

На правах рукописи

Абдулкадирова Нурижат Зулпикаровна

**МАГНИТОКАЛОРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ИНТЕРМЕТАЛЛИЧЕСКИХ
СОЕДИНЕНИЙ $\text{La}(\text{Pr})\text{Fe}_{11.2-x}\text{Mn}_x\text{Co}_{0.7}\text{Si}_{1.1}$**

Специальность 1.3.8.

Физика конденсированного состояния

Автореферат

диссертации на соискание учёной степени
кандидата физико-математических наук

Махачкала – 2024

Работа выполнена в Институте физики им. Х.И. Амирханова – обособленного подразделения Федерального государственного бюджетного учреждения науки Дагестанского федерального исследовательского центра Российской академии наук

Научный руководитель: **Алиев Ахмед Магомедович**, кандидат физ. – мат. наук, ведущий научный сотрудник ФГБУН ДФИЦ РАН, г. Махачкала

Официальные оппоненты: **Терешина Ирина Семеновна**, доктор физ. – мат. наук, ведущий научный сотрудник кафедры физики твердого тела ФГБОУ ВО «МГУ им. М.В. Ломоносова», г. Москва

Волегов Алексей Сергеевич, кандидат физ.-мат. наук, старший научный сотрудник, доцент кафедры магнетизма и магнитных явлений ФГАОУ ВО «УрФУ имени первого Президента России Б.Н. Ельцина», г. Екатеринбург

Ведущая организация: ФГБУН «Институт радиотехники и электроники им. В.А. Котельникова РАН», г. Москва

Защита состоится **7 июня 2024 г.** в 16⁰⁰ часов на заседании диссертационного совета 24.2.431.01 при ФГБОУ ВО «Челябинский государственный университет» Министерства образования и науки РФ по адресу: 454001, г. Челябинск, ул. Братьев Кашириных, 129, конференц-зал.

С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке Челябинского государственного университета и на сайте <https://www.csu.ru>.

Автореферат разослан «___» _____ 2024 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета 24.2.431.01,
доктор физ.-мат. наук, доцент

Загребин М.А.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Магнитокалорический эффект (МКЭ) впервые экспериментально был открыт в 1917 году Пьером Вейссом и Огюстом Пикардом во время своих исследований по намагничиванию никеля [1]. Они обнаружили обратимый нагрев никеля в окрестности температуры Кюри при приложении магнитного поля. И уже к середине 20-х годов XX века П. Дебай [2] и В.Ф. Джиок [3] предложили использовать магнитокалорический эффект для получения сверхнизких температур (ниже 1 К) за счет использования адиабатического размагничивания парамагнитных солей. Экспериментально такие температуры были получены в 1933 году В.Ф. Джиоком и МакДуглом [4].

В 1970-х было предложено использовать магнитокалорический эффект для создания твердотельных холодильных машин и был представлен рабочий прототип [5]. В настоящее время известны несколько семейств материалов с гигантскими значениями магнитокалорического эффекта. Это, как правило материалы с магнитоструктурными фазовыми переходами 1-рода, такие как FeRh, MnAs, La(FeSi), Ni-Mn-X (X = In, Sb, и др.) [8]. Созданы десятки прототипов холодильных установок, в которых в качестве рабочего тела используется в основном гадолиний [9]. Но коммерческие магнитные холодильники в настоящее время не созданы. Причин для этого несколько. К магнитокалорическим материалам, которые будут использоваться в качестве рабочего тела магнитных холодильных машин, предъявляются определенные требования. Не рассматривая вопрос стоимости материала, основными требованиями являются гигантские значения МКЭ вблизи комнатных температур. Так как рабочее тело, а таких машинах будет подвергаться периодическому воздействию магнитного поля, требования гигантской величине МКЭ должно быть уточнено, а именно, гигантская величина МКЭ должна быть стабильной, независимой от количества циклов приложения магнитного поля величиной. Кроме того, для повышения мощности машины, нужно повышать частоты рабочих циклов холодильных машин. Большинство экспериментальных результатов по исследованию МКЭ были получены при постоянных приложенных магнитных полях, или при разовых циклах приложения магнитного поля. Но для оценки реальных перспектив материала для технологии магнитного охлаждения необходимо исследовать его в условиях, приближенных к тем, в которых он будет эксплуатироваться, т.е. проводить исследования в динамическом режиме в переменных магнитных полях при разных скоростях развертки магнитного поля и при разных частотах изменения магнитного поля.

Интерметаллические соединения $\text{La}(\text{Fe},\text{Si})_{13}$, которые обладают рядом уникальных физических свойств, представляют для исследований как фундаментальный научный так и практический интерес. К этим свойствам прежде всего относятся гигантский МКЭ около комнатных температур в относительно слабых полях, гигантский магнитообъемный эффект, достигающий ~1%, управляемый метамагнитный фазовый переход первого рода и т.д. [7]. Кроме того, в [10] было показано, путем изменения соотношения основных компонент базовой фазы $\text{La}(\text{FeSi})_{13}$, так и с помощью разного рода замещений и легирования, можно регулировать температуру фазового перехода. Результаты исследования физических свойств различных композиций сплавов на основе $\text{La}(\text{Fe},\text{Si})_{13}$ показали воспроизводимость наблюдаемых эффектов с различного рода тонкостями, связанными с конкретизацией состава, значениями и типами используемых магнитных полей (стационарные, импульсные, переменные), методами получения и т.д. Еще одна важная особенность данного сплава – способность поглощать водород (гидрирование), которая приводит к увеличению объема элементарной ячейки и, как следствие, согласно критерию Бина – Родбелла [11], к увеличению температуры Кюри. Замещения атомов La атомами других редкоземельных металлов Ce, Pr, Ho приводит к изменению магнитных и магнитокалорических свойств и структуры сплавов $\text{La}(\text{Fe},\text{Si})_{13}$, в частности, может привести к смене типа фазового перехода от первого рода к фазовому переходу второго рода [10]. Частичное замещение атомов Fe атомами Mn приводит к уменьшению T_C сплава $\text{LaFe}_{11.2}\text{Co}_{0.7}\text{Si}_{1.1}$ [10], что коррелирует с уменьшением постоянной решетки основной фазы $\text{La}(\text{Fe},\text{Si})_{13}$.

Таким образом, исследование сплавов $\text{La}(\text{Pr})\text{Fe}_{11.2-x}\text{Mn}_x\text{Co}_{0.7}\text{Si}_{1.1}$ ($x=0, 0.1, 0.2, 0.3$) замещенных как в подрешетке лантана, так и в подрешетке железа на магнитные и магнитокалорические свойства в переменных и в импульсных магнитных полях представляют фундаментальный и прикладной интерес, связанный с выявлением перспектив использования данных составов в технологии магнитного охлаждения и обуславливает **актуальность** данной диссертационной работы.

В связи с этим **цель** работы заключается в установлении общих закономерностей в поведении магнитных и магнитокалорических свойств соединений $\text{La}(\text{Pr})\text{Fe}_{11.2-x}\text{Mn}_x\text{Co}_{0.7}\text{Si}_{1.1}$ ($x=0, 0.1, 0.2, 0.3$) в переменных и в импульсных магнитных полях и выявление перспектив использования данных составов в технологии магнитного охлаждения.

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

1. Исследование намагниченности и магнитострикции в импульсных магнитных полях до 180 кЭ и изучение влияния частичного замещения железа марганцем на

магнитные и магнитострикционные характеристики соединений $\text{LaFe}_{11.2-x}\text{Mn}_x\text{Co}_{0.7}\text{Si}_{1.1}$ ($x=0.1, 0.2, 0.3$).

2. Экспериментальное исследование теплоемкости соединений $\text{LaFe}_{11.2-x}\text{Mn}_x\text{Co}_{0.7}\text{Si}_{1.1}$ ($x=0.1, 0.2, 0.3$) в широкой области температур 4-350 К и в магнитных полях до 80 кЭ, и анализ теплоемкости в области температур фазовых переходов с последующими оценками адиабатического изменения температуры ($\Delta T_{\text{ад}}$) и изменения магнитной энтропии ($\Delta S_{\text{М}}$).
3. Прямые измерения адиабатического изменения температуры в магнитных полях до 80 кЭ и изучение влияния частичного замещения атомов как в подрешетке лантана, так и в подрешетке железа на величину и температурный ход $\Delta T_{\text{ад}}$ в соединениях $\text{La}(\text{Pr})\text{Fe}_{11.2-x}\text{Mn}_x\text{Co}_{0.7}\text{Si}_{1.1}$ ($x=0, 0.1, 0.2, 0.3$).
4. Прямые измерения адиабатического изменения температуры в соединениях $\text{La}(\text{Pr})\text{Fe}_{11.2-x}\text{Mn}_x\text{Co}_{0.7}\text{Si}_{1.1}$ ($x=0, 0.1, 0.2, 0.3$) в переменных магнитных полях 6.2 и 12 кЭ с частотой до 30 Гц: исследование влияния частоты и продолжительности воздействия циклического магнитного поля на величину и стабильность магнитокалорических свойств.

