

Каманцев Александр Павлович

**Фазовые переходы и магнитокалорический эффект  
в Gd, соединениях на основе Mn и сплавах FeRh  
в сильных магнитных полях**

1.3.8. (01.04.07) Физика конденсированного состояния

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени  
кандидата физико-математических наук

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте радиотехники и электроники им. В.А. Котельникова РАН (ИРЭ им. В.А. Котельникова РАН)

**Научный руководитель:** *Коледов Виктор Викторович,*  
доктор физико-математических наук, ведущий научный сотрудник лаборатории магнитных явлений в микроэлектронике ИРЭ им. В.А. Котельникова РАН

**Официальные оппоненты:** *Марченков Вячеслав Викторович,*  
доктор физико-математических наук, главный научный сотрудник, заведующий лабораторией низких температур, ФГБУН «Институт физики металлов имени М.Н. Михеева Уральского отделения Российской академии наук» (г. Екатеринбург)

*Павлухина Оксана Олеговна,*  
кандидат физико-математических наук, доцент кафедры радиофизики и электроники, физический факультет, ФГБОУ ВО «Челябинский государственный университет» (г. Челябинск)

**Ведущая организация:** Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова», г. Москва

Защита состоится 1 октября 2021 г. в 16 ч. 00 мин. на заседании Диссертационного совета 24.2.431.01 (Д212.296.03) при Федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «Челябинский государственный университет» по адресу: 454001, г. Челябинск, ул. Братьев Кашириных, 129.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ФГБОУ ВО «Челябинский государственный университет» и на сайте <https://www.csu.ru>.

Автореферат разослан «\_\_» \_\_\_\_\_ 2021 г.

Ученый секретарь  
диссертационного совета 24.2.431.01 (Д212.296.03),  
доктор физико-математических наук, профессор

Е.А. Беленков

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

### Актуальность темы

Потребность в применении сильных магнитных полей наблюдается почти во всех областях физики: в физике высоких энергий, в физике твердого тела, в геофизике и биофизике. При использовании сильных магнитных полей в физическом эксперименте удастся лучше разобраться в тонких деталях физических явлений [1], что позволяет, например, глубоко изучить свойства твердотельных магнитных материалов с магнитными фазовыми переходами (ФП). Несмотря на длительную историю как теоретических [2-5], так и экспериментальных [6-7] исследований твердотельных магнитных материалов с ФП, прямые экспериментальные методы изучения их тепловых свойств (температуры, теплоёмкости, и др.) в сильных магнитных полях не утратили актуальности, так как во всем мире ведётся активная разработка широкодоступной технологии охлаждения при комнатной температуре на основе таких материалов [8]. Эта технология базируется на идее использования магнитокалорического эффекта (МКЭ) в термодинамическом цикле перекачки тепла в сильных переменных магнитных полях, что породило огромное количество исследовательских работ и дало толчок к созданию большого количества новых магнитных материалов с ФП [9-10].

Традиционно МКЭ принято называть изменение температуры магнетика при его адиабатическом намагничивании/размагничивании [11], однако в последние годы этот термин стал трактоваться шире. Если магнитный материал при какой-то заданной начальной температуре испытывает изменение внешнего магнитного поля, то МКЭ определяется как изменение его температуры  $\Delta T$  в адиабатических условиях (интенсивный эффект), или как изменение его магнитной энтропии  $\Delta S$  и количества теплоты  $\Delta Q$  в изотермических условиях (экстенсивный эффект) [8, 12].

Значительный научный и практический интерес представляет так называемый гигантский МКЭ, который наблюдается при температурах вблизи совмещённых магнитных (или метамагнитных) и структурных (или изоструктурных) ФП в магнетиках [9]. Гигантский МКЭ возникает при взаимодействии подсистем твердого тела в условиях магнитной и структурной неустойчивости под действием внешнего магнитного поля. Прямые экспериментальные исследования МКЭ в твердотельных магнитных материалах с ФП в сильных квазистационарных и импульсных магнитных полях позволяют определить характер неустойчивости и выявить особенности перераспределения внутренней энергии магнетика между системой магнитных моментов его атомов и кристаллической решеткой. Как правило, прямые эксперименты осложняются тем, что большие изменения магнитного поля должны происходить быстрее характерного времени, за которое может произойти утечка тепла, а также тем, что необходимо учитывать негативное воздействие электромагнитных полей на термодатчики [8].

Поскольку гигантский МКЭ является следствием сильной взаимосвязи магнитной и структурной подсистем твёрдого тела, прямое изучение магнитных и структурных свойств твердотельных магнитных материалов с ФП в сильных квазистационарных и импульсных магнитных полях представляет собой актуальную задачу как с фундаментальной, так и с практической точки зрения. Накопление знаний о свойствах магнитных функциональных материалов с ФП в сильных магнитных полях приведёт к созданию новых быстродействующих устройств на их основе, таких как магнитные ячейки памяти, устройства спинтроники, магнитокалорические тепловые машины и др.

### Цель и задачи работы

Целью настоящей работы являлось экспериментальное исследование фазовых переходов и магнитокалорических свойств твердотельных магнитных материалов: чистого Gd, соединений  $(\text{MnFe})_2(\text{PSi})$  и MnAs, сплавов Гейслера семейства  $\text{Ni}_2\text{MnGa}$ , сплавов FeRh в сильных квазистационарных и импульсных магнитных полях прямыми методами. Для достижения поставленной цели были решены следующие конкретные задачи:

1. Прямое параллельное измерение магнитокалорического эффекта в адиабатических  $\Delta T$  и изотермических  $\Delta Q$  условиях в Gd, соединении  $\text{Mn}_{1.22}\text{Fe}_{0.73}\text{P}_{0.47}\text{Si}_{0.53}$ , сплаве Гейслера  $\text{Ni}_{2.18}\text{Mn}_{0.82}\text{Ga}$  в области температур магнитных ФП в полях биттеровского магнита до 140 кЭ.
2. Прямое измерение скрытой теплоты  $\lambda$  метамагнитного изоструктурного ФП и магнитокалорического  $\Delta Q$  эффекта вблизи данного ФП в сплаве  $\text{Fe}_{48}\text{Rh}_{52}$  методами дифференциальной сканирующей калориметрии в полях биттеровского магнита до 140 кЭ.
3. Прямое измерение магнитокалорического  $\Delta T$  эффекта в композитном материале на основе бинарного соединения MnAs в качестве наполнителя и связующим из фенолполивинилацетата (КМ на основе MnAs), сплаве Гейслера  $\text{Ni}_2\text{Mn}_{0.74}\text{Cu}_{0.26}\text{Ga}$ , сплаве  $\text{Fe}_{49}\text{Rh}_{51}$  в области температур магнитных ФП в импульсных магнитных полях до 500 кЭ.
4. Разработка и испытание новой экспериментальной методики, обеспечивающей одновременное измерение намагниченности  $M$  индукционным методом и измерение адиабатического изменения температуры  $\Delta T$  бесконтактным методом с высокими быстродействием, разрешением и устойчивостью к электромагнитным помехам с помощью волоконно-оптического датчика температуры в твердотельных магнитных материалах с разными типами магнитных ФП (чистом Gd, КМ на основе MnAs, сплаве  $\text{Fe}_{48}\text{Rh}_{52}$ ) под действием сильных импульсных магнитных полей.

## Научная новизна работы

В диссертационной работе с помощью оригинальных методов проведены прямые экспериментальные исследования МКЭ в сильных квазистационарных и импульсных магнитных полях в твердотельных магнитных материалах с ФП, перспективных для использования в технологии магнитного охлаждения при комнатной температуре. Научная новизна представленной работы определяется следующими результатами, полученными впервые:

1. Измерены параллельно магнитокалорические  $\Delta T$ -эффект (в адиабатических условиях) и  $\Delta Q$ -эффект (в изотермических условиях) для чистого Gd, соединения  $Mn_{1.22}Fe_{0.73}P_{0.47}Si_{0.53}$ , сплава Гейслера  $Ni_{2.18}Mn_{0.82}Ga$  в области температур магнитных ФП в квазистационарных магнитных полях до 140 кЭ.

2. Измерена скрытая теплота  $\lambda$  метамагнитного изоструктурного ФП 1-го рода в сплаве  $Fe_{48}Rh_{52}$  в магнитных полях до 40 кЭ и магнитокалорический  $\Delta Q$  эффект вблизи данного ФП в магнитных полях до 140 кЭ методами дифференциальной сканирующей калориметрии.

3. Исследован магнитокалорический  $\Delta T$ -эффект в КМ на основе MnAs, сплаве Гейслера  $Ni_2Mn_{0.74}Cu_{0.26}Ga$ , сплаве  $Fe_{49}Rh_{51}$  в области температур магнитных ФП 1-го рода в импульсных магнитных полях до 500 кЭ.

4. На основе данных по измерению магнитокалорического эффекта в импульсном магнитном поле в 500 кЭ и данных по измерению намагниченности в стационарных магнитных полях до 70 кЭ построена магнитная фазовая  $H - T$  диаграмма сплава Гейслера  $Ni_2Mn_{0.74}Cu_{0.26}Ga$ . На фазовой диаграмме обнаружена трикритическая точка, в которой линии ФП 1-рода непрерывно переходят в линию ФП 2-го рода.

5. Создана новая экспериментальная методика для прямого одновременного измерения намагниченности и температуры твердотельных магнитных материалов в сильных импульсных магнитных полях. Волоконно-оптический датчик температуры среднего ИК-диапазона обеспечивает прямое бесконтактное измерение температуры материалов с быстродействием на уровне  $1 \text{ мкс}$ , разрешением в  $0,1 \text{ К}$  и высокой устойчивостью к электромагнитным помехам. Параллельное одновременное измерение намагниченности индукционным методом совместно с измерением температуры позволяет получать надежные данные о быстроизменяющемся термодинамическом состоянии исследуемого материала.

6. Одновременно измерены намагниченность  $M$  индукционным методом и адиабатическое изменение температуры  $\Delta T$  бесконтактным методом с помощью волоконно-оптического датчика температуры в материалах с разными типами магнитных ФП: чистом Gd, КМ на основе MnAs, сплаве  $Fe_{48}Rh_{52}$ , под действием сильных импульсных магнитных полей. Выявлены кинетические особенности протекания магнитоиндуцированного метамагнитного изоструктурного ФП 1-го рода в сплаве  $Fe_{48}Rh_{52}$ .

## Научная и практическая значимость работы

Результаты комплексных исследований адиабатического изменения температуры и изотермического поглощения/выделения тепла в функциональных магнитных материалах с разными типами ФП (чистом Gd, соединениях  $(\text{MnFe})_2(\text{PSi})$  и MnAs, сплавах Гейслера семейства  $\text{Ni}_2\text{MnGa}$ , сплавах FeRh) прямыми методами в сильных магнитных полях позволяют сделать оценку рабочих параметров будущих холодильных устройств на основе этих материалов: максимальную разность температур при охлаждении, количество теплоты, передаваемое за один термодинамический цикл охлаждения, необратимые потери тепла за цикл, максимальную частоту и мощность термодинамических циклов. Определенные в работе значения МКЭ для КМ на основе MnAs, при улучшенных (по сравнению с чистым монокристаллическим MnAs) механических свойствах, делают данный композитный материал одним из наиболее перспективных в качестве рабочего тела магнитного холодильника для комнатной температуры. Исследования МКЭ в сильных импульсных (до 500 кЭ) магнитных полях позволяют получать данные о фазовом состоянии вещества в экстремальных условиях. В экспериментах на сплаве Гейслера  $\text{Ni}_2\text{Mn}_{0.74}\text{Cu}_{0.26}\text{Ga}$  впервые экспериментально обнаружена трикритическая точка, в которой линии ФП 1-рода непрерывно переходят в линию ФП 2-го рода.

