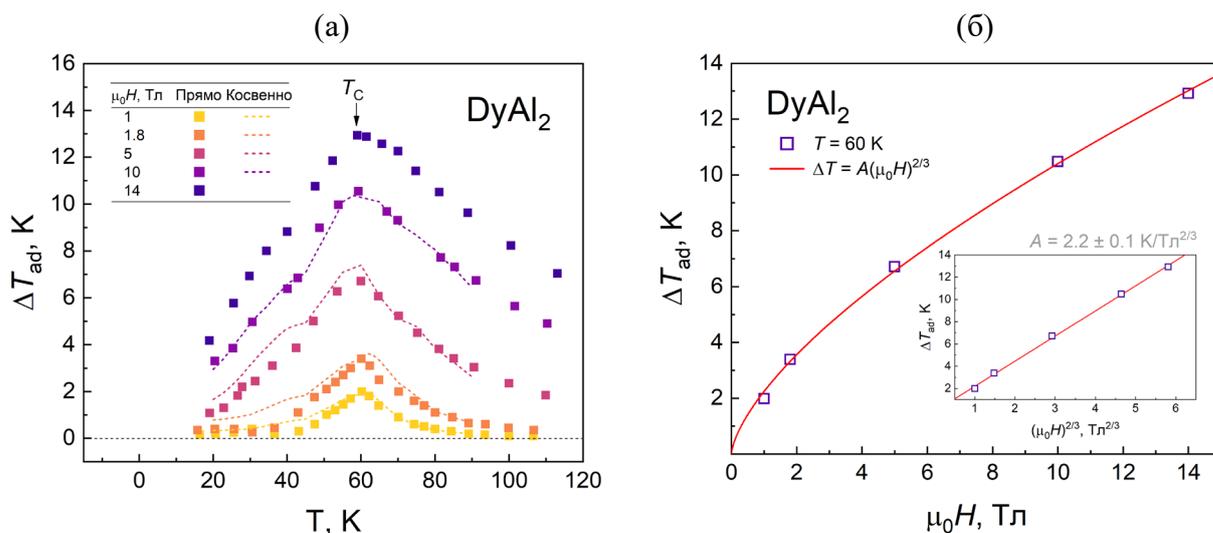
**Рис. 3.11.** *a* – полевая зависимость величины  $\Delta T_{ad}$  для образца соединения  $DyNi_2$  в магнитных полях 2, 3, 5, 7 и 10 Тл при начальной температуре  $T_0 = 25$  К; *б*, *в*, *г* – временные профили напряжения на термопаре при начальной температуре  $T_0 = 25$  К в магнитных полях 3, 5 и 7 Тл, соответственно; **вставка** к рис. 3.11а -  $\Delta T_{ad} \sim (\mu_0 H)^{2/3}$ .

Исходя из того, что поведение кривой на рис. 3.11а при начальной температуре  $T_0 = 25$  К подчиняется степенному закону  $\Delta T_{ad} = f(\mu_0 H)^{2/3}$ , а значения адиабатического изменения температуры согласуются с результатами ранее опубликованных теоретических [186, 200] и экспериментальных ([36] - указаны зелеными символами) работ, можно сделать вывод о достижении ферромагнитного состояния и отсутствии смещения максимальных значений  $\Delta T_{ad}$ . Кроме полевой зависимости, на рис. 3.11б, в, г показаны результаты временных зависимостей напряжения на дифференциальной микротермопаре при приложении внешних магнитных полей 3, 5 и 7 Тл. При экстракции образца в область магнитного поля за время  $\Delta t = 1$  с, термопара демонстрирует отклик в виде растущего сигнала напряжения, который увеличивается с ростом величины  $\mu_0 H$ .

Сравнительный анализ значений  $\Delta T_{ad}$ , полученных при различных протоколах проведения измерений позволяет сделать вывод, что основными факторами возникающего смещения, которое наблюдается в среде вакуума при адиабатическом размагничивании являются: во-первых, высокая скорость изменения температуры при охлаждении – 3-7 К/мин, тогда как в случае газообразного гелия значение скорости составляло не более 1,5 К/мин, а во-вторых, величина остаточного магнитного поля  $\mu_0 H_R$  (около 5%), которая продолжает действовать на образец по мере его извлечения из магнитного поля, что способствует формированию неоднородного магнитного состояния.

Измерения для образца соединения  $DyAl_2$  выполнялись в среде вакуума с условиями, аналогичными протоколу полевых измерений образца  $DyNi_2$ . Результаты температурных  $\Delta T_{ad}(T)$  и полевых  $\Delta T_{ad}(\mu_0 H)$  зависимостей адиабатического изменения температуры соединения  $DyAl_2$  представлены на рис. 3.12. Измерения выполнялись в диапазоне температур от 20 К до 110 К и широком диапазоне приложенных магнитных полей – 1, 1,8, 5, 10 и 14 Тл. Пунктирная линия –

результаты косвенного расчета по формуле (1.13). Видно, что данные качественно согласуются. Значения теплоемкости для расчета по (1.13) брались из работы [123].



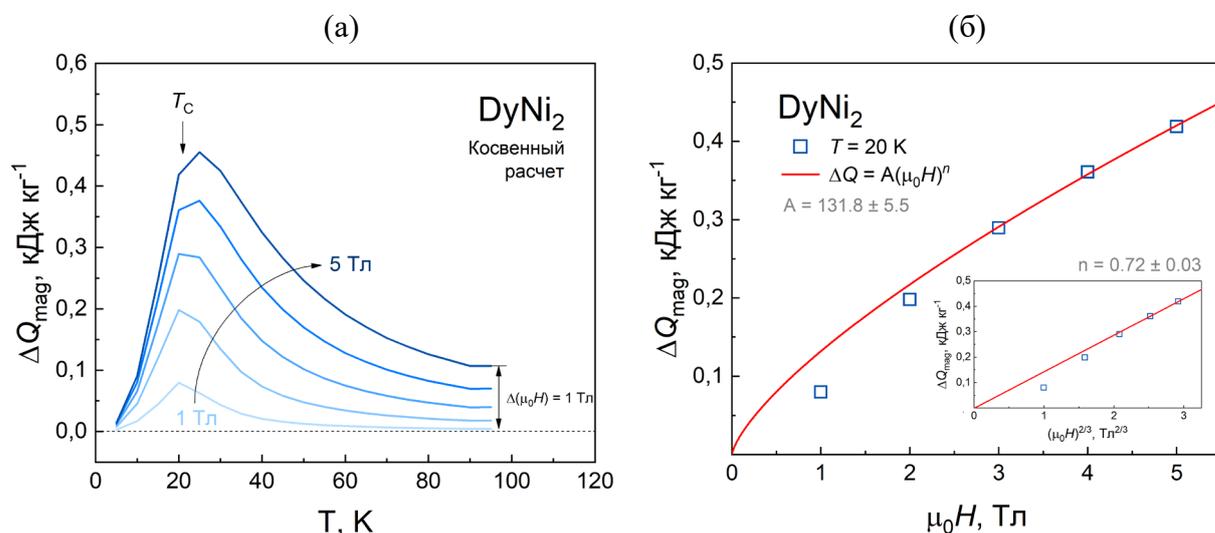
**Рис. 3.12.** Температурные (а) и полевые (б) зависимости адиабатического изменения температуры  $\Delta T_{\text{ad}}$  образца соединения  $\text{DyAl}_2$ ; **вставка** к рис. 3.12б -  $\Delta T_{\text{ad}} \sim (\mu_0 H)^{2/3}$ .

Из рис. 3.12а видно, что адиабатическое изменение температуры  $\Delta T_{\text{ad}}$  достигает максимальных значений в непосредственной близости к температуре  $T_C$ . Максимальное значение адиабатического изменения температуры составило  $\Delta T_{\text{ad}} = 12,9$  К в магнитном поле 14 Тл. С ростом магнитного поля, величина  $\Delta T_{\text{ad}}$  возрастает пропорционально  $\sim H^{2/3}$ , что наблюдается на рис. 3.12б. Максимальные значения  $\Delta T_{\text{ad}}$  хорошо согласуются с результатами более ранних исследований, например: авторами в работе [123], при приложении импульсного магнитного поля напряженностью  $\mu_0 H = 10$  Тл, получено значение  $\Delta T_{\text{ad}} = 11$  К при  $T = 62$  К, тогда как в данной работе значение  $\Delta T_{\text{ad}} = 10,6$  К при  $T = 60$  К в магнитном поле 10 Тл. Смещения, которое было обнаружено ранее для образца соединения  $\text{DyNi}_2$  в данном случае не наблюдается. Это обусловлено тем, что скорость изменения температуры при проведении измерений составляла не более 1 К/мин. Среди материалов с ФП 2-го рода, сопоставимых по величине  $\Delta T_{\text{ad}}$  с  $\text{DyNi}_2$  и  $\text{DyAl}_2$  в исследуемом температурном диапазоне, можно отметить никелиды  $\text{HoNi}_2$  со значением  $\Delta T_{\text{ad}} = 8,7$  К или  $\text{ErNi}_2$  с  $\Delta T_{\text{ad}} = 6,2$  К при температурах вблизи  $T_C$  в магнитном поле 5 Тл [136].

### 3.4.3 Температурные и полевые зависимости изотермического выделения тепла

Исследование изотермического поглощения/выделения тепла для образца соединения  $\text{DyNi}_2$  выполнено косвенно в диапазоне температур от 5 К до 95 К в магнитных полях до 5 Тл, используя полученные зависимости  $-\Delta S_{\text{mag}}(T)$  согласно термодинамическому уравнению (2.9),

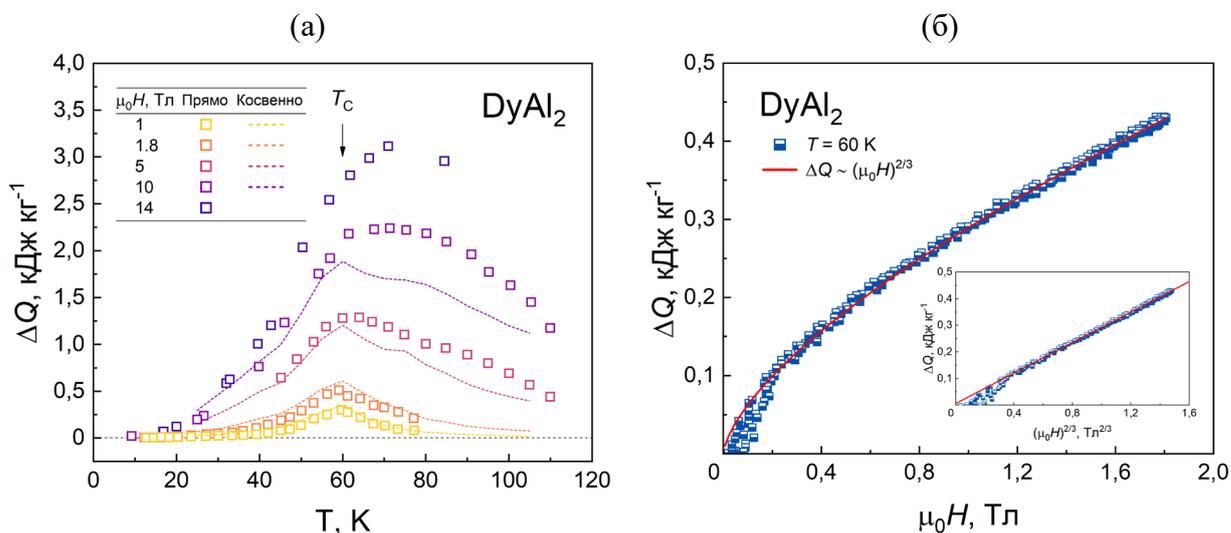
указанному в разделе 2.4.4 главы 2. По результатам косвенного расчета при температуре, близкой к температуре магнитного ФП 2-го рода, возникает выделение тепла с максимальным значением  $\Delta Q_{\text{mag}} = 428 \text{ Дж кг}^{-1}$  при  $T = 25 \text{ К}$  в приложенном магнитном поле 5 Тл. Соответствующие результаты представлены графически в виде температурных зависимостей на рис. 3.13а. Нелинейный характер кривой  $\Delta Q_{\text{mag}}(\mu_0 H)$ , наблюдаемый на рис. 3.13б с ростом магнитного поля, качественно следует степенному закону  $\Delta Q_{\text{mag}} = f(\mu_0 H)^{2/3}$  с показателем степени  $n = 2/3$  при аппроксимации из области высоких магнитных полей. Это говорит о том, что в области парапроцесса происходит изменение энергии обменного взаимодействия, что обусловлено подавлением локальных флуктуаций спиновой подсистемы в  $4f$ -электронной оболочке атомов Dy при приложении сильных магнитных полей. Однако, равно как и в случае с величиной  $-\Delta S_{\text{mag}}$ , лучшее согласие достигается при значении  $n = 0,72$ , что видно на вставке рис. 3.13б.



**Рис. 3.13.** Температурные (а) и полевые (б) зависимости изотермического выделения тепла  $\Delta Q_{\text{mag}}$  для образца соединения  $\text{DyNi}_2$ ; **вставка** к рис. 3.13б -  $\Delta Q_{\text{mag}} \sim (\mu_0 H)^{2/3}$ .

Результаты прямых измерений температурных зависимостей изотермического выделения/поглощения тепла для образце соединения  $\text{DyAl}_2$  в области магнитного ФП 2-го рода показали, что под действием приложенного магнитного поля величиной 14 Тл происходит выделение тепла с максимальным значением  $\Delta Q = 3,1 \text{ кДж кг}^{-1}$  при температуре  $T_0 = 71 \text{ К}$  (см. рис. 3.14а). Предполагается, что максимальное значение  $\Delta Q$ , полученное экспериментально при адиабатическом намагничивании, должно соответствовать количеству тепла, которое выделяется образцом в результате фазового превращения. По этой причине, проведен сравнительный анализ экспериментально измеренной величины изотермического выделения тепла (квадратные символы) и значений  $\Delta Q_{\text{mag}}$  (указаны пунктирными линиями), полученных на основании уравнения (8), исходя из которого отличие результатов составило около 25% в области температур  $T > T_c$ . Объяснением столь сильного различия является тот факт, что достижение

парамагнитного состояния сопровождается ростом энергии тепловых колебаний  $k_B T \geq k_B T_C$ , которая в конечном счете превышает обменную. Результаты измерения зависимости  $\Delta Q(\mu_0 H)$  при температуре  $T = T_C$  в магнитных полях до 1.8 Тл представлены на рис. 3.14б. Выполняется линейная зависимость  $\Delta Q$  от  $(\mu_0 H)^{2/3}$  в области магнитных полей от 0 до 1,8 Тл.



**Рис. 3.14.** Температурные (а) и полевые (б) зависимости изотермического выделения тепла для образца соединения  $\text{DyAl}_2$ ; вставка к рис. 3.14б -  $\Delta Q \sim (\mu_0 H)^{2/3}$ .

Видно, что поведение кривой аналогично результатам, полученным ранее для образца  $\text{DyNi}_2$  и демонстрирует тенденцию к насыщению с ростом магнитного поля. Следует отметить, что для исследуемых сплавов  $\text{DyNi}_2$ ,  $\text{DyAl}_2$  рост магнитного поля приводит к смещению температуры, при которой достигается максимальное значение  $\Delta Q$  в область  $T > T_C$ . Это может объясняться стабилизацией ферромагнитного состояния [201] высоким магнитным полем и тем, что теплоемкость является функцией  $C_p(T, H)$ , которая в высоких полях при  $T > T_C$  понижается.

Полученные в ходе экспериментов результаты изотермического поглощения тепла  $\Delta Q$  имеют высокие значения, которые сопоставимы и даже превышают значения для чистых РЗМ и материалов на их основе, а также сплавов Гейслера семейств  $\text{Ni-Mn-X}$  ( $X = \text{In, Ga}$ ) и материалов на основе  $\text{Mn}$ . В рамках сравнения следует обратить внимание на то, что отношение массы медного блока  $M = 846,4$  мг к массе исследуемого образца  $m = 104,2$  мг составило  $M/m \approx 8$ , тогда как соотношение масс в других работах составляло от 10 до 30. В данном исследовании, максимально обнаруженная величина  $\Delta Q$  для соединения  $\text{DyAl}_2$  составила  $\Delta Q = 3,1$  кДж  $\text{кг}^{-1}$  в магнитном поле  $\mu_0 H = 14$  Тл при  $T_0 = 71$  К с отношением  $M/m \approx 10$ . В работе [92], для поликристаллического  $\text{Gd}$  установлено значение  $\Delta Q = 5,9$  кДж  $\text{кг}^{-1}$  в магнитном поле  $\mu_0 H = 10$  Тл вблизи  $T_C$  с отношением  $M/m \approx 13$ . Для соединения  $\text{TbNi}_2$  [136] в магнитном поле  $\mu_0 H = 10$  Тл значение  $\Delta Q = 1,0$  кДж  $\text{кг}^{-1}$  вблизи  $T_C$  с отношением масс  $M/m \approx 10$ , против  $\Delta Q = 2,2$  кДж  $\text{кг}^{-1}$  для  $\text{DyAl}_2$  в данной работе. Для сплава  $\text{Ni}_{2.16}\text{Mn}_{0.84}\text{Ga}$  значение  $\Delta Q = 6,1$  кДж  $\text{кг}^{-1}$  в магнитном поле

$\mu_0 H = 14$  Тл при  $T = T_M$  [202], в то время близкий по составу  $Ni_{2.18}Mn_{0.82}Ga$  демонстрирует изменение  $\Delta Q = 4,6$  кДж кг<sup>-1</sup> в магнитном поле  $\mu_0 H = 14$  Тл с отношением  $M/m \approx 22$  [92]. Автором в работе [203], при исследовании монокристаллического  $MnAs$ , было установлено рекордное значение  $\Delta Q = 9,3$  кДж кг<sup>-1</sup> в магнитном поле  $\mu_0 H = 10$  Тл с отношением масс  $M/m = 20$ .

Важно отметить, что разогрев медного блока токами Фуко может оказывать существенное влияние на конечную величину  $\Delta Q$  при низких температурах, как было показано в разделе 2.4.5. главы 2. Это можно объяснить различными факторами: во-первых, скорость изменения  $dH/dt$  растет при увеличении напряженности магнитного поля с неизменным временем экстракции ( $\Delta t = 1$  с); во-вторых, величина удельного электросопротивления медного блока понижается, а значит мощность, рассеиваемая вихревыми токами согласно уравнению (2.11) увеличивается. Результаты на рис. 3.14 представлены после вычета тепла из-за разогрева токами Фуко.

### 3.5 Сравнительный анализ магнитокалорических свойств и оценка применимости соединений $DyNi_2$ и $DyAl_2$ в качестве рабочих тел для установок на основе твердотельного магнитного охлаждения.

Результаты комплексного исследования магнитокалорических свойств в интерметаллических соединениях  $DyNi_2$ ,  $DyAl_2$  систематизированы в таблице 3.3. В ней приведены интегральные характеристики МКЭ, полученные при приложении внешних магнитных полей 5 Тл и 10 Тл, соответствующие максимальным значениям вблизи температуры магнитного ФП 2-го рода. Значения  $-\Delta S_{mag}$  и  $\Delta Q$  в поле 10 Тл для  $DyNi_2$  брались из [36]. Для различия методов, использованы следующие обозначения: верхний индекс (К) - расчет косвенным методом; верхний индекс (П) - значения, полученные методом прямых измерений.

**Таблица 3.3.** Температура магнитного упорядочения ( $T_C$ ) и магнитокалорические свойства исследуемых образцов соединений  $DyNi_2$ ,  $DyAl_2$

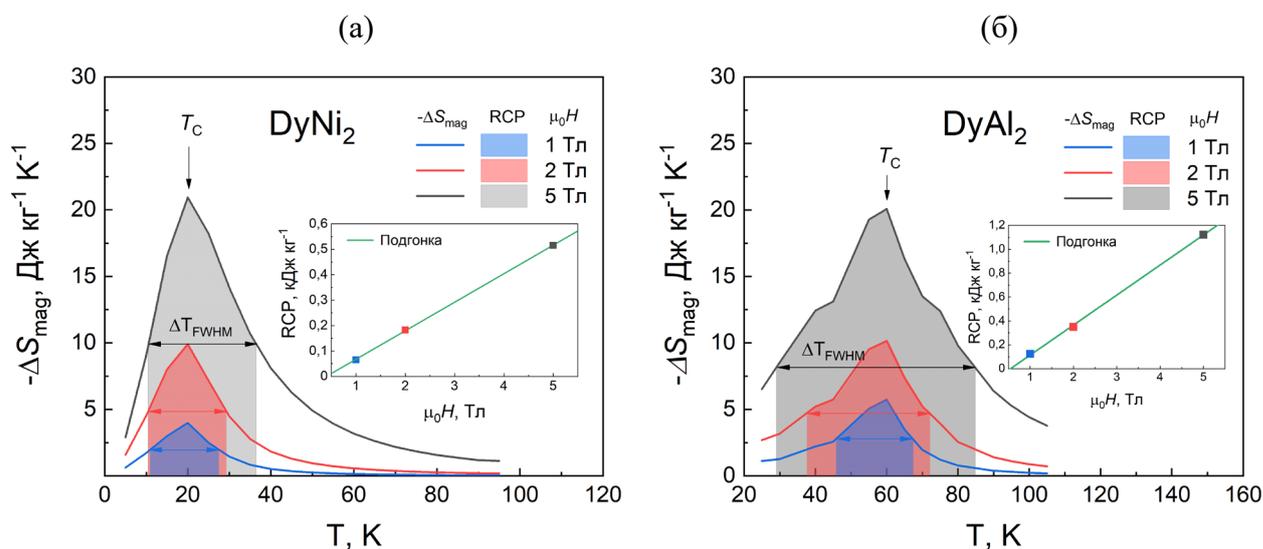
Соединение	$T_C$ , К	$-\Delta S_{mag}$ , Дж (кг К) <sup>-1</sup>		$\Delta T_{ad}$ , К		$\Delta Q$ , Дж кг <sup>-1</sup>	
		5 Тл	10 Тл	5 Тл	10 Тл	5 Тл	10 Тл
		$DyNi_2$	21,3	20,3 <sup>К</sup>	32,5 <sup>К</sup>	7,5 <sup>П</sup>	11,1 <sup>П</sup>
$DyAl_2$	60,0	20,1 <sup>К</sup>	31,4 <sup>К</sup>	6,7 <sup>П</sup>	10,6 <sup>П</sup>	1279 <sup>П</sup>	2149 <sup>П</sup>

Из табл. 3.3 следует, что при замещении Ni на Al в исследуемых образцах, значения как адиабатического изменения температуры  $\Delta T_{ad}$ , так и изотермического изменения энтропии  $-\Delta S_{mag}$  понижаются. Это объясняется ослаблением косвенного обменного взаимодействия

локализованных магнитных моментов  $R$ -подрешетки с электронами проводимости при замещении  $d$ -элемента (Ni) на  $p$ -элемент (Al) из-за роста в разнице энергий на внешней электронной оболочке. Таким образом, вклад спин-орбитального взаимодействия уменьшается. Изменение локального окружения ионов Dy также приводит к перераспределению электронной плотности, поскольку разница электроотрицательности согласно шкале Полинга в случае системы Dy-Ni составляет  $\Delta\chi = 0,69$ , тогда как в случае с Dy-Al это значение меньше  $\Delta\chi = 0,39$  и говорит о том, что металлическая связь приобретает более ковалентный характер. При этом, увеличение ковалентности химической связи, приводит к усилению КЭП.

Принципиально иная картина, наблюдается при анализе изотермического выделения тепла  $\Delta Q$ : для соединения  $DyNi_2$  величина  $\Delta Q$  существенно ниже, чем для  $DyAl_2$ . Это различие объясняется в рамках термодинамического соотношения (2.3) - поскольку  $\Delta Q$  прямо пропорционален как теплоемкости системы, так и изменению температуры при ФП: более высокая температура упорядочения  $T_C$  в случае  $DyAl_2$  закономерно приводит к значительно большим значениям  $\Delta Q$  по сравнению с  $DyNi_2$ .

Используя результаты  $-\Delta S_{\text{mag}}(T)$  (рис. 3.7), для исследуемых образцов выполнена оценка относительной охлаждающей способности  $RCP$  в магнитных полях 1, 2 и 5 Тл по формуле (1.28) представленной в разделе 1.2.5 главы 1. Соответствующие результаты представлены графически на вставке рис. 3.15 и показаны количественно в таблице 3.4. Цветом под кривыми  $-\Delta S_{\text{mag}}(T)$  обозначены площади, которые характеризуют охлаждающую способность материала в рабочем диапазоне температур  $\Delta T_{\text{FWHM}}$ .



**Рис. 3.15.** Изменение энтропии магнитной подсистемы образцов соединений  $DyNi_2$  и  $DyAl_2$  в зависимости от температуры; **вставки** к рис. 3.15 - относительная охлаждающая способность  $RCP$  в магнитных полях 1, 2 и 5 Тл.

Из анализа графических зависимостей  $RCP(\mu_0H)$  наблюдается ожидаемый рост значений охлаждающей способности при замене Ni на Al. Прежде всего, это обусловлено увеличением ширины пика  $-\Delta S_{\text{mag}}$  и, соответственно, рабочего диапазона температур  $\Delta T_{\text{FWHM}} = T_{\text{hot}} - T_{\text{cold}}$ , в котором магнитный материал эффективно может отводить или напротив, подводить тепло. Такое размытие пика происходит по причине того, что степень магнитного порядка при переходе от Ni к Al снижается.

**Таблица 3.4.** Температура упорядочения  $T_C$ , максимальное изменение энтропии  $-\Delta S_{\text{mag}}$ , максимальное изотермическое выделения тепла  $\Delta Q$ , относительная охлаждающая способность  $RCP$  и диапазон рабочих температур  $\Delta T_{\text{FWHM}}$  для исследуемых соединений DyNi<sub>2</sub>, DyAl<sub>2</sub> в приложенных магнитных полях 1, 2 и 5 Тл

Соединение	$T_C$ , К	$\mu_0H$ , Тл	$-\Delta S_{\text{mag}}$ , Дж (кг К) <sup>-1</sup>	$\Delta Q$ , Дж кг <sup>-1</sup>	$RCP$ , Дж кг <sup>-1</sup>	$\Delta T_{\text{FWHM}}$ , К	$T_{\text{cold}}$ , К	$T_{\text{hot}}$ , К
DyNi <sub>2</sub>	21,3	1	4,0	80	65	16,5	11	27,5
		2	9,9	198	183	18,8	10,5	29,3
		5	20,3	428	515	26,0	10,5	36,5
DyAl <sub>2</sub>	60,0	1	5,7	301	124	21,6	45,8	67,4
		2	10,2	510	350	34,5	37,6	72,1
		5	20,1	1279	1122	55,9	29,0	84,9

Величины магнитного поля 1, 2 и 5 Тл наиболее актуальны для применений в промышленных энергетических установках с точки зрения их воспроизводимости и безопасности использования, поэтому сравнение в табл. 3.4 значений термодинамических величин осуществлялось именно для них. Величина  $RCP$  дает исчерпывающее понимание об эффективности рабочего тела, а именно – полезное количество тепла, которое можно отвести от тела в рабочем диапазоне температур, в то время как величина  $\Delta Q$  позволяет оценить максимальное количество тепла, которое может выделяться телом при конкретной температуре. Это обуславливает меньшие по сравнению с  $\Delta Q$  значения  $RCP$ . В исследуемых соединениях DyNi<sub>2</sub> и DyAl<sub>2</sub>, с ростом температуры Кюри и приложенного магнитного поля, наблюдается тенденция к уменьшению величины  $-\Delta S_{\text{mag}}$ , и одновременному росту величины  $\Delta T_{\text{FWHM}}$ . Это позволяет сделать вывод о том, что рассматриваемые соединения потенциально могут быть использованы в качестве рабочих тел для установок магнитного охлаждения на основе термодинамических циклов Эриксона или Брайтона [99] и в идеальном случае – Карно, при температурах сжижения азота N<sub>2</sub> или водорода H<sub>2</sub>. Например, прямой альтернативой азоту

( $T_{\text{кип}} = 77 \text{ K}$ ) может выступить  $\text{DyAl}_2$ , а заменой водороду ( $T_{\text{кип}} = 20 \text{ K}$ ) может стать  $\text{DyNi}_2$ . Рассуждая о возможности применения таких соединений в каскадных термодинамических циклах, можно выделить целый ряд тяжелых РЗМ от Gd до Tm семейств  $R\text{Ni}_2$  и  $R\text{Al}_2$ , которые способны работать от температуры сжижения природного газа (120 K) до температуры сжижения водорода.

### 3.6 Теоретическая интерпретация магнитных и магнитокалорических свойств соединений $\text{DyNi}_2$ и $\text{DyAl}_2$

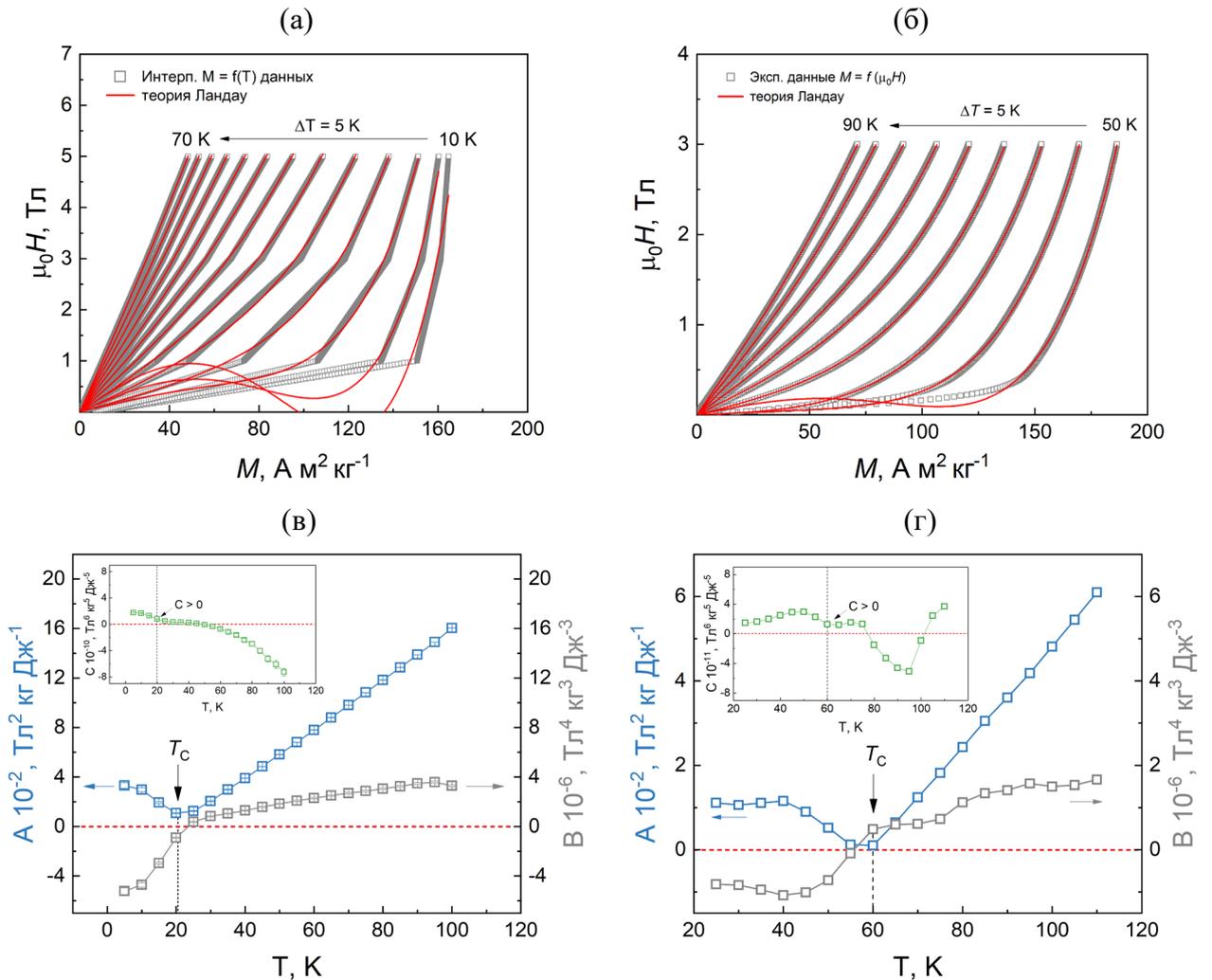
Для теоретической интерпретации экспериментальных результатов по магнитным и магнитокалорическим свойствам соединений  $\text{DyNi}_2$  и  $\text{DyAl}_2$ , а также для анализа характера и типа магнитного ФП, была использована  $s-d$  модель Иное-Шимизу [204, 205]. Данный подход широко применяется для описания магнитного поведения МКЭ материалов. В рамках данной модели, феноменологическое описание магнитных свойств может быть дано разложением свободной энергии  $F$  в ряд по намагниченности  $M$  до шестой степени, согласно формуле (1.17), которую можно записать в следующем виде:

$$F = \frac{1}{2}A(T)M^2 + \frac{1}{4}B(T)M^4 + \frac{1}{6}C(T)M^6 - \mu_0HM \quad (3.7)$$

где  $A(T)$ ,  $B(T)$  и  $C(T)$  – коэффициенты разложения, зависящие от температуры. Данные коэффициенты могут быть определены путём аппроксимации зависимости  $\mu_0H(M)$  вблизи температуры магнитного упорядочения (в данном случае:  $T = T_C$ ) с использованием уравнения Ландау, которое связывает магнитное поле  $\mu_0H$  и намагниченность  $M$  следующим образом:

$$\mu_0H = A(T)M + B(T)M^3 + C(T)M^5 \quad (3.8)$$

Результаты аппроксимации экспериментальных кривых  $\mu_0H(M)$  уравнением (2.8) при температурах в области магнитного ФП для  $\text{DyNi}_2$  и  $\text{DyAl}_2$  представлены на рис. 3.16а, б. Используя кривые аппроксимации из рис. 3.16а, б, были получены температурные зависимости коэффициентов  $A(T)$ ,  $B(T)$  и  $C(T)$ , значения которых представлены на рис. 3.16в (для  $\text{DyNi}_2$ ) и рис. 3.16г (для  $\text{DyAl}_2$ ). Из представленных на рис. 3.16а, б видно, что кривые аппроксимации (красные сплошные линии) хорошо согласуются с экспериментальными данными при  $T \geq T_C$ . Это говорит о пригодности предлагаемой модели для описания магнитного поведения соединений. При  $T \leq T_C$  зависимость  $\mu_0H(M)$  теряет устойчивость. Наблюдаемое из рис. 3.16в, г поведение коэффициентов разложения свидетельствует о магнитном ФП 2-го рода.



**Рис. 3.16.** Зависимости  $\mu_0 H(M)$  в температурном диапазоне магнитного ФП для образцов соединений: *a* –  $\text{DyNi}_2$ , *б* –  $\text{DyAl}_2$ ; Температурные зависимости коэффициентов разложения  $A(T)$  и  $B(T)$  для: *a* –  $\text{DyNi}_2$ , *б* –  $\text{DyAl}_2$ ; **вставки** на рис. 3.16в, г – зависимости  $C(T)$ .

