

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт физики им. Х.И. Амирханова
Дагестанского федерального исследовательского центра
Российской академии наук

На правах рукописи

Абдулкадирова Нурижат Зулпикаровна

**Магнитокалорические свойства
интерметаллических соединений
 $\text{La}(\text{Pr})\text{Fe}_{11.2-x}\text{Mn}_x\text{Co}_{0.7}\text{Si}_{1.1}$**

1.3.8 - физика конденсированного состояния

Диссертация на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Научный руководитель:
кандидат физ.-мат. наук,
Алиев Ахмед Магомедович

Махачкала – 2024

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	4
ГЛАВА 1. (ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ)	14
1.1. Сплавы на основе La-Fe-Si. Структурные свойства сплавов	14
1.2. Магнитные свойства соединений $\text{La}(\text{Fe}_{1-x}\text{Si}_x)_{13}$	16
1.3. Теплоемкость сплавов La-Fe-Si в области фазовых переходов	24
1.4. Магнитокалорические материалы	28
1.4.1. Термодинамика магнитокалорического эффекта	31
1.4.2. Магнитокалорический эффект в сплавах La(Pr)-Fe(Co)-Si(H)	33
1.4.3. Магнитокалорический эффект в циклических магнитных полях.	43
ГЛАВА 2. МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА	53
2.1 Измерение намагниченности в импульсных магнитных полях до 180 кЭ.	53
2.2 Измерение магнитострикции в импульсных магнитных полях до 180 кЭ.	54
2.3 Измерение теплоемкости	55
2.4 Измерение магнитокалорического эффекта	58
2.4.1 Косвенный метод	58
2.4.2 Классический прямой метод	58
2.5 Прямые измерения магнитокалорического эффекта в переменных (циклических) магнитных полях	59
ГЛАВА 3. МАГНИТОКАЛОРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СПЛАВОВ La-Fe-Co-Si: ПРЯМЫЕ ИЗМЕРЕНИЯ И КОСВЕННЫЕ ОЦЕНКИ	65
3.1 Образцы	65
3.2 Температурные и полевые зависимости 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 импульсных магнитных полях до 180 кЭ	66
3.3 Температурные и полевые зависимости магнитострикции 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	74
3.4. Теплоемкость сплавов $\text{LaFe}_{11.2-x}\text{Mn}_x\text{Co}_{0.7}\text{Si}_{1.1}$: температурные и магнитополевые зависимости	79
3.5 Низкотемпературная теплоемкость сплавов $\text{LaFe}_{11.2-x}\text{Mn}_x\text{Co}_{0.7}\text{Si}_{1.1}$	85
3.6 Прямые измерения адиабатического изменения температуры сплавов $\text{LaFe}_{11.2-x}\text{Mn}_x\text{Co}_{0.7}\text{Si}_{1.1}$	88

ГЛАВА 4. ВЛИЯНИЕ ЧАСТОТЫ ЦИКЛИЧЕСКОГО МАГНИТНОГО ПОЛЯ НА ВЕЛИЧИНУ АДИАБАТИЧЕСКОГО ИЗМЕНЕНИЯ ТЕМПЕРАТУРЫ	93
4.1 Магнитокалорический эффект в циклических магнитных полях в сплаве $\text{LaFe}_{11.2-x}\text{Mn}_x\text{Co}_{0.7}\text{Si}_{1.1}$	94
4.2 Магнитокалорический эффект в циклических магнитных полях в сплаве $\text{La}_{0.9}\text{Pr}_{0.1}\text{Fe}_{11.2}\text{Co}_{0.7}\text{Si}_{1.1}$	99
Выводы по главе	106
ЗАКЛЮЧЕНИЕ.....	108
БЛАГОДАРНОСТИ	109
ПУБЛИКАЦИИ АВТОРА ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ	110
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....	115

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы

Магнитокалорический эффект (МКЭ) впервые экспериментально был открыт в 1917 году Пьером Вейссом и Огюстом Пикардом во время 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]. Интерес к исследованию магнитокалорического эффекта значительно возрос после открытия материалов с гигантской величиной МКЭ: GdGeSi в 1997 году [6] и LaFeSi в 2001 году [7].