Предложенная в данной работе оригинальная методика измерения температуры материалов бесконтактным методом с помощью датчика на основе оптического волокна среднего ИК-диапазона позволяет проводить измерения с высокими разрешением, быстродействием и устойчивостью к электромагнитным помехам в сильных импульсных магнитных полях. Одновременное измерение намагниченности индукционным методом совместно с измерением температуры позволяет получать надежные данные о быстроизменяющемся термодинамическом состоянии исследуемого материала. Новый тип инфракрасного волоконно-оптического датчика температуры может найти применение для исследования целого класса быстротекущих термодинамических процессов в конденсированных средах в условиях сильных электромагнитных помех. Работы по применению новых датчиков температуры поддержаны грантами: РФФИ № 17-58-540002 Вьет\_а 2017-2018 гг., РФФИ № 18-07-01320 А 2018-2020 гг.

## Методология и методы исследования

Аттестация магнитных и тепловых свойств материалов проводилась при использовании современных методик на вибрационных магнитометрах системы Quantum Design PPMS-9T и PPMS-14T, СКВИД магнитометре, на установках дифференциальной сканирующей калориметрии. Кроме широкоизвестных в мировой литературе были использованы оригинальные методы прямого измерения магнитокалорического эффекта. Методика прямого параллельного измерения адиабатического изменения температуры и изотермического

поглощения/выделения тепла в магнитных полях до 140 кЭ в диапазоне температур от 4,2 К до 350 К защищена патентом РФ на изобретение [A21]. Методика прямого одновременного измерения температуры (бесконтактно, с помощью датчика на основе оптического волокна ИК-диапазона) и намагниченности (индукционным методом) твердотельных магнитных материалов в сильных импульсных магнитных полях является новой и применяется впервые. Полученные с помощью данной методики результаты опубликованы в рецензируемых изданиях [A8, A10, A18, A20] и многократно докладывались на международных и всероссийских конференциях.

### **Основные положения и результаты, выносимые на защиту**

1. Температурные и полевые зависимости магнитокалорического эффекта в адиабатических  $\Delta T$  и изотермических  $\Delta Q$  условиях, полученные прямым методом при параллельном измерении в квазистационарных магнитных полях до 140 кЭ при температурах вблизи магнитных фазовых переходов чистого Gd, соединения  $Mn_{1,22}Fe_{0,73}P_{0,47}Si_{0,53}$ , сплава Гейслера  $Ni_{2,18}Mn_{0,82}Ga$ .

2. Композитный материал на основе бинарного соединения MnAs в качестве наполнителя со связующим из фенолполивинилацетата отличается от монокристаллического MnAs высокой механической стабильностью при термоциклировании и периодическом воздействии сильных магнитных полей, при этом показывает сравнимые по величине значения магнитокалорического эффекта:  $\Delta T = 12,5$  К против  $\Delta T = 15$  К в магнитном поле  $H = 100$  кЭ.

3. Магнитная фазовая  $H$ - $T$  диаграмма поликристаллического сплава Гейслера  $Ni_2Mn_{0,74}Cu_{0,26}Ga$  в области температур магнитоструктурного фазового перехода, построенная на основе измерений намагниченности в стационарных магнитных полях до 70 кЭ и измерений магнитокалорического  $\Delta T$ -эффекта в импульсном магнитном поле  $H = 500$  кЭ демонстрирует наличие трикритической точки в поле  $H_{кр} = 302$  кЭ при температуре  $T_{кр} = 334$  К.

4. Новая экспериментальная методика на основе волоконно-оптического датчика среднего ИК-диапазона обеспечивает прямое бесконтактное измерение температуры твердотельных магнитных материалов в сильных импульсных магнитных полях с быстродействием на уровне 1 мкс и высокой устойчивостью к электромагнитным помехам. Одновременное измерение намагниченности индукционным методом совместно с измерением температуры позволяет получать надежные данные о быстроизменяющемся термодинамическом состоянии исследуемого материала.

5. Величина обратного магнитокалорического эффекта при начальных температурах в области метамгнитного изоструктурного фазового перехода 1-го рода в сплавах FeRh (с составами близкими к эквиаtomному) возрастает до поля насыщения, выше которого меняется знак эффекта и наблюдается прямой магнитокалорический эффект, что свидетельствует о полном завершении магнитоиндуцированного фазового перехода антиферромагнетик-ферромагнетик.

## Степень достоверности и апробация результатов

Достоверность представленных в диссертации результатов подтверждается их воспроизводимостью, надежностью примененных методов исследования и обработки данных. Полученные результаты были признаны научной общественностью при обсуждениях на специализированных конференциях и опубликованы в рецензируемых научных журналах. Результаты исследований, вошедших в диссертацию, докладывались и обсуждались на следующих российских и международных конференциях, научных семинарах: Международная магнитная конференция InterMag: Дрезден (Германия) 2014; Пекин (Китай) 2015; Дублин (Ирландия) 2017; СПФКС, Екатеринбург: 2014, 2016, 2018, 2019; MISM, Москва: 2014, 2017; «Коуровка», Екатеринбург: 2014, 2016; Конференция-конкурс молодых ученых им. И.В. Анисимкина, Москва: 2014, 2016; «Магнитные фазовые переходы», Махачкала: 2015, 2017, 2019; ВИСММ, Иркутская обл., 2014; Заседание секции «Магнетизм» Научного совета РАН по ФКС: 2014, 2019; ICM, Барселона (Испания), 2015; EastMag: Красноярск, 2016; Екатеринбург, 2019; TheMag, Турин (Италия), 2016; ИВСМ, Калининград: 2017, 2019; ISAMMA, Фукуок (Вьетнам), 2017; Международная научно-техническая конференция и школа по фотоэлектронике и приборам ночного видения, Москва, 2018; «Перспективные материалы и технологии», Брест (Беларусь), 2019; CSMAG, Кошице (Словакия), 2019; «Донецкие чтения», Донецк, 2019; Семинар Дни калорики в Дагестане: мультикалорические материалы и их приложения, Гуниб, 2020; «Функциональные наноматериалы и высокочистые вещества», Суздаль, 2020; Семинар Международной лаборатории сильных магнитных полей и низких температур, Вроцлав (Польша): 2013, 2014, 2015; Семинар «Физика магнитных явлений» кафедры физики конденсированного состояния ЧелГУ, Челябинск: 2013, 2014, 2016, 2018.

## Публикации

По материалам диссертации опубликована **21** научная работа, в том числе: **15** – в журналах, индексируемых в наукометрических базах данных *Web of Science* и *Scopus* [A1 – A15], **5** – в журналах, входящих в Перечень рецензируемых научных изданий, рекомендованных ВАК *Минобрнауки РФ* [A16 – A20], **1** – патент РФ на изобретение [A21]. Кроме того, выпущено **29** публикаций в сборниках трудов конференций. Список основных публикаций [A1 – A30] приведен в конце автореферата.

## Личный вклад автора

Результаты, изложенные в диссертации, получены автором лично, либо совместно с сотрудниками Лаборатории магнитных явлений в микроэлектронике ИРЭ им. В.А. Котельникова РАН, причём при выполнении работ автором сделан определяющий вклад в постановку задач исследования, создание новых экспериментальных установок, проведение экспериментов, обработку результатов, выполнение теоретических выкладок и расчетов.

Прямые параллельные измерения магнитокалорического эффекта в адиабатических и изотермических условиях в квазистационарных полях до 140 кЭ проводились в Международной лаборатории сильных магнитных полей и низких температур (г. Вроцлав, Польша) по методу, разработанному и запатентованному совместно с к.ф.-м.н. А.В. Машировым, к.ф.-м.н. Э.Т. Дильмиевой, к.ф.-м.н. Ю.С. Кошкидько, при этом, автором исследовались материалы, отличавшиеся по химическому составу и физическим свойствам от представленных в диссертациях А.В. Маширова и Э.Т. Дильмиевой.

Исследования магнитокалорического эффекта с помощью микротермопар в сильных импульсных магнитных полях до 500 кЭ проводились в Лаборатории сильных магнитных полей (г. Дрезден, Германия) совместно с к.ф.-м.н. Ю.С. Кошкидько.

Конструкция нового бесконтактного волоконно-оптический датчика температуры разрабатывалась совместно с к.ф.-м.н. Л.Н. Бутвиной.

### **Соответствие диссертации паспорту специальности**

Содержание диссертации соответствует пункту 3. «Изучение экспериментального состояния конденсированных веществ (сильное сжатие, ударные воздействия, изменение гравитационных полей, низкие температуры), фазовых переходов в них и их фазовые диаграммы состояния» и пункту 6. «Разработка экспериментальных методов изучения физических свойств и создание физических основ промышленной технологии получения материалов с определенными свойствами» паспорта специальности 1.3.8. (01.04.07) – Физика конденсированного состояния.

### **Структура и объем работы**

Диссертация состоит из введения, пяти глав, заключения, списка публикаций автора из 50 наименований, списка цитированной литературы из 258 наименований, списка сокращений и условных обозначений, листа благодарностей. Диссертация изложена на 145 страницах, включая 43 формулы и 68 рисунков.

## ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **введении** обоснована актуальность темы диссертационной работы, приведено краткое описание состояния проблемы, сформулированы цели, научная новизна и практическая ценность работы, изложены основные положения, выносимые на защиту.

**Первая глава** содержит обзор литературы по истории исследования калорических эффектов и теоретическому описанию МКЭ вблизи ФП в твердотельных магнитных материалах. Дается обзор известных методов косвенной оценки МКЭ и прямых экспериментальных методов измерения МКЭ, рассматриваются известные прототипы устройств магнитного охлаждения при комнатной температуре на основе твердотельных магнитных материалов с ФП.