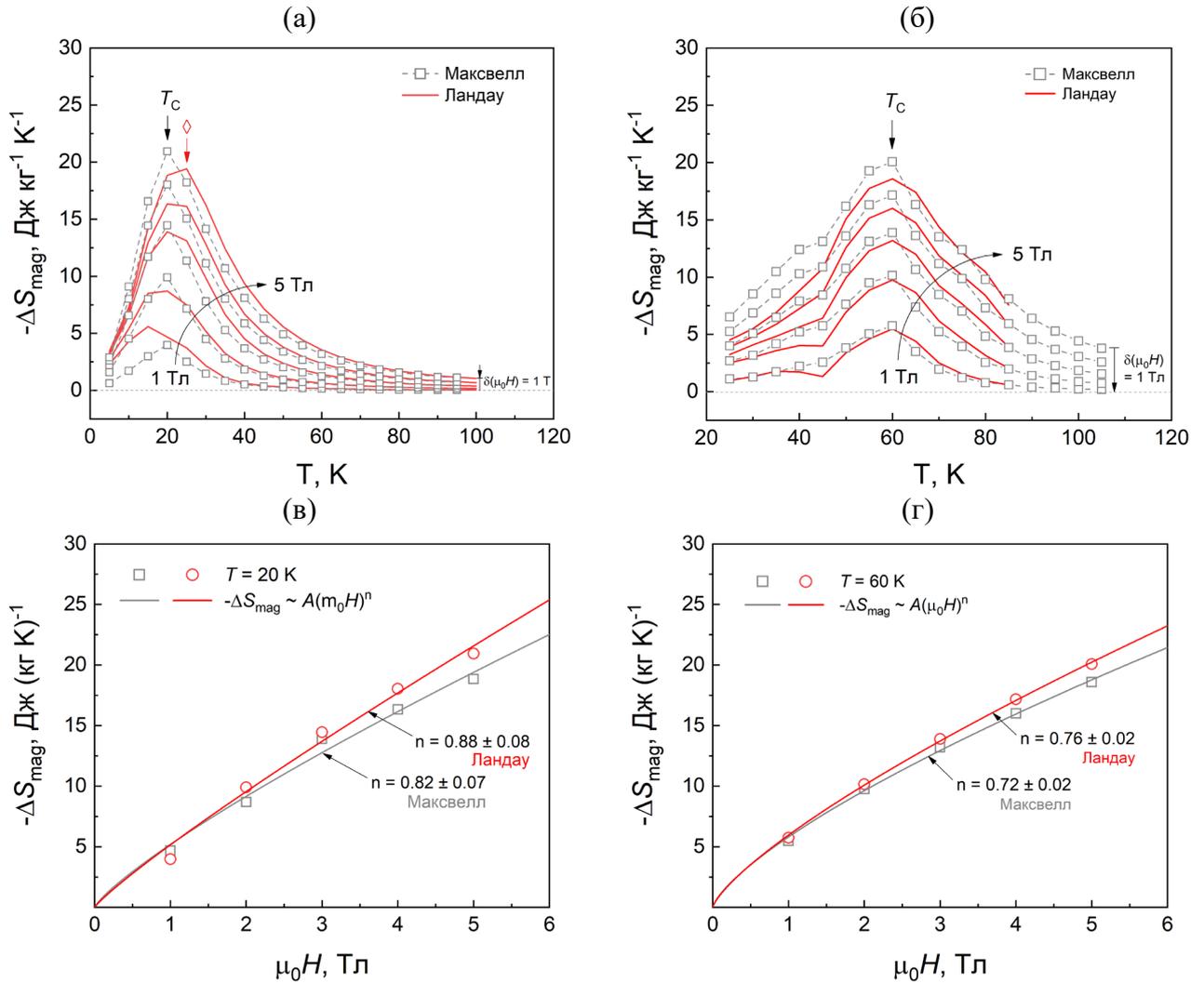
Все коэффициенты положительны при  $T = T_c$ : коэффициент  $A(T_c) > 0$  и имеет минимум, что соответствует максимуму магнитной восприимчивости,  $B(T_c) > 0$  (для  $\text{DyNi}_2$  -  $B(T_c) \geq 0$ , что обусловлено погрешностью интерполяции данных  $M(T)$ ) и  $C(T_c) > 0$ . Выше  $T_c$  зависимость  $A(T)$  приобретает линейный вид, что характерно для парамагнитного состояния.

Дифференцируя (2.7) по температуре, изменение энтропии магнитной подсистемы  $\Delta S_{\text{mag}}$  можно определить следующим образом [196]:

$$\Delta S_{\text{mag}} = -\frac{1}{2} A'(T) M^2 - \frac{1}{4} B'(T) M^4 - \frac{1}{6} C'(T) M^6 \quad (3.9)$$

где  $A'(T)$ ,  $B'(T)$  и  $C'(T)$  – производные коэффициентов разложения по температуре. Используя уравнение (2.9), были рассчитаны температурные зависимости  $\Delta S_{\text{mag}}(T)$  для соединений  $\text{DyNi}_2$ ,  $\text{DyAl}_2$  в температурной области ФП 2-го рода в магнитных полях до 5 Тл. Полученные зависимости представлены на рис. 3.17а, б. Видно, что форма и поведение рассчитанных кривых

(красные сплошные линии) качественно согласуются с результатами, полученными из аппроксимации соотношения Максвелла по формуле (1.5).



**Рис. 3.17.** Температурные зависимости изменения магнитной энтропии  $-\Delta S_{\text{mag}}(T)$ , рассчитанные согласно (2.9) – красные сплошные линии и по (1.5) – серые открытые символы в магнитных полях до 5 Тл в области ФП 2-го рода для образцов соединений: *a* –  $\text{DyNi}_2$ ; *б* –  $\text{DyAl}_2$ ; Изотермы  $-\Delta S_{\text{mag}}(\mu_0 H)$  при температурах, близких к  $T_C$  для: *в* –  $\text{DyNi}_2$ ; *г* –  $\text{DyAl}_2$ ;

Количественно, из рис. 3.17а наблюдается отклонение максимальных значений  $\Delta S_{\text{mag}}$  со смещением в область  $T > T_C$ . Это смещение является следствием пограничного значения  $B(T_C) \geq 0$ , а также учета в разложении (2.9) значений  $A'(T)$  и  $B'(T)$ , полученных для температур  $T < T_C$ . Кроме того, это может являться следствием ограниченного применения уравнения (2.7), поскольку оно не учитывает флуктуации спиновой плотности [57]. По этой причине, изотермы на 3.17в в магнитных полях до 5 Тл, демонстрируют отклонение от среднеполевого приближения практически на 23%, со значением  $n = 0,88 \pm 0,08$ , что существенно. В тоже время, для образца соединения  $\text{DyAl}_2$  это отклонение меньше и составляет 12% со значением  $n = 0,76 \pm 0,02$ . Ранее,

в разделе 3.4.1 было показано, что аппроксимация уравнением (2.6) значений  $-\Delta S_{\text{mag}}(\mu_0 H)$  из области средних и сильных магнитных полей, позволила получить значения  $n = 0,72 \pm 0,03$  и  $n = 0,67 \pm 0,02$  для соединений  $\text{DyNi}_2$  и  $\text{DyAl}_2$ , соответственно. Это указывает на то, что в рассматриваемых соединениях, применение модели среднего поля оправдано в средних и сильных магнитных полях. Согласно уравнению состояния Аррота-Ноакса [2], полученному в рамках гипотезы скейлинга, показатель степени  $n$  полевого закона (2.6), можно записать в следующем виде:

$$n = 1 + \frac{1}{\delta} \left( 1 + \frac{1}{\beta} \right) \quad (3.10)$$

где  $\delta$  и  $\beta$  – критические индексы, такие что  $\beta\delta = \beta + \gamma$ ; подставляя (2.10) в (2.6) и применяя аппроксимацию к экспериментальным кривым на рис. 3.17а, б значения критических индексов, которые удовлетворяют полученным значениям  $n$ , были найдены равными:  $\beta = 0,56 \pm 0,1$ ,  $\gamma = 1,86 \pm 0,07$  и  $\delta = 4,33 \pm 0,01$  для соединения  $\text{DyNi}_2$  и  $\beta = 0,45 \pm 0,02$ ,  $\gamma = 1,49 \pm 0,03$  и  $\delta = 4,33 \pm 0,01$  для соединения  $\text{DyAl}_2$ , в то время как для модели среднего поля эти значения составляют  $\beta = 0,5$ ,  $\gamma = 1$  и  $\delta = 3$ .

### Заключение по третьей главе

В третьей главе исследованы структурные, магнитные и магнитокалорические свойства синтезированных поликристаллических соединений  $\text{DyNi}_2$ ,  $\text{DyAl}_2$ . В соединении  $\text{DyNi}_2$  проведено исследование температурной зависимости теплоемкости в диапазоне температур магнитного ФП 2-го рода.

Показано, что в исследованных соединениях  $\text{DyNi}_2$ ,  $\text{DyAl}_2$  основная фаза описывается гранецентрированной кубической структурой типа  $\text{MgCu}_2$  (C15) с пространственной группой симметрии  $Fd-3m$ , что характерно для интерметаллидов типа  $AB_2$  сплавов фаз Лавеса. Однофазность образцов подтверждена результатами анализа элементного состава и локализованного анализа поверхности микроструктуры. Показано, что замена Ni на Al приводит к увеличению параметра элементарной ячейки.

По результатам измерений магнитных свойств соединений  $\text{DyNi}_2$  и  $\text{DyAl}_2$  показано, что поведение температурных зависимостей намагниченности имеет форму вейсовского типа, характерную для магнитного ФП 2-го рода из парамагнитного состояния в ферромагнитное упорядочение с понижением температуры при  $T = T_C$ . Определена температура Кюри, значение которой для  $\text{DyNi}_2$  и  $\text{DyAl}_2$  составили  $T_C = 21,3$  К и  $T_C = 60,0$  К, соответственно, в точке магнитного ФП 2-го рода. Показано, что на низкополевой кривой  $M(T)$  образца соединения  $\text{DyAl}_2$

при  $T < T_C$  возникает спин-ориентационный фазовый переход при температуре  $T_{SR} = 30,8$  К, который связан с перестроением локализованных магнитных моментов ионов  $Dy^{3+}$  в  $4f$ - электронной оболочке.

Показано, что на температурных зависимостях  $C_p(T)$  образца соединения  $DyNi_2$  вблизи температуры  $T_C$  наблюдается пик магнитного вклада в теплоемкость, который проявляется вплоть до минимально измеренной температуры, что указывает на значительное повышение степени магнитного порядка при достижении равновесного ферромагнитного состояния. Обнаружено, что теоретический предел магнитной энтропии при  $T > T_C$  не достигается, что обуславливает возможное влияние МКА из-за эффектов КЭП. В рамках аппроксимации экспериментальной кривой  $C_p(T)$  линейной комбинацией функций Зоммерфельда и Дебая, определены коэффициент электронной теплоемкости и температура Дебая, значения которых были найдены равными  $\gamma = 15,8$  мДж моль<sup>-1</sup> К<sup>-2</sup> и  $\Theta_D = 251$  К, соответственно.

Показано, что в исследуемых соединениях на основе Dy при замене Ni на Al происходит увеличение ширины пика температурных зависимостей изотермического изменения энтропии  $-\Delta S_{mag}(T)$  в области магнитного ФП 2-го рода. Это объясняется ослаблением косвенного обменного взаимодействия локализованных магнитных моментов  $R$ -подрешетки с электронами проводимости при замещении  $d$ -элемента (Ni) на  $p$ -элемент (Al) из-за роста в разнице энергий на внешней электронной оболочке и меньшим перекрытием  $4f$ -состояний на уровне Ферми.

Максимальное значение адиабатического изменения температуры в образце соединения  $DyNi_2$  составило  $\Delta T_{ad} = 11,1$  К при начальной температуре  $T_0 = 25$  К в режиме адиабатического намагничивания в магнитном поле  $\mu_0 H = 10$  Тл. Это значение не соответствует измерениям, проведенным в режиме адиабатического размагничивания, где максимальное значение составило  $\Delta T_{ad} = -6,2$  К при температуре  $T_0 = 44$  К. Показано, что высокая скорость изменения температуры (3-7 К/мин) при измерениях в режиме адиабатического размагничивания приводит к смещению максимального значения на +24 К относительно  $T_C$  и существенно меньшему значению МКЭ при сравнении с первым режимом и скоростью измерений не более 1,5 К/мин.

Максимальные значения прямого МКЭ в образце соединения  $DyAl_2$  в режимах адиабатического и изотермического намагничивания составили  $\Delta T_{ad} = 12,9$  К при начальной температуре  $T_0 = 60$  К и  $\Delta Q = 3,1$  кДж кг<sup>-1</sup> при начальной температуре  $T_0 = 71$  К в магнитном поле 14 Тл, соответственно.

Установлено, что в соединениях  $DyNi_2$ ,  $DyAl_2$  полевые зависимости интегральных характеристик МКЭ, а именно,  $\Delta T_{ad}(\mu_0 H)$  и  $\Delta Q(\mu_0 H)$  качественно подчиняются степенному закону с показателем  $n = 2/3$  в приближении среднего поля. Экспериментально показано, что для соединения  $DyAl_2$  выполняется линейная зависимость  $\Delta Q$  от  $(\mu_0 H)^{2/3}$  в области магнитных полей до 1,8 Тл при температуре  $T_0 = 60$  К в изотермическом режиме. Количественное значение

показателя для  $\text{DyNi}_2$  при температуре, близкой к  $T_C$  составило  $n = 0,72$  и лучше согласуется с уравнением состояния Аррота-Ноакса. Это связано с тем, что в рамках модели среднего поля величина  $n = 2/3$  справедлива лишь для равновесных условий, тогда как в процессе адиабатического намагничивания это условие, строго говоря, не выполняется. Вид температурных зависимостей и знаки коэффициентов разложения  $A(T) > 0$ ,  $B(T) > 0$  и  $C(T) > 0$  с характерным минимумом  $A(T_C)$  позволяют заключить, что фазовый переход относится к магнитному ФП 2-го рода.

Представленные в третьей главе результаты исследований, были опубликованы в работах [А1, А4] и вошли в сборники материалов конференций [А6, А7].

## ГЛАВА 4. КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА, МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА И ОБРАТНЫЙ МАГНИТОКАЛОРИЧЕСКИЙ ЭФФЕКТ В СОЕДИНЕНИЯХ НА ОСНОВЕ Mn

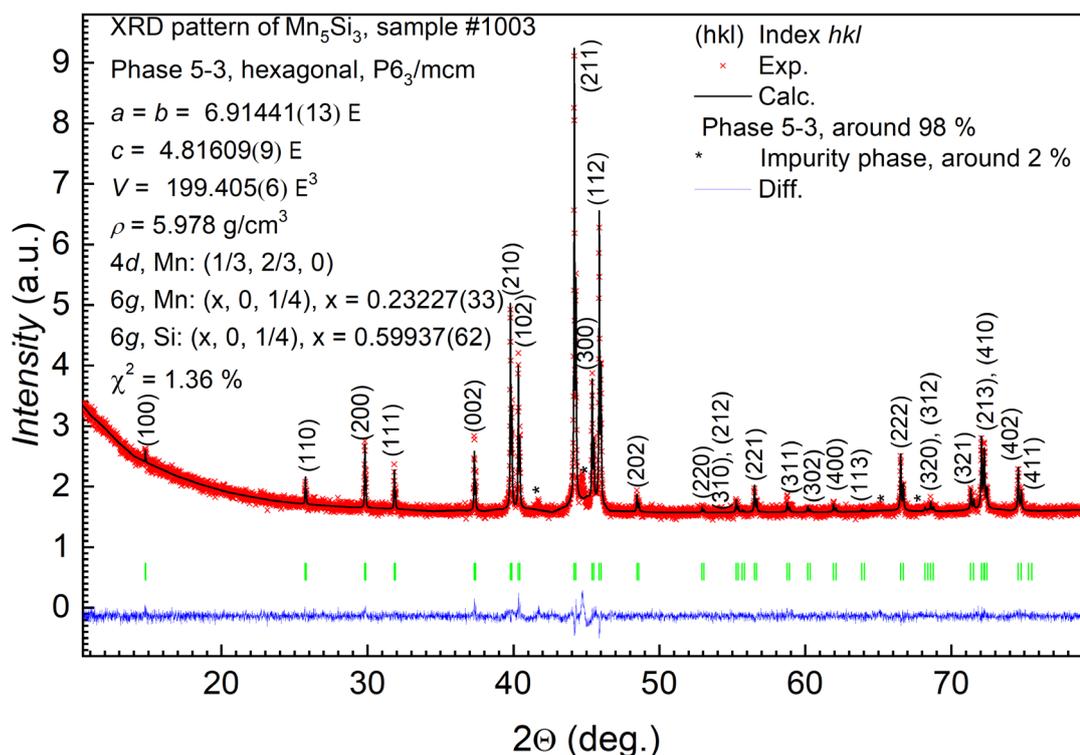
Содержание четвертой главы настоящей диссертационной работы посвящено результатам исследований структурных, магнитных и магнитокалорических свойств поликристаллических образцов соединений  $Mn_5Si_3$  и  $Mn_{2-x}Cu_xSb$  ( $x = 0,25$ ), а также анализу и последующей физической интерпретации экспериментальных результатов.

Экспериментальные и расчетные рентгенограммы образцов соединения  $Mn_5Si_3$  выполнены автором совместно с младшим научным сотрудником отдела магнетизма твердых тел УрФУ им. первого президента России Б.Н. Ельцина, к. ф. -м. н. М. С. Аникиным. Измерения намагниченности выполнены автором совместно со старшим научным сотрудником лаборатории физики магнитных материалов НПЦ НАН Беларуси по материаловедению к. ф. -м. н. В. И. Митюком.

### 4.1 Бинарное соединение стехиометрического состава $Mn_5Si_3$

#### 4.1.1 Фазовый состав и структурные свойства

Рентгенограммы образца соединения  $Mn_5Si_3$  представлены на рис. 4.1. По результатам фазового анализа экспериментальной рентгенограммы синтезированного сплава  $Mn_5Si_3$  установлено, что кристаллическая структура исследуемого соединения с высокой степенью сходимости ( $\chi^2 = 1,36\%$ ) описывается гексагональной плотноупакованной структурой типа  $D8_8$  с пространственной группой симметрии  $R6_3/mst$ . Большинство пиков индексируются согласно правилам отбора, однако наблюдаемые запрещенные рефлексы и отмеченные символом (\*) отражения, указывают на наличие примесной фазы, доля содержания которой составила не более  $\leq 2\%$ , поэтому образец можно считать однофазным. Рассчитанные значения параметров кристаллической решетки и положения атомов согласно позициям Вайкоффа, полученные из уточненных рентгеновских дифракционных профилей представлены в таблице 4.1.



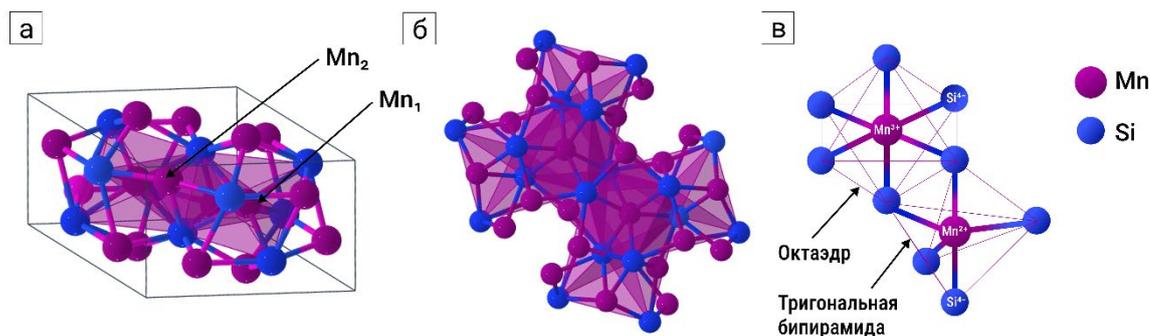
**Рис. 4.1.** Экспериментальные (красные закрытые символы) и расчетные (черная сплошная линия) рентгенограммы образца соединения  $Mn_5Si_3$ ; синяя кривая – разность между рентгенограммами; ряд зеленых штрихов – угловые положения брэгговских рефлексов основной фазы, в круглых скобках приведены индексы Миллера.

Наблюдаемые параметры решетки имеют порядок значений, количественно согласующийся с результатами ранних исследований [154, 155]. Исходя из данных табл. 4.1 следует, что в кристаллической структуре  $Mn_5Si_3$  содержатся атомы марганца разных сортов: атомы  $Mn_1$  занимают позиции Вайкоффа  $4d$ , тогда как атомы  $Mn_2$  занимают позиции  $6g$ .

**Таблица 4.1.** Параметры кристаллической структуры соединения  $Mn_5Si_3$  при комнатной температуре

Соединение	$Mn_5Si_3$				
	$V, \text{Å}^3$	$a, \text{Å}$	$b, \text{Å}$	$c, \text{Å}$	
Параметры решетки	199,405(6)	6,914(1)	6,914(1)	4,816(9)	
Положения атомов		$x$	$y$	$z$	
	$Mn_1$	$4d$	0,333	0,667	0,000
	$Mn_2$	$6g$	0,232(3)	0,000	0,250
	Si	$6g$	0,599(6)	0,000	0,250

Различие в позициях  $Mn_1$  и  $Mn_2$  отражает их неравнозначное химическое окружение, что может влиять на магнитные свойства соединения. Положение атомов Si ( $6g$ ) эквивалентно атомам  $Mn_2$  со значительным осевым смещением вдоль оси  $a$ . Кристаллическая структура и окружение атомов Mn при различных кристаллографических позициях представлено на рис. 4.2. В элементарной ячейке, атом  $Mn_1$  связан с шестью эквивалентными атомами Si, образуя искаженные октаэдры, которые имеют общие вершины с тригональными бипирамидами, сформированными за счет связей атома  $Mn_2$  с пятью эквивалентными атомами Si.

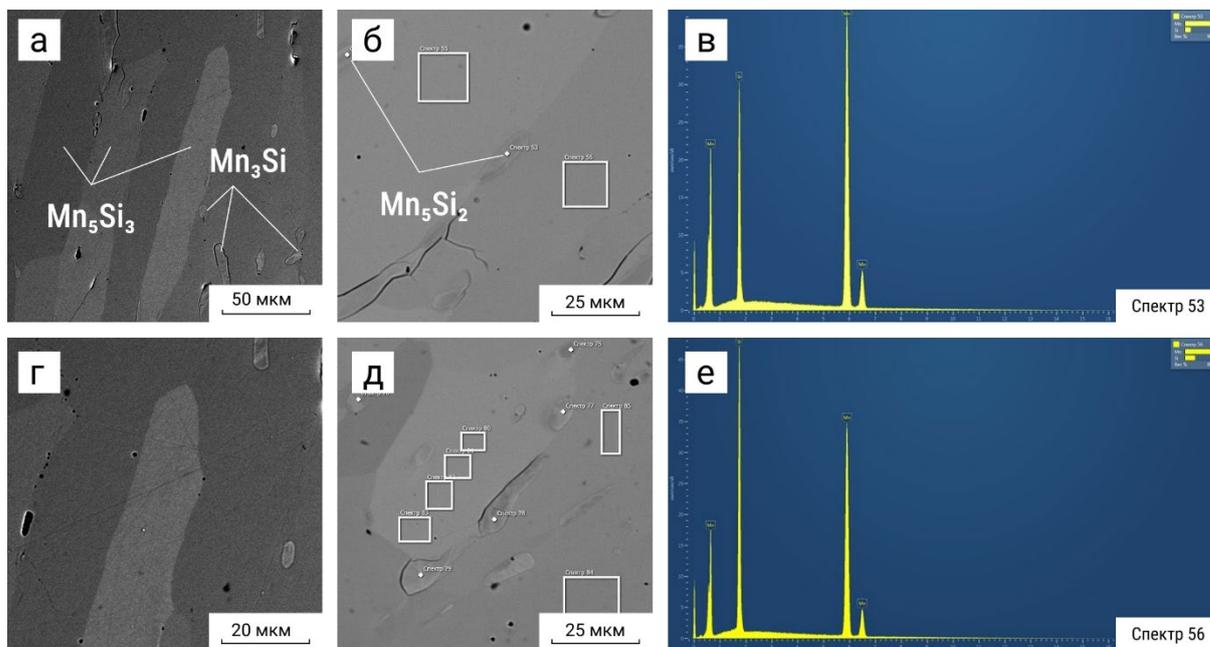


**Рис. 4.2.** Визуализация кристаллической структуры образца соединения  $Mn_5Si_3$ :  $a$  – элементарная ячейка симметрии  $P6_3/mct$ ;  $б, в$  – координационные полиэдры атомов  $Mn_1$  и  $Mn_2$  с возможными степенями окисления атомов Mn и Si

Октаэдрическое окружение атомов  $Mn_1$  предполагает, что атомы кремния  $Si^{4-}$  являются анионами (лигандами) по отношению к  $3d$ -катиону марганца  $Mn^{2+}$  в случае ионного характера химической связи. Действие окружающих катион анионов приводит к возникновению КЭП, эффекты которого были подробно описаны в предшествующих главах.

Проведенный анализ элементного состава соединения  $Mn_5Si_3$  показал, что синтезированный образец имеет следующее содержание компонентов: в  $Mn_{63,4}Ni_{36,6}$  (в ат. %), что соответствует химическому составу  $Mn_{5,07}Si_{2,93}$ . Исходя из полученных данных, образец исследования соответствует основным стехиометрическим соотношениям. Отклонение элементного состава от стехиометрии составило не более  $\leq 2\%$ . Это подтверждает результаты проведенного рентгенофазового анализа.

По результатам локализованного анализа поверхностей металлографического шлифа установлено, что основная матрица исследуемого сплава соответствует фазе 5:3. На рис. 4.3 представлены SEM-изображения основной матрицы, вид которой имеет форму вытянутых кристаллов длиной не более 1 мм и порядка 100 мкм в поперечном сечении.



**Рис. 4.3.** SEM-изображения микроструктуры образца  $Mn_5Si_3$  в состоянии после гомогенизационного отжига в течение 50 часов при температуре 1273 К:

- (а, г) – участков шлифа в приближениях 50 мкм и 20 мкм;
- (б, д) - участков шлифа в режиме ДОРЭ (приближение 25 мкм);
- (в, е) – спектры ЭДА участков 53 и 56.

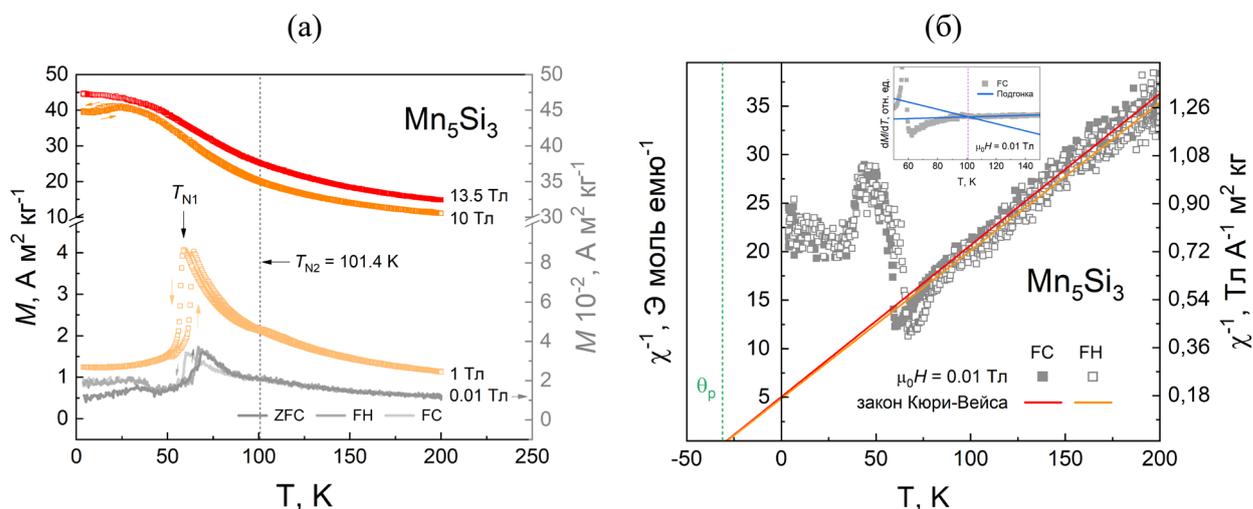
В основной матрице наблюдаются овальные включения размером менее 10 мкм, которые соответствуют: фазе  $Mn_3Si$  согласно ДОРЭ и фазе  $Mn_5Si_2$  согласно энерго-дисперсионному анализу (ЭДА). Области сканирования при ЭДА (спектры) выделены на рисунке белым цветом. Возникновение побочных фаз объясняется введением избыточного содержания Mn при синтезе для компенсации его летучести, что приводит к локальным отклонениям от стехиометрии и видно при сравнении спектров 53 и 56 по результатам ЭДА.

## 4.1.2 Магнитные свойства

### 4.1.2.1 Температурные и полевые зависимости намагниченности

Результаты измерений температурных зависимостей намагниченности  $M(T)$  образца соединения  $Mn_5Si_3$  в широком температурном диапазоне от 4 К до 200 К в магнитных полях 0,01, 1, 10 и 13,5 Тл представлены на рис. 4.4а. На левой оси ординат представлены данные магнитометрии, полученные в высоких магнитных полях по протоколам нагрева в поле (FH) с последующим охлаждением (FC). Правая ось ординат отображает результаты измерений в низком магнитном поле 0,01 Тл, выполненные по последовательным протоколам: охлаждение

без поля с последующим нагревом в поле (ZFC–FH) и охлаждение в поле (FC). Температурные зависимости обратной магнитной восприимчивости  $\chi^{-1}(T)$  представлены на рис. 4.4б. На левой шкале показаны значения  $\chi^{-1}$  в системе СГС для определения эффективного магнитного момента  $\mu_{\text{eff}}$ , на правой – соответствующие значения в системе единиц СИ. Вставка на рис. 4.4б демонстрирует первую производную низкополевой зависимости намагниченности  $dM/dT$  в режиме FC, исходя из которой температура ФП ПМ – АФ2 при пересечении касательных, была найдена равной  $T_{N2} = 101,4$  К.



**Рис. 4.4.** Температурные зависимости: *a* – намагниченности в магнитных полях 0,01, 1, 10 и 13,5 Тл; *б* – обратной магнитной восприимчивости, построенные из зависимостей  $M(T)$  в магнитном поле 0,01 Тл; **вставка** к рис. 4.4б -  $dM/dT$  в режиме FC.

Наблюдаемое из низкополевых зависимостей поведение кривых  $M(T)$  свидетельствует о том, что образец исследования претерпевает два последовательных магнитных ФП с понижением температуры. Первое превращение происходит с изменением наклона кривой при температуре  $T_{N2}$  и обуславливает переход из парамагнитного состояния в коллинеарное антиферромагнитное упорядочение (АФ2) [143, 152-155]. Последующий рост намагниченности с характерным максимумом при температуре  $T_{N1}$  обуславливает метамагнитный ФП из упорядоченного АФ1 состояния в неколлинеарную антиферромагнитную фазу (АФ1) [156-158]. Необходимо отметить, что поведение низкополевых кривых  $M(T)$  отличается в зависимости от режима проведения измерений. В режиме охлаждения (FC) наблюдается смещение температурного хода кривой в область низких температур при  $T < T_{N2}$  с температурным гистерезисом 6,8 К, ширина которого уменьшается до 5,4 К в магнитном поле 1 Тл и полностью исчезает в приложенном магнитном поле 13,5 Тл. Исходя из этого следует, что при температуре  $T_{N1}$  происходит как магнитное, так и структурное изменение симметрии исследуемой системы, поэтому переход является метамагнитоструктурным ФП 1-го рода.

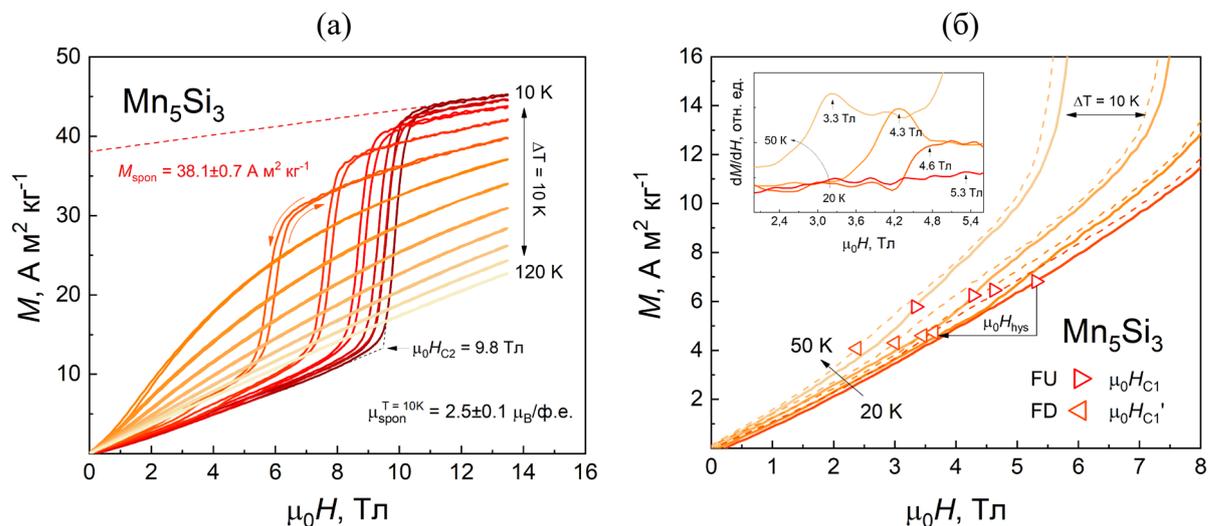
Кроме того, низкополевые зависимости  $M(T)$  имеют минимум при  $T = 46$  К, который сопровождается скачком и демонстрирует тенденцию к насыщению при дальнейшем понижении температуры, что связано с термомагнитной блокировкой низкотемпературной фазы. Такое поведение кривых  $M(T)$  при  $T < T_{N1}$  наблюдалось для монокристаллических образцов [159] вдоль оси  $c$  легкого намагничивания. По результатам измерений  $M(T)$  при различных протоколах в работе [143] показано, что термомагнитно-арестованное состояние сохраняет свою устойчивость по мере роста магнитного поля и приводит к формированию промежуточной фазы АФ1'.

При увеличении магнитного поля от 0,01 Тл до 1 Тл, характерная температура  $T_{N1}$  метамагнитного ФП смещается в низкотемпературную область с коэффициентом смещения  $K_s = 7,9$  К Тл<sup>-1</sup>, тогда как при увеличении магнитного поля от 1 Тл до 10 Тл эта величина в два раза меньше и составляет уже  $K_s = 3,8$  К Тл<sup>-1</sup>. Приложение сильных магнитных полей  $\mu_0 H > 10$  Тл вытесняет низкотемпературную фазу и кривые принимают форму вейсовского типа. Величина  $K_s$  является довольно большой, что позволяет прогнозировать высокие значения обратного МКЭ при метамагнитном ФП 1-го рода.

Для дальнейшего анализа магнитного поведения, были построены температурные зависимости обратной магнитной восприимчивости  $\chi^{-1}(T)$  с помощью следующего соотношения  $\chi^{-1} = \mu_0 H / M$ . Из рис. 4.4б видно, что в области температур  $T > T_{N2}$  зависимость  $\chi^{-1}(T)$  линейно возрастает и подчиняется закону Кюри-Вейсса, как в режиме FC, так и в режиме FH. Поведение кривых типично для антиферромагнитного упорядочения ниже  $T_{N2}$  с парамагнитной температурой Кюри, модуль которой  $|\theta_F| \neq T_{N2}$  и практически в три раза меньше значения  $T_{N2}$ , что говорит о возможных ферромагнитных корреляциях в промежуточном АФ2 состоянии при  $3d-3d$  обменном взаимодействии магнитных моментов в рамках одной подрешетки атомов Mn. Классическим примером исключительно антиферромагнитного характера упорядочения является оксид марганца MnO, для которого магнитный ФП наблюдается при  $T_N = 116$  К, тогда как парамагнитная температура Кюри составляет  $\theta_F = -610$  К [191]. Возникновение корреляций с проявлением слабого ферромагнетизма в АФ2 упорядочении соединения Mn<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> подробно рассматривалось ранее в работах [156, 157, 206, 207].

Полевые зависимости изотерм намагничивания  $M(\mu_0 H)$ , измеренные в широком диапазоне приложенных магнитных полей до 13,5 Тл при температурах от 10 К до 120 К с шагом 10 К представлены на рис. 4.5а. Измерения выполнялись в двух последовательных режимах: FU (Field Up) – вверх по полю и FD (Field Down) – вниз по полю. Красная пунктирная линия – значение спонтанной намагниченности  $M_{\text{spont}}$ , полученное путем экстраполяции кривой  $M(\mu_0 H)$  при минимально измеренной температуре из области сильных магнитных полей до  $\mu_0 H = 0$ .