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.) [8-11]. Редкоземельные элементы гадолиний Gd и тербий Tb также относятся к материалам с гигантскими значениями МКЭ. Созданы десятки прототипов холодильных установок, в которых в качестве рабочего тела используется в основном гадолиний [12]. 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 магнитная холодильная машина будет машиной с периодическими циклами, а именно, рабочее тело (магнитокалорический материал) будет подвергаться периодическому воздействию магнитного поля, требования гигантской величины 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 и ее энергоэффективности, нужно повышать частоты рабочих циклов холодильных машин. Большинство экспериментальных результатов по исследованию МКЭ были получены при постоянных приложенных магнитных полях, посредством косвенных оценок МКЭ из данных намагниченности или теплоемкости, или при разовых циклах приложения магнитного поля, путем механического введения образца в постоянное магнитное поле, или используя импульсные магнитные поля. Исследования в циклических полях ограничивались чаще всего исследованиями МКЭ нескольких циклов приложения поля, для оценки необратимого МКЭ в материалах с магнитоструктурными фазовыми переходами. В то же время, для оценки 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.

Необходимость таких исследований связана также с тем, что материалы с высокими значениями адиабатического изменения температуры ($\Delta T_{ад}$) и изотермического изменения энтропии (ΔS_M) при квазистатических условиях могут уступать по своим эксплуатационным характеристикам другим материалам с более скромными данными $\Delta T_{ад}$ и ΔS_M , но показывающими стабильные магнитокалорические характеристики при высоких частотах (несколько десятков герц), так как охлаждающая

эффективность холодильной установки связана с количеством циклов, которые она может совершить в единицу времени.

Интерметаллические соединения $\text{La}(\text{Fe},\text{Si})_{13}$, которые обладают рядом уникальных физических свойств, представляют как фундаментальный научный так и практический интерес. Это прежде всего гигантский магнитокалорический эффект вблизи комнатных температурах в относительно слабых полях, гигантский магнитообъемный эффект, достигающий $\sim 1\%$, управляемый метамагнитный фазовый переход первого рода и т.д. [13-16]. Кроме того, в [11] было показано, что путем изменения соотношения основных компонент базовой фазы $\text{La}(\text{FeSi})_{13}$ 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 [11,14]. Еще одна важная особенность данного сплава – способность поглощать водород (гидрирование), которая приводит к увеличению объема элементарной ячейки и, как следствие, согласно критерию Бина – Родбелла [16], к увеличению температуры Кюри. В ряде работ [17-20] приводятся результаты исследования влияния замещения атомов La атомами других редкоземельных металлов Ce, Pr, Ho на магнитные и магнитокалорические свойства и структуру сплава $\text{La}(\text{FeSi})_{13}$. Такое замещение может привести к смене типа фазового перехода от первого рода к фазовому переходу второго рода [17-19]. Влияние частичного замещения атомов Fe атомами Mn на магнитные и магнитокалорические свойства сплава $\text{LaFe}_{11.2}\text{Co}_{0.7}\text{Si}_{1.1}$ было исследовано в [20] и показано, что увеличение концентрации марганца приводит к уменьшению T_C , что коррелирует с уменьшением постоянной решетки основной фазы $\text{La}(\text{FeSi})_{13}$.

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 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 (ΔS_{M}).
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 $\text{La}(\text{Pr})\text{Fe}_{11.2-x}\text{Mn}_x\text{Co}_{0.7}\text{Si}_{1.1}$ ($x=0.1, 0.2, 0.3$) 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.

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 $\text{LaFe}_{11.2-x}\text{Mn}_x\text{Co}_{0.7}\text{Si}_{1.1}$ ($x=0.1, 0.2, 0.3$) в импульсных магнитных полях до 180 кЭ.

Научная и практическая значимость работы

Полученные при исследовании зависимости адиабатического изменения температуры 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 $\text{La}(\text{Pr})\text{Fe}_{11.2-x}\text{Mn}_x\text{Co}_{0.7}\text{Si}_{1.1}$ 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.

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_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. Сравнение результатов прямых измерений и косвенных оценок $\Delta T_{\text{ад}}$ и ΔS_M в сплавах $\text{LaFe}_{11.2-x}\text{Mn}_x\text{Co}_{0.7}\text{Si}_{1.1}$ ($x=0.1, 0.2, 0.3$): значения $\Delta T_{\text{ад}}$ и ΔS_M , 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 ΔS_M в сплавах $\text{LaFe}_{11.2-x}\text{Mn}_x\text{Co}_{0.7}\text{Si}_{1.1}$ в импульсном магнитном 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 МКЭ 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 МКЭ.
5. Частотные зависимости МКЭ:

- в сплавах $\text{La}(\text{Pr})\text{Fe}_{11.2-x}\text{Mn}_x\text{Co}_{0.7}\text{Si}_{1.1}$ ($x=0.1, 0.2, 0.3$) 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.