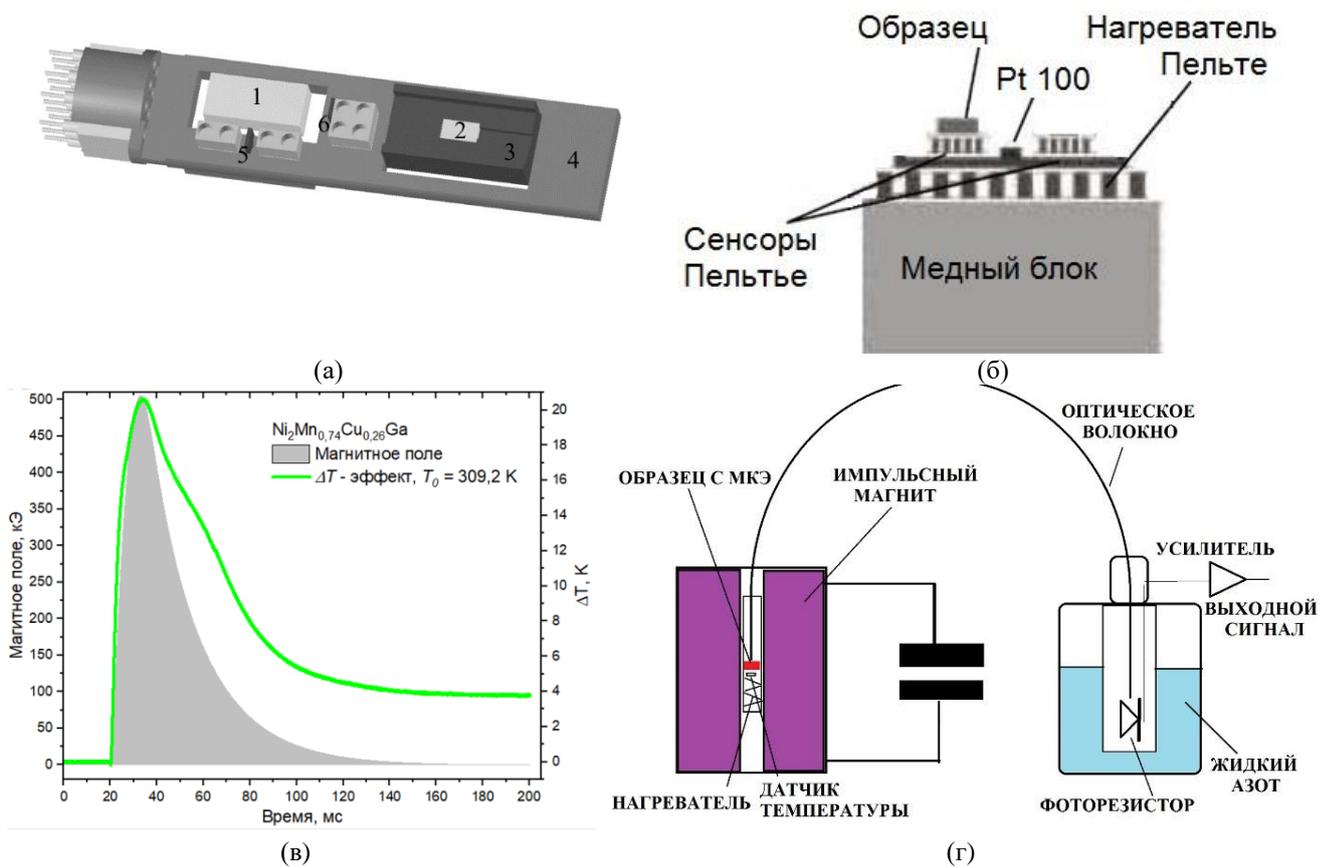
**Вторая глава** посвящена описанию термомагнитных свойств твердотельных магнитных материалов с ФП в сильных магнитных полях, а также методы прямого исследования их магнитокалорических свойств. В разделе 2.1 рассматриваются термомагнитные и термодинамические свойства магнитокалорических материалов с ФП вблизи комнатной температуры, исследованных в данной работе: чистого Gd, КМ на основе MnAs, соединения  $Mn_{1.22}Fe_{0.73}P_{0.47}Si_{0.53}$ , сплавов Гейслера  $Ni_{2.18}Mn_{0.82}Ga$  и  $Ni_{50}Mn_{18.5}Ga_{25}Cu_{6.5}$ , сплавов  $Fe_{48}Rh_{52}$  и  $Fe_{49}Rh_{51}$ . В разделе 2.2 дается описание оригинальных методов, использованных для исследования МКЭ в сильных квазистационарных магнитных полях. В частности, в разделе 2.2.1 описывается стационарный и экстракционный (который опускался в магнитное поле, а затем вынимался из него) калориметры для параллельного измерения МКЭ в адиабатических ( $\Delta T$ -эффект) и изотермических ( $\Delta Q$  - эффект) условиях в твердотельных магнитных материалах в полях биттеровского магнита до 140 кЭ (см. рис. 1а). Сущность метода заключается в том, что переданное от образца 2 к немагнитному блоку тепло  $\Delta Q$  получено путем измерения  $\Delta T_b$  - изменения температуры немагнитного блока при изменении внешнего магнитного поля  $\Delta H$ :

$$\Delta Q \approx -\frac{M_b}{m_2} \cdot C_b \cdot \Delta T_b \quad (1)$$

где  $M_b$  - масса блока,  $C_b$  - удельная теплоемкость блока,  $m_2$  - масса образца 2 (см. [A21]).

В разделе 2.2.3 описаны методы дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) для определения скрытой теплоты  $\lambda$  ФП 1-го рода и  $\Delta Q$ -эффекта в области температур ФП в полях биттеровского магнита до 140 кЭ (схема на рис. 1б), методы опубликованы в [А6, А17].

В разделе 2.3 описываются методы измерения  $\Delta T$ -эффекта и намагниченности  $M$  твердотельных магнитных материалов в сильных импульсных магнитных полях до 500 кЭ. В разделе 2.3.1 описан контактный метод измерения  $\Delta T$ -эффекта в импульсных магнитных полях до 500 кЭ (рис. 1в) с помощью дифференциальной микротермопары типа Т (медь-константан) из микропроводов с толщиной сечения в 25 мкм [А15].

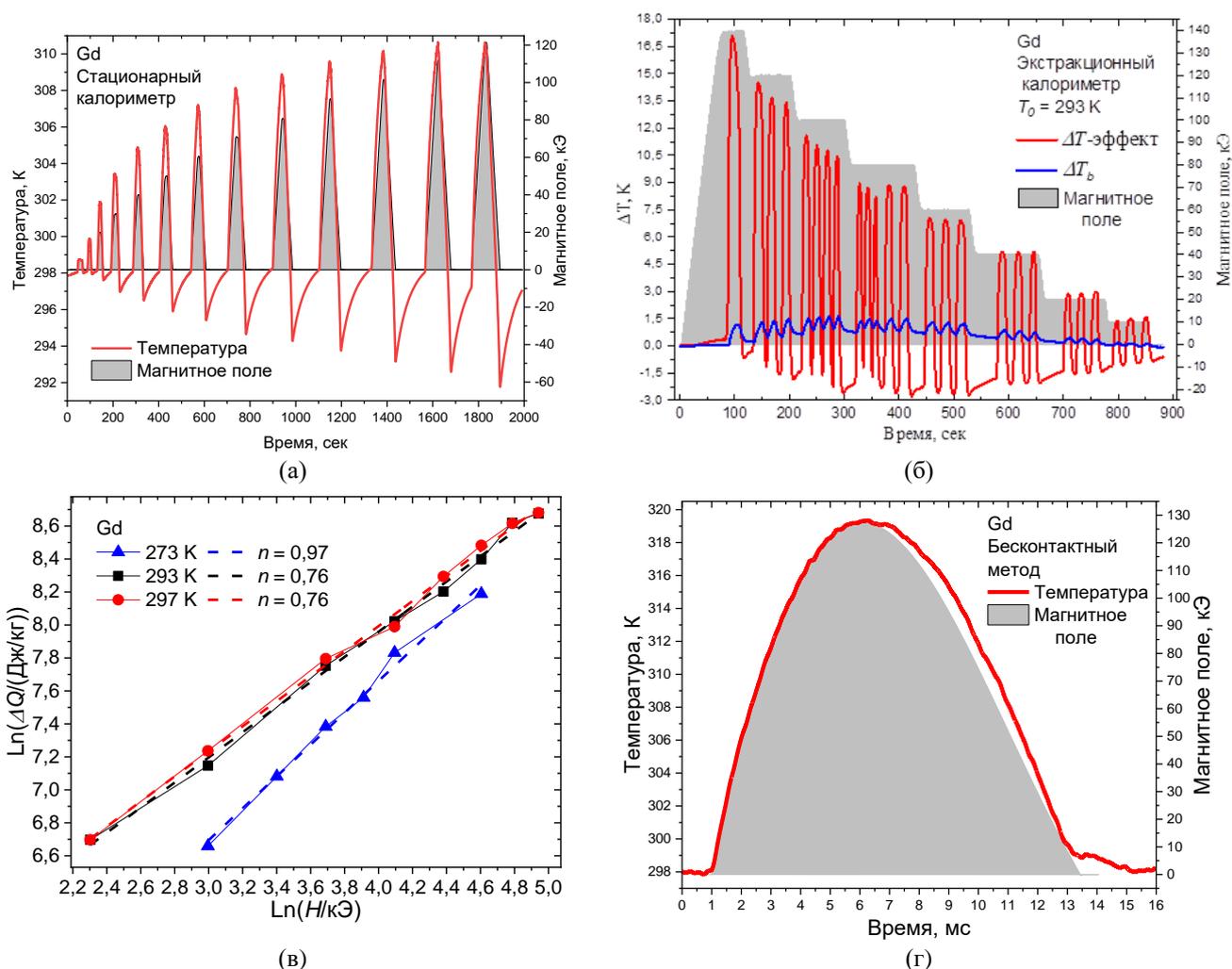


**Рис.1.** (а) 3D-модель вставки в биттеровский магнит для одновременного измерения  $\Delta T$  и  $\Delta Q$ -эффектов: 1 – образец материала с МКЭ, находящийся в адиабатических условиях, 2 – образец материала с МКЭ, находящийся в изотермических условиях, 3 – массивный немагнитный блок, 4 – пластиковая рамка-держатель, 5 – «экваториальный» датчик Холла, 6 – «полюсной» датчик Холла; (б) Схематическое изображение экспериментальной установки для измерения скрытой теплоты  $\lambda$  ФП 1-го рода и  $\Delta Q$ -эффекта в полях биттеровского магнита методами дифференциальной сканирующей калориметрии. (в) Временной профиль одного импульса магнитного поля в 500 кЭ (серый фон) и временной профиль соответствующего изменения температуры образца в магнитном поле (салатовая кривая), измеренной с помощью микротермопары. (г) Схема устройства для измерения  $\Delta T$ -эффекта с помощью ВОДТ в сильных импульсных магнитных полях.

В разделе 2.3.2 описан новый бесконтактный метод прямого измерения  $\Delta T$ -эффекта в твердотельных магнитных материалах с ФП в сильных импульсных магнитных полях с помощью волоконно-оптического датчика температуры (ВОДТ) среднего ИК-диапазона (рис. 1г) с быстродействием на уровне 1 мкс, разрешением 0,1 К и высокой устойчивостью к электромагнитным помехам [A8, A10, A18, A20]. В разделе 2.3.3 описан индукционный метод измерения намагниченности  $M$  материалов в сильных импульсных магнитных полях.

**Третья глава** посвящена описанию результатов экспериментов по исследованию свойств образцов чистого Gd в сильных магнитных полях. В нулевом поле, как известно, чистый Gd демонстрирует ФП 2-го рода – точку Кюри при  $T_C = 293$  К [A1, A16]. Для исследования магнитокалорических свойств Gd использовались три различных метода, которые отличаются скоростью изменения внешнего магнитного поля. В разделе 3.1 приводятся результаты измерения  $\Delta T$ -эффекта и намагниченности  $M$  образца в стационарном калориметре за цикл включения/выключения поля биттеровского магнита до 120 кЭ [A9, A16]. Изменение температуры образца Gd при начальной температуре  $T_0 = 298$  К в магнитных полях от 5 кЭ до