В области магнитных полей  $\mu_0 H < 3$  Тл, намагниченность прямо пропорциональна величине поля  $M \sim \mu_0 H$ : наблюдается монотонный рост изотерм. При температуре  $T = 20$  К кривая меняет угол наклона по достижению критического поля  $\mu_0 H_{C1} = 5,3$  Тл. Это хорошо прослеживается из рис. 4.5б, на котором представлены изотермы намагничивания в увеличенном масштабе по протоколам измерений FU (сплошная линия) и FD (пунктирная линия) при температурах от 20 К до 50 К (область АФ1 упорядочения).



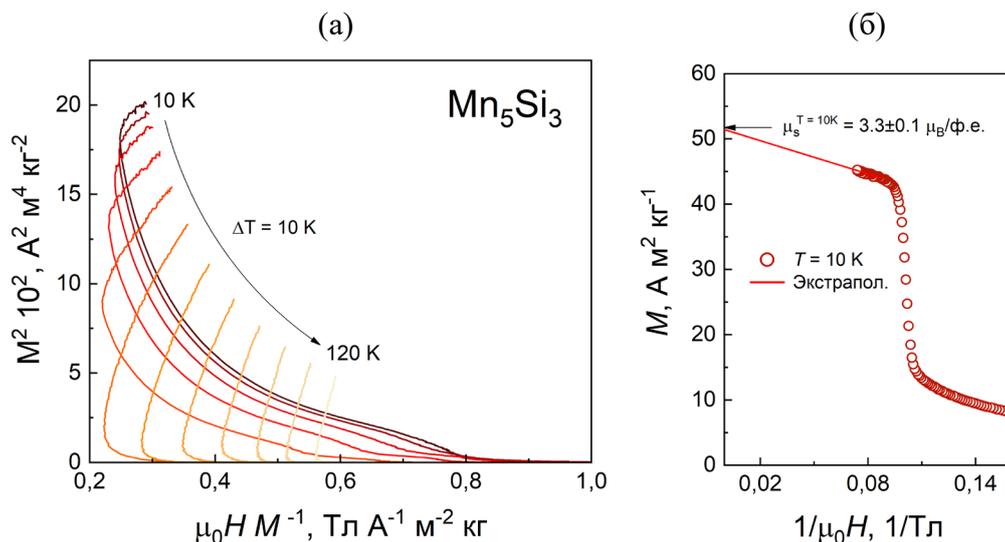
**Рис. 4.5.** Полевые зависимости изотерм намагничивания образца соединения  $Mn_5Si_3$ : в магнитных полях до 13,5 Тл – *а*; в магнитных полях до 8 Тл (в масштабе) – *б*; **вставка** на рис. 4.5б – полевая зависимость производной  $dM/dH$  в режиме FU; открытые треугольные символы на изотермах – величина критического поля  $\mu_0 H_{C1}$

Вставка на рис. 4.5б показывает полевую зависимость производной  $dM/dH$  исходя из которой видно, что величина  $\mu_0 H_{C1}$  понижается с ростом температуры. Это обстоятельство подтверждает ранние предположения о существовании промежуточного АФ1' состояния в низкотемпературной фазе и свидетельствует о переориентации спиновых магнитных моментов атомов Mn по механизму типа «спин-флоп»: электроны на внешней  $3d$ -оболочке переходят в энергетически выгодное состояние, опрокидывая магнитный момент перпендикулярно полю. В зависимости от режима, переход из некопланарной АФ1 фазы в неколлинеарную АФ1' фазу происходит с полевым гистерезисом, ширина которого растет с понижением температуры. Это указывает на то, что переход  $АФ1 \rightarrow АФ1'$  является метамагнитоизоструктурным. Согласно нейтронограммам в [155], это является следствием продолжающегося искажения моноклинной симметрии при изменении угла решетки между кристаллографическими осями  $a$  и  $b$ .

Поведение изотерм намагничивания в области высоких магнитных полей  $\mu_0 H > 5$  Тл при температурах ниже  $T < 60$  К свидетельствует о возникновении индуцированного магнитным полем ФП 1-го рода, который сопровождается гистерезисом магнитных свойств с шириной до

$\mu_0 H_{\text{hys}} = 0,3$  Тл. Величина критического поля, при котором индуцируется метамагнитный ФП составляет  $\mu_0 H_{C2} = 9,8$  Тл при  $T = 10$  К и уменьшается с ростом температуры. Из этого следует, что при достижении температуры  $T_{N1}$  низкотемпературная фаза претерпевает коллапс. Равно как и в случае с  $\mu_0 H_{C1}$ , величина  $\mu_0 H_{C2}$  определялась из максимумов полевых зависимостей  $dM/dH$ . После преодоления  $\mu_0 H_{C2}$  изотермы намагничивания линейно возрастают, из чего следует вывод, что состояние насыщения не достигается вплоть до 13,5 Тл. Форма кривых при индуцированном ФП 1-го рода обуславливает зонный характер метамагнитного превращения [57], что говорит о вероятном существовании метастабильных состояний между АФ1 и АФ2 упорядочениями.

В рамках анализа магнитных свойств, построены кривые Белова-Аррота, которые представлены на рис. 4.6а. Отрицательный наклон и S-образная форма кривых при  $T < T_{N1}$  указывают на то, что переход является ФП 1-го рода. На рис. 4.6б построена зависимость  $M = f(1/\mu_0 H)$  и выполнена экстраполяция от  $M(1/\mu_0 H)$  до  $M(0)$  при минимально измеренной температуре для определения магнитного момента насыщения  $\mu_S$  образца соединения  $\text{Mn}_5\text{Si}_3$ .



**Рис. 4.6.** Кривые Белова-Аррота, построенные по данным  $M(\mu_0 H)$  в диапазоне измеренных температур – а; зависимость  $M = f(1/\mu_0 H)$  при  $T = 10$  К для определения магнитного момента насыщения  $\mu_S$  – б;

Величина спонтанного магнитного момента  $\mu_{\text{spon}}$  была рассчитана, используя значение спонтанной намагниченности  $M_{\text{spon}} = 38,1 \pm 0,7$  А м<sup>2</sup> кг<sup>-1</sup> при  $T = 10$  К. Соответствующие результаты полученных значений магнитных характеристик образца представлены в таблице 4.2. Верхним индексом, указан режим проведения магнитометрических измерений. Экспериментальное значение  $\mu_{\text{eff}}$  рассчитано по уравнению (3.2), представленному в разделе 3.2 главы 3. Значения  $\mu_{\text{eff}}$  и парамагнитной температуры Кюри  $\theta_p$  определены из аппроксимации экспериментальной кривой  $\chi^{-1}(T)$  законом Кюри-Вейсса с точностью  $\pm 0,3 \mu_B$  и  $\pm 2,5$  К,

соответственно. Разница полученных значений в зависимости от режима проведения измерений FC или FH незначительна и составила не более 5%.

**Таблица 4.2.** Магнитные свойства образца соединения  $Mn_5Si_3$

Соединение	Упорядоченное состояние				Парамагнитное состояние			
	АФ1			АФ2	ПМ			
	$\mu_s$	$\mu_{spont}$	$T_{N1}$	$T_{N2}$	$\mu_{eff}$	$\mu_{eff}$	$ \theta_p $	C
	$\mu_B/\text{ф.е.}$	$\mu_B/\text{ф.е.}$	К	К	$\mu_B/\text{Mn}$	$\mu_B/\text{ф.е.}$	К	К моль <sup>-1</sup>
Эксп.					Теор.	Эксп.		
$\mu_0 H = 0$ Тл					$\mu_0 H = 0,01$ Тл			
$Mn_5Si_3$	3,3	2,5	60,1 <sup>FC</sup>	101,4	5,7	6,4 <sup>FC</sup>	32,1 <sup>FC</sup>	5,2 <sup>FC</sup>
			66,9 <sup>FH</sup>			6,6 <sup>FH</sup>	31,9 <sup>FH</sup>	5,5 <sup>FH</sup>

Теоретическое значение эффективного магнитного момента определялось в предположении, что 3/5 атомов Mn имеют заряд иона  $Mn^{2+}$ , а 2/5 имеют заряд иона  $Mn^{3+}$  по следующему соотношению:

$$\mu_{eff} = \frac{3}{5}\mu_{eff}^{Mn^{2+}} + \frac{2}{5}\mu_{eff}^{Mn^{3+}} \quad (4.1)$$

В соотношении (4.1), значение  $\mu_{eff}$  для ионов  $Mn^{2+}$  определялось, как:

$$\mu_{eff} = g\sqrt{S(S+1)}\mu_B \quad (4.2)$$

где  $g = 2$  – фактор Ланде; а  $S = 5/2$  – спиновый магнитный момент для положения спинов вверх ( $\uparrow$ ) и «замороженным» орбитальным магнитным моментом  $L = 0$ . Для ионов  $Mn^{3+}$  значение  $\mu_{eff}$  было определено, учитывая орбитальный вклад в результирующую величину магнитного момента с  $L = 2$  и спиновым числом  $S = 2$  используя следующее выражение:

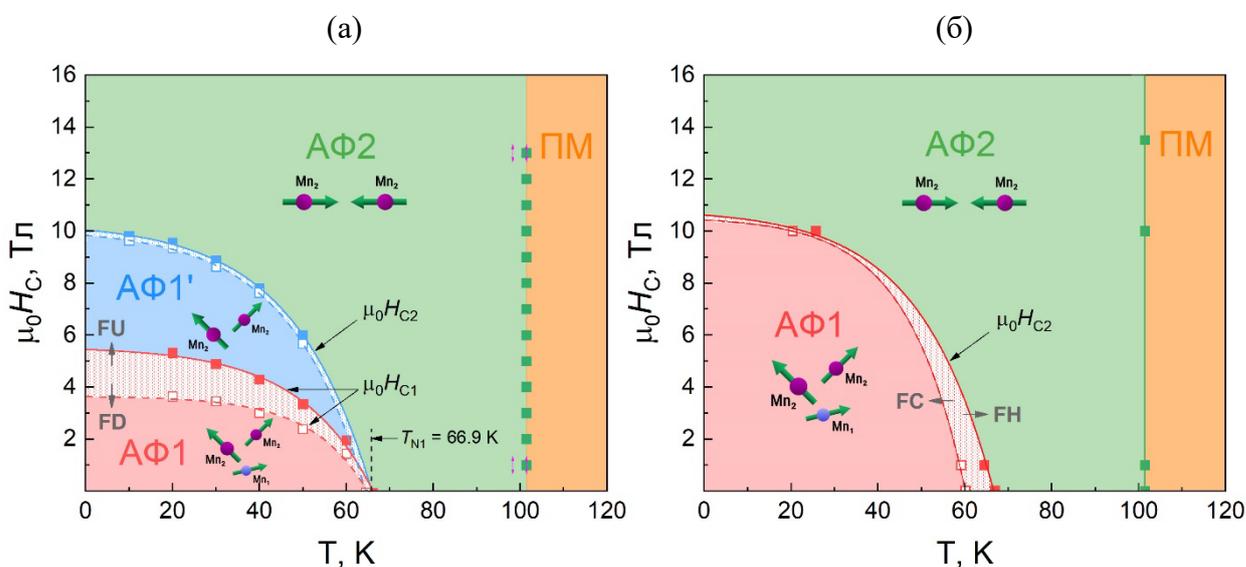
$$\mu_{eff} = \sqrt{4S(S+1) + L(L+1)} \mu_B \quad (4.3)$$

Из таблицы 4.2 видно, что экспериментальное значение эффективного магнитного момента  $\mu_{eff}$  на  $0,7\mu_B$  больше, чем теоретическое. В работе [154], авторы путем аппроксимации кривой  $\chi^{-1}(T)$  из области температур около 550 К определили парамагнитную температуру Кюри  $\theta_p = 30$  К со значением  $\mu_{eff} = 3,6 \mu_B$ . Такую разницу значений  $\mu_{eff}$  можно объяснить следующими факторами: во-первых, в синтезированном образце наблюдается отклонение от стехиометрии около 2% с несколько бóльшим содержанием атомов Mn, во-вторых значение  $\mu_{eff}$  получено для области от  $T_{N2}$  до максимально измеренной  $T = 200$  К. Магнитный момент насыщения  $\mu_s$  предсказуемо выше спонтанного  $\mu_{spont}$  с разницей  $0,8\mu_B$ , что связано с влиянием КЭП на

межподрешеточный  $3d$ - $3d$  обмен при взаимодействии атомов  $Mn_1$  и  $Mn_2$ , которые находятся в различном координационном окружении лигандов  $Si^{4+}$ . Отталкивание отрицательно заряженными лигандами  $Si^{4+}$  электронов на  $3d$ -орбитах в октаэдрическом поле приводит к полному снятию  $(2L+1)$ -кратного вырождения, тогда как в тригональном окружении снятие вырождения происходит частично [129]. Таким образом, формируется анизотропия электронных облаков  $3d$ -оболочек. Следует отметить, что полученные величины магнитных свойств и температуры упорядочения достаточно хорошо согласуются с результатами ранних исследований [143, 152-158].

#### 4.1.2.2 Магнитная фазовая $\mu_0 H, T$ – диаграмма

Основываясь на результатах магнитометрических измерений изополевого  $M(T)$  и изотермического  $M(\mu_0 H)$  распределений намагниченности, были построены магнитные фазовые  $\mu_0 H, T$  – диаграммы образца соединения  $Mn_5Si_3$ , представленные на рис. 4.7. Согласно данным  $M(\mu_0 H)$  наблюдается четыре фазовых состояния, что подтверждает результаты ранних исследований неупругого рассеяния нейтронов о наличии нескольких упорядоченных структур, в частности: высокотемпературной АФ2-фазы с коллинеарным расположением магнитных



**Рис. 4.7.** Магнитные фазовые  $\mu_0 H, T$  – диаграммы образца соединения  $Mn_5Si_3$ , полученные из: (а) – изотермических  $M(\mu_0 H)$  зависимостей намагниченности в режимах FU (закрытые символы) и FD (открытые символы); (б) – изополевой  $M(T)$  зависимости намагниченности по протоколам FH (закрытые символы) и FC (открытые символы);

Штриховые области – гистерезис;

моментов атомов  $Mn_2$ - $Mn_2$ , низкотемпературной АФ1-фазы с неколлинеарным ( $Mn_2$ - $Mn_2$ ) и некопланарным ( $Mn_1$ - $Mn_2$ ) расположением магнитных моментов атомов  $Mn$  разного сорта, промежуточной АФ1'-фазы с неколлинеарной магнитной структурой [140-143].

Следует отметить, что промежуточная АФ1'-фаза по результатам измерений  $M(T)$  не наблюдается. Видно, что температура Нееля  $T_{N2}$  не зависит от приложенной величины магнитного поля, тогда как  $T_{N1}$  сильно смещается в область низких температур, характеризуя подавление неколлинеарных структур ростом магнитного поля. Различия между кривыми  $M(T)$ , которые формируют границу раздела фаз АФ2  $\rightarrow$  АФ1 (рис. 4.7б) указывает на температурный гистерезис, максимальная ширина которого составила  $T_{hys} = 6,5$  К. Его возникновение обусловлено режимом проведения измерений и связано с изменением симметрии структуры кристаллической решетки. Наблюдаемые на рис. 4.7а различия между кривыми  $M(\mu_0H)$  на границе раздела фаз, равно как и в случае с  $M(T)$  сопровождаются уже полевым гистерезисом, максимальная ширина которого при переходе АФ1'-АФ1 достигает  $\mu_0H_{hys} = 1,7$  Тл при  $T = 20$  К.

Критическое поле фазового перехода  $\mu_0H_c$  и кривые межфазной границы (указаны на рис. 4.7 сплошными и пунктирными линиями в зависимости от режима) между упорядоченными состояниями задавались функцией экспоненциального спада следующего вида:

$$\mu_0H_c = \mu_0H + A(e^T)^n \quad (4.4)$$

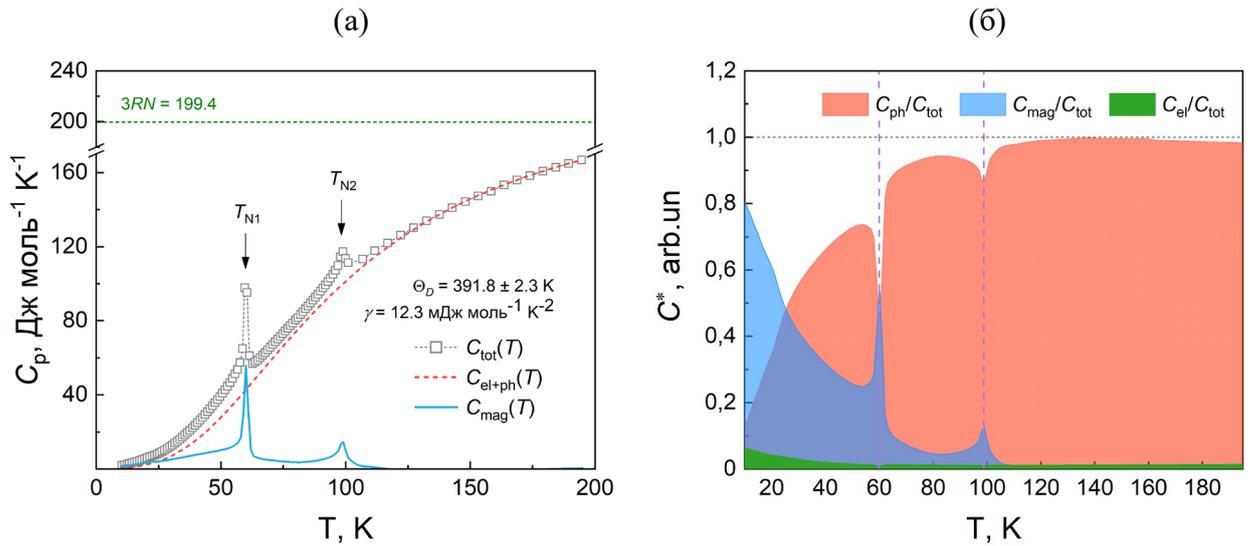
где  $A$  – числовой коэффициент,  $n$  – показатель степени. Путем экстраполяции значений кривой на рис. 4.7б до  $\mu_0H = 0$  Тл, была получена температура, при которой завершается ФП 1-го рода. В данном случае она составила 65,8 К, что на 1,1 К меньше, чем при более ранних измерениях намагниченности  $M(T)$  по протоколу ФН. При экстраполяции значений кривой на рис. 4.7а до  $T = 0$  К видно, что величина критического поля, необходимого для подавления перехода АФ2- АФ1' составляет  $\mu_0H_{c2} = 10,8$  Тл. Это значение выше, чем полученное нами ранее  $\mu_0H_{c2} = 9,8$  Тл по измерениям намагниченности  $M(\mu_0H)$ . В исследовании [152] обнаруженная величина  $\mu_0H_{c2}$  существенно выше и составила 15 Тл, тогда как в [208] авторами получено значение  $\mu_0H_{c2} = 11,5$  Тл. Соответствующие значения величин критического поля  $\mu_0H_c$ , температуры упорядочения  $T_{N1}$  и параметров  $A$ ,  $n$  при различных протоколах измерений  $M(T)$  и  $M(\mu_0H)$  представлены в таблице 4.3. Верхним индексом, указан режим проведения магнитометрических измерений. Величины критического поля  $\mu_0H_{c1}$  и  $\mu_0H_{c2}$  определены с точностью  $\pm 0,2$  Тл и  $\pm 0,1$  Тл, соответственно. Температуры упорядочения  $T_{N1}$  определены с точностью  $\pm 0,1$  К. Значения параметров  $A$  и  $n$  с точностью  $\pm 0,01$ .

**Таблица 4.3.** Параметры межфазной границы, критическое поле  $\mu_0 H_C$  и температура  $T_{N1}$  фазового перехода упорядоченных структур

Данные	Межфазная граница	Критическое поле при $T = 0$	Температура ФП при $\mu_0 H = 0$	Числовой коэффициент	Показатель степени
		$\mu_0 H_C$ , Тл	$T_{N1}$ , К	A	$n$
$M(\mu_0 H)$	АФ2 – АФ1'	10,3 <sup>FU</sup>	65,8 <sup>FU</sup>	0,27	0,05
		10,1 <sup>FD</sup>	64,3 <sup>FD</sup>	0,25	0,06
	АФ1' – АФ1	5,6 <sup>FU</sup>	65,8 <sup>FU</sup>	0,11	0,06
		3,7 <sup>FD</sup>	64,3 <sup>FD</sup>	0,02	0,08
$M(T)$	АФ2 – АФ1	10,8 <sup>FH</sup>	66,9 <sup>FH</sup>	0,22	0,07
		10,5 <sup>FC</sup>	60,1 <sup>FC</sup>	0,12	0,06

### 4.1.3 Теплоемкость

По результатам измерений теплоемкости без приложения внешнего магнитного поля в диапазоне температур от 10 К до 200 К в режиме охлаждения, наблюдаются две аномалии, которые возникают при  $T_{N2} = 98,9$  К и  $T_{N1} = 59,6$  К с понижением температуры. Соответствующие зависимости  $C_p(T)$  представлены на рис. 4.8а. Для выделения суммарного электрон-фононного и магнитного вкладов из полной теплоемкости образца соединения  $Mn_5Si_3$ , были использованы кривые измеренной теплоемкости  $C_p(T)$ . Применяя аппроксимацию уравнением (3.4) к экспериментальным значениям, выполнена количественная оценка величины  $C_{el+ph}(T)$  представленная на рис. 4.8а пунктирной линией. Отклонение полученной кривой от экспериментальных значений составило не более 2% в области температур  $T > 120$  К. В рамках аппроксимации, температура Дебая была найдена равной  $\Theta_D = 391,8 \pm 2,3$  К со значением коэффициента электронной теплоемкости  $\gamma = 12,3 \pm 0,1$  мДж моль<sup>-1</sup> К<sup>-2</sup>. Величина магнитного вклада  $C_{mag}(T)$ , определялась после вычитания  $C_{el+ph}(T)$  из полной теплоемкости системы. Кроме того, для наглядного представления вкладов различных подсистем, на рис. 4.8б показана диаграмма нормированной величины теплоемкости  $C^*$  в зависимости от температуры. Оранжевым цветом представлена доля фононного вклада  $C_{ph}/C_{tot}$ , синим цветом – доля магнитного вклада  $C_{mag}/C_{tot}$  и зеленым – доля электронного вклада  $C_{el}/C_{tot}$ .

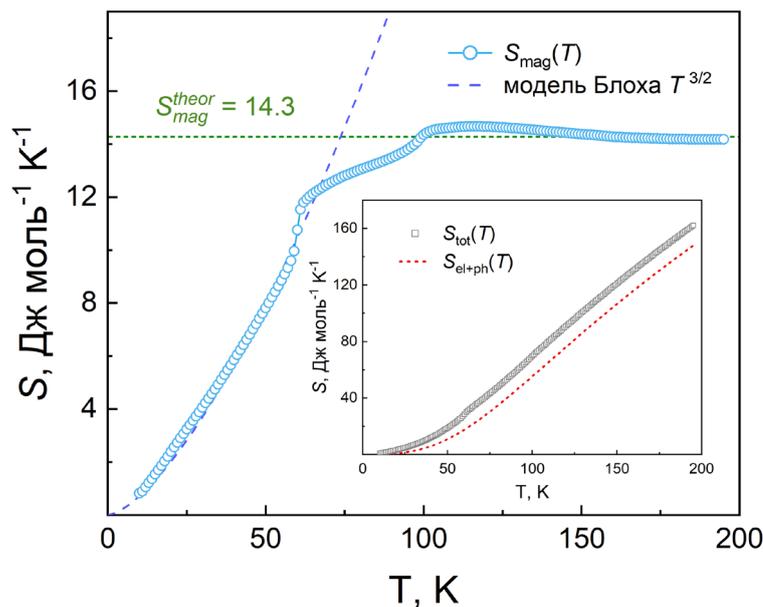


**Рис. 4.8.** Температурные зависимости: полной (экспериментальной) теплоемкости  $C_{tot}(T)$  с выделением электрон-фонного  $C_{el+ph}(T)$  и магнитного  $C_{mag}(T)$  вкладов – **а**; нормированной теплоемкости вкладов различных подсистем – **б**; Горизонтальная пунктирная линия - теоретический предел теплоемкости в допущении, что  $C_p = C_v$

Поведение кривой теплоемкости при возникновении аномалий, которые соответствуют ФП, отличается с понижением температуры. Так, при возникновении ФП ПМ  $\rightarrow$  АФ2, значения кривой теплоемкости  $C_p(T)$  меняются не более, чем на 4%. Такое изменение является типичным для магнитного ФП 2-го рода. Однако при ФП АФ2  $\rightarrow$  АФ1 значения меняются практически в два раза, что характеризует ФП 1-го рода. В работе [155] показано, что приложение внешнего магнитного поля величиной  $\mu_0 H = 3$  Тл практически не меняет значений теплоемкости при ФП ПМ  $\rightarrow$  АФ2, тогда как при ФП АФ2  $\rightarrow$  АФ1 значения  $C_p$  увеличиваются в два раза. Это, в свою очередь, подтверждает влияние приложенного магнитного поля на рост флуктуаций в спиновой системе и увеличении результирующего магнитного момента при ФП 1-го рода, что вызывает метамагнитный фазовый переход типа «порядок–порядок».

Наблюдаемое на рис. 4.8а поведение магнитной части теплоемкости с понижением температуры свидетельствует о возникновении магнитных возбуждений в окрестности ФП 2-го рода ПМ – АФ2, с ростом которых при температуре  $T_{N2}$  значение теплоемкости достигает максимума, что свидетельствует об установлении упорядоченного АФ2 состояния с коллинеарным расположением спинов магнитных моментов. При температуре  $T_{N1}$  пик магнитного вклада в теплоемкость существенно больше. Из этого следует, что при ФП 1-го рода АФ2-АФ1 магнитные флуктуации сильнее, что дает больший вклад в величину теплоемкости  $C_{mag}$ . Аналогичные выводы, можно сделать из рис. 4.8б. В предположении, что электронный и фононный вклады не зависят от величины приложенного магнитного поля, получено температурное распределение магнитной части энтропии  $S_{mag}(T)$ , которое вычислялось путем

интегрирования кривой  $C_{\text{mag}}(T)$  по температуре используя уравнение (2.6), представленное в разделе 2.4.4 главы 2. Зависимость  $S_{\text{mag}}(T)$  представлена на рис. 4.9.



**Рис. 4.9.** Температурная зависимость энтропии магнитного вклада  $S_{\text{mag}}(T)$ , рассчитанная на основании уравнения (2.6); **вставка** на рис. 4.9 – зависимость величины электрон-фононного вклада  $S_{\text{el+ph}}(T)$ , а также полной энтропии  $S_{\text{tot}}(T)$  образца соединения  $\text{Mn}_5\text{Si}_3$  от температуры. Горизонтальная пунктирная линия - теоретический предел энтропии магнитного материала.

Кроме того, используя уравнение (2.6), получены температурные зависимости величины полной  $S_{\text{tot}}(T)$  и электрон-фононной  $S_{\text{el+ph}}(T)$  энтропии исследуемого магнитного материала. Соответствующие результаты представлены в виде  $S, T$  - диаграммы на вставке к рис. 4.9.

Согласно представленным на рис.4.9 результатам, состояние насыщения магнитной энтропии достигается выше температуры  $T_{\text{N}2}$ . Это соответствует теоретическому пределу со значением  $14,3 \text{ Дж (моль К)}^{-1}$  с величиной спинового магнитного момента  $S = 5/2$  для ионов  $\text{Mn}^{2+}$  и  $S = 2$  для ионов  $\text{Mn}^{3+}$ , который вычислялся следующим образом:

$$S_{\text{mag}}^{\text{theor}} = \frac{3}{5} R \ln(2S^{\text{Mn}^{2+}} + 1) + \frac{2}{5} R \ln(2S^{\text{Mn}^{3+}} + 1) \quad (4.5)$$

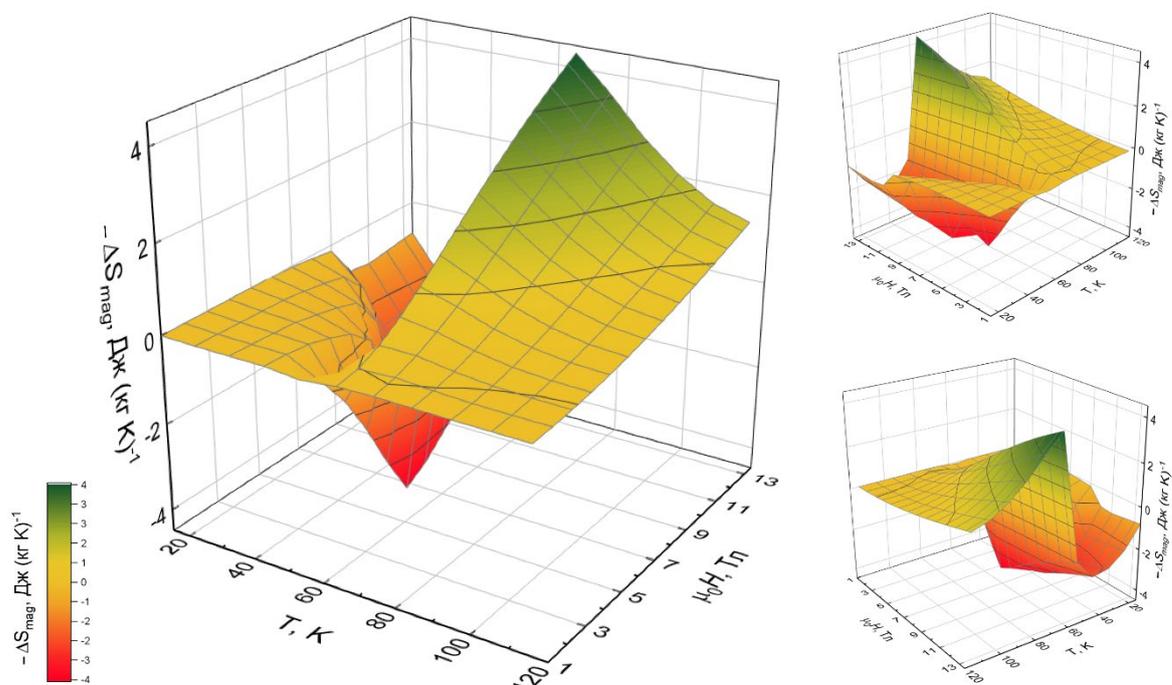
Видимое отклонение кривой  $S_{\text{mag}}(T)$  от состояния насыщения обусловлено погрешностью аппроксимации (менее 3%) в рамках модели, описываемой уравнениями (3.3) и (3.4). При  $T \ll T_{\text{N}2}$  поведение кривой подчиняется спин-волновой модели Блоха [106], согласно которой  $S_{\text{mag}} \propto T^{3/2}$  (пунктирная линия на рис. 4.9).

## 4.1.4 Обратный магнитокалорический эффект

### 4.1.4.1 Изотермическое изменение энтропии магнитной подсистемы

Используя полевые зависимости намагниченности (рис. 4.5а) выполнен расчет изотермического изменения энтропии образца соединения  $Mn_5Si_3$  с помощью уравнения (1.5) из раздела 2.4.4 главы 2. Соответствующие трехмерные зависимости энтропии магнитной подсистемы от температуры  $T$  и магнитного поля  $\mu_0 H$  представлены на рис. 4.10.

Видно, что в области ниже точки ФП поверхность  $\Delta S_{\text{mag}}(\mu_0 H, T)$  имеет отрицательные значения, что обуславливает обратный МКЭ и подтверждает преобладание неколлинеарной АФ1 фазы. Следует отметить, что отрицательные значения  $\Delta S_{\text{mag}}$  обнаружены исключительно в области неколлинеарного АФ1-упорядочения ( $T < T_{N1}$ ).

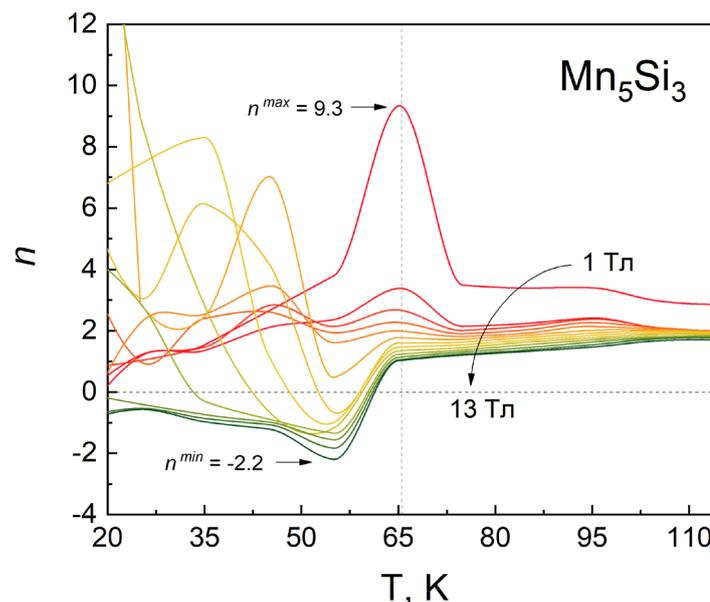


**Рис. 4.10.** Поверхность энтропии магнитной подсистемы  $-\Delta S_{\text{mag}}$  в зависимости от постоянных магнитных полей до 13,5 Тл в диапазоне температур от 15 до 120 К.

Максимальная величина обратного МКЭ, обнаружена в магнитном поле 6 Тл со значением  $-\Delta S_{\text{mag}} = -4,2 \text{ Дж (кг К)}^{-1}$  при температуре  $T = 55 \text{ К}$ . Последующий рост магнитного поля повсеместно с понижением температуры приводит к увеличению доли АФ1-упорядочения, что соответствует расщеплению антипараллельных спинов  $Mn_2$ , а именно – появлению позиционных моментов  $Mn_2$  ( $Mn_{22}$  и  $Mn_{23}$ ) [155], что приводит к увеличению порядка спиновой системы понижая значения магнитной энтропии, о чем ранее упоминалось в [153, 162]. В противном случае, при  $T \geq T_{N1}$  происходит инверсия знака и  $-\Delta S_{\text{mag}}$  становится положительным, что

соответствует возникновению прямого МКЭ с максимальным значением  $-\Delta S_{\text{mag}} = 4,3 \text{ Дж (кг К)}^{-1}$  при температуре  $T = 65 \text{ К}$  в магнитном поле 13 Тл. Отрицательный рост величины  $-\Delta S_{\text{mag}}$  в области  $T < T_{\text{N1}}$  до достижения критического поля  $\mu_0 H_{\text{C1}}$  и последующий положительный рост значений по достижению критического поля  $\mu_0 H_{\text{C2}}$  объясняется завершением магнитоиндуцированного структурного перехода: максимум отрицательного вклада структурной подсистемы сменяется увеличивающимся положительным вкладом парапроцесса. Иными словами, магнитная конфигурация меняется под действием приложенного магнитного поля из-за структурного изменения от моноклинной симметрии к орторомбической с необратимым уменьшением расстояния между атомами  $\text{Mn}_1\text{-Mn}_1$  [141]. Это изменение вызывает обратный магнитокалорический эффект и в большей степени объясняет наличие неколлинеарной и некомпланарной АФ1-структуры.

В рамках анализа полевой зависимости изменения энтропии магнитной подсистемы образца соединения  $\text{Mn}_5\text{Si}_3$ , показатель степени  $n$  вычислялся по формуле (1.25) представленной в разделе (1.2.4) главы 1, где вместо величины  $\Delta T_{\text{ad}}$  использовались результаты  $\Delta S_{\text{mag}}$  (рис. 4.10). Соответствующие результаты представлены на рис. 4.11.