Основные положения и результаты, выносимые на защиту

1. Слабое замещение атомов Fe атомами Mn в сплавах $\text{LaFe}_{11.2-x}\text{Mn}_x\text{Co}_{0.7}\text{Si}_{1.1}$ ($x=0.1, 0.2, 0.3$) приводит к уменьшению температуры Кюри $T_{\text{С}}$ от 247 до 198 К и не вызывает существенных изменений в поведении магнитных и магнитокалорических свойств. Магнитополевая и температурная зависимости намагниченности вблизи $T_{\text{С}}$ соответствуют фазовому переходу второго рода.
2. Сравнение результатов прямых измерений и косвенных оценок $\Delta T_{\text{ад}}$ и $\Delta S_{\text{М}}$ в сплавах $\text{LaFe}_{11.2-x}\text{Mn}_x\text{Co}_{0.7}\text{Si}_{1.1}$ ($x=0, 0.1, 0.2, 0.3$): значения $\Delta T_{\text{ад}}$ и $\Delta S_{\text{М}}$, полученные из данных по теплоемкости, находятся в хорошем согласии со значениями, полученными прямым методом в переменных магнитных полях малой частоты и из данных по намагниченности в импульсных магнитных полях соответственно.
3. Численные значения изотермического изменения энтропии $\Delta S_{\text{М}}$ в сплавах $\text{LaFe}_{11.2-x}\text{Mn}_x\text{Co}_{0.7}\text{Si}_{1.1}$ в поле 180 кЭ равны 38 Дж/кг·К, 30 Дж/кг·К и 32 Дж/кг·К для $x = 0.1, 0.2, 0.3$ соответственно.
4. Стабильность величины магнитокалорического эффекта в долговременно приложенных переменных магнитных полях:

- в соединениях $\text{LaFe}_{11.2-x}\text{Mn}_x\text{Co}_{0.7}\text{Si}_{1.1}$ ($x=0, 0.1, 0.2, 0.3$) длительное воздействие циклического магнитного поля частотой до 10 Гц (до 100 тысяч циклов включения и выключения магнитного поля) не приводит к изменению величины $\Delta T_{\text{ад}}$,
 - в соединении $\text{La}_{0.9}\text{Pr}_{0.1}\text{Fe}_{11.2}\text{Co}_{0.7}\text{Si}_{1.1}$ при частотах более 10 Гц в магнитных полях 12 кЭ наблюдается деградация магнитокалорического эффекта.
5. Частотные зависимости магнитокалорического эффекта:
- в сплавах $\text{La}(\text{Pr})\text{Fe}_{11.2-x}\text{Mn}_x\text{Co}_{0.7}\text{Si}_{1.1}$ ($x=0, 0.1, 0.2, 0.3$) в поле 6.2 кЭ наблюдается слабая зависимость МКЭ от частоты изменения поля (изменение $\Delta T_{\text{ад}}$ менее 5% при изменении частоты от 2 до 20 Гц), в то время как в магнитных полях 12 кЭ частотная зависимость $\Delta T_{\text{ад}}$ существенно сильнее (до 17 %).
 - оценки частотных зависимостей относительной охлаждающей мощности и хладоемкости показывают, что верхний предел рабочих частот магнитных холодильников может достигать нескольких десятков герц.

Научная новизна

Научная новизна заключена в исследовании магнитокалорических свойств соединений $\text{La}(\text{Pr})\text{Fe}_{11.2-x}\text{Mn}_x\text{Co}_{0.7}\text{Si}_{1.1}$ ($x=0, 0.1, 0.2, 0.3$) в переменных магнитных полях частотой до 30 Гц и амплитудой до 12 кЭ и в оценке зависимости относительной охлаждающей мощности и хладоемкости от частоты изменения магнитного поля, исследовании стабильности величины МКЭ в $\text{La}(\text{Pr})\text{Fe}_{11.2-x}\text{Mn}_x\text{Co}_{0.7}\text{Si}_{1.1}$ ($x=0, 0.1, 0.2, 0.3$) в долговременно приложенных переменных магнитных полях. Также, впервые проведены исследования намагниченности и магнитострикции серии образцов $\text{LaFe}_{11.2-x}\text{Mn}_x\text{Co}_{0.7}\text{Si}_{1.1}$ ($x=0, 0.1, 0.2, 0.3$) в импульсных магнитных полях до 180 кЭ.

Научная и практическая значимость работы

Полученные при исследовании адиабатического изменения температуры в зависимости от температуры и частоты изменения магнитного поля, магнитополевые зависимости намагниченности и магнитострикции в соединениях $\text{La}(\text{Pr})\text{Fe}_{11.2-x}\text{Mn}_x\text{Co}_{0.7}\text{Si}_{1.1}$ ($x=0, 0.1, 0.2, 0.3$) важны с точки зрения понимания природы магнитных фазовых переходов в этих соединениях и влияния на эти переходы замещения атомов железа атомами марганца.

Результаты оценки зависимости относительной охлаждающей мощности и хладоемкости от частоты изменения магнитного поля по данным исследования адиабатического изменения температуры прямым методом и результаты исследования стабильности величины МКЭ в соединениях $\text{La}(\text{Pr})\text{Fe}_{11.2-x}\text{Mn}_x\text{Co}_{0.7}\text{Si}_{1.1}$ ($x=0, 0.1, 0.2, 0.3$) в

долговременно приложенных переменных магнитных полях позволяют оценить перспективу использования данных соединений в качестве рабочего тела твердотельных магнитных холодильных машин и определить область рабочих частот этих машин.

Степень достоверности результатов подтверждается воспроизводимостью в пределах погрешности при многократных измерениях, а также качественной корреляцией результатов прямых измерений с результатами, полученными другими методами, надежностью примененных методов исследования и обработки данных.

Апробация работы

Основные результаты работы были представлены в виде устных и стендовых докладов лично автором в рамках международных и всероссийских научных конференций:

- Международная конференция «Фазовые переходы, критические и нелинейные явления в конденсированных средах» (Махачкала, Россия, 2019, 2021, 2023);
- Всероссийская школа–семинар по проблемам физики конденсированного состояния вещества – СПФКС (Екатеринбург, 2018, 2019, 2021, 2022, 2023);
- XXIII Международная конференция «Новое в магнетизме и магнитных материалов – (НМММ) (Москва, МИРЭА, 2018г.);
- Дни калорики в Дагестане. Мультикалорические материалы и их приложения (Гуниб, Дагестан, Россия, 2020), (Челябинск, Россия, 2021), (Королев, Россия, 2022), (Дербент, Дагестан, Россия, 2023);
- International Baltic Conference on Magnetism – IBCM (Светлогорск, Россия, 2019, 2021);
- Euro-Asian Symposium «Trends in MAGnetism» (EASTMAG – 2022) (Казань, Россия, 2022);
- 8th International Conference on Superconductivity and Magnetism (ICSM– 2023) (Fethiye, Türkiye, 2023);
- Samarkand International Symposium on Magnetism (SISM-2023) (Самарканд, Узбекистан, 2023).

Результаты работы обсуждались на научных семинарах лаборатории физики низких температур и магнетизма и общеинститутских семинарах Института физики им. Х.И. Амирханова ДФИЦ РАН.

Исследования, приведенные в настоящей работе, проводились при поддержке грантов: Российского научного фонда – № 18-12-00415 и Российского фонда Фундаментальных исследований – № 21-58-53046_Гфен_a, в которых автор являлся исполнителем.

Личный вклад автора

Автор лично проводил подготовку образцов для измерений, экспериментальные исследования магнитокалорического эффекта и теплоемкости, анализ полученных результатов, оценки изотермического изменения энтропии из данным намагниченности. Интерпретация полученных результатов проводилась совместно с научным руководителем и ведущим научным сотрудником А.Г. Гамзатовым. Большинство опубликованных работ написано лично автором, совместно с соавторами А.М. Алиевым, А.Г. Гамзатовым и А.Б. Батдаловым. Анализ низкотемпературной теплоемкости проводился автором совместно с аспирантом А.Т. Кадырбардеевым.

Исследования намагниченности и магнитострикции в импульсных магнитных полях до 180 кЭ, проводились на физическом факультете МГУ (г.Москва, Россия) автором совместно со старшим научным сотрудником К.И. Камиловым. Образцы для исследований были синтезированы на физическом факультете Ченстоховского университета, Польша профессором P.Gebara.

Публикации. Основные результаты по теме диссертационной работы опубликованы в 25 печатных изданиях, в том числе: 5 – в журналах, индексируемых Web of Science и Scopus [A1-A5], 3 – свидетельства о государственной регистрации программы ЭВМ [A6-A8], 17 – публикаций в сборниках трудов конференций.

Основное содержание работы

Во **введении** обоснована актуальность выбранной темы диссертационного исследования, сформулированы цели и задачи исследования, представлена научная новизна и практическая значимость результатов, а также основные положения, выносимые на защиту, раскрыта структура и объем диссертации.

В **первой главе** представлен обзор экспериментальных и теоретических исследований современной научной литературы, посвященный исследованиям магнитных, структурных и магнитокалорических свойств сплавов La-Fe-Si. Проанализированы работы по изучению структуры соединений, приведены данные о термодинамических основах магнитокалорического эффекта, о косвенных оценках и прямых измерениях в слабых (до 20 кЭ) и в сильных магнитных полях.

Вторая глава посвящена описанию методов исследования. Для измерения намагниченности применен индукционный метод с использованием дифференциальных катушек. Измерения магнитострикции в сильных импульсных полях проводились методом контактного пьезоэлектрического датчика [12]. Измерения теплоёмкости проводились

методом ас-калориметрии [13]. Прямые измерения адиабатического изменения температуры ($\Delta T_{ад}$) в переменных магнитных полях проводились с помощью разработанной в лаборатории оригинальной методики [14].