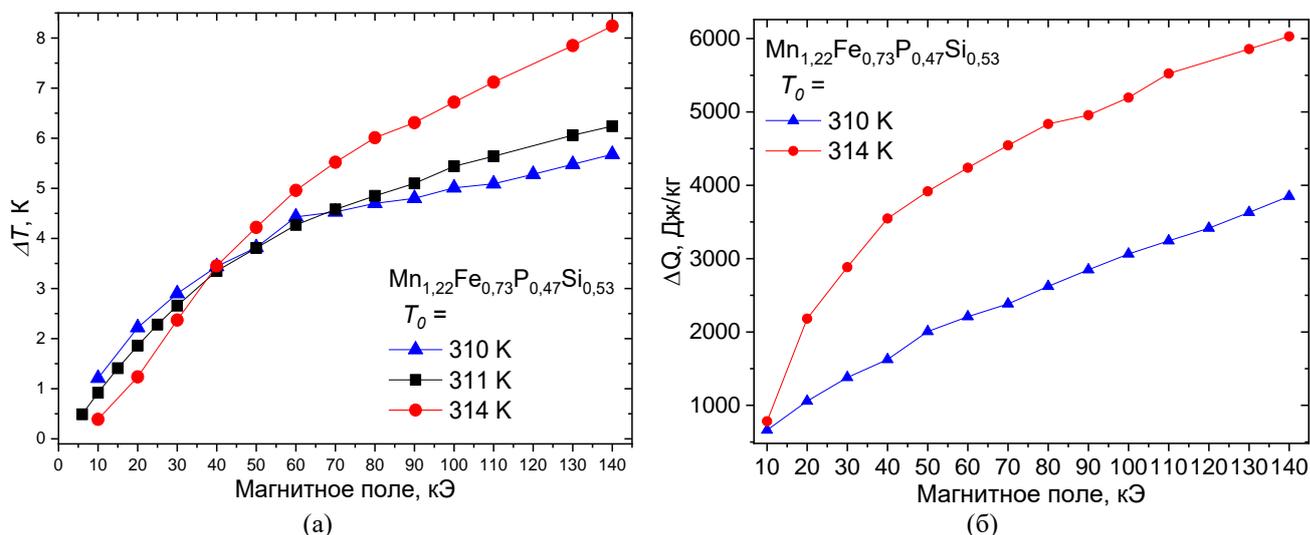
120 кЭ представлены на рис. 2а, максимальное значение  $\Delta T$ -эффекта составило  $\Delta T = 13,4$  К в поле  $H = 120$  кЭ. В разделе 3.2 приводятся результаты одновременных измерений МКЭ в адиабатическом  $\Delta T$  и изотермических  $\Delta Q$  режимах в экстракционном калориметре в полях биттеровского магнита до 140 кЭ [A2, A5]. На рис. 2б серый фон отражает временную зависимость поля  $H(t)$  внутри биттеровского магнита в ходе эксперимента, красная и синяя кривые – зависимости изменения температуры  $\Delta T(t)$  образца 1, и  $\Delta T_b(t)$  - медного блока с образцом 2 (рис. 1а). Пики  $\Delta T$ -эффекта отражают моменты помещения образцов в центр поля магнита. Максимальное значение  $\Delta T = 17,7$  К получено в поле  $H = 140$  кЭ при  $T_0 = 293$  К (рис. 2б). Максимальное значение  $\Delta Q$ -эффекта, полученное по формуле (1) составило  $\Delta Q = 5900$  Дж/кг при  $T_0 = 293$  К в поле  $H = 140$  кЭ. Полевые зависимости  $\Delta Q(H)$  для разных начальных температур 273 К, 293 К, 297 К в логарифмических координатах построены на рис. 2в, при этом показатели степени  $n$  составили 0,95, 0,76 и 0,76 соответственно. Полученные результаты для Gd хорошо согласуются с теоретическими расчётами, сделанными в модели среднего поля в работе [13].



**Рис. 2.** Временная зависимость изменения магнитного поля биттеровского магнита (серый фон) и изменение температуры образца Gd в (а) стационарном калориметре и (б) экстракционном калориметре. (в) Полевая зависимость  $\Delta Q$ -эффекта в образце Gd при разных начальных температурах в логарифмических координатах. (г) Измерение  $\Delta T$ -эффекта в Gd с помощью ВОДТ в импульсном магнитном поле до 127 кЭ: временные зависимости температуры (красная кривая) и магнитного поля (серый фон).

В разделе 3.3 приводятся результаты измерений  $\Delta T$ -эффекта в образце Gd с помощью ВОДТ в импульсных магнитных полях до 127 кЭ [A8, A10, A18], а также результаты измерений намагниченности  $M$  индукционным методом. Показано, что МКЭ в Gd составляет  $\Delta T = 21,3$  К в магнитном поле  $H = 127$  кЭ при  $T_0 = 298$  К (рис. 2г).

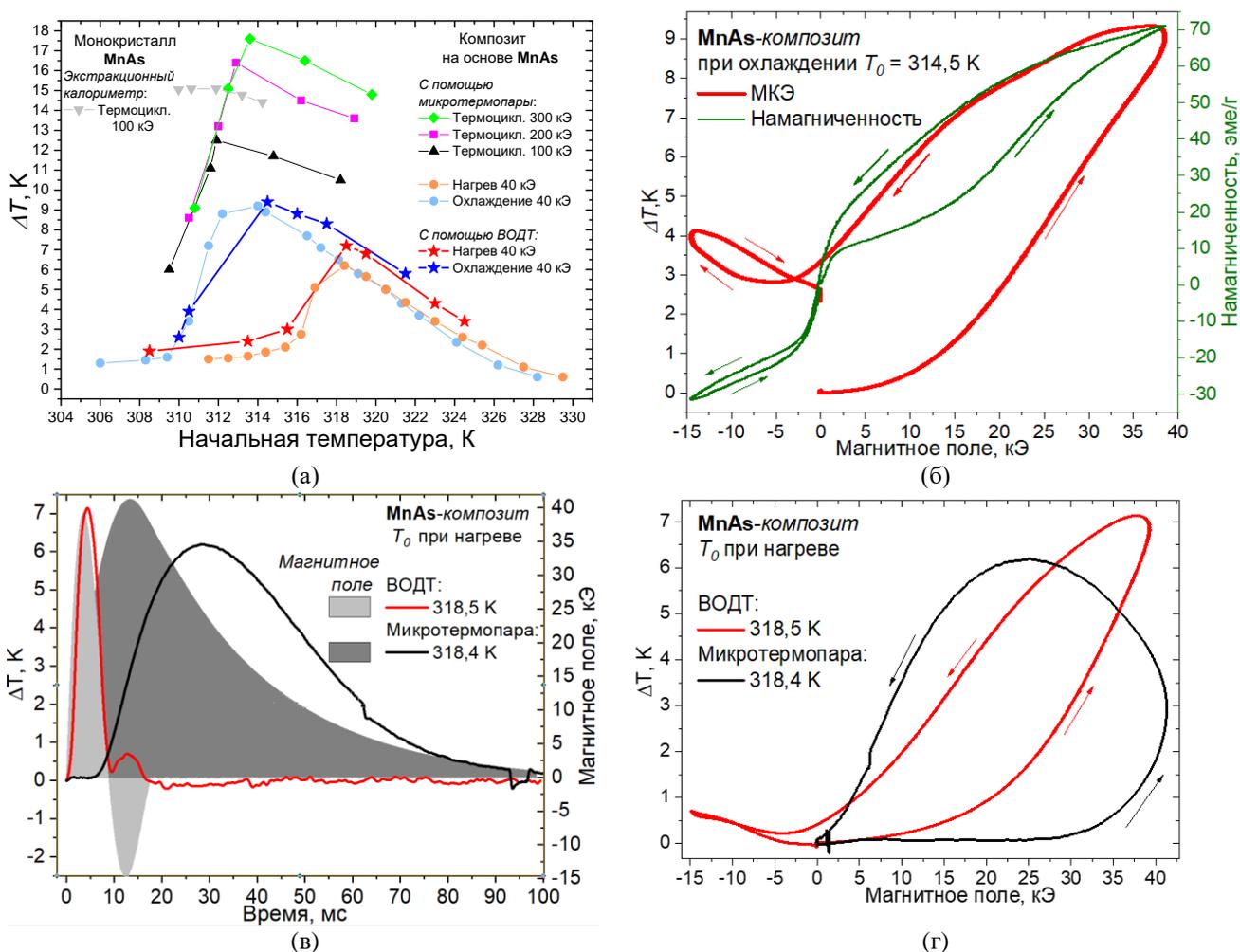
**Четвёртая глава** посвящена описанию экспериментов по исследованию функциональных свойств материалов с магнитоструктурными ФП 1-го рода и гигантским прямым МКЭ: соединения  $\text{Mn}_{1,22}\text{Fe}_{0,73}\text{P}_{0,47}\text{Si}_{0,53}$ , КМ на основе MnAs, а также сплавов Гейслера  $\text{Ni}_{2,18}\text{Mn}_{0,82}\text{Ga}$  и  $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{18,5}\text{Ga}_{25}\text{Cu}_{6,5}$ . В разделе 4.1 приводятся результаты измерений МКЭ в соединении  $\text{Mn}_{1,22}\text{Fe}_{0,73}\text{P}_{0,47}\text{Si}_{0,53}$  с магнитным изоструктурным ФП 1-го рода в области температур 303 – 310,5 К в адиабатическом  $\Delta T$  и изотермическом  $\Delta Q$  режимах в стационарном калориметре в полях биттеровского магнита до 140 кЭ [A4]. Максимальные полученные значения  $\Delta T$  и  $\Delta Q$ -эффектов в образцах  $\text{Mn}_{1,22}\text{Fe}_{0,73}\text{P}_{0,47}\text{Si}_{0,53}$  составили  $\Delta T = 8,2$  К (рис. 3а) и  $\Delta Q = 6000$  Дж/кг при  $T_0 = 314$  К в поле  $H = 140$  кЭ (рис 3б).



**Рис. 3.** (а) Полевая зависимость  $\Delta T$ -эффекта в соединении  $\text{Mn}_{1,22}\text{Fe}_{0,73}\text{P}_{0,47}\text{Si}_{0,53}$  при разных начальных температурах вблизи ФП 1-го рода. (б) Полевая зависимость  $\Delta Q$ -эффекта в соединении  $\text{Mn}_{1,22}\text{Fe}_{0,73}\text{P}_{0,47}\text{Si}_{0,53}$  при разных температурах вблизи ФП 1-го рода

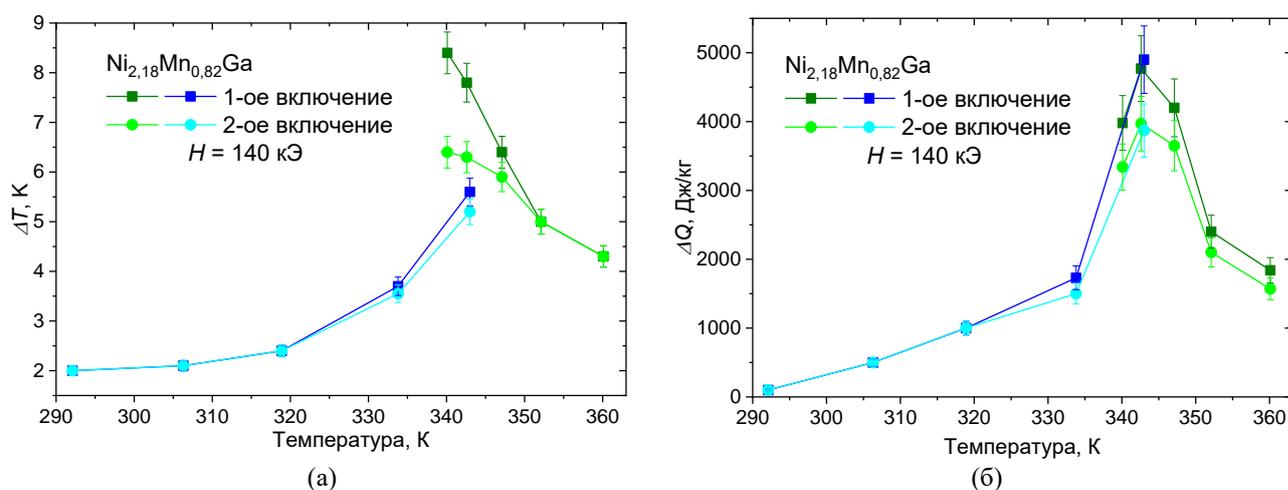
В разделе 4.2 приводятся результаты измерений  $\Delta T$ -эффекта в образце КМ на основе MnAs, который демонстрирует магнитоструктурный ФП 1-го рода в области температур 300 – 322 К [A20], с помощью микротермопары в импульсных магнитных полях до 300 кЭ и с помощью ВОДТ в импульсном поле 40 кЭ, с использованием разных протоколов измерения (рис. 4а). При термоциклировании (предварительный нагрев и охлаждение до нужной начальной температуры) максимальное значение  $\Delta T$ -эффекта составило:  $\Delta T = 17,6$  К при  $T_0 = 313,6$  К в поле  $H = 300$  кЭ. Полученное в композитном материале на основе MnAs в импульсном поле 100 кЭ значение  $\Delta T = 12,5$  К сопоставимо с результатами, полученными в монокристаллическом MnAs в квазистационарном поле 100 кЭ:  $\Delta T = 15$  К [A12], что вкуче с более высокой механической стабильностью подтверждает применимость КМ на основе MnAs в технологии магнитного

охлаждения при комнатной температуре. Одновременно с измерением  $\Delta T$ -эффекта в поле 40 кЭ с помощью ВОДТ проводилось измерение намагничённости  $M$  образца индукционным методом (рис. 4б), при последовательном охлаждении при  $T_0 = 314,5$  К работа магнитного составила  $\delta A = 57$  Дж/кг. Проводится сравнение результатов, полученных с помощью контактного (микротермопара) и бесконтактного (ВОДТ) методов (рис. 4в,г). При одинаковых протоколах измерения (последовательные нагрев/охлаждение) данные с микротермопары значительно уступают по достоверности данным с ВОДТ – величины  $\Delta T$ -эффекта занижены ( $\sim 0,5$  К) и наблюдается задержка максимума эффекта по отношению к магнитному полю ( $\sim 10$  мс), в связи с чем кривые зависимости  $\Delta T(H)$  сильно уширяются (рис. 4г).