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, проведенные в настоящей работе, проводились при поддержке грантов: Российского научного фонда – № 18-12-00415 и Российского фонда Фундаментальный исследований – № 21-58-53046_Гфен_а, 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 проводилось 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 проводились 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 [A9-A25].

Объем и структура диссертации

Диссертация состоит из введения, 4-х глав, заключения, списка сокращений и условных обозначений, списка публикаций автора по теме диссертации и списка цитируемой литературы. Работа содержит 129 страниц, 63 рисунка, 2 таблицы и список литературы, включающего 123 источника.

Основное содержание работы

Во введении обосновывается актуальность выбранной темы диссертационного исследования, формулируются цели и задачи исследования. Представлена научная новизна и практическая значимость диссертационной работы.

В первой главе представлен обзор экспериментальных и теоретических исследований магнитокалорических свойств сплавов La-Fe-Si.

Вторая глава посвящена методике эксперимента.

В третьей главе представлены результаты исследования намагниченности и магнитострикции в импульсных магнитных полях до 180 кЭ и косвенные оценки МКЭ по данным намагниченности и теплоемкости в магнитных полях до 80 кЭ.

В четвертой главе приведены результаты исследования магнитокалорических свойств в переменных (циклических) магнитных полях

В заключении представлены основные выводы диссертационной работы.

ГЛАВА 1. (Обзор литературы)

1.1. Сплавы на основе La-Fe-Si. Структурные свойства сплавов.

Сплавы на основе La-Fe-Si, являются объектами интенсивных экспериментальных и теоретических исследований. В первую очередь интерес к исследованиям данной системы обусловлен обнаружением в них гигантских величин магнитокалорического эффекта. Также сплавам La-Fe-Si присуща богатая фазовая диаграмма, т.е. при изменении концентрации основной фазы наблюдается существенное изменение физических свойств, и система проходит целую цепочку фазовых переходов (ФП) (структурные, магнитные и т.д).

Исследованию структуры соединений $\text{La}(\text{FeSi})_{13}$ посвящены работы [20 - 24]. В работах [20, 21] авторами показано, что в бинарной системе La-Fe из-за положительной энтальпии интерметаллическое соединение не образуется. В 1968г. Крипякевичу с соавторами [22] впервые удалось успешно синтезировать сплавы $\text{La}(\text{Fe}_{1-x}\text{M}_x)_{13}$ ($\text{M}=\text{Si}, \text{Al}$). Интерметаллическая фаза соединений имеет кубическую кристаллическую решетку структурного типа NaZn_{13} (пространственная группа $Fm\bar{3}c$) рисунке 1.1. Элементарная ячейка содержит 112 атомов в трех кристаллографических позициях. Атомы лантана занимают положение 8a ($1/4, 1/4, 1/4$). Кубическая структура имеет две разные позиции для атомов Fe в соотношении 1:12, атомы Fe^{I} занимают позицию 8b (0, 0, 0), а атомы Fe^{II} — позицию 96i (0, y, z). Включения атомов Si и Al, не приводит к изменениям кристаллической структуры, но приводит к уменьшению параметров решетки, что можно объяснить различием ионного радиуса Si и Al, по сравнению с атомами Fe. Наибольший интерес привлекают соединения $\text{La}(\text{Fe}_{1-x}\text{M}_x)_{13}$, замещенные атомами Si. Авторами в [20] было упомянуто, что параметры решетки уменьшаются с увеличением содержания Si от 1.1475 нм для $x=1.2$ до 1.1450 нм для $x=2.5$, которое приводит к линейному росту температуры Кюри.