Третья глава посвящена объектам исследования, результатам измерения намагниченности и магнитострикции в импульсных магнитных полях до 180 кЭ и косвенным оценкам МКЭ по данным намагниченности и теплоемкости в магнитных полях до 80 кЭ сплавов $\text{LaFe}_{11.2-x}\text{Mn}_x\text{Co}_{0.7}\text{Si}_{1.1}$ ($x=0.1, 0.2, 0.3$). Образцы $\text{LaFe}_{11.2-x}\text{Mn}_x\text{Co}_{0.7}\text{Si}_{1.1}$ ($x=0.1, 0.2, 0.3$) были синтезированы методом дуговой плавки высокочистых компонент сплава в атмосфере Ar. Рентгеноструктурные данные показывают, что кроме основной фазы есть паразитная фаза альфа-железа объемом 8, 9, 10 % сплавах $\text{LaFe}_{11.2-x}\text{Co}_{0.7}\text{Si}_{1.1}$ с $x=0.1, 0.2, 0.3$ соответственно (см. рисунок 1 (а)).

Температурные зависимости приведенной намагниченности в поле 100 Э приведены на рисунке 1(б). Как видно из рисунка, частичное замещение атомов Fe атомами Mn приводит к смещению T_C в сторону низких температур: $T_C=241, 222, 198$ К сплавов $\text{LaFe}_{11.2-x}\text{Co}_{0.7}\text{Si}_{1.1}$ с $x=0.1, 0.2$ и 0.3 соответственно. Замещение атомов Fe с радиусом $r_{Fe}=1.24\text{\AA}$ атомами Mn с большим радиусом $r_{Mn}=1.37\text{\AA}$ означает уменьшение расстояния между атомами Fe, между которыми осуществляется обменное взаимодействие и, как следствие, уменьшение T_C .

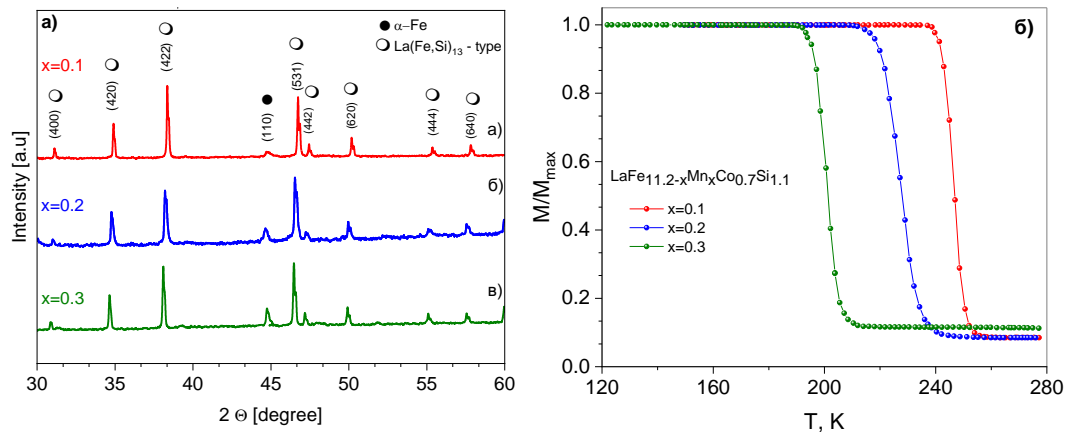


Рисунок 1 — а) Рентгеноструктурный анализ сплавов $\text{LaFe}_{11.2-x}\text{Mn}_x\text{Co}_{0.7}\text{Si}_{1.1}$ ($x=0.1, 0.2, 0.3$) и б) температурная зависимость приведенной намагниченности сплавов $\text{LaFe}_{11.2-x}\text{Mn}_x\text{Co}_{0.7}\text{Si}_{1.1}$ ($x=0.1, 0.2, 0.3$) в магнитном поле 100 Э.

Результаты исследования намагниченности образцов $\text{LaFe}_{11.2-x}\text{Mn}_x\text{Co}_{0.7}\text{Si}_{1.1}$ ($x=0.1, 0.2, 0.3$) в импульсных магнитных полях до 180 кЭ в интервале температур 80-275 К приведены на рисунке 2(а,б,в). Как видно из рисунка 2, при температурах ниже T_C

наблюдается резкий рост намагниченности в слабых (до 20 кЭ) полях с выходом на насыщение при росте магнитного поля, а сами значения намагниченности достигают значительных величин $\sim 140 - 150$ emu/g. При $T > T_C$ намагниченность плавно растет и чем дальше температура измерений от T_C , тем более пологий ход $M(H)$ наблюдается.

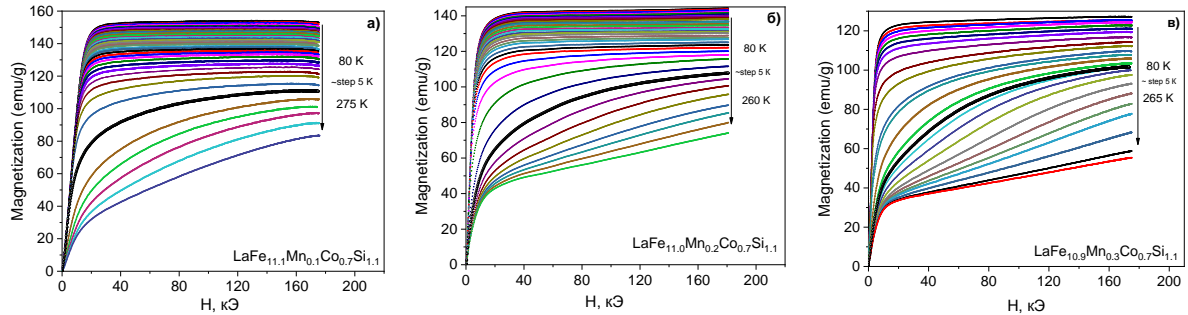


Рисунок 2 (а, б, в,) — Полевые зависимости намагниченности в интервале температур 80-275 К с шагом 5 К в импульсных полях до 180 кЭ: а) $\text{LaFe}_{11.1}\text{Mn}_{0.1}\text{Co}_{0.7}\text{Si}_{1.1}$ б) $\text{LaFe}_{11.0}\text{Mn}_{0.2}\text{Co}_{0.7}\text{Si}_{1.1}$ и в) $\text{LaFe}_{10.9}\text{Mn}_{0.3}\text{Co}_{0.7}\text{Si}_{1.1}$. Жирная черная линия на рисунках (а, б, в) соответствует поведению $M(H)$ при T_C .

Исходя из этих данных можно сделать вывод, что мы имеем дело с фазовым переходом второго рода ПМ-ФМ и явных признаков метамагнитного фазового перехода, присущего данным сплавам в виде ступеньки на зависимости $M(H)$ вблизи критического поля в слабых полях не наблюдаются. Из данных намагниченности $M(H)$, используя соотношение Максвелла, можно оценить изменение энтропии:

$$\Delta S_M(T, \Delta H) = \mu_0 \int_{H_1}^{H_2} \left(\frac{\partial M}{\partial T} \right)_{P,H} dH \quad (1)$$

Если намагниченность измеряется через достаточно малые интервалы температуры, можно использовать аппроксимацию:

$$\Delta S_M(T_{ад}, H_1 \rightarrow H_2) = \mu_0 \int_{H_1}^{H_2} \frac{M_{i+1} - M_i}{T_{i+1} - T_i} dH \quad (2)$$

где M_i и M_{i+1} – значения намагниченности, измеренные при температурах T_i и T_{i+1} в поле H_i . В данном случае необходимо сделать небольшое замечание. Соотношение Максвелла для определения ΔS_M исходит из условия, что намагниченность измеряется при изотермических условиях, т.е. при постоянной температуре. Измерения в импульсных магнитных полях фактически проводятся в квазиadiaбатических условиях, так как скорость развертки магнитного поля очень большая, благодаря чему образец не успевает обмениваться энергией с окружающей средой и нагревается (за счет магнитокалорического эффекта). Тем не менее, мы для оценки ΔS_M использовали данные $M(H)$ и соотношение Максвелла, имея в виду, что в реальных холодильных машинах скорость развертки поля

составит несколько десятков или сотен Тл/сек, при этом процессы намагничивания/размагничивания в термодинамических циклах холодильных машин будут близкими к квазиадиабатическим, а не к изотермическим.

Результаты оценки изменения энтропии приведены на рисунке 3 (а, б, в). Максимальные величины ΔS_M сплавов $\text{LaFe}_{11.2-x}\text{Mn}_x\text{Co}_{0.7}\text{Si}_{1.1}$ в поле 180 кЭ равны 38, 30, 32 Дж/кг·К соответственно для $x=0.1, 0.2, 0.3$. Кроме основного максимума на зависимостях $\Delta S_M(T)$ при разных полях наблюдаются небольшие аномалии, которые являются характерными для системы $\text{La}(\text{Fe},\text{Si})_{13}$ и указывают на магнитную неоднородность или наличие вторых фаз. На вставках рисунка 3(а, б, в) приведены $\Delta S_{max}(H)$ в магнитных полях до 180 кЭ. Как было показано в [15] в рамках теории среднего поля, зависимость $\Delta S_M(H)$ вблизи T_C описывается степенной зависимостью: $\Delta S_M \sim H^n$, где $n=1$ при $T < T_C$, $n=2$ при $T > T_C$ и $n=2/3$ вблизи T_C в случае фазовых переходов второго рода. Как видно, поведение $\Delta S_{max}(H)$ для всех образцов описывается зависимостью вида $\Delta S_{max}(H) \sim H^n$ где $n=2/3$. Для примера мы сравнили значения ΔS_M для состава $\text{LaFe}_{11.1}\text{Mn}_{0.1}\text{Co}_{0.7}\text{Si}_{1.1}$ полученные в импульсных магнитных полях из данных намагниченности и из данных теплоемкости, которые хорошо согласуются между собой и соответственно равны 25 Дж/кг·К и 21 Дж/кг·К [A1] в магнитных полях 80 кЭ.