**Рис. 4.** (а) Температурная зависимость  $\Delta T$ -эффекта в композитном материале на основе MnAs в импульсных магнитных полях 40-300 кЭ, а также в монокристаллическом MnAs в поле 100 кЭ. Данные в полях 100, 200, 300 кЭ получены при термоциклировании, а в поле 40 кЭ – при последовательных нагреве и охлаждении с помощью ВОДТ (звёзды) и микротермопары (круги). (б) Полевая зависимость  $\Delta T$ -эффекта, измеренного с помощью ВОДТ (красная кривая), и намагничённости (зелёная кривая) КМ на основе MnAs при  $T_0 = 314,5$  К при последовательном охлаждении. (в) Временные зависимости  $\Delta T$ -эффекта в КМ на основе MnAs в магнитных полях 40 кЭ (светло-серый и тёмно-серый фон) при нагреве: красная кривая – измерено ВОДТ при  $T_0 = 318,5$  К, чёрная кривая – измерено микротермопарой при  $T_0 = 318,4$  К. (г) Полевые зависимости  $\Delta T$ -эффекта в КМ на основе MnAs, полученные при близких начальных температурах с помощью ВОДТ (красная кривая) и микротермопары (чёрная кривая) в импульсных магнитных полях 40 кЭ.

В разделе 4.3 приводятся результаты измерений МКЭ в сплаве Гейслера  $\text{Ni}_{2.18}\text{Mn}_{0.82}\text{Ga}$  с магнитоструктурным ФП 1-го рода в области температур 316–350 К в адиабатическом  $\Delta T$  и изотермическом  $\Delta Q$  режимах в стационарном калориметре в полях биттеровского магнита до 140 кЭ [А3]. Прямые измерения  $\Delta T$ -эффекта показывают необратимость вблизи магнитоструктурного ФП 1-го рода:  $\Delta T = 8,4$  К при  $T_0 = 340$  К при первом включении магнитного поля  $H = 140$  кЭ, а при втором включении эта величина уменьшается на 2 К (рис. 5а). Максимальное полученное в прямом эксперименте значение  $\Delta Q$ -эффекта в сплаве Гейслера  $\text{Ni}_{2.18}\text{Mn}_{0.82}\text{Ga}$  составило  $\Delta Q = 4900$  Дж/кг при  $T_0 = 343$  К при первом включении магнитного поля  $H = 140$  кЭ (рис. 5б). Необратимость МКЭ в сплавах Гейслера объясняется наличием температурного гистерезиса магнитоструктурного ФП 1-го рода [14].

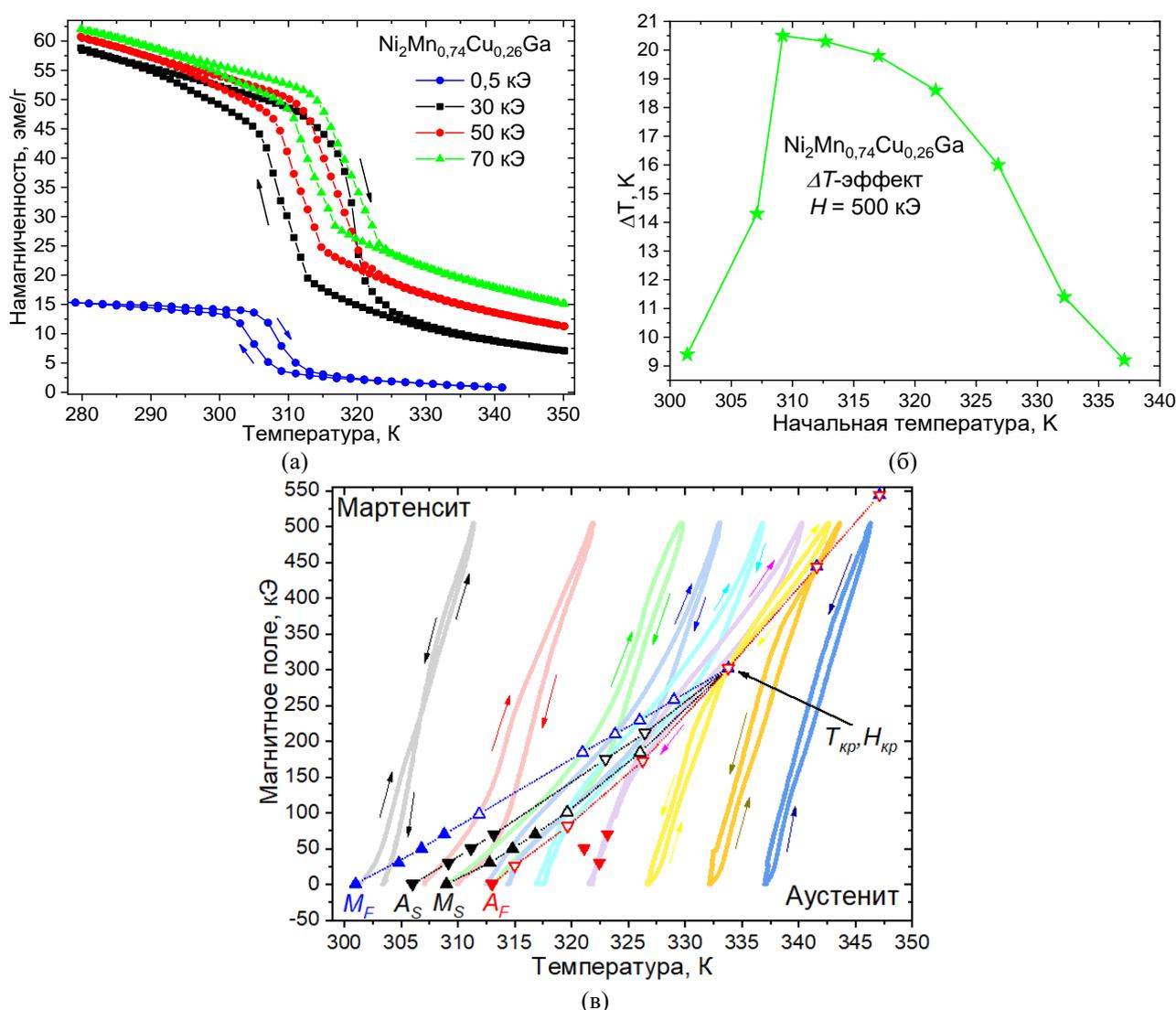


**Рис.5.** Результаты прямых измерений (а)  $\Delta T$ -эффекта и (б)  $\Delta Q$ -эффекта в образцах сплава Гейслера  $\text{Ni}_{2.18}\text{Mn}_{0.82}\text{Ga}$ . Квадраты обозначают первое, а круги второе подряд включение магнитного поля  $H = 140$  кЭ. Синие и голубые символы - это серия экспериментов с последовательным нагревом образца. Темно- и светло-зеленые символы представляют серию экспериментов с термоциклированием: предварительным нагревом до 370 К и охлаждением до требуемой начальной температуры.

В разделе 4.4 приводятся результаты измерений  $\Delta T$ -эффекта с помощью микротермопары в сплаве Гейслера  $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{18.5}\text{Ga}_{25}\text{Cu}_{6.5}$  с магнитоструктурным ФП 1-го рода в области температур 300–313 К [А11] в сильных импульсных магнитных полях до 500 кЭ. На рис. 6б представлены сводные данные по  $\Delta T$ -эффекту в сплаве Гейслера  $\text{Ni}_2\text{Mn}_{0.74}\text{Cu}_{0.26}\text{Ga}$  в импульсном магнитном поле 500 кЭ при разных начальных температурах вблизи ФП. Каждая начальная температура выставлялась путём термоциклирования: охлаждения после предварительного нагрева образца до 350 К. Максимальный измеренный  $\Delta T$ -эффект в сплаве Гейслера  $\text{Ni}_2\text{Mn}_{0.74}\text{Cu}_{0.26}\text{Ga}$  составил  $\Delta T = 20,5$  К при  $T_0 = 309,2$  К в импульсном магнитном поле  $H = 500$  кЭ (рис. 1в), что на данный момент является рекордным значением для сплавов Гейслера.

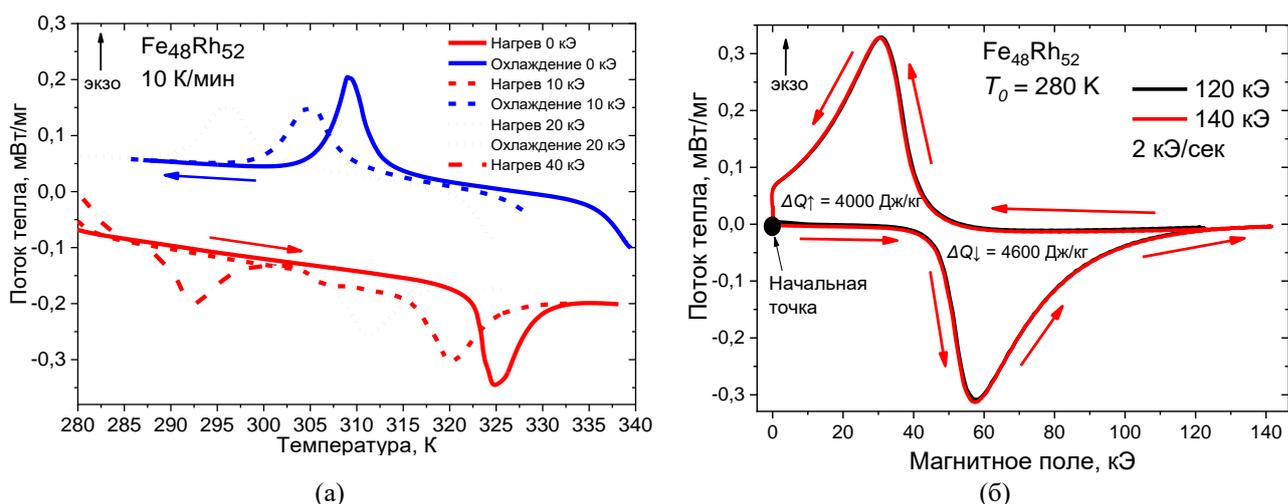
Магнитная фазовая  $H$ - $T$  диаграмма сплава Гейслера  $\text{Ni}_2\text{Mn}_{0.74}\text{Cu}_{0.26}\text{Ga}$ , представленная на рис. 6в, построена на основе исследований намагниченности сплава с помощью СКВИД-магнитометра в магнитных полях до 70 кЭ (рис. 6а) и прямого измерения  $\Delta T$ -эффекта в импульсном поле 500 кЭ. Закрашенные треугольники – значения температур ФП в магнитном

поле ( $M_F$ ,  $A_S$ ,  $M_S$ ,  $A_F$ ), получены из измерений намагниченности (рис. 6а), а пустые треугольники – значения температур ФП в магнитном поле, полученные как точки перегиба кривых  $H(T)$ . Феноменологическим методом, основываясь на теории ФП Ландау, подобные диаграммы в сплавах Гейслера были получены в [15]. На магнитной фазовой  $H$ - $T$  диаграмме сплава Гейслера  $\text{Ni}_2\text{Mn}_{0,74}\text{Cu}_{0,26}\text{Ga}$  обнаружена трикритическая точка в поле  $H_{кр} = 302$  кЭ при  $T_{кр} = 334$  К (рис. 7в), в которой линии ФП 1-рода непрерывно переходят в линии ФП 2-го рода. Пересечение границы ФП 2-го рода отражается на значениях  $\Delta T$ -эффекта:  $\Delta T = 16$  К при  $T_0 = 326,8$  К, и  $\Delta T = 11,4$  К при  $T_0 = 332,2$  К, что значительно выше, чем  $\Delta T = 9,2$  К при  $T_0 = 337,1$  К – МКЭ без пересечения линии ФП 2-го рода реализуется только за счёт парапроцесса в аустенитной ПМ фазе. Температура окончания  $M_F$  мартенситного ФП в сплаве Гейслера  $\text{Ni}_2\text{Mn}_{0,74}\text{Cu}_{0,26}\text{Ga}$  возрастает линейно до трикритической точки с коэффициентом наклона  $9,19$  кЭ/К (рис. 6в).