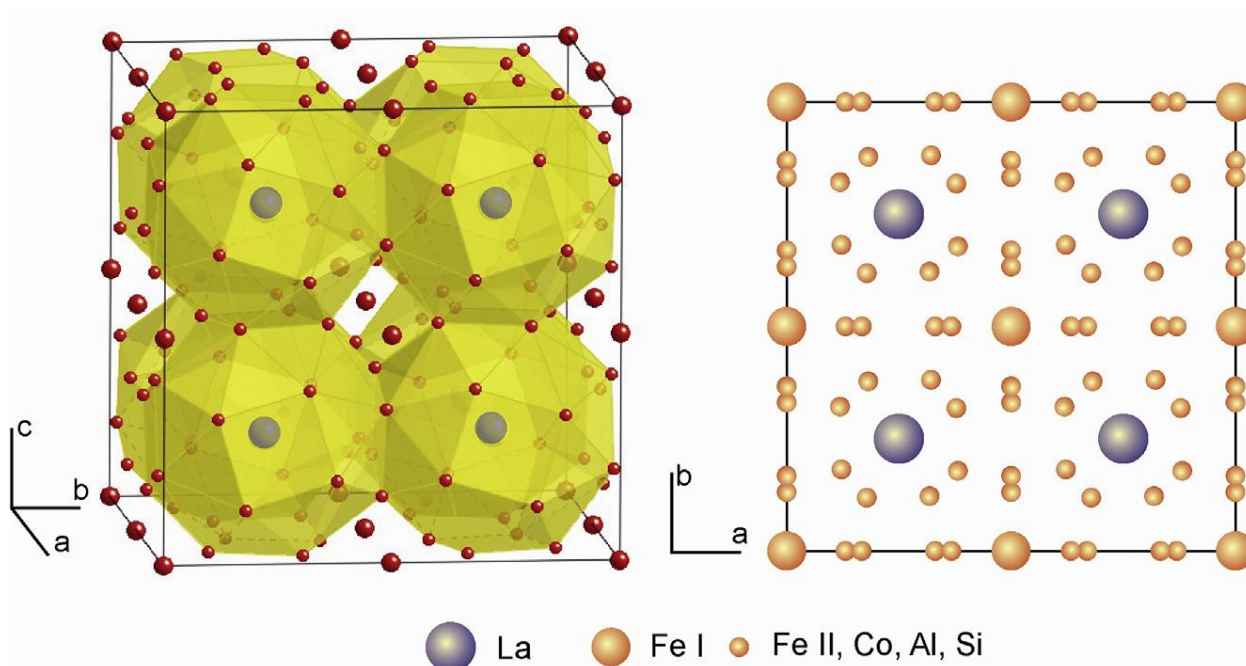


Рисунок 1.1 — а) Структура $\text{La}(\text{FeSi})_{13}$, б) поперечное сечение в плоскости a,b [23].

Многим сплавам $\text{La}(\text{FeSi})_{13}$, как и вообще многим интерметаллидам, свойственна зависимость свойств от состава. Например, в исходном соединении $\text{La}(\text{FeSi})_{13}$ увеличение концентрации Si ($1.8 \leq x \leq 2.6$) приводит к смене типа фазового перехода от первого рода ко второму, сопровождаясь при этом ростом температуры Кюри [24, 25], а при $x < 1.6$ наблюдается индуцированный полем зонный метамагнитный переход (itinerant-electron metamagnetic (IEM) transition)) при температурах выше T_C .

В реальных материалах параметры решетки могут быть также модифицированы приложением внешнего магнитного поля, давления или путем замещения или внедрения легирующих элементов [26]. Для повышения температуры магнитного упорядочения, без существенной потери величины магнитного момента, можно заменить некоторые атомы Fe другими магнитными атомами переходных металлов, чему и посвящены работы [27 – 32].

В последующих многочисленных публикациях, посвященных исследованиям физических свойств различных композиций сплавов на

основе $\text{La}(\text{FeSi})_{13}$ были воспроизведены результаты с различного рода тонкостями, связанными с конкретизацией состава, значениями и типами магнитных полей (стационарные, импульсные, переменные), методами получения и т.д. [33-46, 48].

1.2. Магнитные свойства соединений $\text{La}(\text{Fe}_{1-x}\text{Si}_x)_{13}$

Магнитные свойства соединений $\text{La}(\text{Fe}_{1-x}\text{Si}_x)_{13}$ были исследованы в работах Пальстра с соавторами [21, 41,42], позже Танг с соавторами [43] и Фужита с соавторами [44]. Было установлено, что соединения претерпевают фазовый переход из ферромагнитного состояния в парамагнитное. Температура магнитного упорядочения меняется линейно с ростом концентрации кремния от 180 К до 260 К.