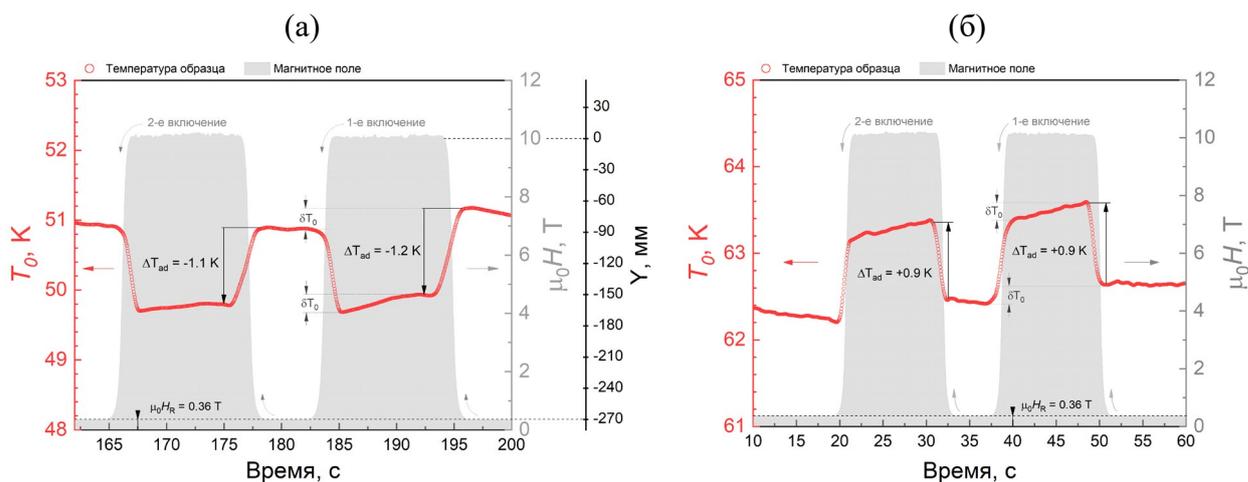
**Рис. 4.11.** Показатель степени  $n$  полевого распределения  $\Delta S_{\text{mag}}(\mu_0 H)$  образца соединения  $\text{Mn}_5\text{Si}_3$  в зависимости от температуры в магнитных полях от 1 до 13 Тл

Как видно из представленной на рис. 4.11 зависимости  $n(T)$ , показатель  $n$  демонстрирует сильные флуктуации в области магнитных полей  $6 \text{ Тл} \leq \mu_0 H \leq 9 \text{ Тл}$  при температурах ниже 50 К. Согласно фазовой  $\mu_0 H, T$  – диаграмме, этой области соответствует промежуточная АФ1' фаза. При этом, вблизи температуры  $T_{\text{N1}}$  наблюдается выраженный пик с максимальным значением  $n = 9,3$  в магнитном поле 1 Тл. Это значение существенно превышает условие  $n < 2$  в точке перехода,

согласно которому превращение считается ФП 2-го рода и указывает на то, что для исследуемого образца переход при температуре  $T_{N1}$  является ФП 1-го рода. Дальнейшее увеличение поля приводит к тому, что значения  $n$  уменьшаются и становятся отрицательными с минимальным значением  $n = -2,2$  в магнитном поле 13 Тл. Во всем диапазоне приложенных магнитных полей, наблюдается смещение температурного положения экстремумов: от максимального при  $T = 65$  К, до минимального при  $T = 55$  К. Поведение кривых в полях выше  $\mu_0 H_{C2}$  свидетельствует о полном вытеснении упорядоченной АФ1-фазы. Выше температуры  $T_{N2}$  значения показателя асимптотически стремятся к  $n \rightarrow 2$ , что типично для парамагнитного состояния.

#### 4.1.4.2 Температурные и полевые зависимости адиабатического изменения температуры

Прямым экстракционным способом, проведена серия измерений адиабатического изменения температуры  $\Delta T_{ad}$  для образца соединения  $Mn_5Si_3$ . Измерения выполнялись согласно следующему протоколу: размещенный в среде высокого вакуума  $10^{-5}$  мбар образец, перемещался в область магнитного поля за время  $\Delta t = 3$  с. в режиме адиабатического намагничивания при установившейся начальной температуре  $T_0$  и скорости нагревания не более  $dT/dt = 1$  К/мин. В качестве примера, на рис. 4.12 представлены временные профили при начальной температуре  $T_0 = 51$  К (рис. 4.12а) и  $T_0 = 62,5$  К (рис. 4.12б) при экстракции образца в область магнитного поля напряженностью  $\mu_0 H = 10$  Тл (левая шкала). На графической зависимости рис. 4.12а также представлена дистанция  $Y$ , на которую перемещался образец.



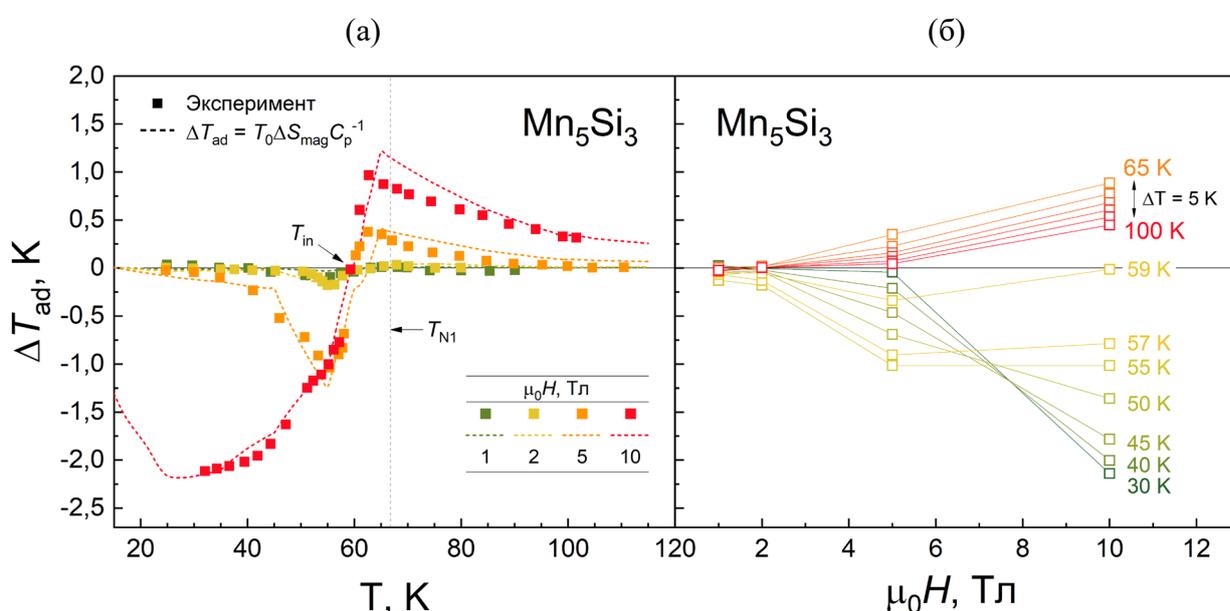
**Рис. 4.12.** Временные профили образца соединения  $Mn_5Si_3$  при начальной температуре:

$T_0 = 51$  К – область низкотемпературной фазы АФ1 – а;

$T_0 = 62,5$  К – область высокотемпературной фазы АФ2 – б;

Из рис. 4.12а, что в области низкотемпературной фазы АФ1 наблюдается обратный МКЭ со значением  $\Delta T_{\text{ad}} = -1,2$  К при включении в магнитное поле. Напротив, на рис. 4.12б в области высокотемпературной фазы, эффект является прямым со значением  $\Delta T_{\text{ad}} = +0,9$  К, что является следствием парапроцесса.

На рис. 4.13 представлены температурные зависимости  $\Delta T_{\text{ad}}(T)$  для образца соединения  $\text{Mn}_5\text{Si}_3$  в широком диапазоне температур от 25 до 110 К в магнитных полях 1, 2, 5 и 10 Тл. Закрытыми символами, обозначены результаты прямых измерений. Пунктирными линиями – результаты косвенного расчета используя соотношение (1.13). Согласно полученным на рис. 4.13а результатам, в области температур ФП АФ2  $\rightarrow$  АФ1 наблюдаются как обратный, так и прямой МКЭ во всем диапазоне приложенных магнитных полей. Температура инверсии знака магнитокалорического эффекта в магнитном поле  $\mu_0 H = 10$  Тл была найдена равной, как точка пересечения с нулем и составила  $T_{\text{in}} = 59,3$  К.



**Рис. 4.13.** Зависимость адиабатического изменения температуры  $\Delta T_{\text{ad}}$  образца соединения  $\text{Mn}_5\text{Si}_3$ : от температуры в магнитных полях 1, 2, 5 и 10 Тл в режиме нагрева – а; от магнитного поля при начальной температуре от 30 до 100 К – б.

Стоит отметить, что формы температурных зависимостей  $\Delta T_{\text{ad}}(T)$  на рис. 4.13 и  $\Delta S_{\text{mag}}(T)$ , представленные в предыдущем разделе, достаточно хорошо коррелируют между собой. Результаты косвенного расчета по формуле (1.13) и прямые измерения качественно согласуются. Величина как обратного, так и прямого МКЭ возрастает при увеличении магнитного поля. Так, в магнитном поле  $\mu_0 H = 1$  Тл максимальное значение обратного МКЭ составляет  $\Delta T_{\text{ad}} = -0,1$  К при начальной температуре  $T_0 = 57$  К, тогда как в поле  $\mu_0 H = 5$  Тл это значение существенно выше и составляет уже  $-0,9$  К со смещением до  $T_0 = 55$  К. Максимальное значение обратного МКЭ составило  $\Delta T_{\text{ad}} = -2,1$  К при начальной температуре  $T_0 = 32$  К в постоянном магнитном поле

10 Тл. Смещение максимального обратного значения  $\Delta T_{ad}$  в область низкотемпературной фазы составило 25 К с ростом магнитного поля. Величина обратного МКЭ в образце соединения  $Mn_5Si_3$ , измеренная в настоящей работе, сопоставима с уже известными значениями обратного МКЭ некоторых интерметаллических соединений на основе редкоземельных металлов:  $RCu_2$ ,  $R_2In$ , где  $R = Tb, Gd, Dy$  [209, 210], системами  $R_2(Fe, Al)$  и  $R_6(Ni, Al)$ , где  $R = Ho, Dy$  [211, 212], а также значениями МКЭ чистых редкоземельных металлов, например,  $Tm$  [103].

Аналогичное поведение наблюдается и в случае с прямым МКЭ: вблизи температуры  $T_{N1}$ , величина  $\Delta T_{ad}$  возрастает с увеличением магнитного поля от 1 Тл до 10 Тл. Прямой МКЭ обнаруживается уже в магнитном поле  $\mu_0 H = 1$  Тл, с максимальным значением  $\Delta T_{ad} = +0,1$  К при температуре  $T_0 = 62$  К, что обусловлено влиянием нескольких конкурирующих вкладов: нарастанием коллинеарной АФ2 фазы, вызванное метамагнитоструктурным ФП 1-го рода АФ1  $\rightarrow$  АФ2 и эффектами парапроцесса. Максимальное значение прямого МКЭ обнаружено в магнитном поле  $\mu_0 H = 10$  Тл и составляет  $\Delta T_{ad} = +0,9$  К при температуре  $T_0 = 62$  К. Поведение кривых полученной зависимости  $\Delta T_{ad}(T)$  характерно для сплавов Гейслера семейства Ni-Mn-In [213–217].

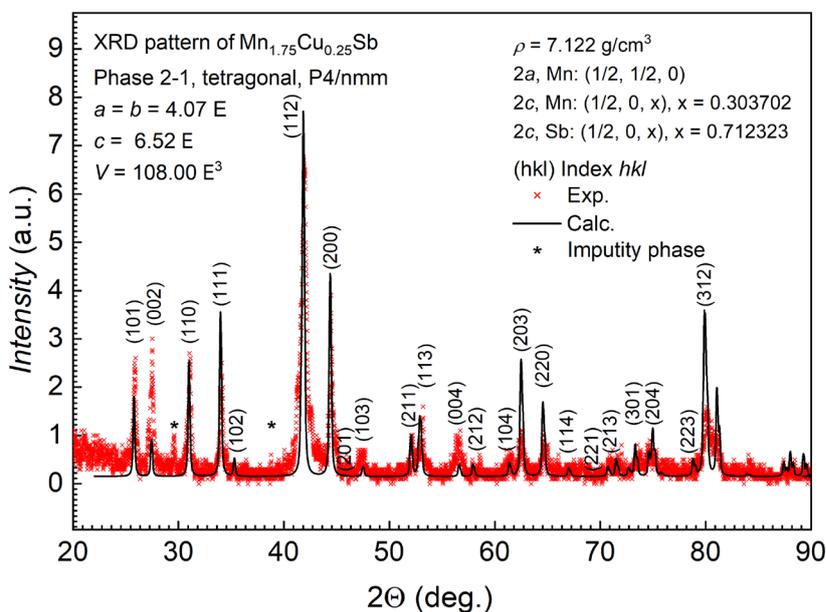
Для анализа ФП в соединении  $Mn_5Si_3$  в постоянных магнитных полях 1, 2, 5 и 10 Тл, были построены полевые зависимости  $\Delta T_{ad}(\mu_0 H)$  для температур в области метамагнитоструктурного ФП 1-го рода (рис. 4.13б). В диапазоне температур до 59 К, наблюдается обратный МКЭ, значение которого при температуре 55 К сопоставимо или даже выше (при  $T_0 = 59$  К) в поле  $\mu_0 H = 5$  Тл, чем в магнитном поле  $\mu_0 H = 10$  Тл, что обусловлено образованием коллинеарной АФ2 фазы. Дальнейший рост температуры приводит к исчезновению обратного МКЭ с последующим возникновением прямого (инверсия). В области температур от 65 до 100 К наблюдается прямой МКЭ. По мере достижения магнитного поля величиной 5 Тл кривые приобретают линейный характер, что связано с завершением индуцированного магнитным полем ФП 1-го рода. Опираясь на более ранние исследования ясно, что некомпланарная фаза АФ1 в основном ответственна за возникновение обратного МКЭ, который исчезает при ФП в высокотемпературную фазу АФ2 [153, 218].

## 4.2 Твердый раствор нестехиометрического состава $Mn_{1.75}Cu_{0.25}Sb$

### 4.2.1 Фазовый состав и структурные свойства

Рентгенограммы образца соединения  $Mn_{1.75}Cu_{0.25}Sb$  представлены на рис. 4.14. Фазовый анализ экспериментальной рентгенограммы твердого раствора  $Mn_{1.75}Cu_{0.25}Sb$  показал, что кристаллическая структура исследуемого соединения описывается тетрагональной структурой типа С38 ( $Cu_2Sb$ ) с пространственной группой симметрии  $P4/nmm$ . Наряду с рефлексами тетрагональной фазы наблюдаются запрещённые отражения, отмеченные символом (\*), что

свидетельствует о присутствии примесной фазы арсенида никеля. Данная фаза имеет состав эквивалентный MnSb с гексагональной структурой. Доля примесной фазы составила около 5-7%, поэтому образец нельзя считать строго однофазным. Известно [174], что антимонид димарганца всегда содержит зародыши никель-арсенидной фазы, что оказалось типичным и для Cu-замещённого образца соединения  $Mn_{1.75}Cu_{0.25}Sb$ , близкого по составу к  $Mn_2Sb$ .



**Рис. 4.14.** Экспериментальные (красные закрытые символы) и расчетные (черная сплошная линия) рентгенограммы образца соединения  $Mn_{1.75}Cu_{0.25}Sb$ ; в круглых скобках приведены индексы Миллера.

Значения параметров кристаллической решетки и положения атомов согласно позициям Вайкоффа, полученные из теоретических рентгеновских дифракционных профилей представлены в таблице 4.4. Как и в случае с соединением  $Mn_5Si_3$  в элементарной ячейке образца

**Таблица 4.4.** Параметры кристаллической структуры соединения  $Mn_{1.75}Cu_{0.25}Sb$  при комнатной температуре

Соединение	$Mn_{1.75}Cu_{0.25}Sb$				
Параметры решетки	$V, \text{Å}^3$	$a, \text{Å}$	$b, \text{Å}$	$c, \text{Å}$	
	108,00	4,070	4,070	6,520	
Положения атомов		$x$	$y$	$z$	
	$Mn_1$	$2a$	0,500	0,000	0,304
	$Mn_2$	$2c$	0,500	0,500	0,000
	Sb	$2c$	0,500	0,000	0,712

$Mn_{1.75}Cu_{0.25}Sb$  содержатся атомы марганца разного сорта с неэквивалентным расположением: атомы  $Mn_1$  занимают позиции Вайкоффа  $2c$ , тогда как атомы  $Mn_2$  занимают позиции  $2a$ .

Позициям атомов  $Mn_1$  эквивалентны атомы Sb со смещением вдоль оси  $c$ . Предполагается, что замещающие атомы Cu равномерно распределены в позициях Mn.

Проводя сравнительный анализ параметров в табл. 4.4 с установленными для соединения  $Mn_2Sb$  [27] можно заключить, что частичное замещение марганца медью приводит к уменьшению объема элементарной ячейки  $V$  от  $109,08 \text{ \AA}^3$  до  $108,00 \text{ \AA}^3$ , а также снижению параметра тетрагонального искажения  $c/a$  от 1,609 до 1,602. Эти изменения могут быть обусловлены меньшим ионным радиусом  $Cu^{2+}$  ( $0,73 \text{ \AA}$ ) по сравнению с  $Mn^{2+}$  ( $0,83 \text{ \AA}$ ), а также возможным изменением характера химической связи. Наблюдаемое сжатие около 1% со структурным уплотнением на 3% – плотность возрастает от  $6,91 \text{ г см}^{-3}$  для  $Mn_2Sb$  до  $7,12 \text{ г см}^{-3}$  для  $Mn_{1,75}Cu_{0,25}Sb$  – могут оказывать влияние на электронные и магнитные свойства исследуемого образца. Кристаллическая структура и окружение атомов Mn при различных кристаллографических позициях представлено на рис. 4.15.

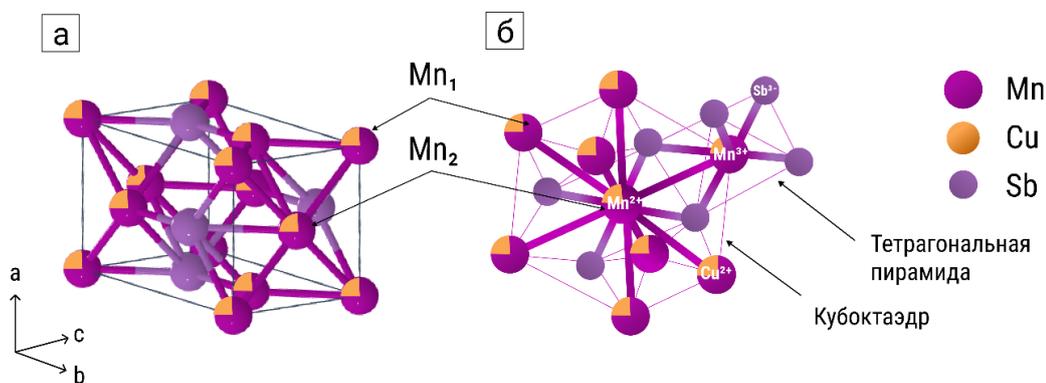


Рис. 4.15. Кристаллическая структура образца соединения  $Mn_{1,75}Cu_{0,25}Sb$ :  $a$  – элементарная ячейка симметрии  $P4/nmm$  с частичным замещением атомов марганца Cu;  $b$  – координационные полиэдры атомов  $Mn_1$  и  $Mn_2$  с возможными степенями окисления атомов Mn, Cu и Sb

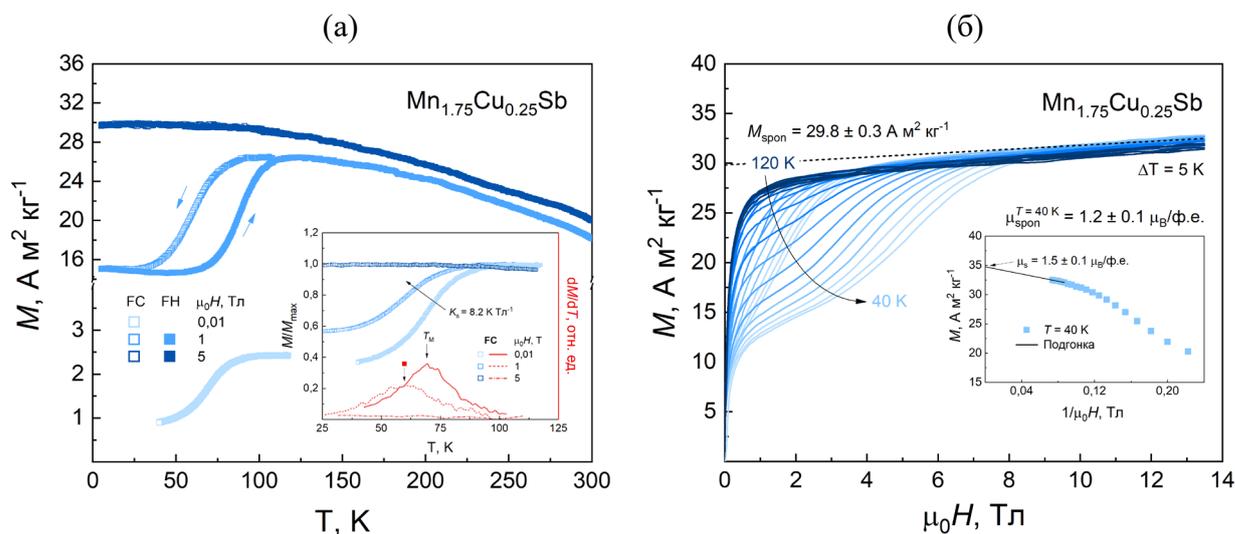
В элементарной ячейке, атомы  $Mn_1$  связаны с восемью неэквивалентными атомами  $Mn_2$  и четырьмя эквивалентными атомами Sb образуя искаженные кубоктаэдры, которые имеют общие вершины с тетрагональными пирамидами, формируемыт связью атомов  $Mn_2$  с атомами Sb.

## 4.2.2 Магнитные свойства

### 4.2.2.1 Температурные и полевые зависимости намагниченности

На рис. 4.16а представлены результаты температурных зависимостей намагниченности  $M(T)$ , полученные в различных условиях. Измерения в низком магнитном поле  $0,01 \text{ Тл}$  проводились для определения температуры упорядочения  $T_M$  в режиме полевого

охлаждения (FC) в температурном диапазоне от 40 до 120 К. Для более детального исследования поведения намагниченности были выполнены измерения в высоких магнитных полях 1 и 5 Тл в расширенном температурном диапазоне от 4 до 300 К в режиме полевого нагрева FH с последующим охлаждением FC. На рис. 4.16б представлены результаты полевых зависимостей намагниченности  $M(\mu_0 H)$  при температурах от 40 до 120 К с шагом 5 К в двух последовательных режимах FU и FD. Пунктирной линией, указана величина спонтанной намагниченности  $M_{\text{spont}}$  при минимально измеренной температуре.



**Рис. 4.16.** Намагниченность образца соединения  $\text{Mn}_{1.75}\text{Cu}_{0.25}\text{Sb}$  в зависимости от: а – температуры в магнитных полях 0,01, 1 и 5 Тл; б – магнитных полей до 13,5 Тл при температурах от 40 до 120 К; **вставка** на рис. 4.16а – нормирование  $M/M_{\text{max}}$  (левая шкала) в режиме FC и производная  $dM/dT$  (правая шкала); **вставка** на рис. 4.16б – зависимость  $M = f(1/\mu_0 H)$  для определения магнитного момента насыщения при  $T = 40 \text{ K}$ .

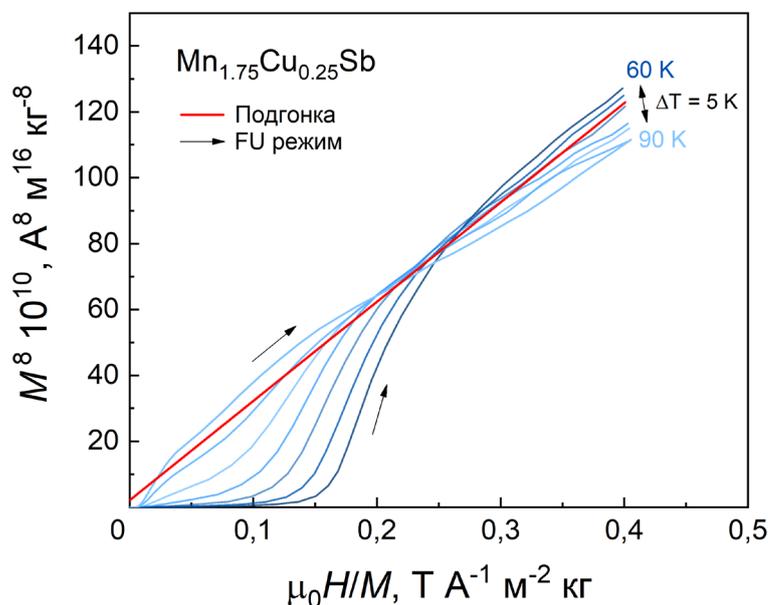
Температурный ход низкополевой зависимости намагниченности (рис. 4.16а) указывает на то, что в исследуемом образце возникает метамагнитный ФП 1-го рода: рост температуры индуцирует скачок намагниченности. Данный переход сопровождается гистерезисом магнитных свойств, максимальная ширина которого наблюдается в магнитном поле  $\mu_0 H = 1 \text{ Tл}$  и составляет  $T_{\text{hys}} = 28,2 \text{ K}$ . Из этого следует, что происходит как магнитное, так и структурное понижение симметрии системы при уменьшении температуры. Подобное немонотонное поведение кривых  $M(T)$  характерно для систем твердых растворов  $\text{Mn}_{2-x}\text{Me}_x\text{Sb}$  ( $\text{Me}$  – metal, металл), легированных переходными Cr, Co, Cu и Zn [164, 171-174, 219] с концентрацией  $x$ , близкой по составу к  $\text{Mn}_2\text{Sb}$ . Установлено, что в магнитной подсистеме таких соединений реализуется магнитный ФП типа «порядок-порядок» из ферромагнитного (ФИМ) в антиферромагнитное (АФМ) упорядочение при понижении температуры в области  $T < 200 \text{ K}$ . Согласно данным нейтронографических исследований для систем  $\text{Mn}_{2-x}\text{Me}_x\text{Sb}$  ( $x = 0,2$ ), где  $\text{Me} = \text{Co}, \text{Zn}$  [220, 221], структурная

подсистема низкотемпературной АФМ фазы описывается ромбической симметрией пространственной группы  $R\bar{3}m$ , тогда как высокотемпературная ФИМ фаза симметрией  $R\bar{3}m$ . Это указывает на то, что и в исследуемом соединении  $Mn_{1.75}Cu_{0.25}Sb$ , симметрия как магнитной, так и структурной подсистем меняется аналогичным образом. Повышение магнитного поля до  $\mu_0 H = 5$  Тл приводит к тому, что низкотемпературная АФМ фаза полностью подавляется и кривые  $M(T)$  демонстрируют тенденцию к насыщению в области температур  $T < T_M$ .

Для того, чтобы определить температуру упорядочения  $T_M$  и наглядно показать ее смещение с увеличением поля, на вставке рис. 4.16а представлены температурные зависимости нормированной величины намагниченности  $M/M_{max}$  (левая шкала) и производной  $dM/dT$  (правая шкала) в режиме FC. Исходя из зависимости  $dM/dT(T)$ , температура упорядочения при переходе ФИМ – АФМ была найдена равной  $T_M = 70,3$  К. При увеличении магнитного поля от 0,01 Тл до 1 Тл, характерная температура  $T_M$  метамагнитного ФП смещается (указано закрытым символом на вставке рис. 4.16а) в низкотемпературную область с коэффициентом чувствительности  $K_s = 8,2$  К/Тл. Значение величины  $K_s$  позволяет прогнозировать высокие значения МКЭ. Столь сильную зависимость намагниченности  $M(T)$  от величины приложенного магнитного поля в области температур  $T < T_M$ , в частности – поведение кривой в магнитном поле  $\mu_0 H = 5$  Тл, в связано с явлением кинетической блокировки, которое в литературе именуют эффектом кинетического ареста (КА-эффект) низкотемпературного АФМ-состояния высокотемпературной ФИМ-фазой [173, 177]. Такое поведение наблюдалось ранее для легированных Cr и Co сплавов  $Mn_2Sb$  с концентрацией, близкой по составу к исследуемому образцу [222].

Поведение изотерм намагничивания (рис. 4.16б) при низких температурах с ростом поля демонстрирует индуцированный магнитным полем ФП 1-го рода из АФМ- в ФИМ-фазу с магнитным гистерезисом, ширина которого понижается от 3,6 до 1,5 Тл после преодоления  $T_M$ . Это указывает на то, что вклад структурной подсистемы уменьшается. В работе [171] для Cr-замещенного соединения  $Mn_{2-x}Cr_xSb$  ( $x = 0,1$ ) показано, что спонтанный переход из ФИМ в АФМ упорядочение сопровождается значительным изменением объема элементарной ячейки  $\Delta V/V = -1,2 \times 10^{-3}$ . Величина критического поля, при котором индуцируется метамагнитный ФП составляет  $\mu_0 H_C = 5,2$  Тл при  $T = 40$  К и уменьшается с ростом температуры. При высоких температурах  $T \geq 100$  К, кривые намагничивания приобретают характер, свойственный для упорядоченной ФИМ-фазы. Полевой ход кривых  $M(\mu_0 H)$  указывает на проявление зонного метамагнетизма. Для исследуемого соединения  $Mn_{1.75}Cu_{0.25}Sb$ , это можно объяснить следующим образом: при высоких температурах обменное поле  $\mu_0 H_{ex}$ , которое действует на атомы  $Mn_1$  со стороны коллективизированных  $d$ -электронов атомов  $Mn_2$  и наоборот, превышает критическое  $\mu_0 H_C$ , таким образом подрешетки  $Mn_1$  и  $Mn_2$  упорядочены ферромагнитно. С понижением температуры величина критического поля растет и в точке  $T = T_M$ , полностью подавляет

обменное, что приводит систему  $d$ -электронов атомов  $Mn_1$  и  $Mn_2$  к антиферромагнитному порядку. В рамках последующего анализа магнитных свойств на вставке рис. 4.16б представлена графическая зависимость  $M(1/\mu_0 H)$ , которая построена для определения магнитного момента насыщения  $\mu_s$  при минимальной температуре измерений  $T = 40$  К. Представленные на рис. 4.17 кривые Белова-Аррота, построены исходя из данных  $M(\mu_0 H)$  в режиме FU.



**Рис. 4.17.** Зависимость  $M^8 = f(\mu_0 H/M)$ , построенная по данным  $M(\mu_0 H)$  в режиме FU в температурной области метамгнитного ФП.

Зависимости  $M^8 = f(\mu_0 H/M)$  построены для намагненности с показателем степени равным 8, поскольку лишь такой показатель обеспечивает линейный ход кривых намагничивания в области высоких магнитных полей. Это указывает на то, что в разложении свободной энергии  $F$  формулы (1.17) и ее последующем преобразовании (1.20), следует учитывать члены вплоть до 8-го порядка. Сплошной линией, показана экстраполяция значений намагненности линейной функцией из области высоких магнитных полей при температуре  $T = 70$  К, близкой к  $T_M$ . Видно, что функция экстраполяции пересекает ось  $M^8$  в точке, близкой к нулю, а кривые изотерм имеют S-образную форму. Это подтверждает справедливость утверждения о том, что превращение является ФП 1-го рода. Обобщение результатов анализа магнитных характеристик в индуцированном ФИМ-состоянии образца соединения  $Mn_{1.75}Cu_{0.25}Sb$  показано в таблице 4.5. Верхним индексом, указан режим проведения измерений. Экспериментальные значения величин  $\mu_{sp0n}$  и  $\mu_s$ , а также температуры упорядочения  $T_M$  определены с точностью  $\pm 0,1 \mu B$  и  $\pm 1,0$  К, соответственно. В связи с отсутствием низкополевой зависимости  $M(T)$  в режиме FH, верхний предел температуры  $T_M$  определялся из интерполяции значений полевых зависимостей  $M(\mu_0 H)$  в режиме FU при  $\mu_0 H = 0,01$  Тл.

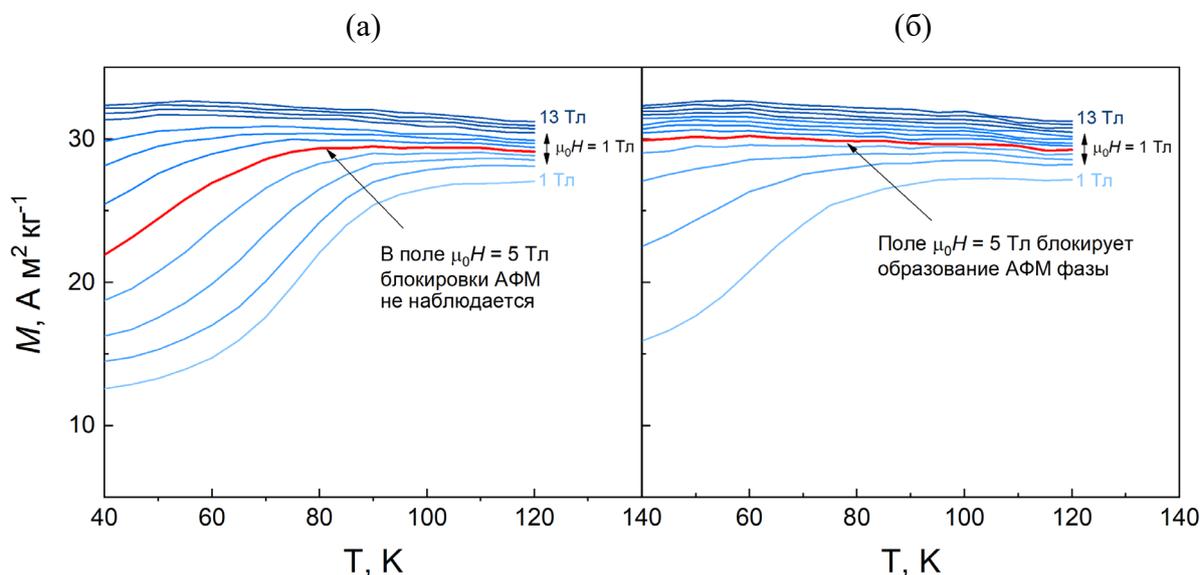
**Таблица 4.5.** Магнитные свойства соединения  $Mn_{1.75}Cu_{0.25}Sb$ : спонтанный магнитный момент  $\mu_{\text{spon}}$ , магнитный момент насыщения  $\mu_s$  и температура упорядочения  $T_M$

Соединение	Упорядоченное состояние		
	индуцированное ФИМ ( $T = 40$ К)		
	$\mu_s$ , $\mu_B/\text{ф.е.}$	$\mu_{\text{spon}}$ , $\mu_B/\text{ф.е.}$	$T_M$ , К
	Эксп.	Эксп.	
$Mn_{1.75}Cu_{0.25}Sb$	$\mu_0 H = 0$ Тл		$70,3^{\text{FC}}$
	1,5	1,2	$82,1^{\text{FU}}$

Проводя сравнительный анализ значений, представленных в табл. 4.5 можно заметить, что магнитный момент насыщения  $\mu_s$  на  $0,3\mu_B$  больше, чем спонтанный  $\mu_{\text{spon}}$ . Это обстоятельство типично для сплавов на основе  $3d$ -элементов и в данном случае, сопровождается конкуренцией энергии дипольного взаимодействия и МКА [167, 223]. В исследовании [223] для соединения системы  $Mn_{2-x}Cr_xSb$  ( $x = 0,1$ ) показано, что первая константа анизотропии  $K_1$ , которая является суммой дипольного и анизотропного вкладов становится отрицательной ниже 250 К со значением около  $-7,5 \times 10^5$  эрг  $\text{см}^{-3}$  уже при 120 К. Это указывает на смену направления намагничивания от легкого вдоль оси  $c$  на трудное вдоль базальной плоскости (001) с высоким полем насыщения, что наблюдается и в нашем случае: насыщение кривых  $M(\mu_0 H)$  не достигается вплоть до 13,5 Тл. Кроме того, для Со-замещенной системы  $Mn_{2-x}Co_xSb$  ( $x = 0,2$ ) авторами в работе [177] показано, что величина  $\mu_s$  для атомов  $Mn_1$  составляет  $2,1\mu_B$ , тогда как для атомов  $Mn_2$  –  $3,9\mu_B$ . Учитывая то, что в трехслойной структуре  $Mn_1$ - $Mn_2$ - $Mn_1$ , атомы  $Mn_1$  и  $Mn_2$  выстроены антипараллельно друг другу, а слои – параллельно можно сделать вывод, что результирующая величина  $\mu_s = 1,8\mu_B$ , что близко к значению, полученному в настоящей работе на формульную единицу (с учетом немагнитной Cu). В работе [173] сообщается, что величина спонтанного магнитного момента составляет  $0,4 \mu_B/\text{ф.е.}$  при  $T = 4,2$  К против  $1,2 \mu_B/\text{ф.е.}$  при  $T = 40$  К в настоящей работе.