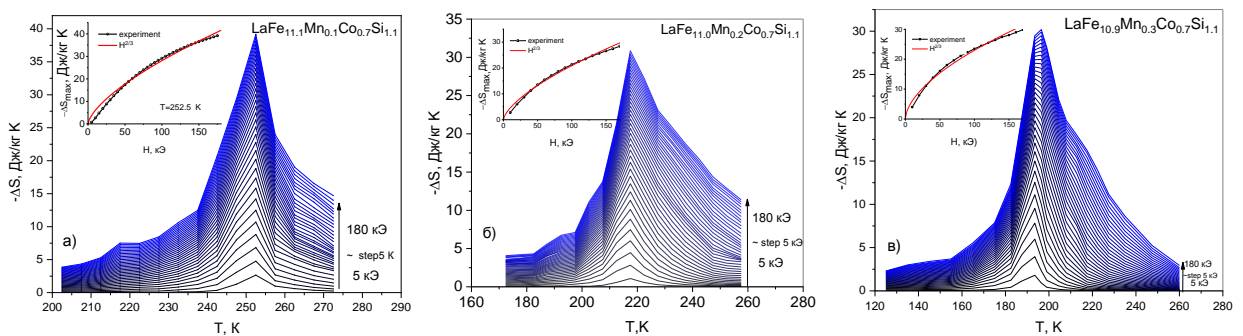


Рисунок 3 — Изменения энтропии ΔS_M при изменении магнитного поля до 180 кЭ а) для $\text{LaFe}_{11.1}\text{Mn}_{0.1}\text{Co}_{0.7}\text{Si}_{1.1}$ б) для $\text{LaFe}_{11.0}\text{Mn}_{0.2}\text{Co}_{0.7}\text{Si}_{1.1}$ и в) для $\text{LaFe}_{10.9}\text{Mn}_{0.3}\text{Co}_{0.7}\text{Si}_{1.1}$. На вставках – зависимости $\Delta S_M(H)$ вблизи T_C .

Большие значения изменения магнитной энтропии в сплавах La-Fe-Si являются следствием гигантских магнитообъемных эффектов, где изменение объема решетки может достигать $\sim 1\%$ [7]. Оценки решеточного и магнитного вкладов в МКЭ показывают, что в соединениях с фазовыми переходами первого рода (FeRh, MnAs) решеточный вклад может достигать до 70% от общей величины МКЭ в поле 80 кЭ [16].

На рисунке 4 (а,б,в) приведены экспериментальные кривые зависимости магнитострикции для сплавов $\text{LaFe}_{11.2-x}\text{Mn}_x\text{Co}_{0.7}\text{Si}_{1.1}$ ($x=0.1, 0.2, 0.3$) в импульсных

магнитных полях до 180 кЭ. Измерения магнитострикции выполнены в продольной конфигурации, т.е. с полем, параллельным изменению длины образца $\Delta l/l$. Максимальные значения магнитострикции наблюдаются при температуре фазовых переходов (T_C) и имеют тенденции к насыщению в сильных полях. Аналогичная зависимость намагниченности от магнитного поля вблизи T_C (см. рисунок 2) указывает на единую природу механизма, лежащего в основе наблюдаемой зависимости $\Delta l/l_0(H)$ и $M(H)$. Изменившиеся под влиянием магнитного поля магнитные взаимодействия индуцируют изменение сил межатомного взаимодействия, что приводит к гигантским значениям магнитострикции, достигающие в поле 180 кЭ $\sim 0.15-0.27\%$.

Данные по магнитострикции можно использовать для выделения вклада структурной подсистемы ΔS_{str} в оцененное по данным $M(T,H)$ изменение энтропии ΔS_M , если воспользоваться эмпирической связью $\Delta V/V$ и ΔS_{str} , приведенной в [16] и имеющий вид $\Delta S_{str} = 12.5 (\Delta V/V) \%$. Предполагая изотропный характер магнитострикции $\Delta V/V(H) = 3\Delta l/l(H)$ и используя экспериментальные значения $\Delta l/l_0 = 0.185 \%$, 0.061% и 0.118% в поле $H=50$ кЭ для образцов $x=0.1$, 0.2 и 0.3 соответственно, получаем следующие значения для структурной составляющей ΔS_{str} : $\Delta S_{str}=6.93$ Дж/кг·К, 2.25 Дж/кг·К и 4.5 Дж/кг·К, что составляет 40% , $\sim 17\%$ и $\sim 28 \%$ от общего МКЭ (17.29 , 13.4 и 16 Дж/кг·К) для составов с $x=0.1$, 0.2 и 0.3 соответственно.

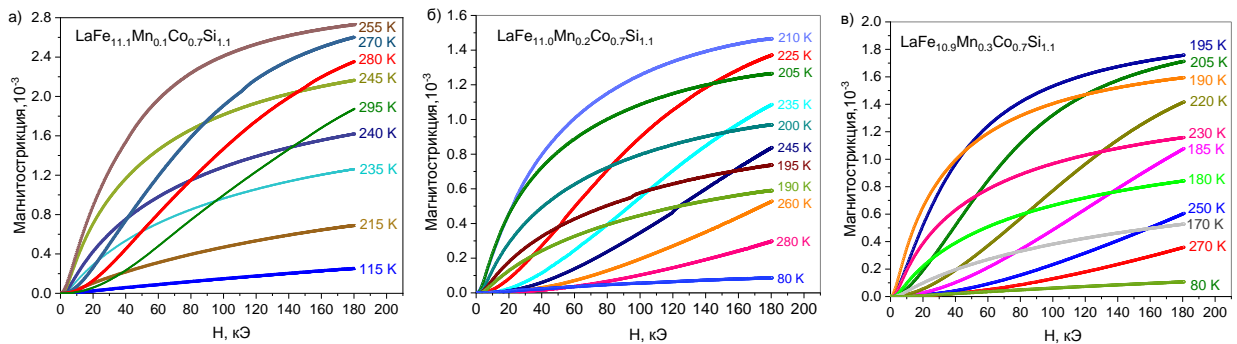


Рисунок 4 — Продольная магнитострикция в импульсных магнитных полях до 180 кЭ: а) состава $\text{LaFe}_{11.1}\text{Mn}_{0.1}\text{Co}_{0.7}\text{Si}_{1.1}$ б) состава $\text{LaFe}_{11.0}\text{Mn}_{0.2}\text{Co}_{0.7}\text{Si}_{1.1}$ и в) состава $\text{LaFe}_{10.9}\text{Mn}_{0.3}\text{Co}_{0.7}\text{Si}_{1.1}$.

Измерения удельной теплоемкости дают информацию о решеточных и магнитных возбуждениях. Как видим из рисунка 5(а), на температурных зависимостях теплоемкости для всех образцов наблюдаются аномалии, связанные с магнитными фазовыми переходами ФМ-ПМ с пиками при $T_C = 248$ К ($x=0.1$), 227 К ($x=0.2$), 198 К ($x=0.3$), которые при приложении внешнего магнитного поля подавляются и смещаются в сторону высоких температур. На рисунке 5 (б) представлены результаты измерения удельной теплоемкости

сплава $\text{LaFe}_{11.1}\text{Mn}_{0.1}\text{Co}_{0.7}\text{Si}_{1.1}$ в интервале температур 80-350 К в магнитных полях до 80 кЭ. Магнитное поле подавляет аномалию и смещает температуру максимума в сторону высоких температур на 25 К в поле 80 кЭ. Пунктирная линия соответствует решеточной теплоемкости, рассчитанной из теории теплоемкости Дебая по формуле:

$$C_{lattice} = 9nR \left(\frac{T}{D}\right)^3 \int_0^{\frac{T}{D}} \frac{x^4 e^x}{(e^x - 1)^2} dx, \quad x = \frac{h\omega}{k_B T} \quad (3)$$

где $n=15$ – число атомов в элементарной ячейке, $R=8.31$ Дж/моль·универсальная газовая постоянная, $D=430$ К – температура Дебая, T – температура, $h=6.582 \cdot 10^{-16}$ эВ·с – постоянная Планка, $\omega=10^4$ Гц – частота оптических фононов, $k_B=8.61 \cdot 10^{-5}$ эВ/К – постоянная Больцмана.