В соединениях $\text{La}(\text{Fe}_{1-x}\text{Si}_x)_{13}$ магнетизм определяется атомами Fe. Хотя атомы Si немагнитны, но они играют важную роль как в управлении температурой магнитного упорядочения фазы, так и намагниченностью насыщения. Как упоминалось выше, авторы [40] и [44] наблюдали монотонное уменьшение намагниченности насыщения с ростом концентрации Si. Замещение атомов Fe атомами Si приводит к двум эффектам: сжатию кристаллической решетки и гибридизации электронных орбит атомов Si и Fe. Гибридизация между Fe-3*d* и Si-2*p*-орбиталями меняет плотность состояний ниже уровня Ферми, что является основной причиной изменения магнитного момента Fe [45]. Также установлено, что магнитный момент атомов Fe в позиции 8*b* меньше, чем в позиции 9*b* для кристаллической структуры типа NaZn_{13} [23].

Природа магнитного упорядочения сплавов $\text{La}(\text{Fe}_{1-x}\text{Si}_x)_{13}$ и влияние на него магнитного поля, из-за сильной чувствительности магнитного перехода к внешним магнитным полям, представляется интересной задачей для исследователей. Магнитное поле, как было сказано ранее, приводит к смещению температуры Кюри в сторону высоких температур вне зависимости от состава, что является характерной для фазовых переходов

ферромагнетик – парамагнетик (ФМ-ПМ). Сдвиг T_C под воздействием внешнего магнитного поля подразумевает индуцированный полем метамагнитный фазовый переход из парамагнитного в ферромагнитное состояние. Метамагнитную природу фазового перехода ФМ-ПМ в системе $\text{La}(\text{Fe}_{1-x}\text{Si}_x)_{13}$ авторы [44] объяснили стабилизацией ФМ-состояния во внешнем магнитном поле, что связано с индуцированным полем изменением зонной структуры 3d-электронов. Так называемый метамагнитный переход обычно представляет собой характерную S-образную форму на кривых Арротта-Белова (изотермах M^2-H/M) [46].

Интересную особенность соединений $\text{LaFe}_{13-x}\text{Si}_x$ с низким содержанием Si обнаружили авторы работы [7]. Как утверждают авторы, метамагнитный фазовый переход выше T_C и отрицательное тепловое расширение решетки в области T_C является следствием резкого изменения намагниченности. Одновременное изменение параметра решетки и намагниченности в области T_C должно сильно влиять на изменение магнитной энтропии. Для исследования вопроса авторы выбрали два сплава: сплав $\text{LaFe}_{11.4}\text{Si}_{1.6}$ с гигантским отрицательным тепловым расширением при $T_C = 208$ К и зонным метамагнитным переходом выше T_C , а также сплав $\text{LaFe}_{10.4}\text{Si}_{2.6}$ $T_C = 243$ К с небольшими изменениями размеров элементарной ячейки в кристаллической решетки при фазовом переходе. Результаты этих исследований приведены на рисунок 1.2. Как видно, кривые $M(T)$ показывают полностью обратимое поведение в процессах нагрев/охлаждение в области T_C . Очевидно, что для сплава с меньшим содержанием Si наблюдается гораздо более резкое изменение намагниченности, что обусловлено большими значениями изменения энтропии сплава $\text{LaFe}_{11.4}\text{Si}_{1.6}$, чем в $\text{LaFe}_{10.4}\text{Si}_{2.6}$.