Эффект кинетической блокировки полем  $\mu_0 H = 5$  Тл, обнаруженный ранее из экспериментальных зависимостей  $M(T)$ , был изучен более подробно. На рис. 4.18. представлены зависимости  $M(T)$ , которые были получены путем интерполяции данных  $M(\mu_0 H)$  в диапазоне температур от 40 К до 120 К в магнитных полях от 1 Тл до 13 Тл с шагом 1 Тл при различных протоколах измерений. Из рис. 4.18а следует, что в приложенном магнитном поле  $\mu_0 H = 5$  Тл, повышение температуры вызывает ФП из низкотемпературной АФМ-фазы в высокотемпературную ФИМ-фазу, тогда как при последующем охлаждении (рис. 4.18б) обратный переход не происходит – кривые демонстрируют насыщение (красная сплошная

линия). Фазовый переход АФМ – ФИМ сохраняется при приложении магнитных полей вплоть до  $\mu_0 H = 10$  Тл с ростом температуры. Иная ситуация наблюдается при понижении температуры: заблокированная полем  $\mu_0 H = 5$  Тл низкотемпературная фаза не возникает и при дальнейшем увеличении поля вплоть до 13 Тл.

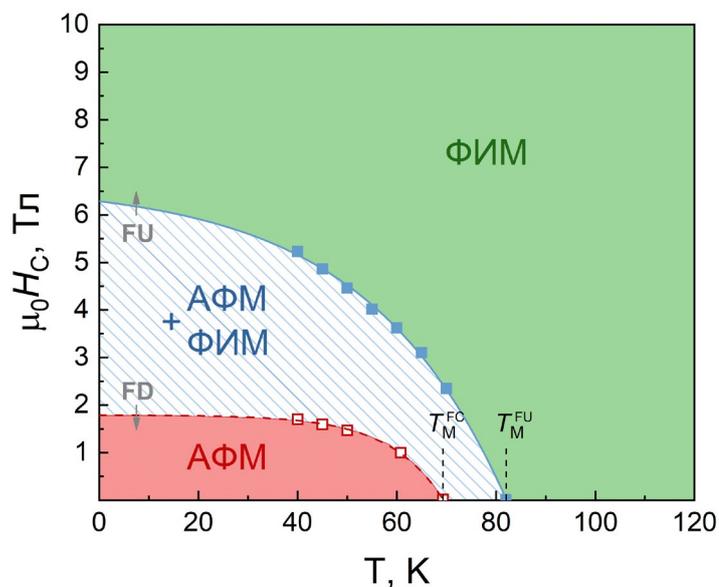


**Рис. 4.18.** Температурные зависимости  $M(T)$  намагниченности, полученные путем интерполяции данных  $M(\mu_0 H)$  в диапазоне температур от 40 до 120 К и магнитных полей от 1 до 13 Тл в режиме: вверх по полю (FU) – *a*; вниз по полю (FD) – *б*.

Это обстоятельство, подтверждает результаты экспериментальных зависимостей  $M(T)$  и позволяет сделать вывод о том, что при охлаждении образование низкотемпературного АФМ состояния блокируется приложенными магнитными полями выше  $\mu_0 H = 5$  Тл.

#### 4.2.2.2 Магнитная фазовая $\mu_0 H, T$ – диаграмма

По результатам магнитометрических измерений изополевой  $M(T)$  и изотермической  $M(\mu_0 H)$  зависимостей намагниченности, была построена магнитная фазовая  $\mu_0 H, T$  – диаграмма образца соединения  $Mn_{1.75}Cu_{0.25}Sb$ , представленная на рис. 4.19. Наблюдается три фазовых состояния, в частности: высокотемпературная ФИМ-фаза с параллельным расположением магнитных моментов атомов в слоях атомов  $Mn_1$  и  $Mn_2$ , низкотемпературной АФМ-фазы с антипараллельным расположением магнитных моментов в слоях атомов  $Mn_1$  и  $Mn_2$ , промежуточной фазы с сосуществующими АФМ- и ФИМ-состояниями. Закрытыми символами, обозначена величина критического поля  $\mu_0 H_c$  в режиме FU, открытыми – в режиме FD. Дополнительно, нанесена температура  $T_M^{FC}$ , определенная ранее из данных  $M(T)$ .



**Рис. 4.19.** Магнитная фазовая  $\mu_0 H_c, T$  – диаграмма образца соединения  $Mn_{1.75}Cu_{0.25}Sb$  полученная из полевых зависимостей  $M(\mu_0 H)$ ; символы обозначены в соответствии с режимом: закрытые – вверх по полю (FU), открытые – вниз по полю (FD); сплошная и пунктирная линии – кривые межфазной границы.

Критическое поле фазового перехода  $\mu_0 H_c$  и кривые межфазной границы (указаны на рис. 4.18 сплошными и пунктирными линиями в зависимости от режима) между упорядоченными состояниями задавались функцией следующего вида:

$$\mu_0 H_c = A \left( 1 - \left( \frac{T}{T_M} \right)^n \right) \quad (4.6)$$

где  $A$  – числовой коэффициент,  $n$  – показатель степени. Соответствующие значения величин критического поля  $\mu_0 H_c$ , температуры упорядочения  $T_M$  и параметров  $A, n$  при различных протоколах измерений  $M(\mu_0 H)$  представлены в таблице 4.6. Верхним индексом, указан режим проведения магнитометрических измерений. Величина критического поля  $\mu_0 H_c$  как для режима FU, так и для режима FD, определена с точностью  $\pm 0,1$  Тл. Температуры упорядочения  $T_M$  определены с точностью  $\pm 0,3$  К. Параметр  $A$  в уравнении (4.6), определяет величину критического поля, поэтому в таблице не приводится. Показатель степени задавался, как  $n = 3$ . Из литературы известно [173, 222], что в уравнении (4.6) для кривой межфазной границы, отношение  $T/T_M$  имеет показатель степени  $n = 2$  при ФП 1-го рода. В нашем случае, лучшая сходимость с экспериментальными значениями достигается при  $n = 3$ . Величина критического поля, обнаруженная авторами в работе [217] для  $Mn_{1.9}Cr_{0.1}Sb$ , при котором упорядоченная ФИМ-фаза полностью вытесняет низкотемпературную составила  $\mu_0 H_c = 6$  Тл, что довольно хорошо согласуется с результатом данной работы в режиме FU.

**Таблица 4.6.** Параметры межфазной границы, критическое поле  $\mu_0 H_C$  и температура  $T_M$  фазового перехода упорядоченных структур

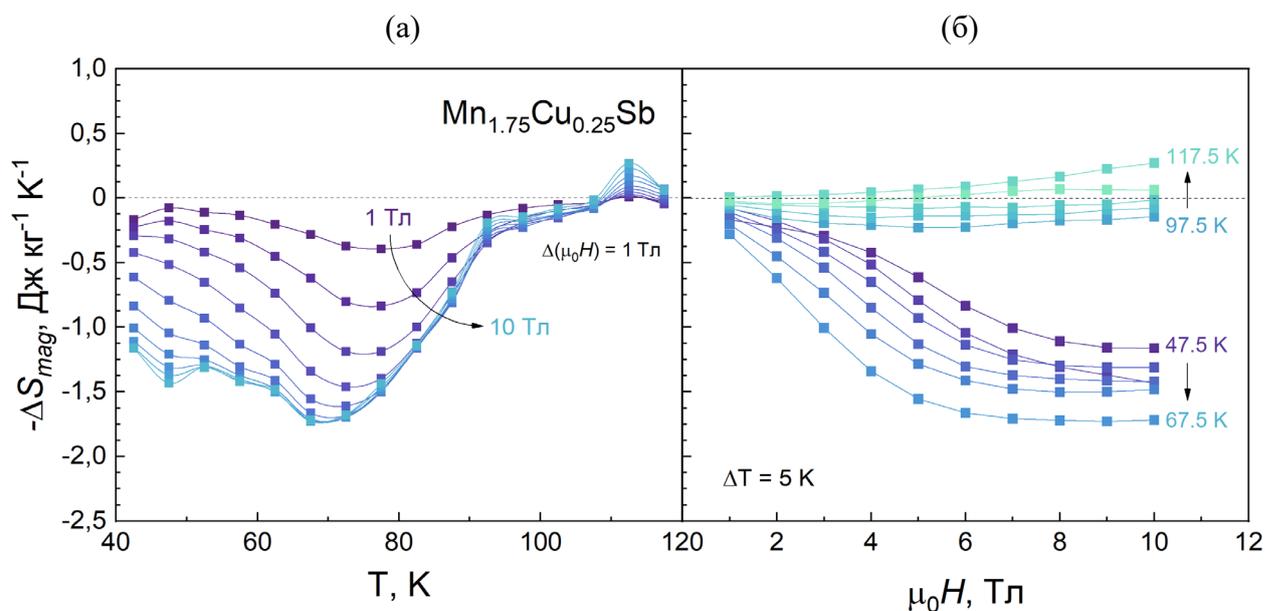
Данные	Межфазная граница	Критическое поле при $T = 0$	Температура ФП при $\mu_0 H = 0$	Показатель степени $n$
		$\mu_0 H_C$ , Тл	$T_M$ , К	
$M(\mu_0 H)$	ФИМ – АФМ	$6,3^{\text{FU}}$	$82,4^{\text{FU}}$	3
		$1,8^{\text{FD}}$	$70,8^{\text{FD}}$	3

Напротив, по результатам измерений электросопротивления для соединения  $\text{Mn}_{1.85}\text{Co}_{0.15}\text{Sb}$  в работе [224], авторами установлена величина  $\mu_0 H_C = 8$  Тл. Для корректности сравнения этих результатов, необходимы измерения при температурах  $T < 40$  К.

### 4.2.3 Обратный магнитокалорический эффект

#### 4.2.3.1 Изотермическое изменение энтропии магнитной подсистемы

На рис. 4.20 представлены результаты расчета изотермического изменения энтропии образца соединения  $\text{Mn}_{1.75}\text{Cu}_{0.25}\text{Sb}$  в магнитных полях от 1 до 10 Тл по данным полевого распределения  $M(\mu_0 H)$  в режиме FU.

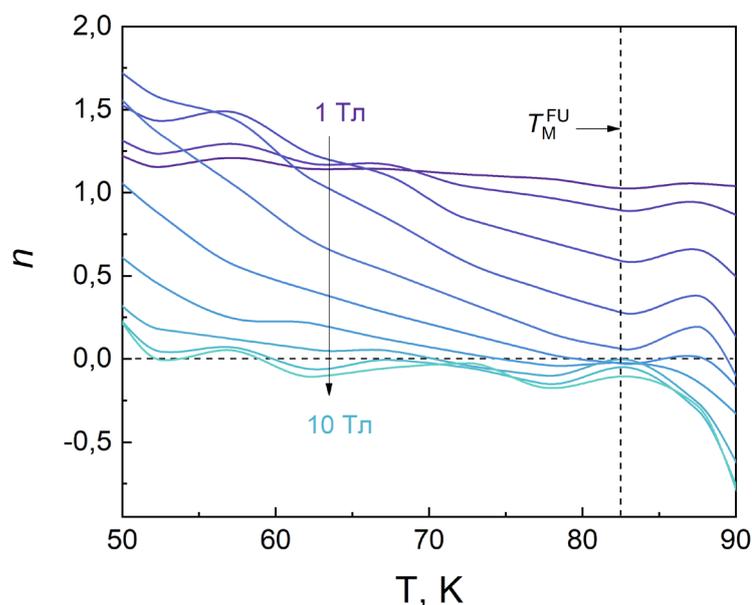


**Рис. 4.20.** Температурные (а) и полевые (б) зависимости изотермического изменения энтропии магнитной подсистемы  $-\Delta S_{\text{mag}}$  образца соединения  $\text{Mn}_{1.75}\text{Cu}_{0.25}\text{Sb}$ .

Результаты расчета получены с помощью уравнения (1.5) из раздела 2.4.4 главы 2. Из температурных зависимостей (рис. 4.20а) следует, что в области существования низкотемпературной АФМ-фазы наблюдается обратный МКЭ, максимальное значение которого смещается от  $-\Delta S_{\text{mag}} = -0,4 \text{ Дж (кг К)}^{-1}$  в магнитном поле 1 Тл при  $T = 77,5 \text{ К}$  до  $-\Delta S_{\text{mag}} = -1,7 \text{ Дж (кг К)}^{-1}$  в магнитном поле 9 Тл при  $T = 67,5 \text{ К}$ . Приложение большего поля не меняет значения  $-\Delta S_{\text{mag}}$ , что указывает на уменьшение вклада структурной подсистемы. Однако, с ростом температуры в области  $T \geq T_M$  происходит инверсия знака и изменение магнитной энтропии становится положительным, что соответствует возникновению прямого МКЭ с максимальным значением  $-\Delta S_{\text{mag}} = 0,3 \text{ Дж (кг К)}^{-1}$  при температуре  $T = 117,5 \text{ К}$  в магнитном поле 10 Тл.

Полученные данные близки по значениям к Cu-замещенной системе  $\text{Mn}_{2-x}\text{Cu}_x\text{Sb}$  с концентрацией ( $x = 0,1$ ), где авторами установлено значение  $\Delta S_{\text{mag}} = 2,0 \text{ Дж (кг К)}^{-1}$  в магнитном поле 10 Тл [174]. Однако несколько ниже, чем полученные ранее значения  $\Delta S_{\text{mag}}$  для модифицированных соединений  $\text{Mn}_2\text{Sb}$  системы  $\text{Mn}_2\text{Sb}_{1-x}\text{Me}_x$ , где  $\text{Me} = \text{Ge}, \text{Bi}$  ( $x = 0,1$ ) [170, 225]. Приложение магнитного поля не смещает температуру максимума МКЭ после инверсии знака – это подтверждает ферромагнитный характер упорядочения высокотемпературной фазы и указывает на нарастающий вклад от парапроцесса. В рамках анализа обратного МКЭ на рис. 4.20б представлены полевые зависимости  $-\Delta S_{\text{mag}}(\mu_0 H)$  при температурах ниже точки перехода: от 47,5 до 67,5 К и выше – от 97,5 К до 117,5 К. Видно, что при низких температурах  $T < T_M$  поведение кривых имеет нелинейную зависимость в полях до 7 Тл, характер которой линейризуется после преодоления  $\mu_0 H_C$  и соответствует завершению индуцированного магнитным полем ФП 1-го рода с достижением состояния насыщения. Таким образом, низкотемпературная АФМ-фаза полностью вытесняется. Напротив, при высоких температурах  $T > T_M$ , кривые  $-\Delta S_{\text{mag}}(\mu_0 H)$  ведут себя практически линейно во всем диапазоне магнитных полей и обуславливают упорядоченное ФИМ-состояние магнитных моментов атомов  $\text{Mn}_1$  и  $\text{Mn}_2$ . Следует отметить, что наклон изотерм с ростом температуры становится положительным, что в основном связано с эффектами парапроцесса. Зависимость  $-\Delta S_{\text{mag}}(\mu_0 H)$  имеет степенной характер.

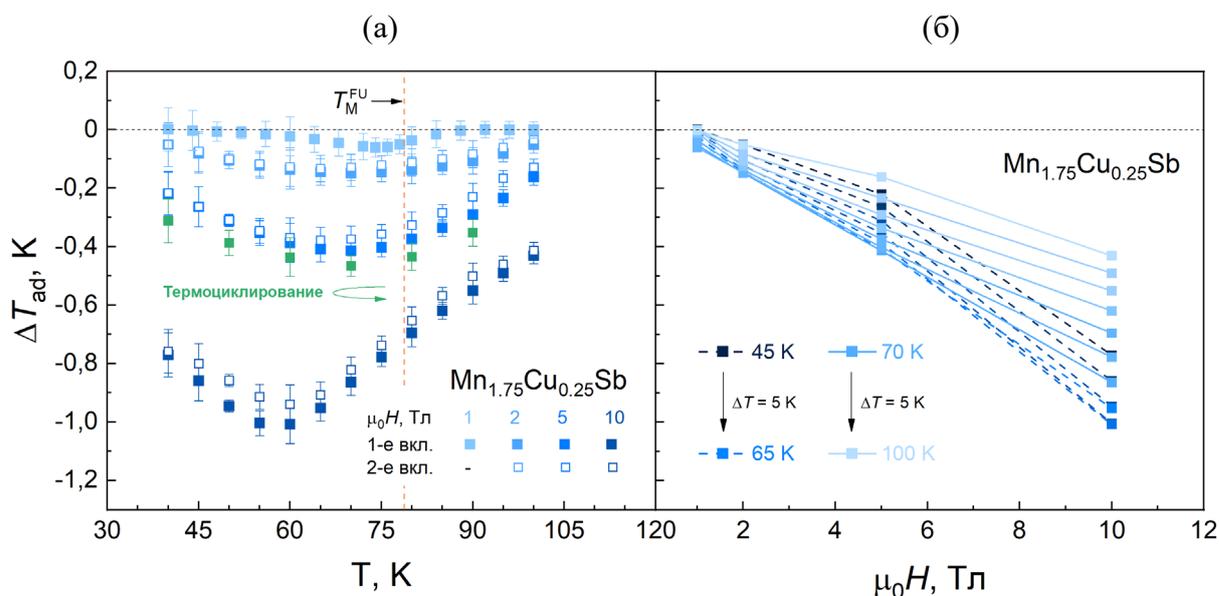
На рис. 4.21 представлена зависимость показателя степени  $n(T)$ , которая была построена, используя уравнение (1.25). Видно, что вблизи  $T_M$  при  $T = 82,5 \text{ К}$ , показатель степени  $n$  претерпевает экстремум, который хорошо прослеживается с ростом магнитного поля до достижения критического  $\mu_0 H_C$ . Однако его величина меньше ожидаемого  $n > 2$ , при котором ФП относят к 1-му роду. С другой стороны, показатель  $n$  претерпевает инверсию с ростом поля, что подтверждает ФП 1-го рода [2].



**Рис. 4.21.** Зависимость  $n(T)$  в области температур метамгнитоструктурного ФП 1-го рода в магнитных полях от 1 до 10 Тл; Вертикальной пунктирной линией указана температура упорядочения  $T_M^{\text{FU}}$ .

#### 4.2.3.2 Температурные и полевые зависимости адиабатического изменения температуры

Прямым экстракционным способом, проведена серия измерений адиабатического изменения температуры  $\Delta T_{\text{ad}}$  для образца соединения  $\text{Mn}_{1.75}\text{Cu}_{0.25}\text{Sb}$ . Измерения выполнялись согласно протоколу, ранее описанному в разделе 4.1.4.2. Представленные на рис. 4.22а температурные зависимости  $\Delta T_{\text{ad}}(T)$  для образца соединения  $\text{Mn}_{1.75}\text{Cu}_{0.25}\text{Sb}$  в широком диапазоне температур от 40 до 100 К в магнитных полях 1, 2, 5 и 10 Тл демонстрируют обратный МКЭ, который проявляет тенденцию к инверсии на прямой при температурах  $T > T_M$ . Закрытыми символами, обозначены результаты, полученные при первом включении образца в область магнитного поля, открытыми – при повторном включении. Символами (■), обозначены результаты измерений при термоциклировании в магнитном поле  $\mu_0 H = 5$  Тл. Полевые зависимости  $\Delta T_{\text{ad}}(\mu_0 H)$  образца соединения  $\text{Mn}_{1.75}\text{Cu}_{0.25}\text{Sb}$  в постоянных магнитных полях 1, 2, 5 и 10 Тл при температурах от 40 до 100 К представлены на рис. 4.22б. Из рис. 4.22а видно, что в области температур ФП АФМ  $\rightarrow$  ФИМ, величина обратного МКЭ возрастает по модулю с увеличением напряженности магнитного поля. В магнитном поле  $\mu_0 H = 2$  Тл, максимальное значение обратного МКЭ составляет  $\Delta T_{\text{ad}} = -0,1$  К и наблюдается при  $T_0 = 75$  К, тогда как в поле  $\mu_0 H = 5$  Тл это значение практически в четыре раза больше и составляет  $\Delta T_{\text{ad}} = -0,4$  К при температуре  $T_0 = 70$  К. Максимальное значение обратного МКЭ, обнаружено в магнитном поле  $\mu_0 H = 10$  Тл со значением  $\Delta T_{\text{ad}} = -1,0$  К при температуре  $T = 60$  К.



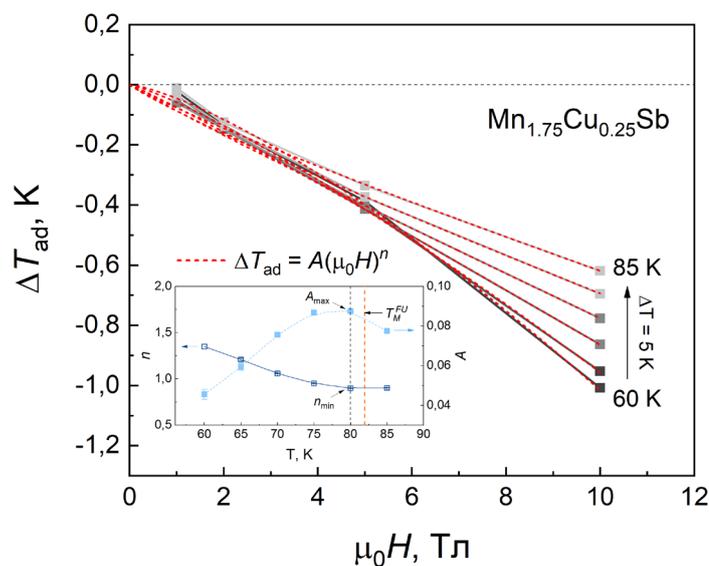
**Рис. 4.22.** Зависимость адиабатического изменения температуры  $\Delta T_{ad}$  образца соединения  $Mn_{1.75}Cu_{0.25}Sb$ : от температуры в магнитных полях 1, 2, 5 и 10 Тл в режиме нагрева - *a*; от магнитного поля при начальной температуре от 40 до 100 К - *б*; Пунктирными линиями, выделена область температур АФМ-упорядочения, сплошными – ФИМ-упорядочения;

Исходя из смещения температуры максимума обратного МКЭ в область низкотемпературной АФМ-фазы следует, что чувствительность к магнитному полю при его увеличении растет. При изменении поля от 1 до 2 Тл коэффициент чувствительности составляет  $K_s = 1,0 \text{ К Тл}^{-1}$ , тогда как при увеличении до 10 Тл его значение больше  $K_s = 1,8 \text{ К Тл}^{-1}$ . Характер этого смещения указывает на то, что с ростом приложенного магнитного поля упорядоченное АФМ-состояние вытесняется высокотемпературной ФИМ-фазой. Результаты повторного включения в магнитное поле указывают на то, что при перемагничивании величина обратного МКЭ деградирует - доля структурного вклада понижается. В приложенном магнитном поле 10 Тл величина эффекта составляет  $\Delta T_{ad} = -1,0 \text{ К}$  при температуре  $T_0 = 60 \text{ К}$ , что меньше на 0,1 К в сопоставлении с первичным включением. Это обусловлено тем, что в процессе повторного намагничивания в области ФП 1-го рода, образец уже не находится в однофазном состоянии вследствие необратимого структурного искажения решетки и попадания в область полевого гистерезиса.

Для того, чтобы исключить влияние остаточной высокотемпературной ФИМ-фазы, возникающее в результате первого включения образца в область магнитного поля, было выполнено термоциклирование в магнитном поле  $\mu_0 H = 5 \text{ Тл}$ . Диапазон термоциклирования был определен с учетом особенностей метамгнитоструктурного ФП 1-го рода АФМ  $\rightarrow$  ФИМ. Термоциклирование выполнялось согласно следующему протоколу: перед включением в область магнитного поля, осуществлялось охлаждение до температур  $T \ll T_M$  существенно ниже точки ФП таким образом, чтобы магнитное состояние образца имело АФМ-упорядочение. После

выполнялся нагрев до начальной температуры измерений  $T_0$ . Из полученных данных следует, что максимальная величина эффекта по протоколу термоциклирования при температуре  $T_0 = 70$  К выше и составляет  $\Delta T_{ad} = -0,5$  К, что больше на 0,1 К чем значение, полученное ранее согласно протоколу нагрева.

В диапазоне температур  $T < T_M$ , изотермы величины  $\Delta T_{ad}$  имеют нелинейный характер, тогда как выше температуры перехода приобретают линейный вид, что связано с завершением индуцированного магнитным полем ФП 1-го рода. Видно, что наклон кривых становится более пологим с ростом температуры от 70 до 100 К, что говорит о влиянии парапроцесса в высокотемпературной ФИМ-фазе. В рамках анализа ФП из прямых измерений МКЭ, зависимости  $\Delta T_{ad}(\mu_0 H)$ , также были построены в диапазоне температур метамгнитного превращения, а именно: от 60 до 85 К. Соответствующие результаты представлены на рис. 4.23. В разделе 3.4.2 главы 3 было показано, что зависимость адиабатического изменения температуры от магнитного поля выражается степенным законом  $\Delta T_{ad} = A(\mu_0 H)^n$ . На вставке рис. 4.23 показана температурная зависимость показателя  $n$  (правая шкала) и коэффициента пропорциональности  $A$  (левая шкала). Зависимости  $n(T)$  и  $A(T)$ , были получены путем аппроксимации изотерм степенным законом от поля  $\mu_0 H = 10$  Тл.



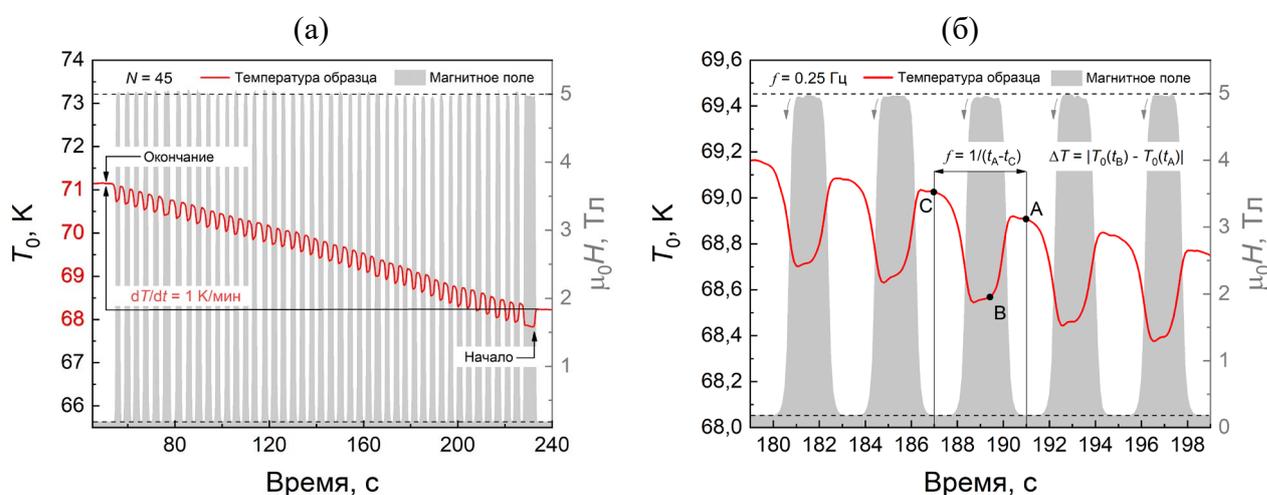
**Рис. 4.23.** Полевая зависимость  $\Delta T_{ad}(\mu_0 H)$  при температурах в области метамгнитного ФП: красные пунктирные линии – аппроксимация  $\Delta T_{ad} = A(\mu_0 H)^n$ ; **вставка** на рис. 4.23 – температурная зависимость показателя степени  $n$  (левая шкала) и коэффициента  $A$  (правая шкала); Вертикальная пунктирная линия – температура  $T_M$  по протоколу FU.

Видно, что форма кривой показателя  $n$  хорошо коррелирует с ранее полученной по результатам  $-\Delta S_{mag}(\mu_0 H)$ . Однако, величины  $n$  и  $A$  претерпевают экстремум при температуре  $T_0 = 80$  К со значениями 0,9 и 0,87, соответственно, тогда как из зависимости  $-\Delta S_{mag}(\mu_0 H)$  он наблюдался при

$T = 82,5$  К. Это обусловлено различием в начале отсчета постоянного шага при проведении прямых измерений относительно косвенных расчетов.

Максимальные значения величины  $\Delta T_{ad}$  в соединении  $Mn_{1.75}Cu_{0.25}Sb$  во всех приложенных магнитных полях, количественно согласуются со значениями обратного МКЭ, полученного ранее для  $Mn_5Si_3$ , а также сопоставимы со значениями системы твердых растворов  $Mn_{2-x}Cr_xSb$  при 5%-легировании In [164] и Ga [178] и соединениями типа перовскита  $La_{1-x}Me_xMnO_3$  ( $Me = Ag, Ca$ ) с концентрацией  $0,1 \leq x \leq 0,4$  [226, 227]. Отметим, что температура ФП в данных соединениях выше (за исключением  $Mn_5Si_3$ ), чем температура сжижения метана  $CH_4$  ( $T_s = 120$  К), что позволяет использовать исследуемый калорический образец для криогенных применений.

Эффект деградации, обнаруженный ранее по результатам повторных включений образца в магнитное поле, был исследован более подробно. Для этого, выполнена серия циклических испытаний с амплитудой магнитного поля  $\mu_0 H = 5$  Тл. Измерения выполнялись с частотой включений 0,20 Гц и 0,25 Гц следующим образом: изначально, была выполнена серия измерений с частотой  $f = 0,20$  Гц при начальных температурах  $T_0 = 68$  К и  $T_0 = 76$  К в области сосуществования двух фаз с количеством  $N$  включений 45 и 50, соответственно, с временем экстракции 1,5 с. После, для указанных температур было реализовано 100 циклов включений с частотой 0,25 Гц. В качестве примера, на рис. 4.24а представлен временной профиль при



**Рис. 4.24.** Временные профили циклических испытаний при начальной температуре

$T_0 = 68$  К в магнитном поле  $\mu_0 H = 5$  Тл: (а) - для  $N = 45$  циклов включений; (б) – в увеличенном масштабе для 100 циклов включений; точки А и В – время экстракции, точки А и С – частота включений; Выражения на рис. 4.24б – оценка величин  $f$  и  $\Delta T_{ad}$ .

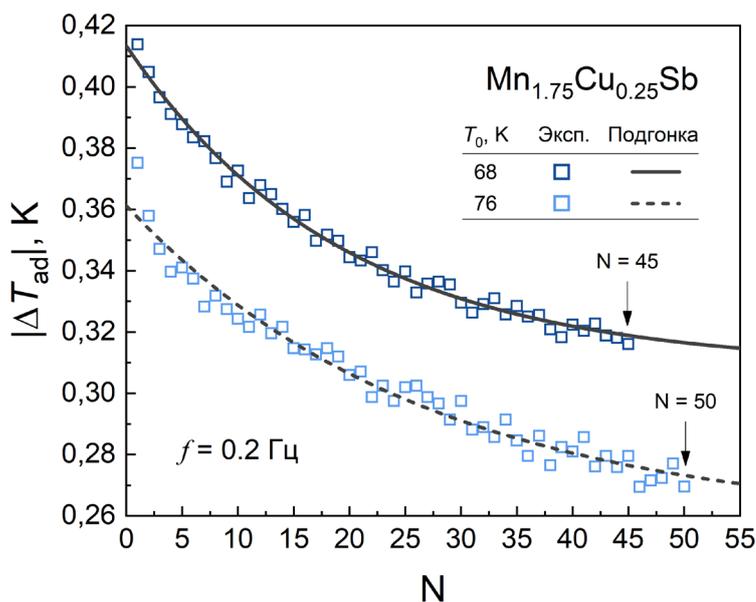
начальной температуре  $T_0 = 68$  К (левая шкала – красная линия) с амплитудой магнитного поля 5 Тл (правая шкала – серый фон), полученный для 45 циклов включений. На рис. 4.24б в увеличенном масштабе показан временной профиль при начальной температуре  $T_0 = 68$  К для 100 циклов включений, на котором указано (точки А, В и С), как выполнялась оценка частоты

включений  $f$  и величины адиабатического изменения температуры  $\Delta T_{ad}$ . Во избежание путаницы со знаками, величина эффекта оценивалась по модулю. Серыми стрелками указано направление включений образца в магнитное поле по времени.

Из рис. 4.24а видно, что при проведении циклических испытаний начальная температура образца  $T_0$  неизбежно возрастает от 68 до 71 К со скоростью  $dT/dt = 1$  К/мин. Это обусловлено тем, что при проведении измерений в среде вакуума, по штоку измерительной вставки непрерывно передается тепло к держателю образца и обеспечить изотермические условия в исследуемом диапазоне температур трудно реализуемо. Однако, если сопоставить величину эффекта при температуре  $T_0 = 71$  К для единичного цикла включения  $|\Delta T_{ad}| = 0,4$  К (см. рис. 4.22а) со значением  $|\Delta T_{ad}| = 0,3$  К, полученным из серии испытаний для 45-го цикла включения, то эффект деградации становится очевиден. Результаты измерений величины адиабатического изменений температуры  $|\Delta T_{ad}|$  для 45 и 50 циклов измерений с частотой включений  $f = 0,20$  Гц представлены в виде графической зависимости  $|\Delta T_{ad}| = f(N)$  на рис. 4.25. Точками указаны экспериментальные данные, сплошной линией – аппроксимация функцией экспоненциального спада следующего вида:

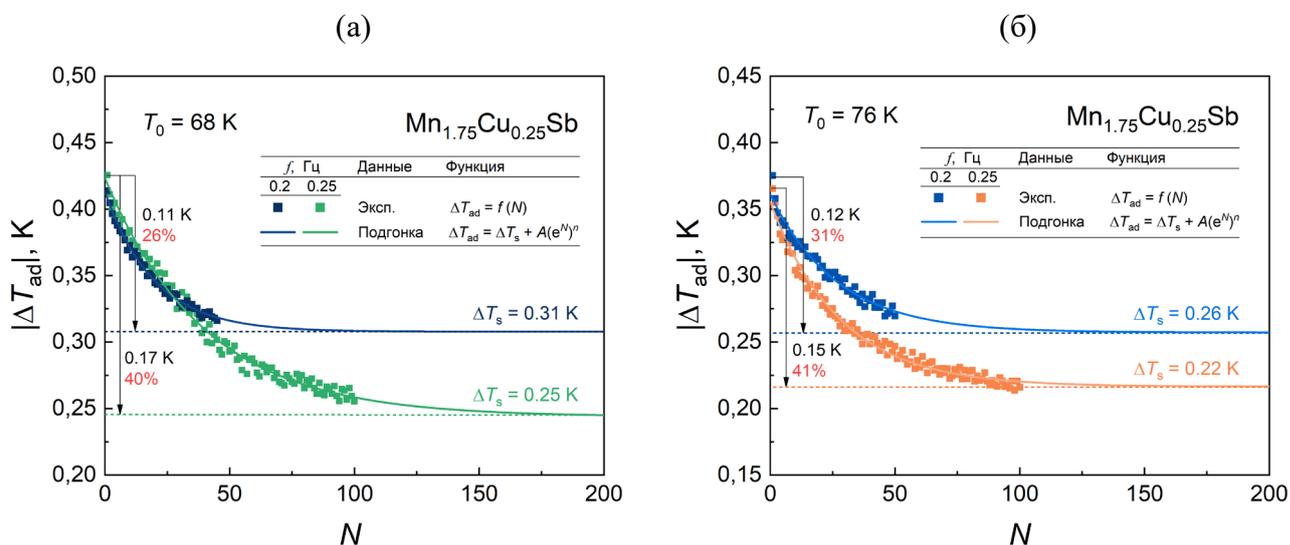
$$\Delta T_{ad} = \Delta T_s + A(e^{-N})^n \quad (4.7)$$

где  $A$  – числовой коэффициент, который характеризует скорость изменения функции,  $n$  – показатель степени;  $\Delta T_s$  – величина эффекта, при которой функция достигает постоянного значения (насыщение).