**Рис. 6.** (а) Температурная зависимость намагниченности сплава Гейслера  $\text{Ni}_2\text{Mn}_{0,74}\text{Cu}_{0,26}\text{Ga}$  в разных магнитных полях: 50 Э (на врезке), 30 кЭ, 70 кЭ. (б) Температурная зависимость  $\Delta T$ -эффекта в сплаве Гейслера  $\text{Ni}_2\text{Mn}_{0,74}\text{Cu}_{0,26}\text{Ga}$  в импульсном магнитном поле 500 кЭ. (в) Магнитная фазовая  $H$ - $T$  диаграмма сплава Гейслера  $\text{Ni}_2\text{Mn}_{0,74}\text{Cu}_{0,26}\text{Ga}$ : вверху слева – мартенситная ФМ фаза, внизу справа – аустенитная ПМ фаза. Закрашенные треугольники – температуры ФП в магнитном поле  $M_F$ ,  $A_S$ ,  $M_S$ ,  $A_F$  получены из измерений намагниченности, пустые треугольники – те же температуры, полученные как точки перегиба кривых  $H(T)$ .  $T_{кр}$ ,  $H_{кр}$  – трикритическая точка, в которой линии ФП 1-рода непрерывно переходят в линии ФП 2-го рода.

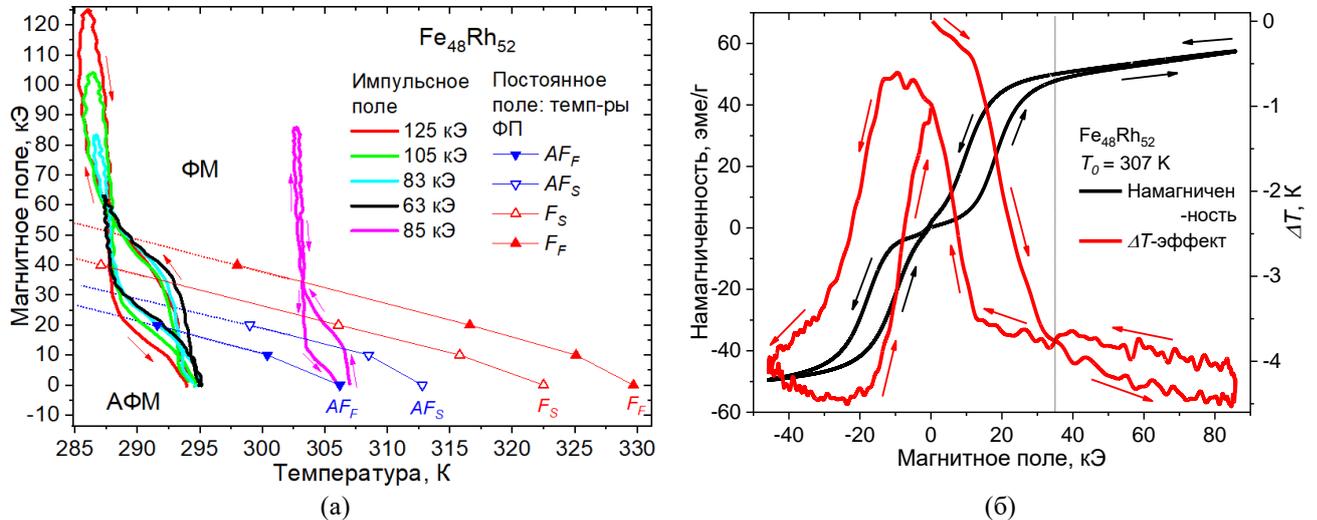
**Пятая глава** посвящена описанию экспериментов по исследованию функциональных свойств материалов с метамагнитными изоструктурными ФП 1-го рода и гигантским обратным МКЭ в сплавах из семейства FeRh с составами вблизи эквиатомного. В разделе 5.1 приводятся результаты измерений скрытой теплоты  $\lambda$  ФП в полях биттеровского магнита до 40 кЭ и  $\Delta Q$ -эффекта в полях до 140 кЭ в сплаве Fe<sub>48</sub>Rh<sub>52</sub>, который демонстрирует ФП 1-го рода в диапазоне температур 304–329 К [А7, А14]. На рис. 7а представлены результаты ДСК сплава Fe<sub>48</sub>Rh<sub>52</sub> в полях до 40 кЭ. Сдвиг температур ФП в магнитном поле составляет  $\omega = -0,8$  К/кЭ, а скрытая теплота ФП при охлаждении снижается с  $\lambda = 4830$  Дж/кг до  $\lambda = 3860$  Дж/кг с ростом магнитного поля от 0 до 20 кЭ, а при нагреве снижается с  $\lambda = 4810$  Дж/кг до  $\lambda = 3040$  Дж/кг с ростом магнитного поля от 0 до 40 кЭ [А6, А17]. При  $T_0 = 280$  К при включении магнитного поля 120 кЭ поглощается изотермическое тепло  $\Delta Q_{\uparrow} = 4600$  Дж/кг, а при снятии поля выделяется меньшее количество тепла  $\Delta Q_{\downarrow} = 4000$  Дж/к (рис. 7б), таким образом, работа магнитного роля в цикле намагничивания/размагничивания в сплаве Fe<sub>48</sub>Rh<sub>52</sub> при  $T_0 = 280$  К в изотермических условиях составляет  $\delta A = \Delta Q_{\uparrow} - \Delta Q_{\downarrow} = 600$  Дж/кг.



**Рис. 7.** (а) ДСК образца сплава Fe<sub>48</sub>Rh<sub>52</sub> в магнитных полях 0-40 кЭ при скорости нагрева/охлаждения 10 К/мин. (б) Результаты измерения  $\Delta Q$ -эффекта в образце сплава Fe<sub>48</sub>Rh<sub>52</sub> при включении/выключении магнитного поля до 140 кЭ со скоростью 2 кЭ/сек при постоянной температуре  $T_0 = 280$  К.

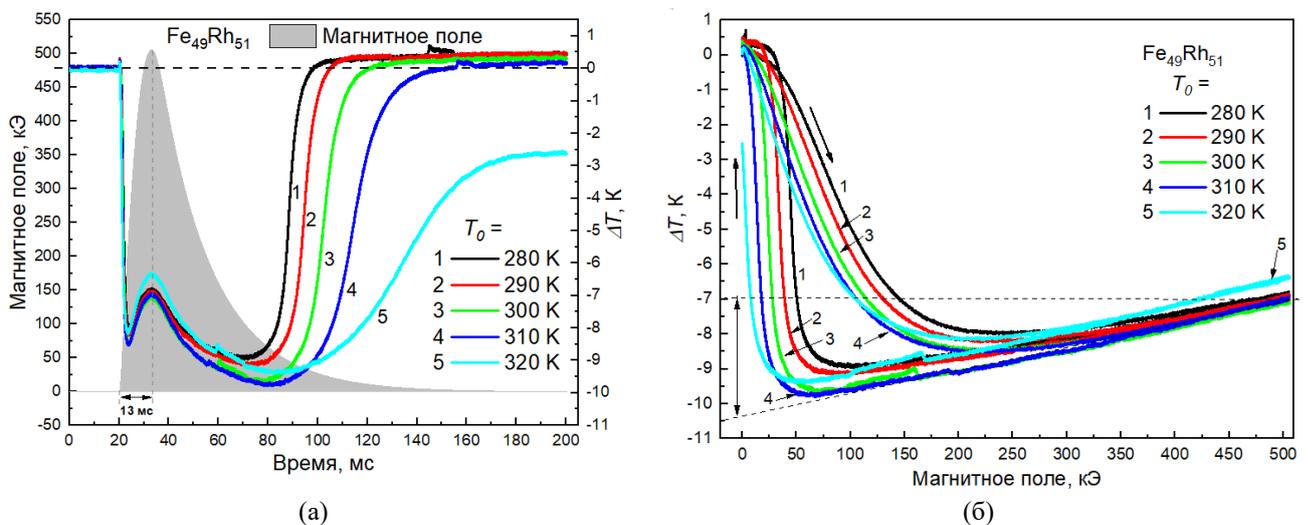
Во разделе 5.2 приводятся результаты измерений  $\Delta T$ -эффекта в образце сплава Fe<sub>48</sub>Rh<sub>52</sub> с помощью ВОДТ, а также намагниченности, измеренной индукционным методом, в импульсных магнитных полях до 125 кЭ. На рис. 8а на основе данных ДСК в поле построена магнитная фазовая  $H$ - $T$  диаграмма сплава Fe<sub>48</sub>Rh<sub>52</sub>, на диаграмму также нанесены результаты импульсных измерений при разных температурах и в разных полях. Результаты импульсных измерений МКЭ хорошо согласуются с данными, полученными в стационарных полях. Показано, что максимальный обратный МКЭ в Fe<sub>48</sub>Rh<sub>52</sub> составляет  $\Delta T = -9,7$  К при  $T_0 = 295$  К в поле насыщения  $H = 100$  кЭ (рис. 8а), выше которого МКЭ меняет знак. Кривая намагниченности образца сплава Fe<sub>48</sub>Rh<sub>52</sub> в импульсном эксперименте при  $T_0 = 307$  К (рис. 8б) имеет выраженный гистерезис и выходит на насыщение в поле  $H = 35$  кЭ. Изменение кривизны графика  $\Delta T(H)$  и самопересечение,

происходит в поле  $H = 35$  кЭ (рис. 8б, пунктир), что является проявлением «запаздывания» перестройки структурной подсистемы по сравнению с магнитной. В данном эксперименте работа магнитного поля составила  $\delta A = 45$  Дж/кг [A10, A18], что на порядок ниже, чем потери тепла при перемагничивании в изотермических условиях.



**Рис. 8.** (а) Магнитная фазовая  $H$ - $T$  диаграмма сплава  $\text{Fe}_{48}\text{Rh}_{52}$ , построенная по данным ДСК в магнитном поле:  $AF_F$ ,  $AF_S$ ,  $F_S$ ,  $F_F$  - температуры ФП 1-го рода. На диаграмму нанесены результаты импульсных экспериментов с ВОДТ. (б) Полевые зависимости  $\Delta T$ -эффекта и намагниченности образца сплава  $\text{Fe}_{48}\text{Rh}_{52}$  при  $T_0 = 307$  К.