Данные магнитной составляющей теплоемкости (C_{mag}) были получены путем вычета решеточной составляющей ($C_{lattice}$) из экспериментальных зависимостей удельной теплоемкости (C_p), представленных на рис.6 (а). С увеличением доли Mn в материале величина максимум магнитной (аномальной части) падает, для состава $x=0.3$ подавление составляет более чем в 2 раза относительно $x=0.1$. Из графиков магнитной составляющей теплоемкости были построены зависимости температурного хода энтропии по формуле:

$$S = \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_{mag}}{T} dT \quad (4)$$

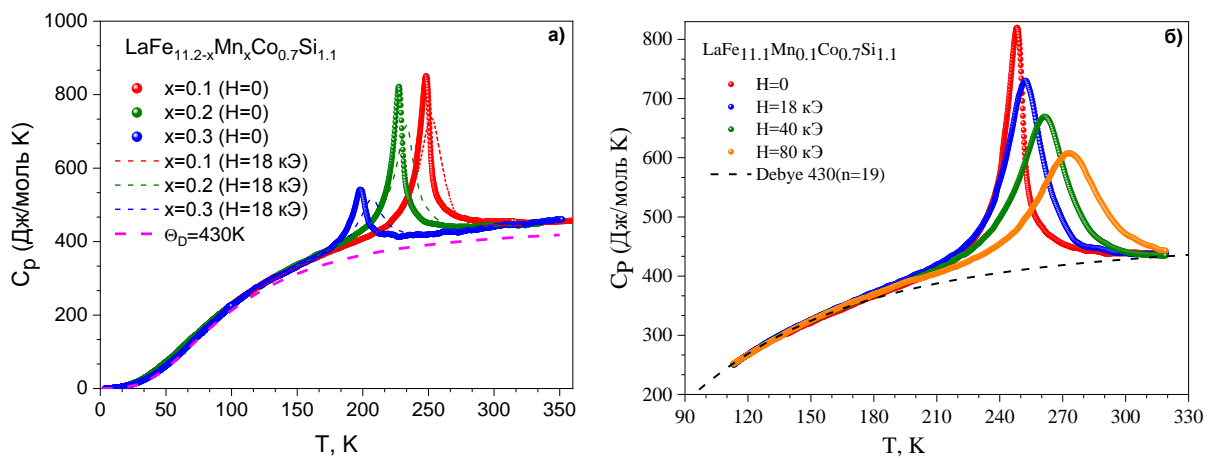


Рисунок 5 — а) Температурные зависимости удельной теплоемкости без поля и в магнитном поле 18 кЭ в широком интервале температур (4 – 360 К) для образцов $\text{LaFe}_{11.2-x}\text{Mn}_x\text{Co}_{0.7}\text{Si}_{1.1}$ ($x=0.1, 0.2, 0.3$), б) температурная зависимость удельной теплоемкости образца $\text{LaFe}_{11.1}\text{Mn}_{0.1}\text{Co}_{0.7}\text{Si}_{1.1}$ в магнитных полях 0, 18, 40 и 80 кЭ. Пунктирная линия соответствует решеточному вкладу в теплоемкость, рассчитанный из теории Дебая.

Известно, что по результатам исследования теплоемкости в поле и без поля можно получить наиболее полную информацию о магнитокалорических характеристиках (ΔS_M ,

$\Delta T_{\text{ад}}$) магнитных материалов, поскольку полную энтропию твердого тела можно рассчитать из теплоемкости с помощью формулы:

$$S = \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_P}{T} dT + \delta S \quad (5)$$

т.е. $\Delta S_M(T)$ рассчитывается как изотермическая разность:

$$\Delta S_M(T)_{\Delta H} = S(T)_{H=0} - S(T)_{H=H} \quad (6)$$

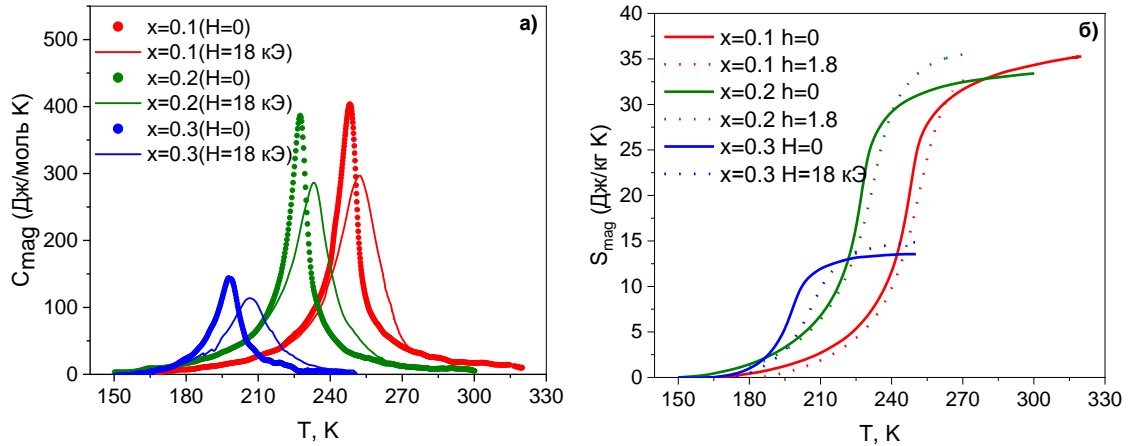


Рисунок 6 — Температурные зависимости магнитной части теплоемкости ($C_{\text{mag}} = C_{\text{exp}} - C_P$) (а) и энтропии (б) без поля и в магнитном поле 18 кЭ для составов $\text{LaFe}_{11.2-x}\text{Mn}_x\text{Co}_{0.7}\text{Si}_{1.1}$ ($x=0.1, 0.2, 0.3$) полученные из данных теплоемкости по формуле (5).

а $\Delta T_{\text{ад}}(T)$ рассчитывается как изоэнтропическая разность:

$$\Delta T_{\text{ад}}(T)_{\Delta H} = T(S)_{H=0} - T(S)_{H=H} \quad (7)$$

Полученные таким образом зависимости ΔS_M и $\Delta T_{\text{ад}}$ в магнитных полях 18, 40 и 80 кЭ для образца $\text{LaFe}_{11.1}\text{Mn}_{0.1}\text{Co}_{0.7}\text{Si}_{1.1}$ приведены на рис. 7 (а, б, в).

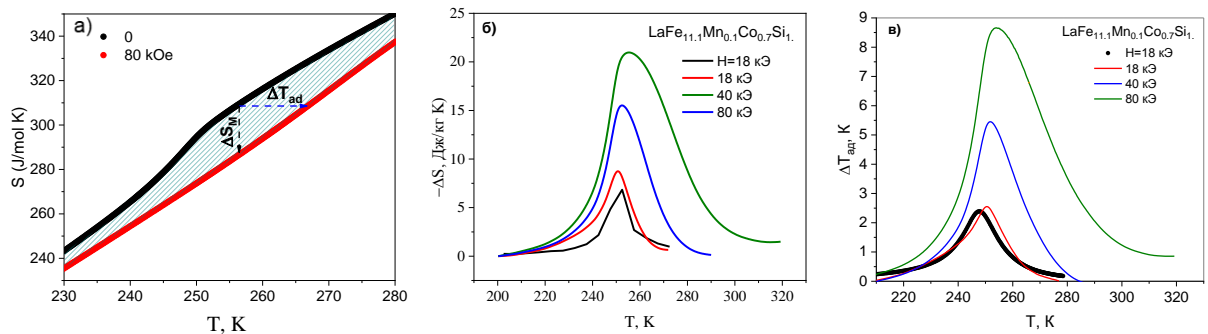


Рисунок 7 — а) Температурная зависимость магнитной энтропии при $H=0$ и 80 кЭ, вычисленная по формуле (5), б) и в) температурные зависимости ΔS_M и $\Delta T_{\text{ад}}$ полученные из данных $S(T, H)$ по схеме приведенном на рисунке 7(а) сплава $\text{LaFe}_{11.1}\text{Mn}_{0.1}\text{Co}_{0.7}\text{Si}_{1.1}$.

Максимальная величина ΔS_M в поле 80 кЭ равна -21 Дж/кг·К (рисунок 7(б)), находится в хорошем согласии со значениями $\Delta S_{max} = -25$ Дж/кг·К, полученным из данных $M(T, H)$ в импульсном магнитном поле 80 кЭ. На рисунке 7(б) приведены зависимости $\Delta T_{ад}$, полученные из данных теплоёмкости и для сравнения в поле 18 кЭ приведены результаты прямых измерений, которые показывают хорошее согласие прямых и косвенных оценок. Максимальная величина $\Delta T_{ад}$ в поле 80 кЭ равна ~ 8.78 К.

Результаты прямых измерений МКЭ сплавов $\text{LaFe}_{11.2-x}\text{Mn}_x\text{Co}_{0.7}\text{Si}_{1.1}$ ($x=0.1, 0.2, 0.3$) в переменном магнитном поле ($H=18$ кЭ, $f=0.2$ Гц) представлены на рисунке 8(а). Видно, что для сплава с $x=0.1$ максимальное значение адиабатического изменения температуры составляет $\Delta T_{ад}=2.4$ К. Увеличение концентрации марганца приводит к незначительному уменьшению величины МКЭ до $\Delta T_{ад}=2.2$ К для $x=0.2$ при $T_C=227$ К и $\Delta T_{ад}=2.1$ К при $T_C=202$ К для $x=0.3$ соответственно.

Композитные структуры из магнитокалорических материалов с близко расположенными T_C и с примерно одинаковыми значениями МКЭ представляют интерес при создании каскадных холодильных устройств. Приведенный результат на рисунке 8(а) показывает, что путем замещения $\text{Fe} \rightarrow \text{Mn}$ можно получить материалы с близкими магнитокалорическими свойствами для создания многослойной структуры для каскадных холодильных машин.

На рисунке 8(б) представлены результаты прямых измерений МКЭ $\text{LaFe}_{11.2}\text{Co}_{0.7}\text{Si}_{1.1}$ в магнитных полях до 80 кЭ. Максимальная величина МКЭ в поле 80 кЭ равна $\Delta T_{ад}=7$ К. В интервале полей 20-60 кЭ зависимость $\Delta T_{max}=f(H)$ для рассматриваемого образца описывается выражением $\Delta T \sim H^{0.66}$. Выше 60 кЭ наблюдается отклонение от данной зависимости, что может быть следствием структурных изменений в материале.