**Рис. 4.25.** Дegradация величины адиабатического изменения температуры  $|\Delta T_{ad}|$  при начальных температурах 68 и 76 К, в зависимости от количества включений  $N$  с частотой  $f = 0,20$  Гц.

Из представленных на рис. 4.26 зависимостей  $|\Delta T_{ad}| = f(N)$  видно, что деградация эффекта качественно подчиняется функции экспоненциального спада и понижается на 0,11 К при  $T_0 = 68$  К и на 0,12 К при  $T_0 = 76$  К. Следует оговориться, что оценка и представление величины  $|\Delta T_{ad}|$  до сотых долей предусматривает отклонение только по термопаре, которое составило  $\pm 0,03$  К и  $\pm 0,02$  К для начальных температур 68 и 76 К, соответственно. Кроме того, при проведении циклических испытаний для  $N \leq 50$  довольно трудно понять, демонстрирует ли эффект деградации тенденцию к стабилизации и имеется ли зависимость величины деградации от частоты включений. По результатам множества исследований показано [88], что в материалах с ФП 1-го рода степень деградации может достигать до 80% с ростом частоты до 20 Гц в области температурного максимума МКЭ. Например, величина эффекта в соединении системы Ni-Mn-Ga с ростом частоты от 1 до 20 Гц демонстрирует повышение степени деградации на 44%. В сплаве Fe<sub>48</sub>Rh<sub>52</sub> степень деградации достигает 40% уже при частоте  $f = 0,2$  Гц, для 800 циклов включений [229]. В работе [86], степень деградации арсенида марганца MnAs растет выше температуры  $T_C$  от 5% до 15% при  $f = 0,2$  Гц и демонстрирует насыщение лишь после 900 циклов включений, тогда как в соединении системы Ni-Mn-In [230], тенденции к насыщению при той же частоте не наблюдается вплоть до 720 циклов включения с величиной деградации эффекта на 31%. Исходя из сказанного выше, измерения выполнялись при большем количестве включений ( $N = 100$ ) с частотой  $f = 0,25$  Гц. Результаты соответствующих измерений представлены на рис. 4.26а при  $T_0 = 68$  К и на рис. 4.26б при  $T_0 = 76$  К для частот 0,20 и 0,25 Гц.



**Рис. 4.26.** Деградация величины адиабатического изменения температуры  $|\Delta T_{ad}|$  для частот 0,20 и 0,25 Гц: (а) – при  $T_0 = 68$  К после 45 и 100 циклов включения; (б) – при  $T_0 = 76$  К после 50 и 100 циклов включения;

Из представленных на рис. 4.26 зависимостей следует, что рост частоты от 0,20 до 0,25 Гц провоцирует снижение МКЭ с большей степенью деградации. Так, на рис. 4.26а видно, что при

частоте включений  $f = 0,2$  Гц кривая подгонки прогнозирует насыщение со значением  $\Delta T_s = 0,31$  К после 150 циклов включений, тогда как с приложением поля частотой  $f = 0,25$  Гц, величина  $\Delta T_s$  понижается до 0,25 К после 200 циклов. Степень деградации при  $f = 0,2$  Гц составляет около 26%, тогда как для  $f = 0,25$  Гц демонстрирует снижение эффекта на 40%. Аналогичная ситуация наблюдается из рис. 4.26б. Следует отметить, что степень деградации (%) как при температуре  $T_0 = 68$  К, так и при  $T_0 = 76$  К демонстрирует практически равные значения, поскольку при этих температурах образец имеет неоднородное состояние и находится в области температурного гистерезиса.

Из зависимостей  $|\Delta T_{ad}| = f(N)$  наблюдается характерный экспоненциальный спад, что соответствует установленным ранее закономерностям деградации МКЭ для соединений с ФП 1-го рода. В частности, сплавов Гейслера семейств Ni-Mn- $X$  (где  $X = \text{In, Ga, Sn}$ ) [213, 215, 228], легированных Zn и Cu, сплавов системы Fe-Rh [20, 226, 229], чистого и легированного фосфором соединения MnAs [86], а также вышеупомянутых  $\text{La}_{1-x}\text{Me}_x\text{MnO}_3$  ( $\text{Me} = \text{Ag, Ca}$ ) [226]. Кроме того, для указанных выше материалов установлено, что обратимость как структурных, так и магнитных свойств чаще наблюдается для соединений с магнитоструктурными ФП 1-го рода ФМ – ПМ при термическом нагреве выше температуры упорядочения и последующем охлаждении до низкотемпературной фазы, тогда как при метамагнитных ФП 1-го рода АФМ – ФМ, явление обратимости свойств встречается существенно реже. В нашем случае, нагрев до  $T \gg T_M$  и последующее охлаждение до низкотемпературной АФМ-фазы приводит к полному восстановлению свойств по результатам измерений в режиме термоциклирования (обозначено символами (■) на рис. 4.21а).

Объяснение эффекта деградации для исследуемого образца  $\text{Mn}_{1.75}\text{Cu}_{0.25}\text{Sb}$  может быть дано следующим образом: в области гистерезиса, приложение магнитного поля приводит к частичному переходу в состояние с низкой симметрией структуры  $Pm\bar{m}n$ , в то время как при снятии, обратный переход в высокосимметричную  $Pm\bar{c}n$  происходит не во всем ее объеме [88]. Это означает, что в случае многократного приложения магнитного поля можно полностью осуществить переход из состояния с высокой симметрией  $Pm\bar{c}n$  в низкосимметричное  $Pm\bar{m}n$  со значением обратного МКЭ, меньшим чем для исходного. Многократное приложение магнитного поля инициирует стрикционный процесс, который может приводить к уменьшению размера доменов с понижением результирующего магнитного момента в магнитной подсистеме. Для более обоснованных и содержательных выводов, требуются измерения с большим количеством включений.

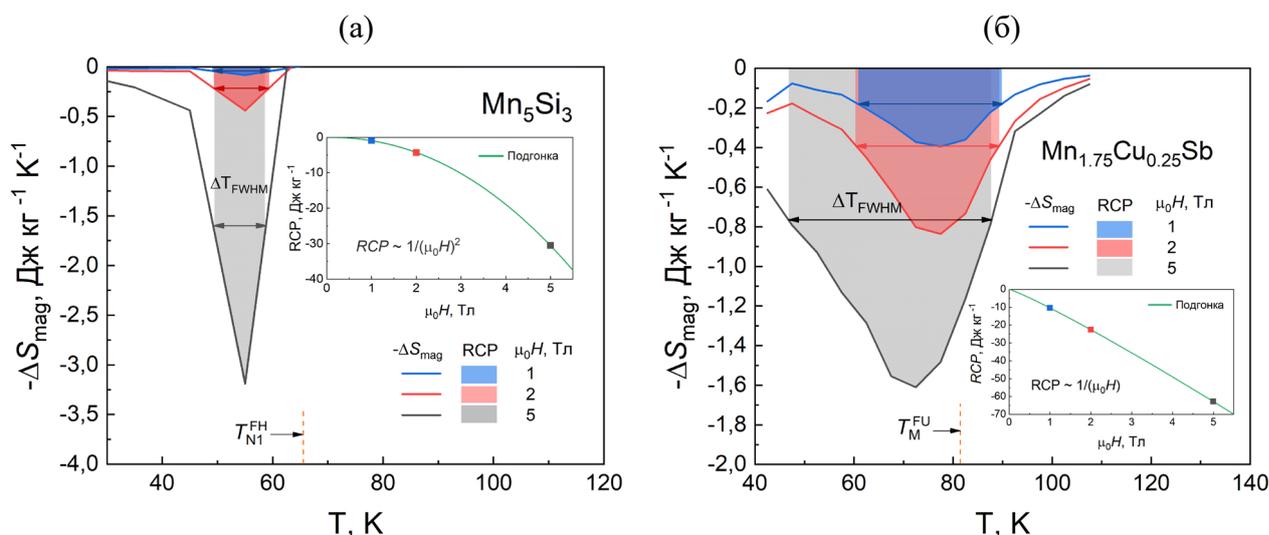
### 4.3 Сравнительный анализ магнитокалорических свойств и оценка применимости соединений $Mn_5Si_3$ и $Mn_{1.75}Cu_{0.25}Sb$ в качестве материалов рабочих тел для установок на основе твердотельного магнитного охлаждения

Результаты комплексного исследования МКЭ соединений на основе Mn, а именно:  $Mn_5Si_3$  и  $Mn_{1.75}Cu_{0.25}Sb$  представлены в таблице 4.7. В ней приведены интегральные характеристики МКЭ, полученные при приложении внешних магнитных полей 5 и 10 Тл, которые соответствуют максимальным значениям вблизи температуры метамагнитного ФП 1-го рода. В связи с тем, что прямые измерения температурных зависимостей для исследуемых образцов осуществлялись в режиме нагрева (FH), а полевые в режиме изотермического намагничивания (FU), найденная из измерений температура  $T_M$ , представлена соответственно указанным режимам. Различия методов обозначены: (К) - косвенный метод; (П) - метод прямых измерений. Важно отметить, что определяемые косвенным (К) методом величины, учитывают вклад лишь магнитной подсистемы, тогда как измеренные прямо (П) – полный. Величина относительного отклонения по результатам косвенных расчетов составила  $\pm 6\%$ , тогда как при проведении прямых измерений  $\pm 10\%$ .

**Таблица 4.7.** Температура магнитного упорядочения  $T_M$  при ФП 1-го рода и магнитокалорические свойства образцов соединений  $Mn_5Si_3$  и  $Mn_{1.75}Cu_{0.25}Sb$

Соединение	$T_M, K$	$-\Delta S_{mag}^{max},$ Дж (кг К) <sup>-1</sup>		$\Delta T_{ad}^{max},$ К		$\Delta Q^{max},$ Дж кг <sup>-1</sup>	
		5 Тл	10 Тл	5 Тл	10 Тл	5 Тл	10 Тл
		$Mn_5Si_3$	66,9	-3,2 <sup>К</sup>	-3,4 <sup>К</sup>	-0,9 <sup>П</sup>	-2,1 <sup>П</sup>
$Mn_{1.75}Cu_{0.25}Sb$	82,4	-1,6 <sup>К</sup>	-1,7 <sup>К</sup>	-0,4 <sup>П</sup>	-1,0 <sup>П</sup>	116,7 <sup>К</sup>	121,6 <sup>К</sup>

В частности – в магнитном поле  $\mu_0 H = 5$  Тл, которое меньше по величине, чем критическое поле  $\mu_0 H_c$  для каждого из рассматриваемых образцов. Снижение по сравнению с  $Mn_5Si_3$  значений магнитокалорических свойств в твёрдом растворе  $Mn_{1.75}Cu_{0.25}Sb$ , является следствием ослабления обменного взаимодействия атомов  $Mn_1$  и  $Mn_2$  последнего. Это ослабление может быть вызвано замещением атомов  $Mn_2$  с высоким магнитным моментом ( $3,9\mu_B$ ) [177] на немагнитные атомы Cu, что уменьшает обмен внутри подрешетки  $3d-3d$ , преобладающий согласно обменно-инверсионной модели Киттеля [58], над межподрешеточным. Косвенным подтверждением данных предположений, является установленное в данном исследовании значение спонтанного магнитного момента ( $\mu_{spont} = 1,2\mu_B$ ) для АФМ-фазы  $Mn_{1.75}Cu_{0.25}Sb$ , которое существенно ниже по сравнению с  $\mu_{spont} = 2,5\mu_B$  для низкотемпературной АФ1-фазы  $Mn_5Si_3$ . Таким образом, меньшее количество нескомпенсированных магнитных моментов сопровождается более слабым обменным взаимодействием в легированном Cu соединении.



**Рис. 4.27.** Изменение энтропии магнитной подсистемы образцов соединений  $\text{Mn}_5\text{Si}_3$  (а) и  $\text{Mn}_{1.75}\text{Cu}_{0.25}\text{Sb}$  (б) в зависимости от температуры; **вставки** к рисункам - относительная охлаждающая способность  $RCP$  в магнитных полях 1, 2 и 5 Тл.

Используя результаты изотермического изменения энтропии магнитной подсистемы  $-\Delta S_{\text{mag}}$  (см. рис. 4.27), для исследуемых образцов  $\text{Mn}_5\text{Si}_3$  и  $\text{Mn}_{1.75}\text{Cu}_{0.25}\text{Sb}$  выполнена оценка относительной охлаждающей способности  $RCP$  в магнитных полях 1, 2 и 5 Тл используя соотношение 1.28. Цветом под кривыми  $-\Delta S_{\text{mag}}(T)$  обозначены площади, которые характеризуют охлаждающую способность материала в рабочем диапазоне температур  $\Delta T_{\text{FWHM}}$ . Для количественного анализа, представленные на рис. 4.27 результаты сведены в таблицу 4.8.

**Таблица 4.8.** Температура упорядочения  $T_{\text{M}}$ , максимальное изменение энтропии  $-\Delta S_{\text{mag}}$ , максимальное изотермическое выделения тепла  $\Delta Q$ , относительная охлаждающая способность  $RCP$  и диапазон рабочих температур  $\Delta T_{\text{FWHM}}$  соединений  $\text{Mn}_5\text{Si}_3$  и  $\text{Mn}_{1.75}\text{Cu}_{0.25}\text{Sb}$  в приложенных магнитных полях 1, 2 и 5 Тл

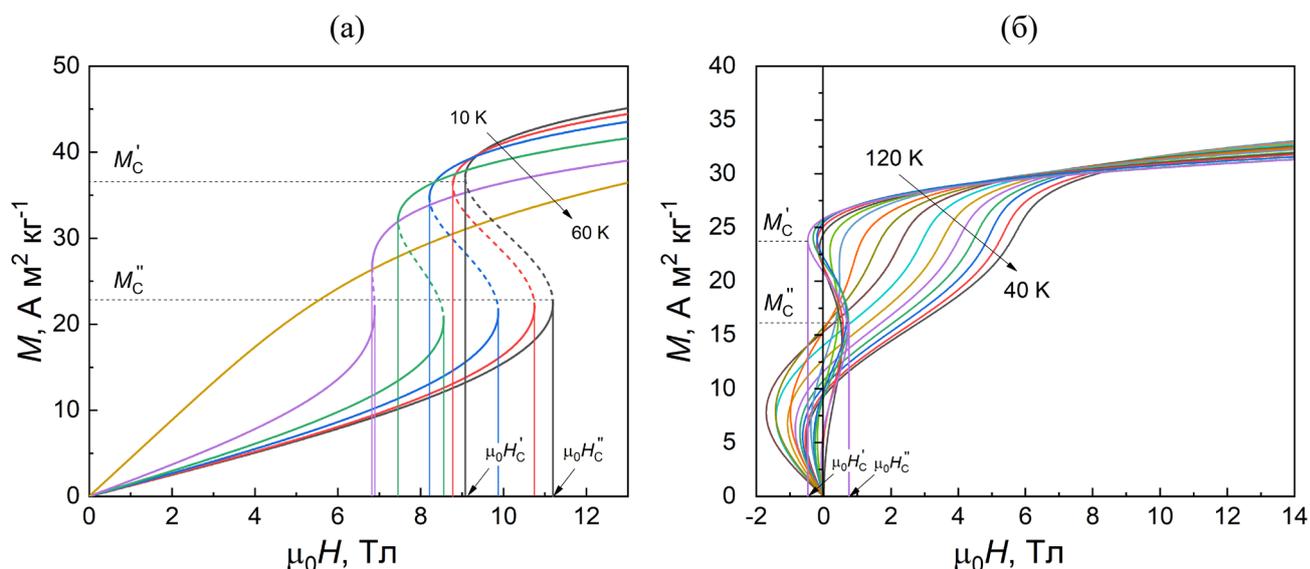
Соединение	$T_{\text{M}}$ , К	$\mu_0 H$ , Тл	$-\Delta S_{\text{mag}}$ , $\text{Дж (кг К)}^{-1}$	$\Delta Q$ , $\text{Дж кг}^{-1}$	$RCP$ , $\text{Дж кг}^{-1}$	$\Delta T_{\text{FWHM}}$ , К	$T_{\text{cold}}$ , К	$T_{\text{hot}}$ , К
$\text{Mn}_5\text{Si}_3$	66,9	1	-0,1	4,5	0,9	10,6	49,1	59,7
		2	-0,4	24,3	4,3	9,8	49,4	59,2
		5	-3,2	175,4	30,6	9,6	49,2	58,8
$\text{Mn}_{1.75}\text{Cu}_{0.25}\text{Sb}$	82,4	1	-0,4	30,6	10,5	29,3	60,7	90,0
		2	-0,8	64,8	22,6	29,0	60,4	89,4
		5	-1,6	116,7	62,8	41,1	46,7	87,8

Обращает на себя внимание то, что из представленной на вставке к рис. 4.27а зависимости  $RCP(\mu_0H)$  для образца  $Mn_5Si_3$ , наблюдается квадратичный характер хода кривой с ростом величины магнитного поля, тогда как для  $Mn_{1.75}Cu_{0.25}Sb$  (см. вставку рис. 4.27б) зависимость подчиняется линейному закону. Это указывает на более быстрый рост величины  $RCP$  в области магнитных полей  $\mu_0H \leq 5$  Тл для замещенного Cu антимионида димарганца, чем для силицида, что обусловлено большей, по сравнению с последним, шириной пика  $\Delta S_{mag}(T)$  и, соответственно, более широким диапазоном рабочих температур  $\Delta T_{FWHM}$ . Эти выводы подкрепляются представленными в табл. 4.8. значениями. Охлаждающая способность  $RCP$  образца соединения  $Mn_{1.75}Cu_{0.25}Sb$  выше на 91% в магнитном поле  $\mu_0H = 1$  Тл и продолжает превалировать на 52% относительно  $RCP$  соединения  $Mn_5Si_3$  при достижении магнитного поля  $\mu_0H = 5$  Тл. Таким образом, более привлекательным для практических применений является соединение  $Mn_{1.75}Cu_{0.25}Sb$ .

Особенности протекания метамагнитоструктурного ФП 1-го рода в  $Mn_{1.75}Cu_{0.25}Sb$  и обнаруженный знакопеременный МКЭ в соединении  $Mn_5Si_3$ , открывает потенциал управления их магнитным состоянием для применения в спинтронных устройствах [149-151]. Однако, данные материалы проявляют существенно меньшие значения  $RCP$  по сравнению с исследуемыми в настоящей работе интерметаллидами на основе Dy. Следовательно, с точки зрения величины  $RCP$  как основного критерия производительности, соединения на основе Mn демонстрируют ограниченную эффективность и не являются пригодными для практического применения в качестве рабочих тел установок на основе магнитного охлаждения в исследуемом диапазоне температур.

#### **4.4 Теоретическая интерпретация магнитных и магнитокалорических свойств соединений $Mn_5Si_3$ и $Mn_{1.75}Cu_{0.25}Sb$**

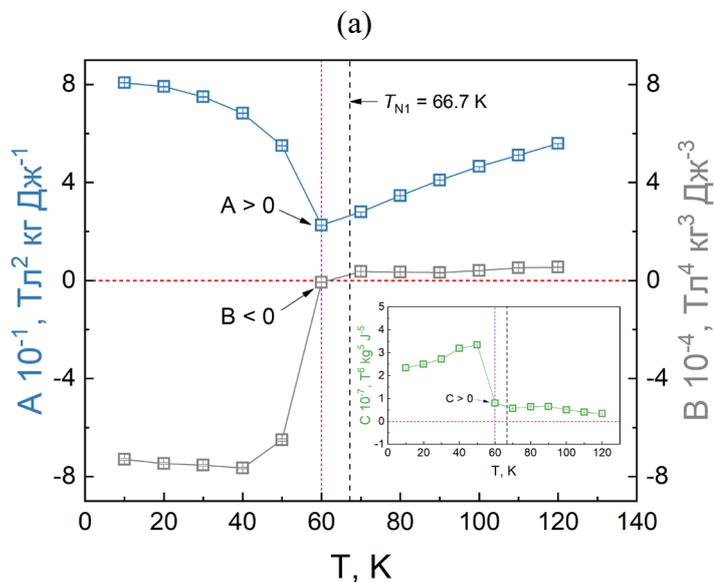
Для описания магнитного поведения и анализа ФП в соединениях  $Mn_5Si_3$  и  $Mn_{1.75}Cu_{0.25}Sb$  был использован подход на основе  $s-d$  модели Иное-Шимизу, представленный в разделе 3.6 главы 3. Аппроксимация уравнением (3.8) экспериментальных кривых  $M(\mu_0H)$  соединения  $Mn_5Si_3$  (см. рис. 4.5, раздел 4.1.2) и  $Mn_{1.75}Cu_{0.25}Sb$  (см. рис. 4.16, раздел 4.2.2) представлена на рис. 4.28. Следует оговориться, что аппроксимация выполнялась для кривых  $M(\mu_0H)$  в режиме FU. Из рис. 4.28а, б видно, что кривые демонстрируют S-образную форму в области магнитоиндуцированного ФП, который наблюдался ранее из экспериментальных зависимостей  $M(\mu_0H)$  при достижении критического поля  $\mu_0H_c$ . Это обуславливает метамагнитный ФП 1-го рода, при котором соотношение коэффициентов разложения  $A(T)$ ,  $B(T)$  и  $C(T)$  должно удовлетворять следующему условию [57]:

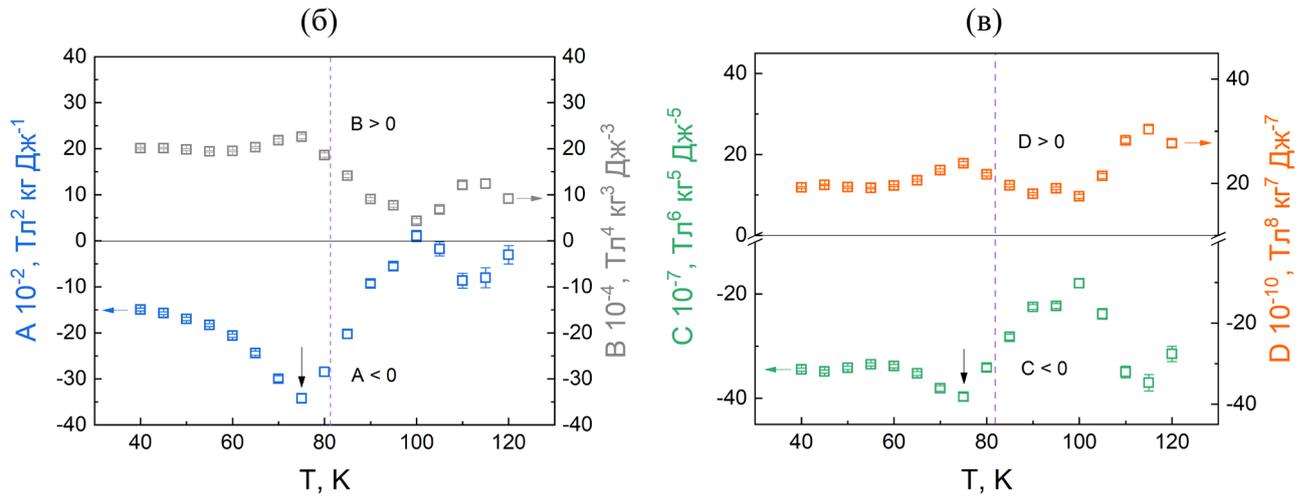


**Рис. 4.28.** Полевые зависимости намагниченности  $M(\mu_0 H)$ , полученные в рамках аппроксимации уравнением (2.8) для образцов соединений: *a* –  $\text{Mn}_5\text{Si}_3$ ; *б* –  $\text{Mn}_{1.75}\text{Cu}_{0.25}\text{Sb}$ ; Штриховые линии – область метастабильного состояния;  $\mu_0 H_C'$  и  $\mu_0 H_C''$  – поля лабильности (устойчивости) метамагнитного ФП 1-го рода и соответствующие им значения  $M_C'$  и  $M_C''$ ;

$$\frac{3}{16} < \frac{AC}{B^2} < \frac{9}{20} \quad (4.8)$$

Ранее, по кривым Белова-Аррота для соединения  $\text{Mn}_{1.75}\text{Cu}_{0.25}\text{Sb}$  было установлено (см. рис. 4.17, раздел 4.2.2), что зависимость  $M(\mu_0 H/M)$  в области высоких полей линейризуется, если намагниченность имеет восьмую степень. Поэтому, для описания метамагнитного ФП 1-го рода в образце  $\text{Mn}_{1.75}\text{Cu}_{0.25}\text{Sb}$ , разложение (3.7) содержит член 8-го порядка с коэффициентом  $D(T)$ . Используя кривые рис. 4.29, получены температурные зависимости коэффициентов  $A(T)$ ,  $B(T)$ ,  $C(T)$  и  $D(T)$  (для  $\text{Mn}_{1.75}\text{Cu}_{0.25}\text{Sb}$ ), ход которых показан на рис. 4.29.



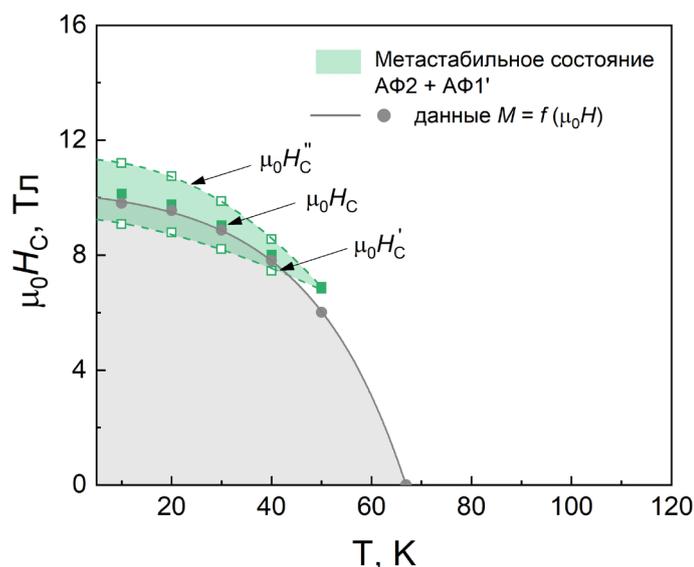


**Рис. 4.29.** Температурные зависимости коэффициентов разложения:  $a - A(T)$ ,  $B(T)$  и  $C(T)$  для соединения  $Mn_5Si_3$ ;  $b, в -$  коэффициентов  $A(T)$ ,  $B(T)$ ,  $C(T)$  и  $D(T)$  соединения  $Mn_{1.75}Cu_{0.25}Sb$ .

Согласно графическим зависимостям на рис. 4.29а для соединения  $Mn_5Si_3$ , значение коэффициентов  $A(T) > 0$  ( $\rightarrow \min$ ),  $B(T) \leq 0$  и  $C(T) > 0$  при температуре  $T = 60$  К соответствуют ФП 1-го рода [35, 57, 204, 205]. Минимум коэффициента  $A(T)$  при  $T = 60$  К, соответствует случаю  $T_{N1}' = 60,1$  К в режиме FC (см. табл. 4.2, раздел 4.2.1). Преодоление  $T_{N1}$  сопровождается линейным ростом значений  $A(T)$ , а также сменой знака  $B(T) > 0$ , что обуславливает понижение магнитной восприимчивости и хорошо прослеживается из зависимостей  $M(T)$  на рис. 4.4 в разделе 4.2.1. Из этого следует, что плотность электронных состояний  $N(E_F)$  на уровне Ферми уменьшается с увеличением поля. Кроме того, линейный рост коэффициентов  $A(T)$  и  $B(T)$  соответствует вкладу парамагнитной компоненты в фазе с магнитной фрустрацией АФ2, где лишь магнитные моменты атомов  $Mn_{22}$  имеют коллинеарный АФМ порядок, тогда как моменты  $Mn_1$  и  $Mn_{21}$  локализованы и ориентированы беспорядочно с результирующим магнитным моментом не равным нулю. Следует отметить, что значения полученных коэффициентов при  $T < T_{N1}$  удовлетворяют условию возникновения метамагнитного ФП 1-го рода, согласно (4.8).

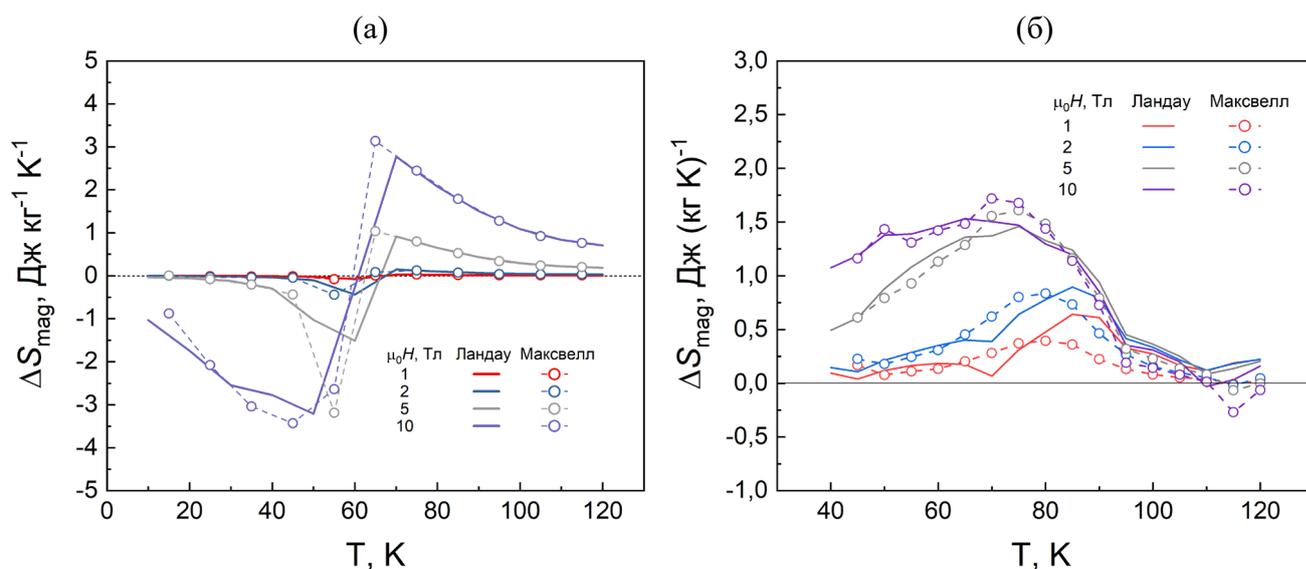
В случае с  $Mn_{1.75}Cu_{0.25}Sb$ , наблюдаемые из рис. 4.29б, значения коэффициентов  $A(T) < 0$  ( $\rightarrow \min$ ),  $B(T) > 0$ ,  $C(T) < 0$  и  $D(T) > 0$  при  $T = 75$  К, что соответствует зонному характеру метамагнитного ФП 1-го рода [35, 57, 204, 205]. Условие (3.8) выполняется в диапазоне температур от 65 до 95 К. Выше  $T_M$  значения  $B(T)$  уменьшаются, что характеризует рост магнитной восприимчивости и переход в сильномагнитную фазу.

Используя значения полей лабильности  $\mu_0 H_c'$  и  $\mu_0 H_c''$  (рис. 4.28а), полученные по данным  $M(\mu_0 H)$  из уравнения (3.8), уточнена фазовая  $\mu_0 H, T$  – диаграмма соединения  $Mn_5Si_3$ , которая представлена на рис. 4.30.



**Рис. 4.30.** Область метастабильного состояния фаз АФ2 и АФ1' при индуцированном магнитным полем метамагнитном ФП 1-го рода (выделена зеленым цветом) с указанием полей лабильности (устойчивости) для соединения  $Mn_5Si_3$ .

Серым цветом обозначена область низкотемпературного АФ1 состояния из экспериментальных кривых  $M(\mu_0H)$ . По данным рис. 4.30 видно, что критическое поле  $\mu_0H_c = (\mu_0H_{c'} + \mu_0H_{c''})/2$ , обозначенное символами (■) хорошо согласуется с ранее полученными  $\mu_0H_c$  по результатам эксперимента. Область метастабильного состояния АФ2-АФ1' при  $T = 0$  К, существует в диапазоне полей от  $\mu_0H_{c'} = 9,3$  Тл до  $\mu_0H_{c''} = 11,3$  Тл и достигая  $T = 50$  К полностью исчезает. В рамках анализа магнитокалорических свойств, получены температурные зависимости величины  $\Delta S_{mag}(T)$ . Соответствующие данные представлены на рис. 4.31.



**Рис. 4.31.** Температурные зависимости изменения магнитной энтропии  $\Delta S_{mag}$  в полях 1, 2, 5 и 10 Тл для соединений  $Mn_5Si_3$  (а) и  $Mn_{1.75}Cu_{0.25}Sb$  (б); сплошные линии – уравнение (2.9), открытые символы – уравнение (1.5);

Сплошными линиями, обозначены данные полученные по модели Ландау согласно формуле (3.9), открытыми символами – данные из соотношений Максвелла по формуле (1.5).

На рис. 4.31а, б видно, что формы кривых  $\Delta S_{\text{mag}}(T)$ , полученные согласно соотношениям (1.5) и (3.9) хорошо коррелируют между собой в пределах погрешности, предсказывая смещение максимальных значений  $\Delta S_{\text{mag}}$  в область низкотемпературной фазы с ростом магнитного поля. Однако, положения температурных максимумов  $\Delta S_{\text{mag}}$  отличаются на обоих рисунках. Различия связаны с шагом расчетов по температуре. Так, для оценки изменения магнитной энтропии по формуле (3.9), используется температура текущей  $T_i$  изотермы, тогда как в формуле (1.5) берется среднее значение  $(T_i + T_{i+1})/2$ . Применительно к соединениям  $\text{Mn}_5\text{Si}_3$  и  $\text{Mn}_{1.75}\text{Cu}_{0.25}\text{Sb}$ , модель Иное-Шимизу демонстрирует качественное согласование с опытными данными магнитных и магнитокалорических свойств.

### Заключение по четвертой главе

В четвертой главе исследованы структурные, магнитные и магнитокалорические свойства синтезированных поликристаллических соединений на основе Mn: бинарного соединения  $\text{Mn}_5\text{Si}_3$  и твердого раствора замещения  $\text{Mn}_{1.75}\text{Cu}_{0.25}\text{Sb}$ . Для соединения  $\text{Mn}_5\text{Si}_3$  проведено исследование температурной зависимости теплоемкости в широком диапазоне температур.

Установлено, что в соединении  $\text{Mn}_5\text{Si}_3$  основная фаза описывается гексагональной плотноупакованной структурой типа  $D8_8$  с пространственной группой симметрии  $P6_3/mcm$ . Однофазность образца подтверждена результатами анализа элементного состава и локализованного анализа микроструктуры поверхности. Соединение  $\text{Mn}_{1.75}\text{Cu}_{0.25}\text{Sb}$  кристаллизуется в тетрагональной структуре типа  $\text{Cu}_2\text{Sb}$  (C38) с пространственной группой симметрии  $P4/nmm$ . Частичное замещение медью атомов Mn не приводит к изменению базовой симметрии структуры основной фазы  $\text{Mn}_2\text{Sb}$ , однако сопровождается сжатием элементарной ячейки на 1% со структурным уплотнением на 3%.

По результатам измерений изополевых  $M(T)$  и изотермических  $M(\mu_0H)$  зависимостей намагниченности установлено, что соединение  $\text{Mn}_5\text{Si}_3$  претерпевает два последовательных ФП со сменой типов как структурного, так и магнитного упорядочения при понижении температуры: из ПМ состояния с гексагональной симметрией в коллинеарное АФ2 с ромбической при  $T_{N2} = 101,4$  К и последующий метамагнитоструктурный ФП 1-го рода из АФ2 состояния в неколлинеарную АФ1 с моноклинной симметрией при  $T_{N1}' = 60,1$  К. Магнитная фазовая  $\mu_0H, T$  – диаграмма демонстрирует дополнительную АФ1' фазу, существующую выше критического поля  $\mu_0H_{C1} = 5,3$  Тл до полного вытеснения некопланарной АФ1 фазы при достижении критического поля  $\mu_0H_{C2} = 9,5$  Тл согласно данным  $M(\mu_0H)$  в режиме FU

при  $T = 20$  К. Переход из некопланарной АФ1 фазы в неколлинеарную АФ1' фазу сопровождается полевым гистерезисом шириной до  $\mu_0 H_{\text{hys}} = 1,7$  Тл при  $T = 20$  К. Твердый раствор замещения  $\text{Mn}_{1.75}\text{Cu}_{0.25}\text{Sb}$  претерпевает метамагнитный ФП 1-го рода ФИМ – АФМ с понижением температуры при  $T_M = 70,3$  К с шириной температурного гистерезиса  $T_{\text{hys}} = 12,1$  К в магнитном поле  $\mu_0 H = 0,01$  Тл. Изополевая зависимость  $M(T)$  в приложенном магнитном поле  $\mu_0 H = 5$  Тл демонстрирует эффект кинетической блокировки низкотемпературной АФМ фазы. Согласно магнитной фазовой  $\mu_0 H, T$  – диаграмме, фазы ФИМ и АФМ сосуществуют в промежутке  $1,7 \leq \mu_0 H \leq 5,2$  Тл при температуре  $T = 40$  К.