В разделе 5.3 приводятся результаты измерений  $\Delta T$ -эффекта с помощью микротермопары в сплаве  $\text{Fe}_{49}\text{Rh}_{51}$  с метамагнитным изоструктурным ФП 1-го рода в области температур 308–330 К [A13, A19] в сильных импульсных магнитных полях до 500 кЭ (рис. 9а). Максимальное значение обратного  $\Delta T$ -эффекта в сплаве  $\text{Fe}_{49}\text{Rh}_{51}$  составляет  $\Delta T = -8,5$  К при  $T_0 = 310$  К [A15] и наблюдается в поле насыщения  $H = 200$  кЭ, а дальнейшее увеличение поля ведёт к нагреву образца, то есть изменению знака МКЭ (рис. 9б). Поле насыщения зависит от начальной температуры образца и уменьшаться при приближении к температурам ФП.



**Рис. 9.** (а) Временная зависимость изменения внешнего магнитного поля (серый фон - левая шкала) и соответствующее адиабатическое изменение температуры ( $\Delta T$ -эффект) в образце сплава  $\text{Fe}_{49}\text{Rh}_{51}$  в магнитном поле при разных начальных температурах (правая шкала). (б) Полевая зависимость  $\Delta T$ -эффекта в образце сплава  $\text{Fe}_{49}\text{Rh}_{51}$  при разных начальных температурах вблизи ФП 1-го рода.

**В заключении** сформулированы основные результаты диссертационной работы:

1. С помощью оригинальной методики получены результаты по прямому параллельному измерению МКЭ в адиабатических  $\Delta T$  и изотермических  $\Delta Q$  условиях в магнитных твердотельных материалах с ФП разного типа в поле биттеровского магнита  $H = 140$  кЭ. Вблизи точки Кюри в чистом Gd при  $T_0 = 293$  К:  $\Delta T = 17,7$  К и  $\Delta Q = 5900$  Дж/кг. Вблизи магнитного изоструктурного ФП 1-го рода в соединении  $\text{Mn}_{1,22}\text{Fe}_{0,73}\text{P}_{0,47}\text{Si}_{0,53}$  при  $T_0 = 314$  К:  $\Delta T = 8,2$  К и  $\Delta Q = 6000$  Дж/кг. Вблизи магнитоструктурного ФП 1-го рода в сплаве Гейслера  $\text{Ni}_{2,18}\text{Mn}_{0,82}\text{Ga}$ :  $\Delta T = 8,4$  К при  $T_0 = 340$  К, и  $\Delta Q = 4900$  Дж/кг при  $T_0 = 343$  К.

2. Проведённые в сильных импульсных магнитных полях до  $H = 300$  кЭ эксперименты показывают, что композитный материал на основе бинарного соединения MnAs в качестве наполнителя и связующим из фенолполивинилацетата (18% об. доля) в области температур магнитоструктурного ФП 1-го рода обладает величиной МКЭ, сравнимой с величиной МКЭ в чистом монокристаллическом MnAs:  $\Delta T = 12,5$  К против  $\Delta T = 15$  К в поле  $H = 100$  кЭ, при этом отличается большей механической стабильностью при термоциклировании и периодическом воздействии сильных магнитных полей, что делает данный композитный материал перспективным для применения в технологии магнитного охлаждения.

3. В сплаве Гейслера  $\text{Ni}_2\text{Mn}_{0,74}\text{Cu}_{0,26}\text{Ga}$  при начальной температуре  $T_0 = 309,2$  К в импульсном магнитном поле  $H = 500$  кЭ получено рекордное для сплавов Гейслера значение МКЭ:  $\Delta T = 20,5$  К. Кроме того, на основе прямых измерений  $\Delta T$ -эффекта в области температур магнитоструктурного ФП 1-го рода в импульсном магнитном поле 500 кЭ и измерений намагниченности в стационарных магнитных полях до 70 кЭ построена магнитная фазовая  $H$ - $T$  диаграмма сплава Гейслера  $\text{Ni}_2\text{Mn}_{0,74}\text{Cu}_{0,26}\text{Ga}$ . На фазовой диаграмме обнаружена трикритическая точка в поле  $H_{кр} = 302$  кЭ при температуре  $T_{кр} = 334$  К, в которой линии ФП 1-рода непрерывно переходят в линию ФП 2-го рода. Температура окончания  $M_F$  мартенситного ФП на фазовой диаграмме сплава Гейслера  $\text{Ni}_2\text{Mn}_{0,74}\text{Cu}_{0,26}\text{Ga}$  линейно возрастает до трикритической точки с наклоном 9,19 кЭ/К.

4. Для исследования быстропротекающих термодинамических процессов в твердотельных магнитных материалах в сильных импульсных магнитных полях предложен и испытан новый метод бесконтактного измерения температуры образцов, основанный на применении волоконно-оптического датчика температуры. Новый метод позволяет осуществить прямое измерение температурного отклика с разрешением порядка 0,1 К по температуре и 1 мкс по времени, исключая при этом влияние электромагнитных помех на измерительный зонд. Одновременно с измерением температуры может производиться измерение намагниченности образца индукционным методом, что совокупно позволяет получать надежные данные о быстроизменяющемся термодинамическом состоянии исследуемого материала, включая

кинетические эффекты, проявляющиеся при ФП в твердотельных магнетиках.

5. Величина обратного МКЭ при начальных температурах в области метамгнитного изоструктурного ФП 1-го рода в сплавах FeRh (с составами близкими к эквиаtomному) возрастает до поля насыщения, выше которого меняется знак эффекта и наблюдается прямой МКЭ, что свидетельствует о полном завершении магнитоиндуцированного ФП антиферромагнетик-ферромагнетик. В проведённых бесконтактным методом экспериментах для сплава Fe<sub>48</sub>Rh<sub>52</sub> при начальной температуре  $T_0 = 295$  К МКЭ составил  $\Delta T = -9,7$  К в поле насыщения  $H = 100$  кЭ.

### Список цитированной литературы

1. Кольм Г., Фриман А. Сильные магнитные поля //Успехи физических наук. – 1966. – Т. 88. – №. 4. – С. 703-723.
2. Вонсовский С. В. Ферромагнетизм как проблема упорядочения //Изв. АН СССР, сер. физич. – 1947. – Т. 11. – С. 485.
3. Гинзбург В. А. О поведении ферромагнетиков вблизи точки Кюри //ЖЭТФ. – 1947. – Т. 17. – С. 833-836.
4. Néel L. Propriétés magnétiques des ferrites-ferrimagnétisme et antiferromagnétisme //Ann. Phys. – 1948. – Т. 3. – №. 2. – С. 137-198.
5. Bean C.P., Rodbell D.S. Magnetic disorder as a first-order phase transformation //Phys. Rev. – 1962. – Т. 126. – №. 1. – С. 104-115.
6. Белов К.П. Магнитные превращения. – М.: Физматгиз, 1959.
7. Мушников Н.В. Магнетизм и магнитные фазовые переходы: учеб. пособие / М-во образования и науки Рос. Федерации, Урал. федер. ун-т. — Екатеринбург: Изд-во Урал. ун-та, 2017. — 168 с.
8. Moya X., Kar-Narayan S., Mathur N. D. Caloric materials near ferroic phase transitions //Nature materials. – 2014. – Т. 13. – №. 5. – С. 439-450.
9. Tishin A.M., Spichkin Y.I. The magnetocaloric effect and its applications. – CRC Press, 2003.
10. Franco V. et al. Magnetocaloric effect: From materials research to refrigeration devices //Progress in Materials Science. – 2018. – Т. 93. – С. 112-232.
11. Weiss P., Piccard A. Le phénomène magnétocalorique //J. Phys. Théor. Appl. – 1917. – Т. 7. – №. 1. – С. 103-109.
12. Флёров И. Н. и др. Калорические и мультикалорические эффекты в кислородных ферроиках и мультиферроиках //Физика твердого тела. – 2015. – Т. 57. – №. 3. – С. 421-431.
13. Romero-Muniz C. et al. Applicability of scaling behavior and power laws in the analysis of the magnetocaloric effect in second-order phase transition materials //Physical Review B. – 2016. – Т. 94. – №. 13. – С. 134401.

14. Khovaylo V.V. et al. Reversibility and irreversibility of magnetocaloric effect in a metamagnetic shape memory alloy under cyclic action of a magnetic field // *Applied Physics Letters*. – 2010. – Т. 97. – №. 5. – С. 052503.
15. Zagrebin M.A., Sokolovskiy V.V., Buchelnikov V.D. Phenomenological analysis of thermal hysteresis in Ni-Mn-Ga Heusler alloys // *Phase Transitions*. – 2018. – Т. 91. – №. 5. – С. 469-476.

#### Список основных публикаций по теме диссертационной работы

Публикации в зарубежных рецензируемых журналах, входящих в Международные базы данных и системы цитирования Scopus и Web of Science:

- A1.** Kamantsev, A.P. Thermodynamic and relaxation processes near Curie point in gadolinium / A.P. Kamantsev, V.V. Koledov, V.G. Shavrov, I.S. Tereshina // *Solid State Phenomena*. – 2014. – V. 215. – P. 113-118.
- A2.** Kamantsev, A. Fundamental physical restrictions on power of magnetocaloric refrigeration based on gadolinium working body / A. Kamantsev, V. Koledov, A. Mashirov, E. Dilmieva, V. Shavrov, J. Cwik, I. Tereshina // *Refrigeration Science and Technology Proceedings (Thermag VI)*. – 2014. – P. 89-90.
- A3.** Kamantsev, A.P. Magnetocaloric and thermomagnetic properties of Ni<sub>2.18</sub>Mn<sub>0.82</sub>Ga Heusler alloy in high magnetic fields up to 140 kOe / A.P. Kamantsev, V.V. Koledov, A.V. Mashirov, E.T. Dilmieva, V.G. Shavrov, J. Cwik, A.S. Los, V.I. Nizhankovskii, K. Rogacki, I.S. Tereshina, Yu.S. Koshkid'ko, M.V. Lyange, V.V. Khovaylo, P. Ari-Gur // *Journal of Applied Physics*. – 2015. – V. 117. – №. 16. – P. 163903.
- A4.** Guillou, F. Field dependence of the magnetocaloric effect in MnFe(P,Si) materials / F. Guillou, H. Yibole, A. Kamantsev, G. Porcari, J. Cwik, V. Koledov, N.H. van Dijk, E. Brück // *IEEE Transactions on Magnetics*. – 2015. – V. 51. – №. 11. – P. 2503904.
- A5.** Kamantsev, A.P. Magnetocaloric effect of gadolinium at adiabatic and quasi-isothermal conditions in high magnetic fields / A.P. Kamantsev, V.V. Koledov, A.V. Mashirov, E.T. Dilmieva, V.G. Shavrov, J. Cwik, I.S. Tereshina // *Solid State Phenomena*. – 2015. – V. 233-234. – P. 216-219.
- A6.** Kamantsev, A.P. Properties of metamagnetic alloy Fe<sub>48</sub>Rh<sub>52</sub> in high magnetic fields / A.P. Kamantsev, V.V. Koledov, A.V. Mashirov, E.T. Dilmieva, V.G. Shavrov, J. Cwik, I.S. Tereshina, M.V. Lyange, V.V. Khovaylo, J. Porcari, M. Topic // *Bulletin of the Russian Academy of Sciences. Physics*. – 2015. – V. 79. – №. 9. – P. 1086–1088. {Каманцев, А.П. Свойства метамагнитного сплава Fe<sub>48</sub>Rh<sub>52</sub> в сильных магнитных полях / А.П. Каманцев, В.В. Коледов, А.В. Маширов, Э.Т. Дильмиева, В.Г. Шавров, Я. Цвик, И.С. Терешина, М.В. Лянге, В.В. Ховайло, Дж. Поркари, М. Топич // *Известия РАН. Серия физическая*. – 2015. – Т. 79. – №. 9. – С. 1230-1232.}