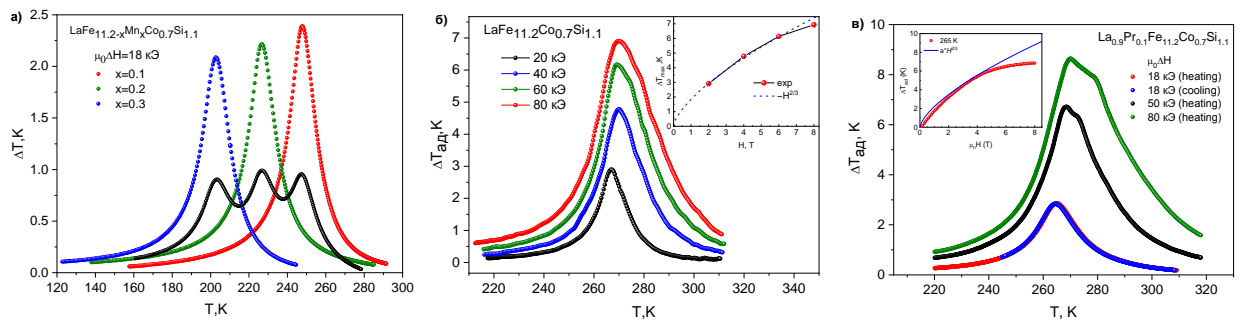


Рисунок 8 — а) температурная зависимость $\Delta T_{ад}$ сплава $\text{LaFe}_{11.2-x}\text{Mn}_x\text{Co}_{0.7}\text{Si}_{1.1}$ ($x=0.1, 0.2, 0.3$) в магнитном поле 18 кЭ, б) зависимости $\Delta T_{ад}(T)$ сплава $\text{LaFe}_{11.2}\text{Co}_{0.7}\text{Si}_{1.1}$ в полях 20, 40, 60 и 80 кЭ, в) зависимости $\Delta T_{ад}(T)$ сплава $\text{La}_{0.9}\text{Pr}_{0.1}\text{Fe}_{11.2}\text{Co}_{0.7}\text{Si}_{1.1}$ переменных магнитных полях до 80 кЭ. На вставке приведены полевые зависимости ΔT_{max} , сплошная линия $\Delta T_{ад}=a \cdot H^{2/3}$.

На рисунке 8(в) представлены температурные зависимости $\Delta T_{ад}$ в циклических магнитных полях различной амплитуды сплава $La_{0.9}Pr_{0.1}Fe_{11.2}Co_{0.7}Si_{1.1}$. Максимальные значения $\Delta T_{ад}$ составили 2.8, 6.71 и 8.63 К при температурах 265, 268.5 и 270 К в магнитных полях 18, 50 и 80 кЭ соответственно. Ширина на полувысоте кривой $\Delta T_{ад}(T)$ достигает 20 К в магнитном поле 18 кЭ и почти 40 К в магнитном поле 80 кЭ. На вставке на рисунка 8(в) показаны зависимости $\Delta T_{ад}(H)$. При температуре 265 К магнитокалорический эффект растет с зависимостью, близкой к $\sim H^{2/3}$, но в магнитных полях выше 40 кЭ, наблюдается отклонение от этой закономерности и максимум эффекта стремится к насыщению, проявляя признаки, характерные для материалов с фазовыми переходами первого рода. Поэтому можно утверждать, что в $La_{0.9}Pr_{0.1}Fe_{11.2}Co_{0.7}Si_{1.1}$ фазовый переход первого рода близок к переходу второго рода.

Четвертая глава посвящена исследованию прямых измерений адиабатического изменения температуры в соединениях $La(Pr)Fe_{11.2-x}Mn_xCo_{0.7}Si_{1.1}$ в переменных магнитных полях 6.2 и 12 кЭ с частотой до 30 Гц: исследовано влияние частоты и продолжительности воздействия циклического магнитного поля на величину и стабильность магнитокалорических свойств, которые позволяют оценить перспективу использования данных соединений в качестве рабочего тела твердотельных магнитных холодильных машин и определить область рабочих частот этих машин.

На рисунке 9(а) представлены температурные зависимости $\Delta T_{ад}$ в $LaFe_{11.2-x}Mn_xCo_{0.7}Si_{1.1}$ ($x=0.1, 0.2, 0.3$) при различных частотах изменения магнитного поля с амплитудой 12 кЭ. Величина эффекта состава $x=0.1$ на частоте 1 Гц составляет 2.07 К, а на частоте 20 Гц - 1.72 К, т. е. наблюдается уменьшение эффекта с ростом частоты циклического поля примерно на 17%. В двух других соединениях уменьшение эффекта с ростом частоты выражено слабее. То есть увеличение концентрации Mn приводит к частотной стабилизации $\Delta T_{ад}$ в циклических магнитных полях. Считается, что в материалах с фазовыми переходами второго рода вследствие отсутствия структурных изменений, времена магнитной релаксации будут малыми и соответственно $\Delta T_{ад}$ не должен зависеть от изменения магнитного поля.

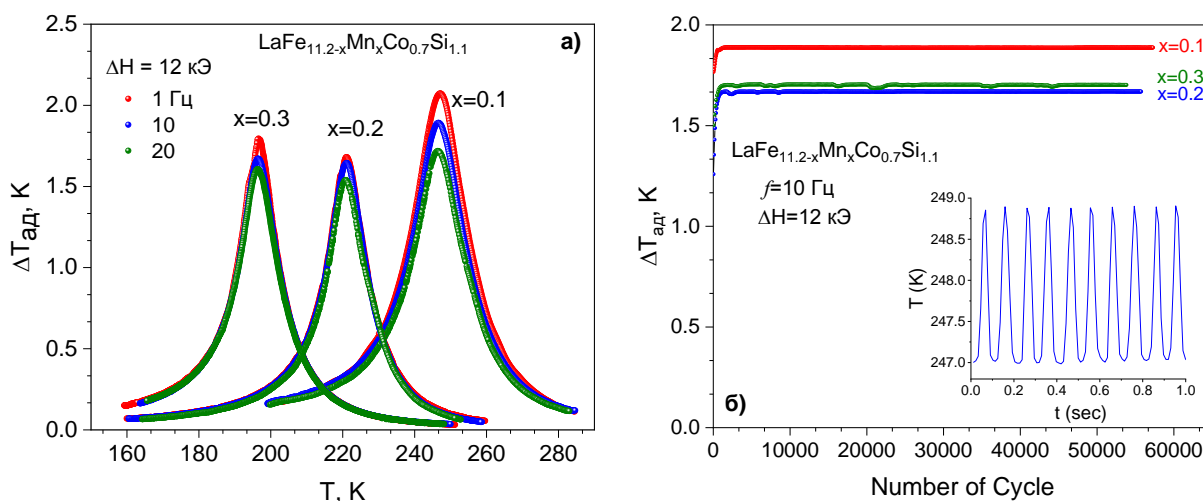


Рисунок 9 — а) температурные зависимости $\Delta T_{ад}$ сплавов $\text{LaFe}_{11.2-x}\text{Mn}_x\text{Co}_{0.7}\text{Si}_{1.1}$ ($x=0.1, 0.2, 0.3$) в циклическом магнитном поле 12 кЭ при $f=1, 10$ и 20 Гц, б) зависимость $\Delta T_{ад}$ от числа циклов включения/выключения магнитного поля вблизи T_C при $f=10$ Гц сплавов $x=0.1, 0.2, 0.3$ (на вставке первые 10 циклов включения/выключения магнитного поля).

Важным требованием к магнитокалорическим материалам является не только частотная стабильность, т.е. независимость $\Delta T_{ад}$ от частоты изменения магнитного поля, но и стабильность магнитокалорических свойств при долговременном воздействии переменного магнитного поля. Результаты исследования долговременного воздействия циклического магнитного поля 12 кЭ при частоте 10 Гц на величину $\Delta T_{ад}$ показывают стабильность эффекта (без признаков деградации) вплоть до 60000 циклов включения/выключения (см. рисунок 9 (б)). Данный факт является принципиально важным с точки зрения применимости этих материалов в технологии магнитного охлаждения, где наряду с большим МКЭ, важна и стабильность эффекта в циклических полях.

Также, получены результаты температурных зависимостей $\Delta T_{ад}$ сплава $\text{La}_{0.9}\text{Pr}_{0.1}\text{Fe}_{11.2}\text{Co}_{0.7}\text{Si}_{1.1}$ при различных частотах изменения магнитного поля с амплитудой 6.2 и 12 кЭ. Величина эффекта на частоте 1 Гц составляет 1.18 К и 1.13 К на частоте 22 Гц, в поле 6.2 кЭ (см. рисунок 10 (а)), т. е. наблюдается уменьшение эффекта менее чем на 5 %. При этом ширина эффекта практически не изменяется и составляет 12 К на полувысоте эффекта. Это означает, что значение относительной охлаждающей мощности (RCP) не меняется с частотой. Такая, слабая зависимость МКЭ от частоты поля в соединении $\text{La}_{0.9}\text{Pr}_{0.1}\text{Fe}_{11.2}\text{Co}_{0.7}\text{Si}_{1.1}$ является неожиданным, поскольку даже в гадолинии зависимость от частоты сильнее. Более того, в некоторых материалах при частоте 20 Гц магнитокалорический эффект практически полностью подавляется.