По результатам измерений теплоемкости образца соединения  $\text{Mn}_5\text{Si}_3$  наблюдаются две аномалии, которые возникают при температурах, близких к  $T_{N2}$  (98,9 К) и  $T_{N1}$  (59,6 К) в режиме охлаждения. Пик магнитного вклада в теплоемкость при температуре, близкой к  $T_{N1}$  имеет значение, в 4 раза превышающее таковое при  $T_{N2}$ , что подтверждает ФП 1-го рода и результаты магнитометрических измерений. В рамках аппроксимации экспериментальной кривой  $C_p(T)$  линейной комбинацией функций Зоммерфельда и Дебая, определены коэффициент электронной теплоемкости и температура Дебая, значения которых были найдены равными  $\gamma = 12,3$  мДж моль<sup>-1</sup> К<sup>-2</sup> и  $\Theta_D = 391,8$  К, соответственно.

По результатам прямых измерений, в температурном интервале метамагнитоструктурного ФП 1-го рода соединения  $\text{Mn}_5\text{Si}_3$  наблюдается инверсия знака МКЭ. Величина обратного МКЭ достигает максимального значения -2,1 К при температуре  $T_0 = 32$  К, тогда как величина прямого с максимальным значением +0,9 К достигается при  $T_0 = 62$  К в магнитном поле  $\mu_0 H = 10$  Тл, что обусловлено влиянием нескольких конкурирующих вкладов: образованием коллинеарной АФ2 фазы, вызванное метамагнитоструктурным ФП 1-го рода АФ1 → АФ2 и эффектами парапроцесса. Данные прямых измерений качественно согласуются с результатами косвенного расчета. В соединении  $\text{Mn}_{1.75}\text{Cu}_{0.25}\text{Sb}$  в температурном интервале метамагнитоструктурного ФП 1-го рода наблюдается обратный МКЭ, максимальное значение которого в магнитном поле  $\mu_0 H = 10$  Тл составило  $\Delta T_{\text{ad}} = -1$  К при температуре  $T_0 = 60$  К в адиабатических условиях. Установлено, что для исследуемых образцов, рост магнитного поля приводит к смещению максимального значения обратного МКЭ в область низких температур с понижением чувствительности к магнитному полю.

По результатам циклических испытаний образца соединения  $\text{Mn}_{1.75}\text{Cu}_{0.25}\text{Sb}$  в температурном диапазоне метамагнитоструктурного ФП 1-го рода обнаружено, что рост частоты включений от 0,20 до 0,25 Гц повышает степень деградации обратного МКЭ на 14% при температуре  $T_0 = 68$  К и на 10% при температуре  $T_0 = 76$  К. Стабилизация эффекта наблюдается после 150 циклов включения при частоте  $f = 0,20$  Гц и после 200 циклов включения при частоте

$f = 0,25$  Гц. Явление объясняется неполным структурным восстановлением в процессе многократного перемагничивания образца.

На основе модели Иное-Шимизу было установлено, что в соединении  $Mn_5Si_3$  при  $T = 60$  К наблюдается метамагнитный ФП 1-го рода, что подтверждается значениями коэффициентов разложения  $A(T) > 0$  (минимум),  $B(T) \leq 0$  и  $C(T) > 0$ , а также существованием области метастабильного состояния в полях от 9,3 до 11,3 Тл при  $T = 0$  К. Линейный рост  $A(T)$  и  $B(T)$  при  $T > T_{N1}$ , свидетельствует о вкладе парамагнитной компоненты в коллинеарной АФ2 фазе. Для соединения  $Mn_{1.75}Cu_{0.25}Sb$  анализ коэффициентов  $A(T) < 0$ ,  $B(T) > 0$ ,  $C(T) < 0$  и  $D(T) > 0$  при  $T = 75$  К также указывает на метамагнитный ФП 1-го рода, имеющего зонный характер. Модель качественно согласуется с экспериментальными данными при ограничении разложения исключительно по параметру порядка  $M$  магнитной подсистемы.

Представленные в третьей главе результаты исследований, были опубликованы в работах [A3, A5] и вошли в сборники материалов конференций [A8-A11].

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В заключении сформулированы основные результаты работы:

1. Методами рентгенофазового анализа, анализа элементного состава и исследования микроструктуры поверхности показано, что соединения  $\text{DyNi}_2$  и  $\text{DyAl}_2$  имеют гранецентрированную кубическую структуру типа  $\text{MgCu}_2$  ( $C15$ , симметрия  $Fd-3m$ ), свойственную для фаз Лавеса типа  $AB_2$ . Соединение  $\text{Mn}_5\text{Si}_3$  описывается гексагональной плотноупакованной структурой типа  $D8_8$  (симметрия  $P6_3/mcm$ ). Соединение  $\text{Mn}_{1.75}\text{Cu}_{0.25}\text{Sb}$  имеет тетрагональную кристаллическую структуру типа  $\text{Cu}_2\text{Sb}$  ( $C38$ , симметрия  $P4/nmm$ ).
2. Прямым экстракционным способом выполнены измерения МКЭ для образцов соединений  $\text{DyNi}_2$ ,  $\text{DyAl}_2$ . Максимальное значение адиабатического изменения температуры в образце соединения  $\text{DyNi}_2$  составило  $\Delta T_{\text{ad}} = 11,1$  К при начальной температуре  $T_0 = 25$  К в режиме адиабатического намагничивания в магнитном поле  $\mu_0 H = 10$  Тл. Максимальные значения прямого МКЭ в образце соединения  $\text{DyAl}_2$  составили  $\Delta T_{\text{ad}} = 12,9$  К при начальной температуре  $T_0 = 60$  К в адиабатических и  $\Delta Q = 3,1$  кДж  $\text{кг}^{-1}$  при  $T_0 = 71$  К в изотермических условиях в магнитном поле  $\mu_0 H = 14$  Тл. Показано, что полевые зависимости  $\Delta T_{\text{ad}}(\mu_0 H)$  соединений  $\text{DyNi}_2$  и  $\text{DyAl}_2$  качественно подчиняются степенному закону с показателем  $n = 2/3$  в приближении среднего поля. Для соединения  $\text{DyNi}_2$ , количественные значения показателя при температуре, близкой к  $T_C$ , составили  $n = 0,72$  и лучше согласуются с уравнением состояния Аррота-Ноакса. Экспериментально показано, что для соединения  $\text{DyAl}_2$  выполняется линейная зависимость  $\Delta Q$  от  $(\mu_0 H)^{2/3}$  в области магнитных полей от 0 до 1,8 Тл в изотермическом режиме.
3. Показано, что соединение  $\text{Mn}_5\text{Si}_3$  претерпевает два последовательных ФП при понижении температуры: из парамагнитного состояния с гексагональной симметрией в коллинеарное антиферромагнитное (АФ2) с ромбической при  $T_{N2} = 101,4$  К и последующий метамагнитоструктурный ФП 1-го рода из АФ2 состояния в некопланарную антиферромагнитную фазу (АФ1) с моноклинной симметрией при  $T_{N1}' = 60,1$  К. Магнитная фазовая  $\mu_0 H, T$ -диаграмма демонстрирует полевой гистерезис шириной  $\mu_0 H_{\text{hys}} = 1,7$  Тл при переходе из АФ1 фазы в промежуточную неколлинеарную антиферромагнитную фазу (АФ1'), что свидетельствует о метамагнитоструктурном ФП 1-го рода. Область существования АФ1' фазы находится в интервале от  $\mu_0 H_{C1} = 5,3$  Тл до  $\mu_0 H_{C2} = 9,5$  Тл при  $T = 20$  К, при повышении температуры эта область сужается и полностью исчезает при  $T_{N1} = 66,9$  К. Показано, что соединение  $\text{Mn}_{1.75}\text{Cu}_{0.25}\text{Sb}$  претерпевает метамагнитоструктурный ФП 1-го рода из ферри- в антиферромагнитное состояние с понижением температуры при  $T_M = 70,3$  К. Изополевая зависимость  $M(T)$  в приложенных магнитных полях выше  $\mu_0 H = 5$  Тл демонстрирует эффект кинетической блокировки низкотемпературной антиферромагнитной фазы при охлаждении от 300 К до 4 К.

Магнитная фазовая  $\mu_0H, T$  – диаграмма, построенная из данных  $M(\mu_0H)$  отражает три фазовых состояния: ферромагнитное, антиферромагнитное и область полевого гистерезиса от  $\mu_0H_C = 1,7$  Тл до  $\mu_0H_C = 5,2$  Тл при  $T = 40$  К, в котором эти состояния могут быть метастабильны.

4. По результатам прямых измерений в адиабатических условиях, в температурном интервале метамагнитоструктурного ФП 1-го рода соединения  $Mn_5Si_3$  наблюдается инверсия знака МКЭ при температуре  $T_{in} = 59,3$  К. Величина обратного МКЭ достигает максимального значения  $\Delta T_{ad} = -2,1$  К при температуре  $T_0 = 32$  К, тогда как величина прямого с максимальным значением  $\Delta T_{ad} = +0,9$  К достигается при  $T_0 = 62$  К в магнитном поле  $\mu_0H = 10$  Тл, что обусловлено влиянием нескольких конкурирующих вкладов: образованием коллинеарной АФ2 фазы, вызванное индуцированным магнитным полем ФП 1-го рода АФ1  $\rightarrow$  АФ2 и эффектами парапроцесса. В соединении  $Mn_{1.75}Cu_{0.25}Sb$  в температурном интервале метамагнитоструктурного ФП 1-го рода наблюдается обратный МКЭ, максимальное значение которого в магнитном поле  $\mu_0H = 10$  Тл составило  $\Delta T_{ad} = -1$  К при температуре  $T_0 = 60$  К в адиабатических условиях.

## СПИСОК РАБОТ АВТОРА

Публикации в журналах, входящих в Международные базы данных и системы цитирования Scopus и Web of Science, а также в журналах, входящих в Перечень рецензируемых научных изданий, рекомендованных ВАК и индексируемых базой данных RSCI

- [A1] Кузнецов, А.С. Магнитокалорический эффект при адиабатическом размагничивании поликристаллического сплава DyNi<sub>2</sub> / А.С. Кузнецов, А.В. Маширов, А.М. Алиев, А.О. Петров, М.С. Аникин, И.И. Мусабилов, А.А. Амиров, И.А. Кон, В.В. Коледов, В.Г. Шавров // Физика металлов и металловедение. – 2022. – Т. 123. – № 4. – С. 425–429. {Kuznetsov, A.S. The magnetocaloric effect upon adiabatic demagnetization of a polycrystalline DyNi<sub>2</sub> alloy / A.S. Kuznetsov, A.V. Mashirov, A.O. Petrov, I.A. Kon, V.V. Koledov, V.G. Shavrov, A.M. Aliev, A.A. Amirov, M.S. Anikin, I.I. Musabirov // Physics of Metals and Metallography. – 2022. – V. 123. – № 4. – P. 397–401.}.
- [A2] Колесов, К.А. Контактное термосопротивление в области криогенных температур в сильных магнитных полях / К.А. Колесов, А.В. Маширов, А.С. Кузнецов, В.В. Коледов, А.О. Петров, В.Г. Шавров // Радиотехника и электроника. – 2023. – Т. 68. – № 4. – С. 360–365. {Kolesov, K.A. Thermal contact resistance at cryogenic temperatures in the presence of strong magnetic fields / К.А. Kolesov, A.V. Mashirov, A.S. Kuznetsov, V.V. Koledov, A.O. Petrov, V.G. Shavrov // Journal of Communications Technology and Electronics. – 2023. – V. 68. – № 4. – P. 420–424.}.
- [A3] Кузнецов, А.С. Обратный магнитокалорический эффект в соединении Mn<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> / А.С. Кузнецов, А.В. Маширов, И.И. Мусабилов, В.И. Митюк, М.С. Аникин, А.П. Каманцев, В.В. Коледов, В.Г. Шавров // Радиотехника и электроника. – 2023. – Т. 68. – № 4. – С. 353–359. {Kuznetsov, A.S. Inverse magnetocaloric effect in Mn<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> compound / A.S. Kuznetsov, A.V. Mashirov, I.I. Musabirov, V.I. Mitsiuk, M.S. Anikin, A.P. Kamantsev, V.V. Koledov, V.G. Shavrov // Journal of Communications Technology and Electronics. – 2023. – V. 68. – № 4. – P. 413–419.}.
- [A4] Kuznetsov, A.S. Quasi-isothermal magnetocaloric effect in the DyAl<sub>2</sub> alloy in magnetic field up to 14 T / A.S. Kuznetsov, A.V. Mashirov, I.I. Musabirov, M.S. Anikin, V.I. Mitsiuk, Yu.S. Koshkid'ko, J. Świk, A.P. Kamantsev, E.E. Kokorina, K.A. Kolesov, V.G. Shavrov // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. – 2024. – V. 612. – P. 172612.
- [A5] Кузнецов, А.С. Мегамагнитный фазовый переход в соединении Mn<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> / А.С. Кузнецов, А.В. Маширов, И.И. Мусабилов, В.И. Митюк, А.В. Кошелев, К.А. Колесов, Р.Ю. Гайфуллин, В.В. Коледов, В.Г. Шавров // Радиотехника и электроника. – 2025. – Т. 70. – № 1. – С. 53–64.}.

## Публикации в трудах Всероссийских и Международных конференций

- [A6] **Кузнецов А. С.** и др. Магнитокалорический эффект в поликристаллическом сплаве  $DyNi_2$  в магнитных полях до 10 Тл / А.С. Кузнецов, А.В. Маширов, А.М. Алиев, А.О. Петров, В.В. Коледов, А.П. Крюков, В.Г. Шавров // Дни калорики в Челябинске: функциональные материалы и их приложения : тезисы докладов 2-го международного научного семинара, 16-20 августа 2021 г., Челябинск. – 2021. – С. 33-35.
- [A7] Маширов А. В. и др. Оценка потенциальной холодопроизводительности магнитного криогенного рефрижератора / А.В. Маширов, Ю.С. Кошкидько, **А.С. Кузнецов**, И.И. Мусабилов, А.П. Каманцев, В.В. Коледов, В.Г. Шавров // Дни калорики в Королеве: функциональные материалы и их приложения : сборник тезисов 3-го Международного научного семинара, 16-20 августа 2022 г., Королев. – 2022. – С. 115-117.
- [A8] **Кузнецов А. С.** и др. Обратный магнитокалорический эффект в поликристаллическом соединении  $Mn_5Si_3$  / А.С. Кузнецов, А.В. Маширов, И.И. Мусабилов, В.И. Митюк, В.В. Коледов, В.Г. Шавров // Дни калорики в Королеве: функциональные материалы и их приложения : сборник тезисов 3-го Международного научного семинара, 16-20 августа 2022 г., Королев. – 2022. – С. 78-80.
- [A9] **Кузнецов А. С.** и др. Магнитные свойства и обратный магнитокалорический эффект в поликристаллическом соединении  $Mn_5Si_3$  в сильных магнитных полях до 10 Тл / А.С. Кузнецов, А.В. Маширов, И.И. Мусабилов, В.И. Митюк, К.А. Колесов, В.В. Коледов, В.Г. Шавров // Дни калорики в Дагестане: функциональные материалы и их приложения : сборник тезисов, Дербент, 27-30 мая 2023 г. – 2023. – С. 68-70.
- [A10] **Кузнецов А. С.** и др. Электросопротивление и метамагнитный фазовый переход в бинарном полуметаллическом соединении  $Mn_5Si_3$  / А.С. Кузнецов, А.В. Маширов, И.И. Мусабилов, В.И. Митюк, А.В. Кошелев, К.А. Колесов, В.В. Коледов, В.Г. Шавров // Дни калорики в Башкортостане: функциональные материалы и их приложения : сборник тезисов 5-го научного семинара, Башкортостан, с. Новоабзаково, 16–20 сентября 2024 г. – 2024. – С. 9-11.
- [A11] **Кузнецов А. С.** и др. Одновременное измерение интегральных характеристик МКЭ в соединении системы  $Mn-Cu-Sb$  / А.С. Кузнецов, А.В. Маширов, К.А. Колесов, В.И. Митюк // Дни калорики в Челябинске: функциональные материалы и их приложения : сборник тезисов 6-го международного научного семинара, Челябинск, 26–30 мая 2025 г. – 2025. – С. 61-63.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Tishin A. M., Spichkin Y. I. The magnetocaloric effect and its applications. – CRC Press, 2016.
2. Franco V., Blázquez J. S., Conde A. Field dependence of the magnetocaloric effect in materials with a second order phase transition: A master curve for the magnetic entropy change //Applied physics letters. – 2006. – Т. 89. – №. 22.
3. Moya X., Kar-Narayan S., Mathur N. D. Caloric materials near ferroic phase transitions //Nature materials. – 2014. – Т. 13. – №. 5. – С. 439-450.
4. Balli M. et al. Advanced materials for magnetic cooling: Fundamentals and practical aspects //Applied Physics Reviews. – 2017. – Т. 4. – №. 2.
5. Numazawa T. et al. Magnetic refrigerator for hydrogen liquefaction //Progress in Superconductivity and Cryogenics. – 2013. – Т. 15. – №. 2. – С. 1-8.
6. Kamiya K. et al. Active magnetic regenerative refrigeration using superconducting solenoid for hydrogen liquefaction //Applied Physics Express. – 2022. – Т. 15. – №. 5. – С. 053001.
7. Gschneidner Jr K. A., Pecharsky V. K. Magnetocaloric materials //Annual review of materials science. – 2000. – Т. 30. – №. 1. – С. 387-429.
8. Spichkin Y. I., Tishin A. M. Magnetocaloric effect at the first-order magnetic phase transitions //Journal of alloys and compounds. – 2005. – Т. 403. – №. 1-2. – С. 38-44.
9. Bean C.P., Rodbell D.S. Magnetic disorder as a first-order phase transformation //Phys. Rev. – 1962. – Т. 126. – №. 1. – С. 104-115.
10. Grazhdankina N. P. Magnetic first order phase transitions //Soviet Physics Uspekhi. – 1969. – Т. 11. – №. 5. – С. 727.
11. Liu J. et al. Giant magnetocaloric effect driven by structural transitions //Nature materials. – 2012. – Т. 11. – №. 7. – С. 620-626.
12. Long F., Song Y., Chen J. La (Fe, Si/Al) 13-based materials with exceptional magnetic functionalities: a review. – 2024.
13. Franco V. et al. Magnetocaloric effect: From materials research to refrigeration devices //Progress in Materials Science. – 2018. – Т. 93. – С. 112-232.
14. Lyubina J. et al. La (Fe, Si) 13-based magnetic refrigerants obtained by novel processing routes //Journal of Magnetism and Magnetic Materials. – 2008. – Т. 320. – №. 18. – С. 2252-2258.
15. Bykov E. et al. Magnetocaloric effect in the Laves phases RCo<sub>2</sub> (R= Er, Ho, Dy, and Tb) in high magnetic fields //Journal of Alloys and Compounds. – 2024. – Т. 977. – С. 173289.
16. Vasil'ev, A. N. Structural and magnetic phase transitions in shape-memory alloys Ni<sub>2+</sub> xMn<sub>1-x</sub>Ga / A. N. Vasil'ev, A. D. Bozhko, V. V. Khovailo, I. E. Dikshtein, V. G. Shavrov, V. D.

- Buchelnikov, M. Matsumoto, S. Suzuki, T. Takagi, J. Tani // *Phys. Rev. B.* – 1999. – V. 59. – №. 2. – P. 1113-1120.
17. Krenke T. et al. Inverse magnetocaloric effect in ferromagnetic Ni–Mn–Sn alloys // *Nature materials.* – 2005. – Т. 4. – №. 6. – С. 450-454.
  18. Koshkid'ko Y. et al. Inverse magnetocaloric effects in metamagnetic Ni-Mn-In-based alloys in high magnetic fields // *Journal of Alloys and Compounds.* – 2017. – Т. 695. – С. 3348-3352.
  19. Koshkid'ko Y. S. et al. Giant reversible adiabatic temperature change and isothermal heat transfer of MnAs single crystals studied by direct method in high magnetic fields // *Journal of Alloys and Compounds.* – 2019. – Т. 798. – С. 810-819.
  20. Kamantsev A. P. et al. Properties of metamagnetic alloy Fe<sub>48</sub>Rh<sub>52</sub> in high magnetic fields // *Bulletin of the Russian Academy of Sciences: Physics.* – 2015. – Т. 79. – №. 9. – С. 1086-1088.
  21. Amirov A. A. et al. Direct measurements of the magnetocaloric effect of Fe<sub>49</sub>Rh<sub>51</sub> using the mirage effect // *Journal of Applied Physics.* – 2020. – Т. 127. – №. 23.
  22. Zhang H. et al. Review on the materials and devices for magnetic refrigeration in the temperature range of nitrogen and hydrogen liquefaction // *Physica B: Condensed Matter.* – 2019. – Т. 558. – С. 65-73.
  23. Liu W. et al. A matter of performance and criticality: a review of rare-earth-based magnetocaloric intermetallic compounds for hydrogen liquefaction // *arXiv preprint arXiv:2405.01128.* – 2024.
  24. Liu W. et al. A study on rare-earth Laves phases for magnetocaloric liquefaction of hydrogen // *Applied Materials Today.* – 2022. – Т. 29. – С. 101624.
  25. Tegus O. et al. Magnetic-phase transitions and magnetocaloric effects // *Physica B: Condensed Matter.* – 2002. – Т. 319. – №. 1-4. – С. 174-192.
  26. Brück E. et al. A review on Mn based materials for magnetic refrigeration: Structure and properties // *International journal of refrigeration.* – 2008. – Т. 31. – №. 5. – С. 763-770.
  27. Caron L. et al. Tuning the giant inverse magnetocaloric effect in Mn<sub>2</sub>– xCr<sub>x</sub>Sb compounds // *Applied Physics Letters.* – 2013. – Т. 103. – №. 11.
  28. Park J., Jeong S., Park I. Development and parametric study of the convection-type stationary adiabatic demagnetization refrigerator (ADR) for hydrogen re-condensation // *Cryogenics.* – 2015. – Т. 71. – С. 82-89.
  29. Hou H., Qian S., Takeuchi I. Materials, physics and systems for multicaloric cooling // *Nature Reviews Materials.* – 2022. – Т. 7. – №. 8. – С. 633-652.
  30. Кириллин В.А. Техническая термодинамика: учебник для вузов / В.А. Кириллин, В.В. Сычев, А.Е. Шейндлин. — М.: Издательский дом МЭИ, 2016. — 495 с.
  31. Базаров, И.П. Термодинамика / И.П. Базаров – М.: Физ.-мат. литература, 1961. – 292 с.

32. Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М. Теоретическая физика: Учеб. пособ.: Для вузов. В 10 т. Т. V. Статистическая физика. Ч. 1. — 5-е изд. стереот. — М.: ФИЗМАТЛИТ, 2002. — 616 с.
33. Завадский Э.А., Вальков В.И. Магнитные фазовые переходы. — Киев: Наук. Думка. 1980. — 196 с.
34. Херд К. М. Многообразие видов магнитного упорядочения в твердых телах // УФН. 1984. Т. 142, вып. 2. С. 331–355.
35. Мушников Н. В. Магнетизм и магнитные фазовые переходы : учеб. пособие / Н. В. Мушников ; М-во образования и науки Рос. Федерации, Урал. федер. ун-т. — Екатеринбург: Изд-во Урал. ун-та, 2017. — 168 с.
36. Ćwik J. et al. Magnetocaloric effect in Laves-phase rare-earth compounds with the second-order magnetic phase transition: Estimation of the high-field properties //Acta Materialia. — 2017. — Т. 133. — С. 230-239.
37. Pecharsky V. K., Gschneidner Jr K. A. Magnetocaloric effect from indirect measurements: Magnetization and heat capacity //Journal of Applied Physics. — 1999. — Т. 86. — №. 1. — С. 565-575.
38. Ibarra-Gaytan P. J. et al. Texture-induced enhancement of the magnetocaloric response in melt-spun DyNi<sub>2</sub> ribbons //Applied Physics Letters. — 2013. — Т. 103. — №. 15.
39. Ćwik J. et al. Structural, magnetic and magnetocaloric properties of HoNi<sub>2</sub> and ErNi<sub>2</sub> compounds ordered at low temperatures //Journal of Alloys and Compounds. — 2018. — Т. 735. — С. 1088-1095.
40. Plaza E. J. R. et al. The anisotropic magnetocaloric effect described by Maxwell formulation: Application to DyAl<sub>2</sub> and TbNi<sub>2</sub> //Journal of alloys and compounds. — 2010. — Т. 503. — №. 2. — С. 277-280.
41. De Souza M. V., Da Silva J. A., Silva L. S. Analyses of TmAl<sub>2</sub> and ErAl<sub>2</sub> composite for use as an active magnetic regenerator close to liquid helium temperature //Journal of Magnetism and Magnetic Materials. — 2017. — Т. 433. — С. 248-253.
42. Arora P. et al. Magnetocaloric effect in DyCu<sub>2</sub> //Journal of magnetism and magnetic materials. — 2009. — Т. 321. — №. 19. — С. 3278-3284.
43. Zheng X. Q. et al. The normal and inverse magnetocaloric effect in RCu<sub>2</sub> (R= Tb, Dy, Ho, Er) compounds //Journal of Magnetism and Magnetic Materials. — 2017. — Т. 421. — С. 448-452.
44. Dabrowski B. et al. Structural, transport, and magnetic properties of RMnO<sub>3</sub> perovskites (R= La, Pr, Nd, Sm, 153Eu, Dy) //Journal of Solid State Chemistry. — 2005. — Т. 178. — №. 3. — С. 629-637.

45. Tajiri T. et al. Characteristic size effects on the crystallographic structure and magnetic properties of  $\text{RMnO}_3$  (R= Eu, Gd, Tb, Dy) nanoparticles //The Journal of Physical Chemistry C. – 2021. – Т. 125. – №. 26. – С. 14474-14485.
46. Jammalamadaka S. N. et al. Enhancement of positive magnetoresistance following a magnetic-field-induced ferromagnetic transition in the intermetallic compound  $\text{Tb}_5\text{Si}_3$  //Physical Review B—Condensed Matter and Materials Physics. – 2009. – Т. 79. – №. 6. – С. 060403.
47. Mohapatra N. et al. Magnetoresistance and magnetocaloric effect in  $\text{Er}_5\text{Si}_3$  //AIP Conference Proceedings. – American Institute of Physics, 2012. – Т. 1447. – №. 1. – С. 1165-1166.
48. Roger J. et al.  $\text{Mn}_5\text{Si}_3$ -type host-interstitial boron rare-earth metal silicide compounds  $\text{RE}_5\text{Si}_3$ : Crystal structures, physical properties and theoretical considerations //Journal of Solid State Chemistry. – 2006. – Т. 179. – №. 8. – С. 2310-2328.
49. Zhang H., Shen B. G. Magnetocaloric effects in RTX intermetallic compounds (R= Gd–Tm, T= Fe–Cu and Pd, X= Al and Si) //Chinese Physics B. – 2015. – Т. 24. – №. 12. – С. 127504.
50. Zhang H. et al. Giant rotating magnetocaloric effect induced by highly texturing in polycrystalline  $\text{DyNiSi}$  compound //Scientific Reports. – 2015. – Т. 5. – №. 1. – С. 11929.
51. Гражданкина, Н.П. Число валентных электронов и структура металлов и интерметаллических соединений / Н.П. Гражданкина // УФН. – 1968. – Т. 96. – № 2. – Р. 291-325.
52. Pecharsky V. K., Gschneidner K. A. J.(1997) //Giant Magnetocaloric Effect in  $\text{Gd}_5(\text{Si}_2\text{Ge}_2)$ . Physical Review Letters. – С. 4494-4497.
53. Feng-Ping W. et al. Canted antiferromagnetic and optical properties of nanostructures of  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  prepared by hydrothermal synthesis //Chinese Physics B. – 2012. – Т. 21. – №. 11. – С. 117311.
54. Golosova N. O. et al. Structural and magnetic properties of  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  at high pressure //Journal of Alloys and Compounds. – 2017. – Т. 722. – С. 593-598.
55. Makhlof S. A. Magnetic properties of  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  nanoparticles //Journal of magnetism and magnetic materials. – 2004. – Т. 272. – С. 1530-1532.
56. Srinivasan G., Seehra M. S. Nature of magnetic transitions in  $\text{MnO}$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CoO}$ , and  $\text{NiO}$  //Physical Review B. – 1983. – Т. 28. – №. 11. – С. 6542.
57. Левитин Р. З., Маркосян А. С. Зонный метамагнетизм //Успехи физических наук. – 1988. – Т. 155. – №. 8. – С. 623-657.
58. Kittel, C. Model of Exchange-Inversion Magnetization // Phys. Rev. – 1960. – V. 120. – №. 2. – Р. 335-342.
59. Goto T. et al. Magnetic properties of the itinerant metamagnetic system  $\text{Co}(\text{S}_{1-x}\text{Se}_x)_2$  under high magnetic fields and high pressure //Physical Review B. – 1997. – Т. 56. – №. 21. – С. 14019.

60. Гуляев, А.П. *Металловедение: учебник для вузов / А.П. Гуляев. – 6-е изд. перераб. и доп. – М.: Металлургия, 1986. – 544 с.*
61. Cacciamani G. et al. Critical evaluation of the Fe–Ni, Fe–Ti and Fe–Ni–Ti alloy systems // *Intermetallics*. – 2006. – Т. 14. – №. 10-11. – С. 1312-1325.
62. Dar R. D., Yan H., Chen Y. Grain boundary engineering of Co–Ni–Al, Cu–Zn–Al, and Cu–Al–Ni shape memory alloys by intergranular precipitation of a ductile solid solution phase // *Scripta Materialia*. – 2016. – Т. 115. – С. 113-117.
63. Yu G. H. et al. Recent progress in Heusler-type magnetic shape memory alloys // *Rare Metals*. – 2015. – Т. 34. – №. 8. – С. 527-539.
64. Oikawa K. et al. Phase equilibria and phase transformations in new B2-type ferromagnetic shape memory alloys of Co-Ni-Ga and Co-Ni-Al systems // *Materials transactions*. – 2001. – Т. 42. – №. 11. – С. 2472-2475.
65. Santamarta R. et al. Effect of atomic order on the martensitic transformation of Ni–Fe–Ga alloys // *Scripta Materialia*. – 2006. – Т. 54. – №. 12. – С. 1985-1989.
66. Pecharsky A. O. et al. Phase relationships and structural, magnetic, and thermodynamic properties of alloys in the pseudobinary Er<sub>5</sub>Si<sub>4</sub>–Er<sub>5</sub>Ge<sub>4</sub> system // *Physical Review B—Condensed Matter and Materials Physics*. – 2004. – Т. 70. – №. 14. – С. 144419.
67. Lewis L. H., Marrows C. H., Langridge S. Coupled magnetic, structural, and electronic phase transitions in FeRh // *Journal of Physics D: Applied Physics*. – 2016. – Т. 49. – №. 32. – С. 323002.
68. Alfonso B. F. et al. Decoupled structural and non-collinear magnetic phase transitions in Fe(ND<sub>3</sub>)<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> // *Acta materialia*. – 2010. – Т. 58. – №. 5. – С. 1741-1749.
69. Liu J., Skokov K., Gutfleisch O. Magnetostructural transition and adiabatic temperature change in Mn–Co–Ge magnetic refrigerants // *Scripta Materialia*. – 2012. – Т. 66. – №. 9. – С. 642-645.
70. O’Handley, R. C. Phenomenology of giant magnetic-field-induced strain in ferromagnetic shape-memory materials / R. C. O’Handley, S. J. Murray, M. Marioni, H. Nembach, S. M. Allen // *J. Appl. Phys.* – 2000. – V. 87. – №. 9. – P.4712-4717.
71. Hu J., Granville S., Yu H. Spin-Dependent Thermoelectric Transport in Cobalt-Based Heusler Alloys // *Annalen Der Physik*. – 2020. – Т. 532. – №. 11. – С. 1900456.
72. Ramirez, A. P. Colossal magnetoresistance / A. P. Ramirez // *J. Phys.: Condens. Matter* – 1997. – V. 9. – №. 39. – P.8171-8199.
73. Warburg E. Magnetische untersuchungen // *Annalen der Physik*. – 1881. – Т. 249. – №. 5. – С. 141-164.
74. Smith A. Who discovered the magnetocaloric effect? // *The European Physical Journal H*. – 2013. – Т. 38. – №. 4. – С. 507-517.

75. Weiss P., Forrer R. Aimantation et phénomène magnétocalorique du nickel //Ann. Phys. – 1926. – Т. 5. – С. 153-213.
76. Brown G. V. Magnetic heat pumping near room temperature //Journal of Applied Physics. – 1976. – Т. 47. – №. 8. – С. 3673-3680.
77. Joshi R. S., Kumar P. S. A. Magnetic Solid-State Materials. – 2013. – P. 217-316.
78. Franco V. et al. The magnetocaloric effect and magnetic refrigeration near room temperature: materials and models //Annual Review of Materials Research. – 2012. – Т. 42. – №. 1. – С. 305-342.
79. De Oliveira N. A., von Ranke P. J. Theoretical aspects of the magnetocaloric effect //Physics Reports. – 2010. – Т. 489. – №. 4-5. – С. 89-159.
80. Gutfleisch O. et al. Mastering hysteresis in magnetocaloric materials //Philosophical Transactions of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences. – 2016. – Т. 374. – №. 2074. – С. 20150308.
81. Звонов А.И. Магнитокалорический эффект и магнитострикция в сплавах и соединениях тяжелых редкоземельных металлов: дис. ... канд. техн. наук: 01.04.11. – МГУ, Москва. – 2019. – 146 С.
82. Oesterreicher H., Parker F. T. Magnetic cooling near Curie temperatures above 300 K //Journal of applied physics. – 1984. – Т. 55. – №. 12. – С. 4334-4338.
83. Franco V., Conde A. Scaling laws for the magnetocaloric effect in second order phase transitions: From physics to applications for the characterization of materials //international journal of refrigeration. – 2010. – Т. 33. – №. 3. – С. 465-473.
84. Law J. Y. et al. A quantitative criterion for determining the order of magnetic phase transitions using the magnetocaloric effect //Nature communications. – 2018. – Т. 9. – №. 1. – С. 2680.
85. Gottschall T. et al. Dynamical effects of the martensitic transition in magnetocaloric heusler alloys from direct  $\Delta T$  ad measurements under different magnetic-field-sweep rates //Physical Review Applied. – 2016. – Т. 5. – №. 2. – С. 024013.
86. Aliev A. M. et al. Giant magnetocaloric effect in  $MnAs_{1-x}Px$  in a cyclic magnetic field: Lattice and magnetic contributions and degradation of the effect //Applied Physics Letters. – 2021. – Т. 118. – №. 7.
87. Morellon L. et al. Pressure Enhancement of the Giant Magnetocaloric Effect in  $Tb_5Si_2Ge_2$  //Physical review letters. – 2004. – Т. 93. – №. 13. – С. 137201.
88. Aliev A. M., Gamzatov A. G. Magnetocaloric Effect in Alternating Magnetic Fields: A Review //Physics of Metals and Metallography. – 2024. – Т. 125. – №. 14. – С. 1901-1926.
89. Gopal B. R., Chahine R., Bose T. K. A sample translatory type insert for automated magnetocaloric effect measurements //Review of scientific instruments. – 1997. – Т. 68. – №. 4. – С. 1818-1822.