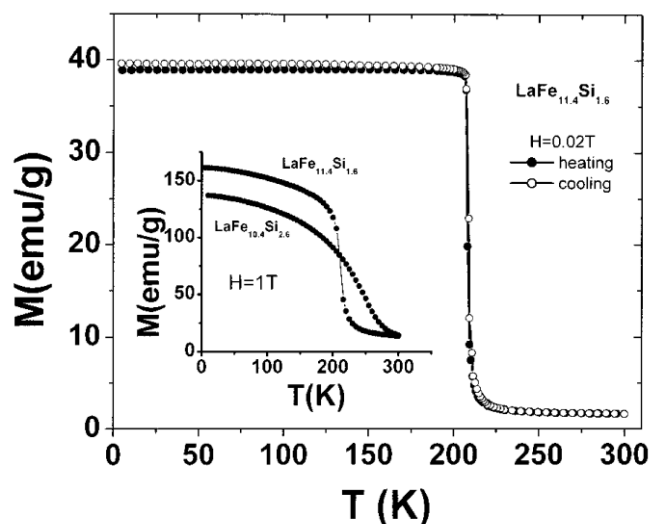


Рисунок 1.2 — Температурная зависимость намагниченности $M(T)$ $\text{LaFe}_{11.4}\text{Si}_{1.6}$ в режиме нагрева и охлаждения в поле 0.02 Тл. На вставке показано $M(T)$ $\text{LaFe}_{11.4}\text{Si}_{1.6}$ при 1 Тл в сравнении с $\text{LaFe}_{10.4}\text{Si}_{2.6}$ [7].

В работе [7] авторами также проведены исследования полевых зависимостей намагниченности, результаты которых приведены на рисунке 1.3 (а) сплава $\text{LaFe}_{11.4}\text{Si}_{1.6}$, измеренные при росте и убывании магнитного поля в широком диапазоне температур. Вблизи температуры Кюри от 200 до 230 К выбран температурный шаг 2 К, а в области выше и ниже температуры Кюри 165–200 К и 230–255 К шаг 5 К. Скорость развертки поля небольшая, в целях соблюдения изотермического процесса. Как видно из рисунка, на кривых наблюдается обратимое поведение изотерм в режимах роста и убывания поля. Как известно, для полностью обратимого МКЭ необходимо отсутствие гистерезиса на кривых намагниченности в зависимости как от температуры, так и от магнитного поля. Исследованный авторами образец как раз такой случай. Намагниченность плавно выходит на насыщение, а ее величина постепенно уменьшается с ростом температуры ниже T_C . Выше T_C кривые $M(H)$ сильно искривлены, но тенденция насыщения сохраняется, что связано с метамагнитной природой фазового перехода (МФП) из парамагнитного состояния в ферромагнитное.

На рисунок 1.3(б) приведены графики Белова - Арротта сплава $\text{LaFe}_{11.4}\text{Si}_{1.6}$, на которых появление точки перегиба подтверждает возникновение метамагнитного фазового перехода выше T_C . Небольшая нелинейность на кривых $M(H)$, наблюдаемая в слабых магнитных полях при температурах значительно выше T_C , можно объяснить наличием примесной фазы $\alpha\text{-Fe}$.