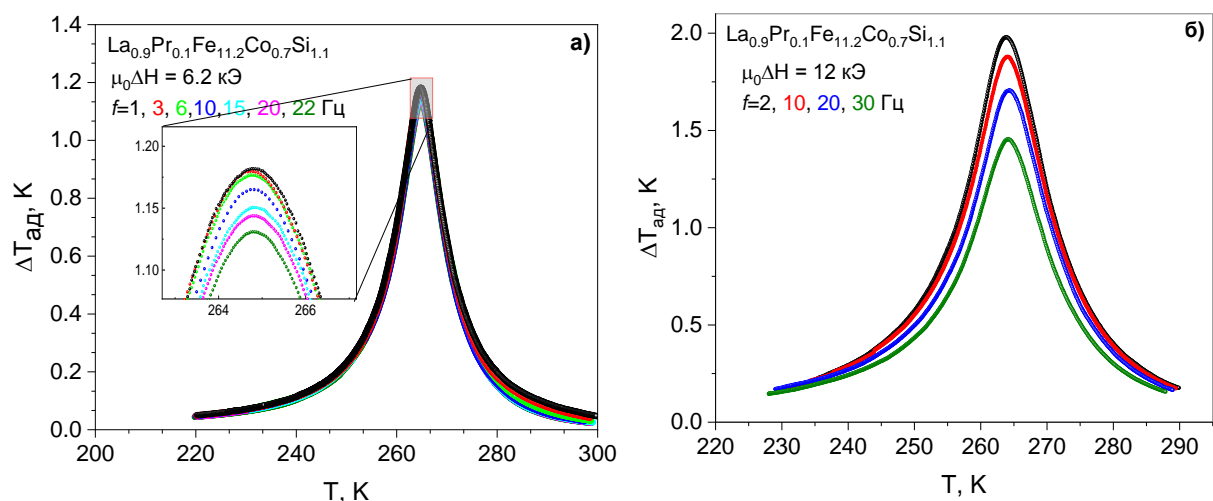


Рисунок 10 — Адиабатическое изменение температуры сплава $\text{La}_{0.9}\text{Pr}_{0.1}\text{Fe}_{11.2}\text{Co}_{0.7}\text{Si}_{1.1}$ в циклическом магнитном поле 6.2 (при частотах $f=1, 3, 6, 10, 15, 20$ и 22 Гц) и 12 кЭ (при частотах $f=1, 10, 20$ и 30 Гц).

Для сравнения, были исследованы магнитокалорические свойства соединения $\text{La}_{0.9}\text{Pr}_{0.1}\text{Fe}_{11.2}\text{Co}_{0.7}\text{Si}_{1.1}$ в переменных магнитных полях амплитудой 12 кЭ (рисунок 10 (б)). Как видим, из рисунка 10 (б) в магнитном поле 12 кЭ наблюдается заметное уменьшение значения МКЭ при увеличении частоты магнитного поля. Небольшое уменьшение значения МКЭ в переменном магнитном поле 6.2 кЭ означает, что значение RCP не меняется с частотой (см. рисунок 11 (а)). RCP для соединения $\text{La}_{0.9}\text{Pr}_{0.1}\text{Fe}_{11.2}\text{Co}_{0.7}\text{Si}_{1.1}$ на частоте 1 Гц при изменении поля 6.2 кЭ составляет 29.5 Дж/кг, а при частоте 22 Гц – 27.5 Дж/кг. Результаты показывают, что верхний предел рабочих частот магнитных холодильников не ограничен 22 Гц с точки зрения величины МКЭ или RCP при использовании в качестве хладагента сплава $\text{La}_{0.9}\text{Pr}_{0.1}\text{Fe}_{11.2}\text{Co}_{0.7}\text{Si}_{1.1}$, в относительно слабых полях 6.2 кЭ. В магнитном поле 12 кЭ наблюдается заметное уменьшение значения МКЭ и температурной ширины МКЭ, соответственно уменьшается и RCP. RCP на частоте 2 Гц при изменении поля 12 кЭ составляет 62.2 Дж/кг и 45.4 Дж/кг на частоте 30 Гц. В поле 1.2 кЭ на частоте 22 Гц (это максимальная частота источника поля 6.2 кЭ) значение RCP равен 51.1 Дж/кг, что почти вдвое больше, чем в поле 6.2 кЭ.

Различное поведение МКЭ в этих полях можно объяснить тем, что поле 6.2 кЭ не вызывает магнитоструктурного перехода, а поля 12 кЭ достаточно для индукции некоторых обратимых изменений решетки. Времена релаксации магнитоструктурного перехода могут достигать значительных значений, что может быть причиной заметной частотной зависимости МКЭ в больших полях. Как было отмечено выше, причиной может быть и рост

скорости изменения поля, так как при одинаковой частоте изменения поля скорость изменения поля в источнике 12 кЭ почти в два раза выше, чем в источнике поля 6.2 кЭ.

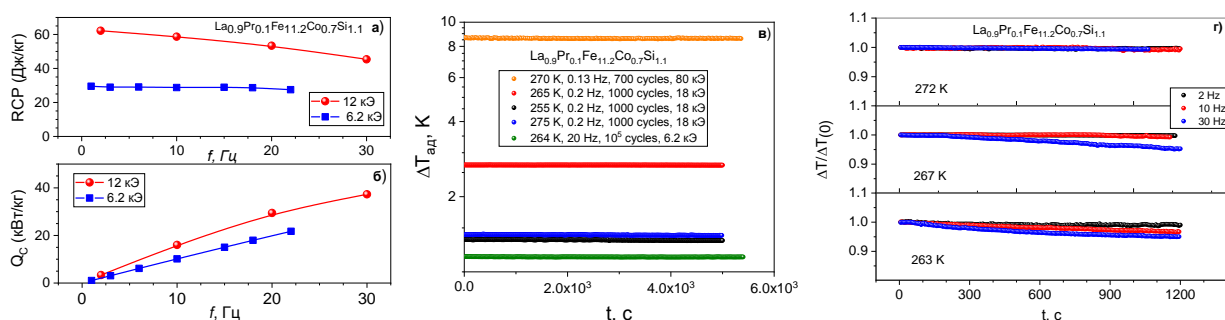


Рисунок 11 — а) RCP vs частота магнитного поля, б) Q_c - мощность охлаждения системы vs частота магнитного поля, в) и г) временные зависимости адиабатического изменения температуры $\Delta T_{ад}$ сплава $La_{0.9}Pr_{0.1}Fe_{11.2}Co_{0.7}Si_{1.1}$ в циклических магнитных полях различной интенсивности.

На рисунке 11 (б) показана мощность охлаждения системы Q_c . В поле 6.2 кЭ значения Q_c составляют около 1 и 21.7 кВт/кг при частотах 1 и 22 Гц соответственно, в то время как при изменении поля 1.2 Т Q_c составляют около 3.3 и 37.3 кВт/кг, на частотах 2 и 30 Гц (при частоте 22 Гц Q_c равен 30.5 кВт/кг). Полученные результаты показывают, что использование этого материала и переменных магнитных полей позволяет существенно увеличить мощность охлаждающих машин. Хотя в магнитном поле 12 кЭ значение RCP уменьшается (рисунок 11 (а)), видно, что мощность охлаждения системы увеличивается. Это означает, что даже при таком заметном снижении МКЭ на высоких частотах можно использовать материал в магнитных холодильниках.

Это же соединение было исследовано в долговременных циклических магнитных полях. На рисунке 11(б) показаны временные зависимости МКЭ при непрерывно приложенных циклических магнитных полях различных амплитуд, но малой частоты (0.2 Гц и 0.13 Гц) при температуре максимума эффекта, а также при температурах ниже и выше максимума. Как показано на рисунке, значение МКЭ не меняется после 1000 циклов приложения магнитного поля 18 кЭ, или 700 циклов в магнитном поле 80 кЭ, независимо от температуры. В магнитном поле 6.2 кЭ мы проводили измерения в течении 1.5 часов с частотой изменения поля 20 Гц, что составляет более 100 тысяч циклов приложения поля. Результаты показывают, что даже такое количество циклов не приводит к сколько-нибудь заметным изменениям величины МКЭ.

Изменение параметров решетки является существенным фактором, влияющим на возможную деградацию свойств этих материалов. Если магнитное поле не вызывает структурного перехода и нет температурного гистерезиса, мы не можем ожидать какой-

либо деградации свойств сплава, даже при огромном количестве циклов применения в полевых условиях. В магнитное поле 6.2 кЭ, малые изменения параметров решетки не может привести к какому-либо проявлению деградации. Как видим из рисунка, и в сильных полях циклическое воздействие поля малой частоты (18 и 80 кЭ) не приводит к деградации МКЭ. Из этого можно сделать вывод, что фазовый переход в сильных полях, даже если является переходом первого рода, является полностью обратимым.

На рисунке 11(в) приведены временные зависимости адиабатического изменения температуры $\Delta T_{ад}$ в $La_{0.9}Pr_{0.1}Fe_{11.2}Co_{0.7}Si_{1.1}$ в циклических магнитных полях 12 кЭ при различных частотах изменения поля. В отличие от случая поля 6.2 кЭ, видно, что в зависимости от температуры, при высоких частотах изменения поля наблюдается явление деградации МКЭ. С учетом того, что явление деградации свойственно именно системам с магнитоструктурными фазовыми переходами, и из наших исследований, которые показывают, что в поле 12 кЭ при больших частотах наблюдается как зависимость МКЭ от частоты, так и явление деградации МКЭ, мы можем сделать вывод, что здесь основную роль играет структурная подсистема. А именно, мы предполагаем, что времена релаксации структурной подсистемы достигают больших величин, из-за чего наблюдается зависимость МКЭ от частоты, а также необратимость фазовых переходов выше определенных частот, благодаря чему наблюдается и деградация МКЭ.