90. Koshkid'ko, Y.S. Magnetocaloric properties of Gd in fields up to 14 T / Y.S. Koshkid'ko, J. Ćwik, T.I. Ivanova, S.A. Nikitin, M. Miller, K. Rogacki // JMMM. – 2017. – V. 433. – P. 234-238.
91. Kamarád J., Kaštil J., Arnold Z. Practical system for the direct measurement of magneto-caloric effect by micro-thermocouples //Review of Scientific Instruments. – 2012. – Т. 83. – №. 8. – С. 083902.
92. Каманцев А.П Фазовые переходы и магнитокалорический эффект в Gd, соединениях на основе Mn и сплавах FeRh в сильных магнитных полях: дис. ... канд. физ. мат. наук: 01.04.07. – ЧелГУ, Челябинск. – 2021. – 144 С.
93. Christensen D.V. et al. Spatially resolved measurements of the magnetocaloric effect and the local magnetic field using thermography //Journal of Applied Physics. – 2010. – Т. 108. – №. 6. – С. 063913.
94. Ghorbani Zavareh M. et al. 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> //Applied Physics Letters. – 2015. – Т. 106. – №. 7.
95. Kohama Y. et al. AC measurement of heat capacity and magnetocaloric effect for pulsed magnetic fields //Review of Scientific Instruments. – 2010. – Т. 81. – №. 10. – С. 104902.
96. Kihara T. et al. Adiabatic measurements of magneto-caloric effects in pulsed high magnetic fields up to 55 T //Review of Scientific Instruments. – 2013. – Т. 84. – №. 7. – С. 074901.
97. Gottschall T. et al. Magnetocaloric effect of gadolinium in high magnetic fields //Physical Review B. – 2019. – Т. 99. – №. 13. – С. 134429.
98. Bourg M. E. et al. Electrodeposited submicron thermocouples with microsecond response times //Nano letters. – 2007. – Т. 7. – №. 10. – С. 3208-3213.
99. Kitanovski A. Energy applications of magnetocaloric materials //Advanced Energy Materials. – 2020. – Т. 10. – №. 10. – С. 1903741.
100. Белов К.П. Магнитотепловые явления в редкоземельных магнетиках //М.: Наука.– 1990. – 96 с.
101. Никитин С.А. Магнитные свойства редкоземельных металлов и их сплавов. // М.: Издательство Московского университета. – 1989. – 248 с.
102. Тейлор К., Дарби М. Физика редкоземельных соединений // М.: Мир. – 1974. – 374 с.
103. Andreenko A.S., Belov K.P., Nikitin S.A., Tishin A.M. REVIEWS OF TOPICAL PROBLEMS: Magnetocaloric effects in rare-earth magnetic materials // Sov. Phys. USP. – 1989. – Vol. 32. – P. 649-664.
104. Белов К.П., Левитин Р.З., Никитин С.А. Ферро- и антиферромагнетизм редкоземельных металлов // УФН. – 1964. – Т. 82. – Вып. 3. – С. 449.

105. Chernyshov A. S. et al. Magnetic and magnetocaloric properties and the magnetic phase diagram of single-crystal dysprosium //Physical Review B—Condensed Matter and Materials Physics. – 2005. – Т. 71. – №. 18. – С. 184410.
106. Blundell S. Magnetism in condensed matter. – OUP Oxford, 2001.
107. Gschneidner, Jr K. A., Pecharsky V. K. Binary rare earth Laves phases—an overview //Zeitschrift für Kristallographie-Crystalline Materials. – 2006. – Т. 221. – №. 5-7. – С. 375-381.
108. Latroche, M. Structural instability in R1-xNi2 compounds and their hydrides (R = Y, rare earth) / M. Latroche, V. Paul-Boncour and A. Percheron-Guegan // Zeitschrift für physikalische chemie. – 1993. – V. 179. – P. 261-268.
109. Gratz, E. Temperature- and pressure-induced structural transitions in rare-earth-deficient R1-xNi2 (R = Y, Sm, Gd, Tb) Laves phases / E. Gratz, A. Kottar, A. Lindbaum, M. Mantler, M. Latroche, V. Paul-Boncour, M. Acet, Cl. Barner, W. B. Holzapfel, V. Pacheco, K. Yvon // J. Phys.: Condens. Matter. – 1996. V. 8. – P. 8351–8361.
110. Їwik, J. Magnetic and magnetocaloric properties of Gd1-xScxNi2 solid solutions / J. Їwik, T. Palewski, K. Nenkov, J. Warchulska, J. Klamut // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. – 2012. – V. 324. – P. 677–682.
111. Клопотов, А.А. Кристаллогеометрические факторы в фазах Лавеса / А.А. Клопотов, А.И. Потекаев, М.А. Перепелкин, Н.О. Солоницина, В.Д. Клопотов, Э.В. Козлов // Письма о материалах. 2011. – Т. 1. – С. 117-122.
112. Oesterreicher H., Pitts R. Structural and magnetic studies on DyFe2–DyAl2 and DyCo2–DyAl2 //Journal of Applied Physics. – 1972. – Т. 43. – №. 12. – С. 5174-5179.
113. Khmelevskiy S., Mohn P. The order of the magnetic phase transitions in RCo2 (R= rare earth) intermetallic compounds //Journal of Physics: Condensed Matter. – 2000. – Т. 12. – №. 45. – С. 9453
114. Prusty M. M. et al. Magnetic and magneto caloric properties of melt-spun rare earth intermetallic compound DyAl2 //IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. – IOP Publishing, 2022. – Т. 1221. – №. 1. – С. 012009.
115. Burzo E. et al. Crystal structure and magnetic behaviour of DyCo2 compound at high pressures //Journal of Alloys and Compounds. – 2017. – Т. 724. – С. 1184-1191.
116. Van der Goot A. S., Buschow K. H. J. The dysprosium-iron system: Structural and magnetic properties of dysprosium-iron compounds //Journal of the Less Common Metals. – 1970. – Т. 21. – №. 2. – С. 151-157.
117. Li M., Han W. Thermodynamic description of the Dy–Ni system //Calphad. – 2009. – Т. 33. – №. 3. – С. 517-520.

118. T. Inoue, S.G. Sankar, R.S. Craig, W.E. Wallace, K.A. Gschneider Jr. *J. Phys. Chem. Solids* 38, 487, (1977).
119. A. Tomokiyo, H. Yayama, H. Wakabayashi, T. Kuzuhara, T. Hashimoto, M. Sahashi, K. Inomata, Specific Heat and Entropy of RNi<sub>2</sub> (R: Rare Earth Heavy Metals) in Magnetic Field, In *Advances in Cryogenic Engineering Materials* Springer, Boston, MA (1986) 295-301 pp.
120. Nereson N., Olsen C., Arnold G. MAGNETIC PROPERTIES OF DyAl<sub>2</sub> and NdAl. – Los Alamos Scientific Lab., N. Mex., 1966. – №. LA-DC-7844.
121. Fujii H., Sun H. Interstitially modified intermetallics of rare earth-3d elements // *Handbook of Magnetic Materials*, ed. K.H.J. Buschow, ser. Ferromagnetic materials. – 1995. – Vol. 9. – Ch. 3. – P. 304-404.
122. Taylor K. N. R. Intermetallic rare-earth compounds // *Advances in Physics*. – 1971. – Т. 20. – №. 87. – С. 551-660.
123. Bykov E. et al. Magnetocaloric effect in the Laves-phase Ho<sub>1-x</sub>DyxAl<sub>2</sub> family in high magnetic fields // *Physical Review Materials*. – 2021. – Т. 5. – №. 9. – С. 095405.
124. Кудреватых Н. В., Волегов А. С. Магнетизм редкоземельных металлов и их интерметаллических соединений: учебное пособие. – 2015.
125. Боков В.А. Физика магнетиков. -СПб: Невский диалект; БХВ -Петербург, 2002. -272 с.
126. Rudermann J., Kittel C. Indirect Exchange Coupling of Nuclear Magnetic Moments by Conduction Electrons // *Phys. Rev.* – 1954. Vol. 96. – P. 99.
127. Kasuya T. A Theory of Metallic Ferro- and Antiferromagnetism on Zener's Model // *Progr. Theor. Phys.* – 1956. – Vol. 16. P. 45-47.
128. Yosida M. Magnetic Properties of Cu-Mn Alloys // *Phys. Rev.* – 1957. – Vol. 106, P. 893.
129. Мейлихов, Е. З. Магнетизм. Основы теории : учебное пособие / Е. З. Мейлихов. — Долгопрудный : Интеллект, 2014. — 184 с.
130. Radwanski R.J., Franse J.J.M., Verhoer R. Magnetic interaction in 3d-4f compounds // *J. Magn.Magn.Mater.* – 1990. – Vol. 83. – № 1. – P. 127-129.
131. Belorizky E., Fremy M.A., Givord D., Li H.S. Evidence in rare-earth (R) – transition metal (M) intermetallics for a systematic dependence of R-M exchange interaction on nature of the R atom // *J. Appl.Phys.* – 1987. – Vol. 61. – № 8. – P. 3971-3973.
132. Kanamori, J. Electron Correlation and Ferromagnetism of Transition Metals / J. Kanamori // *Prog Theor Phys.* – 1963. – V. 30. – P. 275-289.
133. Kirchmayr H. R., Poldy C. A. Magnetism in rare earth—3d intermetallics // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. – 1978. – Т. 8. – №. 1. – С. 1-42.

134. Chelkowska G., Kwiecień M., Andrzejewski B. Magnetic, electric and XPS study of Dy (Co<sub>1-x</sub>Fe<sub>x</sub>)<sub>2</sub> compounds //Journal of magnetism and magnetic materials. – 2004. – T. 281. – №. 2-3. – C. 267-271.
135. Gschneidner K. A., Pecharsky V. K., Tsokol A. O. Recent developments in magnetocaloric materials //Reports on progress in physics. – 2005. – T. 68. – №. 6. – C. 1479.
136. Koshkid'ko Y. S. et al. Magnetocaloric materials for low-temperature magnetic cooling //Journal of Communications Technology and Electronics. – 2023. – T. 68. – №. 4. – C. 379-388.
137. Zhang L. et al. The crystallographic phases and magnetic properties of Fe<sub>2</sub>MnSi<sub>1-x</sub>Ge<sub>x</sub> //Physica B: Condensed Matter. – 2003. – T. 328. – №. 3-4. – C. 295-301.
138. Tegus O. et al. Magnetic and magnetocaloric properties of Mn<sub>5</sub>Ge<sub>3-x</sub>Sb<sub>x</sub> //Journal of Alloys and Compounds. – 2002. – T. 337. – №. 1-2. – C. 269-271.
139. Von Ranke P. J. et al. Calculation of the giant magnetocaloric effect in the MnFeP<sub>0.45</sub>As<sub>0.55</sub> compound //Physical Review B—Condensed Matter and Materials Physics. – 2004. – T. 70. – №. 9. – C. 094410.
140. Sürgers C. et al. Anomalous Nernst effect in the noncollinear antiferromagnet Mn<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> //Communications Materials. – 2024. – T. 5. – №. 1. – C. 176.
141. Sürgers C. et al. Anomalous Hall effect in the noncollinear antiferromagnet Mn<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> //AIP Advances. – 2016. – T. 6. – №. 5.
142. Reichlova H. et al. Observation of a spontaneous anomalous Hall response in the Mn<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> d-wave altermagnet candidate //Nature Communications. – 2024. – T. 15. – №. 1. – C. 4961.
143. Das S. C. et al. Observation of inverted hysteresis loop and thermomagnetic irreversibility in the antiferromagnetic Mn<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> alloy //Physical Review B. – 2019. – T. 100. – №. 2. – C. 024409.
144. Das S. C., Pramanick S., Chatterjee S. Effect of Mn-site doping on the magnetofunctional behaviors of Mn<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> alloy //Journal of Magnetism and Magnetic Materials. – 2021. – T. 529. – C. 167909.
145. Adhikari S. K. et al. Ni-doping assisted modification of the non-collinear antiferromagnetic ordering in Mn<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> alloy //Journal of Alloys and Compounds. – 2023. – T. 967. – C. 171752.
146. Adhikari S. K. et al. Influence of Ge-doping on the collinear and non-collinear antiferromagnetic phases of Mn<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> alloy //Journal of Magnetism and Magnetic Materials. – 2024. – T. 589. – C. 171591.
147. Das S. C., Chatterjee S. Consequences of Co-doping on the magnetic and magnetofunctional behavior of the antiferromagnetic Mn<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> alloy //Journal of Alloys and Compounds. – 2022. – T. 892. – C. 162212.

148. Das S. C., Pramanick S., Chatterjee S. Effect of Mn-site doping on the magnetofunctional behaviors of Mn<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> alloy //Journal of Magnetism and Magnetic Materials. – 2021. – T. 529. – C. 167909.
149. MacDonald A. H., Tsoi M. Antiferromagnetic metal spintronics //Philosophical Transactions of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences. – 2011. – T. 369. – №. 1948. – C. 3098-3114.
150. Jungwirth T. et al. Antiferromagnetic spintronics //Nature nanotechnology. – 2016. – T. 11. – №. 3. – C. 231-241.
151. Baltz V. et al. Antiferromagnetic spintronics //Reviews of Modern Physics. – 2018. – T. 90. – №. 1. – C. 015005.
152. de Almeida D.M., Bormio-Nunes C. et al. Magnetic characterization of Mn<sub>5</sub>SiB<sub>2</sub> and Mn<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> phases // J. Magn. Magn. Mat. 2009. V. 321. P. 2578.
153. Tegus O. et al. Magnetic phase transition and magnetocaloric effect in Mn<sub>5-x</sub>Fe<sub>x</sub>Si<sub>3</sub> //Journal of Alloys and compounds. – 2002. – T. 334. – №. 1-2. – C. 249-252.
154. Leciejewicz J. et al. Magnetic Properties of the Mn<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> Compound //Acta Physica Polonica A. – 2008. – T. 113. – №. 4. – C. 1193-1203.
155. Gottschilch M. et al. Study of the antiferromagnetism of Mn<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>: an inverse magnetocaloric effect material //Journal of materials chemistry. – 2012. – T. 22. – №. 30. – C. 15275-15284.
156. Lander G. H., Brown P. J., Forsyth J. B. The antiferromagnetic structure of Mn<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> //Proceedings of the Physical Society. – 1967. – T. 91. – №. 2. – C. 332.
157. Menshikov A. Z., Vokhmyanin A. P., Dorofeev Y. A. Magnetic structure and phase transformations in Mn<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> //physica status solidi (b). – 1990. – T. 158. – №. 1. – C. 319-328.
158. Silva M. R., Brown P. J., Forsyth J. B. Magnetic moments and magnetic site susceptibilities in Mn<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> //Journal of Physics: Condensed Matter. – 2002. – T. 14. – №. 37. – C. 8707.
159. Abboushi N. T. A. Macroscopic magnetic properties and magnetocaloric effect in single crystalline Mn<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> and derived compounds. M.Sc. Thesis. Palestine Polytechnic University. – 2021. – P. 95.
160. Sürgers C. et al. Switching of a large anomalous Hall effect between metamagnetic phases of a non-collinear antiferromagnet //Scientific reports. – 2017. – T. 7. – №. 1. – C. 42982.
161. Das B. et al. Mn<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> nanoparticles: synthesis and size-induced ferromagnetism //Nano Letters. – 2016. – T. 16. – №. 2. – C. 1132-1137.
162. Biniskos N. et al. Complex magnetic structure and spin waves of the noncollinear antiferromagnet Mn<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> //Physical Review B. – 2022. – T. 105. – №. 10. – C. 104404.
163. Maraytta N. Structure and dynamics of magnetocaloric materials : дис. – Dissertation, RWTH Aachen University, 2021, 2021.

164. Tekgül A. et al. The structural, magnetic, and magnetocaloric properties of In-doped  $Mn_{2-x}Cr_xSb$  //Journal of Applied Physics. – 2015. – T. 118. – №. 15.
165. Cloud W. H. et al. Neutron Diffraction Studies of Chromium-Modified  $Mn_2Sb$  //Physical Review. – 1960. – T. 120. – №. 6. – C. 1969.
166. Wada H., Tanabe Y. Giant magnetocaloric effect of  $MnAs_{1-x}Sb_x$  //Applied physics letters. – 2001. – T. 79. – №. 20. – C. 3302-3304.
167. Kanomata T., Ido H. Magnetic transitions in  $Mn_{2-x}M_xSb$  (M= 3 d metals) //Journal of applied physics. – 1984. – T. 55. – №. 6. – C. 2039-2041.
168. Bither T. A. et al. New modified  $Mn_2Sb$  compositions showing exchange inversion //Journal of Applied Physics. – 1962. – T. 33. – №. 3. – C. 1346-1347.
169. Zhang Y., Zhang Z. Metamagnetic-transition-induced giant magnetoresistance in  $Mn_2Sb_{1-x}Sn_x$  ( $0 < x < 0.4$ ) compounds //Physical Review B. – 2003. – T. 67. – №. 13. – C. 132405.
170. Shen Q. et al. The antiferromagnetic to ferrimagnetic phase transition in  $Mn_2Sb_{1-x}Bi_x$  compounds //Journal of Alloys and Compounds. – 2021. – T. 866. – C. 158963.
171. Bartashevich M. I. et al. Volume magnetostriction at the AF–FRI metamagnetic transition in the itinerant-electron system  $Mn_{2-x}T_xSb$  (T= Co, Cr) //Physica B: Condensed Matter. – 2004. – T. 351. – №. 1-2. – C. 71-76.
172. Ma S. C. et al. Giant magnetocaloric and magnetoresistance effects in ferrimagnetic  $Mn_{1.9}Co_0.1}Sb$  alloy //Applied Physics Letters. – 2014. – T. 104. – №. 2.
173. Bartashevich M. I. et al. AF–FRI metamagnetic transition in itinerant  $Mn_{2-x}Co_xSb$  system: high-field and high-pressure effects //Physica B: Condensed Matter. – 2002. – T. 318. – №. 2-3. – C. 198-210.
174. Mitsiuk V. I. et al. Magnetic and Magnetocaloric Characteristics of the  $Mn_{1.9}Cu_0.1}Sb$  Alloy //Journal of Communications Technology and Electronics. – 2023. – T. 68. – №. 4. – C. 431-435.
175. Matsumoto Y. et al. Magnetic Field Effect on Magnetic and Electrical Properties of  $Mn_{2-x}Cu_xSb$  //IEEE transactions on magnetics. – 2013. – T. 50. – №. 1. – C. 1-4.
176. Zhang Y. Q. et al. Giant magnetoresistance in  $Mn_{2-x}Cu_xSb$  ( $x \leq 0.4$ ) compounds //Journal of applied physics. – 2003. – T. 94. – №. 7. – C. 4726-4728.
177. Goto J. et al. Site Preference and Stabilization of Antiferromagnetism in M-Substituted  $Mn_{2-x}M_xSb$  (M= Ti, Cr, Co, or Cu) //Materials transactions. – 2015. – T. 56. – №. 3. – C. 415-423.
178. Tekgül A. et al. The reversibility of the inverse magnetocaloric effect in  $Mn_{2-x}Cr_xSb_{0.95}Ga_{0.05}$  //Acta Materialia. – 2017. – T. 124. – C. 93-99.
179. Toby B. H. R factors in Rietveld analysis: How good is good enough? //Powder diffraction. – 2006. – T. 21. – №. 1. – C. 67-70.

180. Rodriguez-Corvajal, J. Recent advances in magnetic structure determination by neutron powder diffraction FullProf / J. Rodriguez-Corvajal // *Physica B*. – 1993. – V. 192. – P. 55-69.
181. QD USA. PPMS — Physical Property Measurement System [Электронный ресурс]. URL: <https://qdusa.com/products/ppms.html> (дата обращения: 18.07.2025).
182. Cryogenic Limited. Vibrating Sample Magnetometer (VSM) [Электронный ресурс]. URL: <https://www.cryogenic.co.uk/products/vibrating-sample-magnetometer-vsm> (дата обращения: 18.07.2025).
183. Национальный институт стандартов и технологий США (NIST). Data Publication: [Электронный ресурс]. URL: <https://data.nist.gov/od/id/ECBCC1C1302A2ED9E0430657068B10748> (дата обращения: 23.09.2025).
184. Ibarra-Gaytan P. J. et al. Texture-induced enhancement of the magnetocaloric response in melt-spun DyNi<sub>2</sub> ribbons // *Applied Physics Letters*. – 2013. – Т. 103. – №. 15.
185. Lima A. L. et al. Magnetic properties of single-crystal Dy Al<sub>2</sub> // *Physical Review B—Condensed Matter and Materials Physics*. – 2005. – Т. 72. – №. 2. – С. 024403.
186. Von Ranke P. J. et al. Influence of the crystalline electrical field on the magnetocaloric effect of DyAl<sub>2</sub>, ErAl<sub>2</sub>, and DyNi<sub>2</sub> // *Physical review B*. – 1998. – Т. 58. – №. 18. – С. 12110.
187. Von Ranke P. J. et al. Influence of the crystalline electrical field on the magnetocaloric effect in the series R Ni<sub>2</sub> (R= Pr, Nd, Gd, Tb, Ho, Er) // *Physical review B*. – 2001. – Т. 63. – №. 18. – С. 184406.
188. Michalski R., Zygadło J., Lanczewski T. Simulated thermomagnetic properties of DyAl<sub>2</sub>, HoAl<sub>2</sub> and ErAl<sub>2</sub> compounds in comparison with the results for TbAl<sub>2</sub>, GdAl<sub>2</sub> and SmAl<sub>2</sub> compounds calculated by ATOMIC MATTERS MFA Computation System. – 2018.
189. Arrott A., Noakes J. E. Approximate equation of state for nickel near its critical temperature // *Physical Review Letters*. – 1967. – Т. 19. – №. 14. – С. 786.
190. Belov K. P., Goryaga A. N., Kokorev A. I. To The method of study of magnetic-transformations in amorphous and mictomagnetic materials // *Vestnik Moskovskogo Universiteta Seriya 3 Fizika Astronomiya*. – 1980. – Т. 21. – №. 6. – С. 69-71.
191. Mugiraneza S., Hallas A. M. Tutorial: a beginner’s guide to interpreting magnetic susceptibility data with the Curie-Weiss law // *Communications Physics*. – 2022. – Т. 5. – №. 1. – С. 95.
192. Kittel C., McEuen P. *Introduction to solid state physics*. – John Wiley & Sons, 2018.
193. Їwik J. et al. Magnetic properties and specific heat of Dy<sub>1-x</sub>LaxNi<sub>2</sub> compounds // *Journal of magnetism and magnetic materials*. – 2009. – Т. 321. – №. 18. – С. 2821-2826.
194. Їwik J. et al. Magnetic properties and magnetocaloric effect in Dy<sub>1-x</sub>ScxNi<sub>2</sub> solid solutions // *Journal of alloys and compounds*. – 2010. – Т. 506. – №. 2. – С. 626-630.

195. Ćwik J. et al. Magnetocaloric performance of the three-component  $\text{Ho}_{1-x}\text{Er}_x\text{Ni}_2$  ( $x= 0.25, 0.5, 0.75$ ) Laves phases as composite refrigerants //Scientific reports. – 2022. – Т. 12. – №. 1. – С. 12332.
196. Ćwik J. et al. Correlation between the structure and thermomagnetic properties of pseudo-binary (Tb, Er)  $\text{Ni}_2$  solid solutions //Journal of Alloys and Compounds. – 2021. – Т. 859. – С. 157870.
197. Ćwik J. et al. Low-Temperature Magnetothermodynamics Performance of  $\text{Tb}_{1-x}\text{Er}_x\text{Ni}_2$  Laves-Phases Compounds for Designing Composite Refrigerants //Crystals. – 2022. – Т. 12. – №. 7. – С. 931.
198. Ghahremani M. et al. Adiabatic magnetocaloric temperature change in polycrystalline gadolinium—A new approach highlighting reversibility //Aip Advances. – 2012. – Т. 2. – №. 3.
199. Kwon S. G. et al. 11B pulsed nuclear magnetic resonance study of  $\text{DyNi}_2\text{B}_2\text{C}$  single crystals //Current Applied Physics. – 2016. – Т. 16. – №. 9. – С. 1136-1143.
200. Plaza E. J. R. et al. A comparative study of the magnetocaloric effect in  $\text{RNi}_2$  ( $\text{R}=\text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}$ ) intermetallic compounds //Journal of alloys and compounds. – 2010. – Т. 505. – №. 1. – С. 357-361.
201. Gottschall T. et al. Magnetocaloric effect of gadolinium in high magnetic fields //Physical Review B. – 2019. – Т. 99. – №. 13. – С. 134429.
202. Koshkid'ko Y. S. et al. Magnetocaloric effect and magnetic phase diagram of Ni-Mn-Ga Heusler alloy in steady and pulsed magnetic fields //Journal of Alloys and Compounds. – 2022. – Т. 904. – С. 164051.
203. Дильмиева, Э. Т. Структура и магнитокалорические свойства сплавов Гейслера семейств  $\text{Ni-Mn-Z}$  ( $\text{Z} = \text{Ga}, \text{Sn}, \text{In}$ ) и соединения  $\text{MnAs}$  в сильных магнитных полях: диссертация ... кандидата физико-математических наук : 01.04.07 — Москва. — 2023. — 150 с.
204. Shimizu M. Itinerant electron metamagnetism //Journal de Physique. – 1982. – Т. 43. – №. 1. – С. 155-163.
205. Brommer P. E. A generalization of the Inoue-Shimizu model //Physica B: Condensed Matter. – 1989. – Т. 154. – №. 2. – С. 197-202.
206. Brown P. J., Forsyth J. B. Antiferromagnetism in  $\text{Mn}_5\text{Si}_3$ : the magnetic structure of the  $\text{AF}_2$  phase at 70 K //Journal of Physics: Condensed Matter. – 1995. – Т. 7. – №. 39. – С. 7619.
207. Судакова Н. П. и др. Магнитные переходы в твердых растворах  $(\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x)_5\text{Si}_3$  //Доклады Академии наук. – Российская академия наук, 1976. – Т. 228. – №. 3. – С. 582-585.
208. Al-Kanani H. J., Booth J. G. Magnetic field induced transitions in  $\text{Mn}_5\text{Si}_3$  //Journal of magnetism and magnetic materials. – 1995. – Т. 140. – С. 1539-1540.

209. Rajivgandhi R. et al. Preservation of large low temperature magnetocaloric effect in metamagnetic intermetallic compounds  $RCu_2$  ( $R= Gd, Tb, Dy, Ho$  and  $Er$ ) upon rapid solidification //Journal of Alloys and Compounds. – 2020. – Т. 815. – С. 152659.
210. Kamantsev A. P. et al. Inverse Magnetocaloric Effect and Kinetic Arrest Behavior in As-Cast  $Gd_2In$  at Cryogenic Temperatures //Journal of Superconductivity and Novel Magnetism. – 2022. – Т. 35. – №. 8. – С. 2181-2186.
211. Pankratov N. Y., Tereshina I. S., Nikitin S. A. Magnetocaloric effect in rare-earth magnets //Physics of Metals and Metallography. – 2023. – Т. 124. – №. 11. – С. 1139-1146.
212. Gu Y. et al. Direct and inverse magnetocaloric effects in the antiferromagnetic rare earth (RE) rich  $RE_6Ni_2.25Al_{10.75}$  ( $RE= Dy, Ho$  and  $Er$ ) compounds //Journal of Alloys and Compounds. – 2023. – Т. 960. – С. 170918.
213. Aliev A. M. et al. Degradation of the magnetocaloric effect in  $Ni_{49.3}Mn_{40.4}In_{10.3}$  in a cyclic magnetic field //Physics of the Solid State. – 2020. – Т. 62. – №. 5. – С. 837-840.
214. Ханов Л. Н. и др. Магнитокалорический эффект и магнитострикция в сплаве Гейслера  $Ni_{49.3}Mn_{40.4}In_{10.3}$  в переменных магнитных полях //Физика твердого тела. – 2018. – Т. 60. – №. 6. – С. 1099-1102.
215. Pramanick S. et al. Multiple magneto-functional properties of  $Ni_{46}Mn_{41}In_{13}$  shape memory alloy //Journal of alloys and compounds. – 2013. – Т. 578. – С. 157-161.
216. Fayzullin R. et al. Phase transformations and magnetocaloric effect in Ni-Mn-(Co)-In Heusler alloys //Physics Procedia. – 2015. – Т. 75. – С. 1259-1264.
217. Kuznetsov D. D. et al. Magnetocaloric effect, structure, spinodal decomposition and phase transformations Heusler alloy Ni-Mn-In //Nanomaterials. – 2023. – Т. 13. – №. 8. – С. 1385.
218. Luccas R. F. et al. Magnetic phase diagram, magnetotransport and inverse magnetocaloric effect in the noncollinear antiferromagnet  $Mn_5Si_3$  //Journal of Magnetism and Magnetic Materials. – 2019. – Т. 489. – С. 165451.
219. Ryzhkovskii V. M., Mitsiuk V. I. Inhomogeneous magnetic states in  $Mn_{2-x}Zn_xSb$  ( $0.6 \leq x \leq 1.0$ ) solid solutions //Inorganic Materials. – 2010. – Т. 46. – №. 6. – С. 581-586.
220. Wilden J. S. et al. Magnetic transitions in the Co-modified  $Mn_2Sb$  system //Inorganics. – 2018. – Т. 6. – №. 4. – С. 113.
221. ДЫМОНТ В. П., МАКОВЕЦКИЙ Г. И., РЫЖКОВСКИЙ В. М. Фазовая диаграмма магнитного состояния системы твердых растворов  $Mn_{2-x}Zn_xSb$  ( $0 \leq x \leq 1.0$ ) //ФТТ. – 1994. – Т. 36. – №. 10. – С. 2916.
222. Baranov N. V. et al. On the nature of the first order magnetic phase transitions in modified  $Mn_2Sb$  compounds //Journal of magnetism and magnetic materials. – 1995. – Т. 140. – С. 1543-1544.

223. Kanomata T. et al. Pressure effect on magnetic transition temperature and magnetic phase diagram of  $Mn_{2-x}Co_xSb$  //Journal of applied physics. – 1991. – Т. 69. – №. 8. – С. 4642-4644.
224. Kushwaha P., Rawat R., Chaddah P. Metastability in the ferrimagnetic–antiferromagnetic phase transition in Co substituted  $Mn_2Sb$  //Journal of Physics: Condensed Matter. – 2007. – Т. 20. – №. 2. – С. 022204.
225. Singh V. et al. Magnetocaloric effect and magnetoresistance correlation in Ge-doped  $Mn_2Sb$  //Materials Research Express. – 2014. – Т. 1. – №. 4. – С. 046101.
226. Ram N. R. et al. Review on magnetocaloric effect and materials //Journal of Superconductivity and Novel Magnetism. – 2018. – Т. 31. – №. 7. – С. 1971-1979.
227. Gamzatov A. G., Batdalov A. B. Relationship between the magnetoresistance and the magnetocaloric effect in  $La_{1-x}Ag_xMnO_3$  manganites //Physics of the Solid State. – 2012. – Т. 54. – №. 1. – С. 70-73.
228. Gamzatov A. G. et al. The nature of the frequency dependence of the adiabatic temperature change in  $Ni_{50}Mn_{28}Ga_{22-x}(Cu, Zn)_x$  Heusler alloys in cyclic magnetic fields //Journal of Alloys and Compounds. – 2023. – Т. 965. – С. 171451.
229. Amirov A. A. et al. Degradation of the Magnetocaloric Effect in  $Fe_{48}Rh_{52}$  Alloys under Cyclic Magnetic Field //Bulletin of the Russian Academy of Sciences: Physics. – 2024. – Т. 88. – №. Suppl 2. – С. S269-S274.
230. Ханов Л. Н., Алиев А. М., Маширов А. В. Влияние долговременного воздействия циклических полей на магнитокалорические свойства сплава Гейслера  $Ni_{43.18}Mn_{45.15}In_{11.67}$  //Физика твердого тела. – 2023. – Т. 65. – №. 9. – С. 1560-1565.

## БЛАГОДАРНОСТИ

Прежде всего, я хочу выразить глубокую благодарность своему научному руководителю, к.ф.-м.н. Маширову А.В. за помощь в определении темы, постановке целей и задач исследования, возможность проводить эксперименты, а также поддержку и наставления, что стало фундаментом моей научной работы. Выражаю искреннюю благодарность коллективу Лаборатории магнитных явлений в микроэлектронике ИРЭ им. В.А. Котельникова РАН. В частности, заведующему лабораторией Коледову В.В. за уникальный опыт обсуждения результатов изучаемых явлений, помощь и мудрые наставления, Каманцеву А.П. за помощь, рекомендации, ценные указания и конструктивную критику по проведению прямых экспериментальных измерений МКЭ, Морозову Е.В. за обсуждения теоретической интерпретации экспериментальных результатов, Кузнецову Д.Д. за дискуссии, которые вносили ясность в понимании структурных свойств материалов и отдельно – Колесову К.А., чья вера, помощь, поддержка и критический взгляд позволили мне выйти на достигнутый уровень предметных компетенций.

Я высоко ценю вклад и искренне благодарю коллектив коллег Челябинского государственного университета: Ерагер К.А., Соколовского В.В., Матюнину М.В., Бучельникова В.Д., Бычкова И.В., Таскаева С.В., Загребина М.А. и Кузьмина Д.А., беседы и совместная работа с которыми значительно улучшили мое понимание фундаментальных основ и первопринципных методов моделирования. Выражаю глубокую признательность коллегам из Лаборатории физики низких температур и магнетизма Института физики им. Х.И. Амирханова ДФИЦ РАН, в частности: Алиеву А.М. и Абдулкадировой Н.З. за нестандартные подходы к решению сложных задач в области прямых измерений. Отдельную признательность, адресую коллегам из ИПСМ РАН: Мусабинову И.И. и Гайфуллину Р.Ю. за синтез образцов, без которых экспериментальные исследования были бы невозможны. Непомерную благодарность выражаю коллеге из Международной лаборатории сильных магнитных полей и низких температур ИНТСИ ПАН, (г. Вроцлав, Польша) Кошкидько Ю.С.: его труд, повсеместная готовность к диалогу и глубина понимания вопроса нашли прямое отражение в результатах диссертационной работы. Благодарю коллег: Игошева П.В. (сотрудника кафедры теоретической и математической физики УрФУ) и Головчана А.В. (сотрудника Донецкого физико-технического института им. А.А. Галкина) за их содержательные объяснения практического применения теоретической модели, используемой в рамках данной работы. Благодарю сотрудника отдела магнетизма твердых тел УрФУ Аникина М.С. за исследования структурных свойств, интерпретацию результатов экспериментальных рентгенограмм и за труды, в которых автор находил вдохновение. Безмерно благодарен коллеге из Лаборатории физики магнитных материалов НПЦ НАН Беларуси по

материаловедению Митюку В.И., за отзывчивость и содействие в проведении измерений, а также в анализе структурных и магнитных свойств исследуемых образцов. Благодарю Кошелева А.В. за помощь в получении результатов измерений теплоемкости. Благодарю Комлева А.С. за промежуточное обсуждение результатов работы.

Выражаю слова благодарности моим преподавателям из НИУ «МЭИ» Крюкову А.П. и Охотину В.С. Их искренняя увлечённость наукой и профессиональный пример стали для меня мощным стимулом, привили любовь к фундаментальной физике и мотивировали на освоение её сложных разделов.

Слова безмерной благодарности я выражаю членам моей семьи и друзьям, без которых эта работа не состоялась бы. Моей супруге, Кузнецовой К.А., — за бесконечное терпение, обсуждение промежуточных результатов, веру и поддержку, заботу и любовь, которые изо дня в день давали мне силы. Моей бабушке, Яковлевой Н.А. и крестной маме, Яковлевой Ю.О., — за воспитание, сформировавшее мои личностные качества, за любовь и веру, за поддержку в период написания диссертации и на всем жизненном пути. Моей сестре и ее супругу, Лемеховой Т.В. и Лемехову И.В., — за веру и поддержку. Родителям моей супруги, Бутысиной Е.В. и Бутысину А.Ю., — за мотивацию и поддержку. Моим друзьям: Шумратову К.А., Панову И.Д., Дворцову Р.А., Кривенкову Д.И. и Соленкову А.В. — за веру и поддержку.

Слова особой благодарности и вечной памяти — моей маме, Кузнецовой Е. А. Эта работа и все, чего мне удалось достичь в своих научных изысканиях, посвящается ей.