- A7.** Aliev, A.M. Reversible magnetocaloric effect in materials with first order phase transitions in cyclic magnetic fields:  $\text{Fe}_{48}\text{Rh}_{52}$  and  $\text{Sm}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{MnO}_3$  / A.M. Aliev, A.B. Batdalov, L.N. Khanov, **A.P. Kamantsev**, V.V. Koledov, A.V. Mashirov, V.G. Shavrov, R.M. Grechishkin, A.R. Kaul', V. Sampath // *Applied Physics Letters*. – 2016. – V. 109. – №. 20. – P. 202407.
- A8.** **Kamantsev, A.P.** Investigation of magnetocaloric effect by the fast response infrared optical temperature probe / A.P. Kamantsev, V.V. Koledov, A.V. Mashirov, V.G. Shavrov, L.N. Butvina, I.S. Tereshina, A.S. Los, A. Gilewski, N.H. Yen, P.T. Thanh, N.H. Dan // *Refrigeration Science and Technology Proceedings (Thermag VII)*. – 2016. – P. 263-266.
- A9.** Dilmieva, E.T. Experimental simulation of a magnetic refrigeration cycle in high magnetic fields / E.T. Dilmieva, **A.P. Kamantsev**, V.V. Koledov, A.V. Mashirov, V.G. Shavrov, J. Cwik, I.S. Tereshina // *Physics of the Solid State*. – 2016. – V. 58. – №. 1. – P. 81–85. {Дильмиева, Э.Т. Экспериментальное моделирование цикла магнитного охлаждения в сильных магнитных полях / Э.Т. Дильмиева, **А.П. Каманцев**, В.В. Коледов, А.В. Маширов, В.Г. Шавров, J. Cwik, И.С. Терешина // *Физика твердого тела*. – 2016. – Т. 58. – №. 1. – С. 82-86.}
- A10.** **Kamantsev, A.P.** Measurement of magnetocaloric effect in pulsed magnetic fields with the help of infrared fiber optical temperature sensor / A.P. Kamantsev, V.V. Koledov, A.V. Mashirov, V.G. Shavrov, N.H. Yen, P.T. Thanh, V.M. Quang, N.H. Dan, A.S. Los, A. Gilewski, I.S. Tereshina, L.N. Butvina // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. – 2017. – V. 440. – P. 70-73.
- A11.** Mashirov, A.V. Magnetostructural phase transition in Ni-Mn-Ga-Cu alloy at micro- and nanosize levels / A.V. Mashirov, A.V. Irzhak, N.Yu. Tabachkova, F.O. Milovich, **A.P. Kamantsev**, D. Zhao, J. Liu, V.G. Kolesnikova, V.V. Rodionova, V.V. Koledov // *IEEE Magnetics Letters*. – 2019. – V. 10. – P. 6107404.
- A12.** Koshkid'ko, Yu.S. Giant reversible adiabatic temperature change and isothermal heat transfer of MnAs single crystals studied by direct method in high magnetic fields / Yu.S. Koshkid'ko, E.T. Dilmieva, J. Cwik, K. Rogacki, D. Kowalska, **A.P. Kamantsev**, V.V. Koledov, A.V. Mashirov, V.G. Shavrov, V.I. Valkov, A.V. Golovchan, A.P. Sivachenko, S.N. Shevyrталov, V.V. Rodionova, I.V. Shchetinin, V. Sampath // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2019. – V. 798. – P. 810-819.
- A13.** Amirov, A.A. Direct measurements of the magnetocaloric effect of  $\text{Fe}_{49}\text{Rh}_{51}$  using the mirage effect / A.A. Amirov, F. Cugini, **A.P. Kamantsev**, T. Gottschall, M. Solzi, A.M. Aliev, Yu.I. Spichkin, V.V. Koledov, V.G. Shavrov // *Journal of Applied Physics*. – 2020. – V. 127. – №. 23. – P. 233905.
- A14.** Batdalov, A.B. Specific heat, electrical resistivity, and magnetocaloric study of phase transition in  $\text{Fe}_{48}\text{Rh}_{52}$  alloy / A.B. Batdalov, A.M. Aliev, L.N. Khanov, **A.P. Kamantsev**, A.V. Mashirov, V.V. Koledov, V.G. Shavrov // *Journal of Applied Physics*. – 2020. – V. 128. – №. 1. – P. 013902.
- A15.** **Kamantsev, A.P.** Magnetocaloric effect in alloy  $\text{Fe}_{49}\text{Rh}_{51}$  in pulsed magnetic fields up to 50 T. / A.P. Kamantsev, A.A. Amirov, Yu.S. Koshkid'ko, C. Salazar Mejía, A.V. Mashirov, A.M. Aliev, V.V.

Koledov, V.G. Shavrov // *Physics of the Solid State*. – 2020. – V. 62. – №. 1. – P. 160–163. {**Каманцев, А.П.** Магнитокалорический эффект в сплаве Fe<sub>49</sub>Rh<sub>51</sub> в импульсных магнитных полях до 50 Тл / А.П. Каманцев, А.А. Амиров, Ю.С. Кошкидько, К. Салазар Мехиа, А.В. Маширов, А.М. Алиев, В.В. Коледов, В.Г. Шавров // *Физика твердого тела*. – 2020. – Т. 62. – С. 117-120.}

**Публикации в журналах, вошедших в Перечень изданий, рекомендованных ВАК:**

**A16.** Дильмиева, Э.Т. Измерение намагниченности материалов в сильных магнитных полях при адиабатических условиях / Э.Т. Дильмиева, **А.П. Каманцев**, А.В. Маширов, В.В. Коледов // *Нелинейный мир*. – 2015. – Т. 13. – №. 2. – С. 9-11.

**A17.** **Каманцев, А.П.** Калориметрические исследования сплава Fe<sub>48</sub>Rh<sub>52</sub> в сильных магнитных полях / А.П. Каманцев, Э.Т. Дильмиева, А.В. Маширов, В.В. Коледов // *Нелинейный мир*. – 2015. – Т. 13. – №. 2. – С. 18-20.

**A18.** **Каманцев, А.П.** Применение волоконно-оптического датчика температуры для измерения магнитокалорического эффекта в импульсных магнитных полях / А.П. Каманцев, А.В. Маширов, В.В. Коледов, Л.Н. Бутвина // *Нелинейный мир*. – 2017. – Т. 15. – №. 2. – С. 63-66.

**A19.** Амиров, А.А. Управляемый электрическим полем магнитный переход в магнитоэлектрических композитах на основе сплава Fe<sub>49</sub>Rh<sub>51</sub> / А.А. Амиров, А.С. Старков, И.А. Старков, **А.П. Каманцев**, В.В. Родионов // *Письма о материалах*. – 2018. – Т. 8. – №. 3. – С. 353-357.

**A20.** **Каманцев, А.П.** Магнитокалорический эффект и намагниченность композитного материала на основе MnAs в импульсных магнитных полях до 40 кЭ / А.П. Каманцев, В.В. Коледов, В.Г. Шавров, Л.Н. Бутвина, А.В. Головчан, А.П. Сиваченко, Б.М. Тодрис, В.И. Вальков, А.В. Кошелев, Г.А. Шандрюк // *Челябинский физико-математический журнал*. – 2020. – Т. 5. – С. 537–544.

**Патенты**

**A21.** Коледов В.В., Шавров В.Г., Маширов А.В., Цвик Я., Кошкидько Ю.С., Фон Гратовски С.В., **Каманцев А.П.**, Дильмиева Э.Т. Патент на изобретение № 2571184 «Способ и устройства для измерения магнитокалорического эффекта». Опубликовано: 27.02.2016. Бюл. № 06.

**Публикации в трудах конференций и тезисы докладов**

**A22.** **Каманцев А.П.**, Коледов В.В., Маширов А.В., Калимуллина Э.Т., Шавров В.Г., Цвик Я., Терешина И.С., Гонзалес Л., Эрнандо Б. Экспериментальное измерение магнитокалорического эффекта в перспективных материалах в сильных магнитных полях. Международная зимняя школа физиков-теоретиков «КОУРОВКА-XXXV». Тезисы докладов. «Гранатовая бухта», Верхняя Сысерть, 23 февраля - 1 марта 2014 г., с. 21.

- A23.** **A. Kamantsev**, V. Koledov, A. Mashirov, E. Kalimullina, V. Shavrov, et al. Magnetocaloric effect of prospective materials at adiabatic and quasi-isothermal conditions in high magnetic fields. INTERMAG 2014 DIGEST BOOK, IEEE International Magnetics Conference, Dresden, Germany, 4 - 8 May 2014, pp. 3206-3207.
- A24.** **A. Kamantsev**, A. Mashirov, E. Dilmieva, V. Koledov, V. Shavrov, L. Butvina. Measurement of magnetocaloric effect in pulsed magnetic fields. Abstracts of VI Euro-Asian Symposium "Trends in MAGnetism" (EASTMAG-2016), August 15-19, 2016, Krasnoyarsk, Russia, p. 49.
- A25.** **A.P. Kamantsev**, E. Dilmieva, V. Koledov, A. Mashirov, V. Shavrov, I. Tereshina, L.N. Butvina, A.S. Los, I. Koshkidko, J. Cwik, D.H. Nguyen, T.T. Pham, Y.H. Nguyen, Q.M. Vu. General working characteristics of magnetocaloric materials in high magnetic fields. 2017 IEEE International Magnetics Conference (INTERMAG), Dublin, Ireland, 24th - 28th April 2017, p. 8007633.
- A26.** **A.P. Kamantsev**, V.V. Koledov, A.V. Mashirov, V.G. Shavrov, N.H. Yen, P.T. Thanh, V.M. Quang, N. H. Dan, A. S. Los, A. Gilewski, I. S. Tereshina, L. N. Butvina. Ultrafast infrared fiber optical temperature sensor for magnetocaloric effect measurements in pulsed magnetic fields. Abstracts of The 4th International Symposium on Advanced Magnetic Materials and Applications (ISAMMA 2017), 10-13 December 2017, Phu Quoc, Vietnam, p. 114.
- A27.** **Kamantsev A.P.**, Koledov V.V., Mashirov A.V., Shavrov V.G., Yen N.H., Thanh P.T., Quang V.M., Dan N.H., Los A.S., Butvina L.N. Infrared fiber optical probe for temperature measurements in pulsed magnetic fields. XXV Международная научно-техническая конференция и школа по фотоэлектронике и приборам ночного видения, Москва, 24–26 мая 2018 г., Труды конференции, Том 1, с. 183-186.
- A28.** **Каманцев А.П.**, Коледов В.В., Шавров В.Г. Магнитный фазовый переход в сплаве  $(\text{Mn,Fe})_2(\text{P,Si})$ . Международный симпозиум «Перспективные материалы и технологии», Брест 27-31 мая 2019 г., Материалы симпозиума, сс. 294-296.
- A29.** **A. Kamantsev**, V. Koledov and V. Shavrov. Magnetic-field dependence of magnetocaloric effect in Gd under different thermodynamic conditions. 17th Czech and Slovak Conference on Magnetism (CSMAG 19), 3-7 June 2019, Košice, Slovakia, Book of Abstracts, p. 154.
- A30.** **Каманцев А.П.**, Кошкидько Ю.С., Коледов В.В. Магнитокалорический эффект в перспективных материалах в импульсных магнитных полях до 50 Т. Донецкие чтения 2019: образование, наука, инновации, культура и вызовы современности. Материалы IV Международной научной конференции (Донецк, 31 октября 2019 г.), Том 1: Физико-математические и технические науки. Часть 2, сс. 103-106.