В **заключении** представлены основные выводы работы, которые заключаются в следующем:

1. Показано, что слабое замещение атомов Fe атомами Mn в сплавах $LaFe_{11.2-x}Mn_xCo_{0.7}Si_{1.1}$ приводит к уменьшению температуры Кюри T_C от 247 до 198 К и не вызывает существенных изменений в поведении магнитных и магнитокалорических свойств. Магнитополевая и температурная зависимости намагниченности вблизи T_C соответствуют фазовому переходу второго рода.
2. Установлено, что в сплаве $LaFe_{11.1}Mn_{0.1}Co_{0.7}Si_{1.1}$ сравнение численных значений параметров $\Delta T_{ад}$ и ΔS_M из прямых измерений и косвенных оценок находятся в хорошем согласии.
3. Численные значения изотермического изменения энтропии ΔS_M в сплавах $LaFe_{11.2-x}Mn_xCo_{0.7}Si_{1.1}$ в поле 180 кЭ равны 38 Дж/кг·К, 30 Дж/кг·К и 32 Дж/кг·К для $x = 0.1, 0.2, 0.3$ соответственно.
4. Исследования частотных зависимостей МКЭ показали:
 - в сплавах $La(Pr)Fe_{11.2-x}Mn_xCo_{0.7}Si_{1.1}$ в поле 6.2 кЭ наблюдается слабая зависимость МКЭ от частоты изменения поля (изменение $\Delta T_{ад}$ менее 5% при изменении частоты

от 2 до 20 Гц), в то время как в магнитных полях 12 кЭ частотная зависимость $\Delta T_{ад}$ существенно сильнее (до 17 %);

- оценки частотных зависимостей относительной охлаждающей мощности и хладоемкость показывают, что верхний предел рабочих частот магнитных холодильников может достигать нескольких десятков герц.
5. Установлено, что стабильность величины МКЭ в долговременно приложенных переменных магнитных полях:
- в соединениях $LaFe_{11.2-x}Mn_xCo_{0.7}Si_{1.1}$ длительное воздействие циклического магнитного поля частотой до 10 Гц (до 100 тыс. циклов вкл/выкл. поля) не приводит к изменению величины $\Delta T_{ад}$
 - в соединении $La_{0.9}Pr_{0.1}Fe_{11.2}Co_{0.7}Si_{1.1}$ при частотах более 10 Гц в магнитных полях 12 кЭ наблюдается деградация МКЭ.

Публикации автора по теме диссертации

В изданиях, рекомендованных ВАК

- A1.** *Абдулкадирова Н.З.* Теплоемкость и магнитокалорический эффект соединений $LaFe_{11.2-x}Mn_xCo_{0.7}Si_{1.1}$ ($x = 0, 0.1, 0.2, 0.3$) / Н. З. Абдулкадирова, А. М. Алиев, А. Г. Гамзатов, Р. Gebara // Физика твердого тела. – 2020. – Т. 62. – С. 752–755.
- A2.** *Абдулкадирова Н.З.* Теплофизические и магнитокалорические свойства сплава $LaFe_{11.1}Mn_{0.1}Co_{0.7}Si_{1.1}$ / Н. З. Абдулкадирова, А. Г. Гамзатов, А. М. Алиев, Р. Gebara // Физика металлов металловедение. – 2022. – Т. 123. – С. 443–447.
- A3.** *Абдулкадирова Н.З.* Намагниченность и магнитострикция сплавов $LaFe_{11.2-x}Mn_xCo_{0.7}Si_{1.1}$ ($x = 0.1, 0.2, 0.3$) в импульсных магнитных полях / Н. З. Абдулкадирова, А. Г. Гамзатов, А. Б. Батдалов и др. // Физика металлов металловедение. – 2023. – Т. 124 – С. 1051–1057.

В изданиях, входящих в международную базу цитирования Web of Science и Scopus

- A4.** *Abdulkadirova N.Z.* Magnetostriction and magnetocaloric properties of $LaFe_{11.1}Mn_{0.1}Co_{0.7}Si_{1.1}$ alloy: direct and indirect measurements / N.Z. Abdulkadirova, A.G. Gamzatov, K.I. Kamilov [et al.] // Journal of Alloys and Compounds. – 2022. – V. 929. – P. 167348.
- A5.** *Aliev A.M.* Magnetocaloric properties of $La_{0.9}Pr_{0.1}Fe_{11.2}Co_{0.7}Si_{1.1}$ compound through direct measurements under cyclic magnetic fields up to 30 Hz / A.M. Aliev, A.G. Gamzatov, N.Z.

Объекты интеллектуальной собственности

- [A6.](#) Программа для автоматизации процесса измерения магнитокалорического эффекта (МКЭ) в переменных (циклических) магнитных полях / А. М. Алиев, Н. З. Абдулкадирова. – №20186166609. заяв. 26.06.2018, дата регистрации 13.08.2018.
- [A7.](#) Программа для измерения теплоемкости методом ас-калориметрии / А.М.Алиев, Н.З.Абдулкадирова. – №20206180889. – дата регистрации 16.07.2020 г.
- [A8.](#) Программа для измерения временной зависимости магнитокалорического эффекта / А.М.Алиев, Н.З.Абдулкадирова. №2021619929. – дата регистрации 18.06.2021 г.

Список литературы

1. *Weiss, P.* Le phenomene magnetocalorique / P. Weiss, A. Piccard // J. Phys. Theor. Appl. – 1917. – V. 7 (1). – P. 103-109.
2. *Debye, P.* Einige Bemerkungen zur Magnetisierung bei tiefer Temperatur / P. Debye // Ann. Phys. – 1926. – V. 386. – P. 1154-1160.
3. *Giauque, W.F.* A thermodynamic treatment of certain magnetic effects. A proposed method of producing temperatures considerably below 1° absolute / W.F. Giauque // J. Am. Chem. Soc. – 1927. – V. 49 (8). – P. 1864–1870.
4. *Giauque, W.F.* Attainment of Temperatures Below 1° Absolute by Demagnetization of $Gd_2(SO_4)_3 \cdot H_2O$ / W.F. Giauque and D.P. MacDougall // Phys. Rev. – 1933. V. 43. P. 768.
5. *Brown, V.* Magnetic heat pumping near room temperature / V. Brown // J. Appl. Phys. – 1976. – V. 47. – P. 3673-3680.
6. *Pecharsky, V. K.* Giant Magnetocaloric Effect in $Gd_5(Si_2Ge_2)$ / V. K. Pecharsky and K. A. Gschneidner // Jr. Phys. Rev. Lett. – 1997. – 78. – P. 4494.
7. *Hu, Feng-xia.* Influence of negative lattice expansion and metamagnetic transition on magnetic entropy change in the compound $LaFe_{11.4}Si_{1.6}$ / Feng-xia Hu, Bao-gen Shen, Ji-rong Sun, Zhao-hua Cheng, Guang-hui Rao, Xi-xiang Zhang // Appl. Phys. Lett. – 2001.– V. 78. – P.3675.
8. *Jian Liu.* Giant magnetocaloric effect driven by structural transitions, Jian Liu, Tino Gottschall, Konstantin P. Skokov, James D. Moore, Oliver Gutfleisch // Nature Materials. – 2012. – V.11. – P.620–626.
9. *Yu, B.* A review of magnetic refrigerator and heat pump prototypes built before the year / B. Yu, M. Liu, P. W. Egolf, A. Kitanovski // International Journal of Refrigeration. – 2010. – V.33. –P.1029-1060.

10. *Lyubina, Ju.* Magnetocaloric materials for energy efficient cooling / Ju. Lyubina // *J. Phys. D: Appl. Phys.* – 2017. – V.50. – P. 053002.
11. *Bean, C. P.* Magnetic disorder as a first order phase transformation / C. P. Bean and D. S. Rodbell // *Phys. Rev.* – 1962. – V.126. – P.104.
12. *Камилов К.И.* Кандидатская диссертация. –Москва. –2004.
13. *Sullivan P.* Steady-state ac-temperature calorimetry / P. Sullivan, G. Seidel. // *Phys. Rev.* – 1968. – V.173. – P. 679-685.
14. *Алиев, А.М.* Магнитокалорические свойства манганитов в переменных магнитных полях / А.М.Алиев, А.Б.Батдалов, В.С.Калитка // *Письма в ЖЭТФ.* – 2016. – Т. 9 (10). – С. 739-739.
15. *Franco, V.* Field dependence of the magnetocaloric effect in materials with a second order phase transition: a master curve for the magnetic entropy change / Franco, V. J.S. Blázquez, A. Conde // *Appl. Phys. Lett.* – 2006. – V.89. – P. 222512.
16. *Aliev, A.M.* Reversible magnetocaloric effect in materials with first order phase transitions in cyclic magnetic fields: $\text{Fe}_{48}\text{Rh}_{52}$ and $\text{Sm}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{MnO}_3$ / Aliev, A.M. A.B. Batdalov, L.N. Khanov, A.P. Kamantsev, V.V. Koledov, A.V. Mashirov, V.G. Shavrov, R.M. Grechishkin, A.R. Kaul', and V. Sampath // *Appl. Phys. Lett.* – 2016. – V.109. – P.202407.