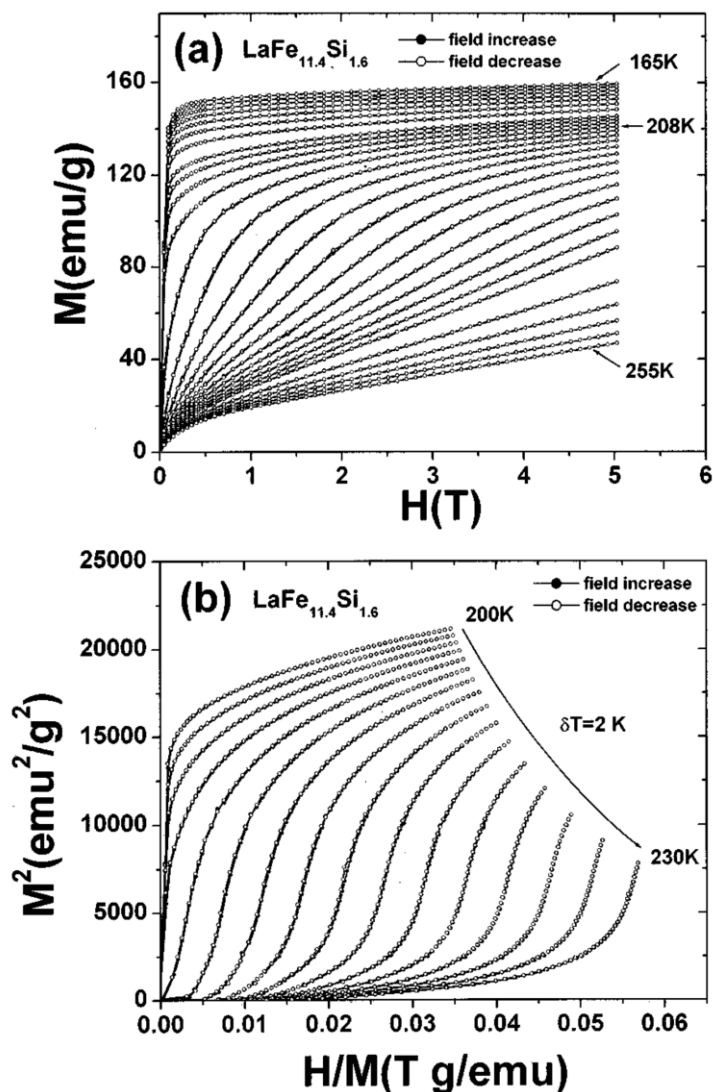


Рисунок 1.3 — а) полевые зависимости намагниченности при росте и убывании магнитного поля, б) Полевые зависимости намагниченности сплава $\text{LaFe}_{11.4}\text{Si}_{1.6}$ рост и убывание магнитного поля, с температурным шагом 2 К в интервале температур 200–230 К и с шагом 5 К для температур 165–200 К и 230–255 [7].

В работе [48] было изучено влияние условий синтеза (температуры отжига, микроструктуры и т.д.) на магнитные свойства сплавов $\text{LaFe}_{13-x}\text{Si}_x$, что также является немаловажным фактором для управления свойствами данных сплавов. Как видно на рисунке 1.4, с увеличением температуры отжига T_C смещается в сторону высоких температур. Увеличение температуры отжига приводит к сужению теплового гистерезиса, что согласуется с результатами, приведенными в работе [7], поскольку увеличение концентрации Si приводит к постепенному переходу от фазового перехода первого рода к переходу второго рода, т.е. увеличение температуры отжига приводит к смене в поведении фазового перехода [49]. Более пологий характер фазового перехода является следствием наличия большего количества примесной фазы.

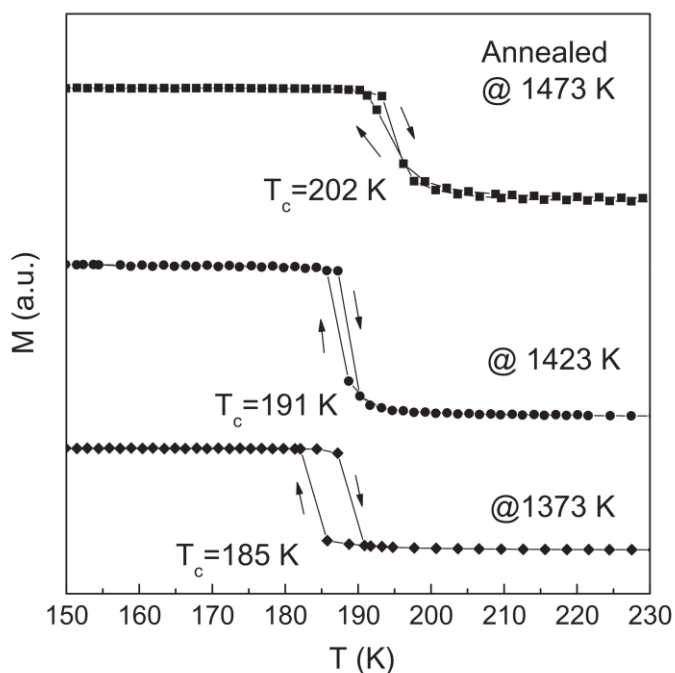


Рисунок 1.4 — Температурные зависимости намагниченности отожженных объемных сплавов $\text{LaFe}_{11.8}\text{Si}_{1.2}$ для процесса нагрев/охлаждение в магнитном поле 0.05 Тл [48].

Кроме того, высокотемпературный отжиг делает образцы более чувствительными к слабым магнитным полям и, следовательно, к малым значениям полей намагниченности насыщения (рисунок 1.4), что в свою очередь объясняется наличием большего количества вторичной фазы α -Fe.

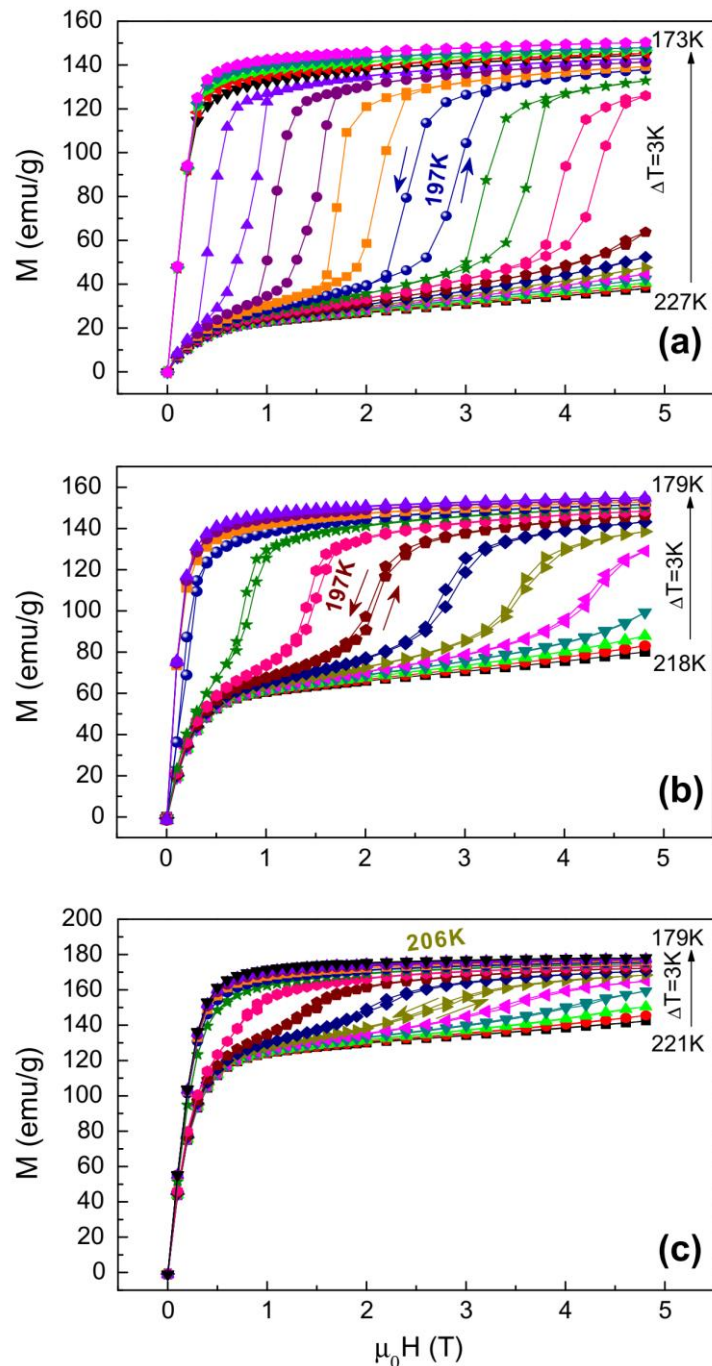


Рисунок 1.5 — Полевые зависимости намагниченности объемных сплавов $\text{LaFe}_{11.8}\text{Si}_{1.2}$, при разных температурах отжига 1373 К (а), 1423 К (б) и 1473 К (в)[48].

Авторы [48] показали, что наибольших величин магнитокалорического эффекта можно достичь, замещая атомы Fe соответствующим количеством атомов Co. В ходе дальнейших исследований было установлено, что магнитные свойства легированных кобальтом образцов отличны от исходных, что определяется плотностью состояний на уровне Ферми $N(E_F)$. Расчеты зонной структуры для нелегированной системы были выполнены в работе [50]. Различие магнитных свойств в соединениях довольно легко понять качественно с точки зрения заполнения зон. Кобальт имеет один дополнительный $3d$ -электрон по сравнению с Fe, поэтому Co действует как легирующая примесь электронов. Поскольку $3d$ -позиции достаточно заполнены, дополнительное заполнение позиций может иметь сложное влияние на $N(E_F)$. Если $N(E_F)$ достаточно велика, критерий Стонера выполняется, и система становится ферромагнитной в области T_C и фазовый переход близок к переходу второго рода. В случае, когда критерий Стонера не выполняется, но близок к нему, положительный наклон на зависимостях $N(E_F)$ может привести к метамагнитному поведению. Авторы [51] наблюдали такое поведение при относительно малых полях. Интересно, что в сильных магнитных полях такая разница имеет тенденцию исчезать, что было показано на примере сплава $\text{LaFe}_{11.74}\text{Co}_{0.13}\text{Si}_{1.13}$ в магнитных полях до 14 Тл. Как видим из рисунка 1.6, вблизи фазового перехода наблюдается индуцированный полем переход из ПМ состояния в ФМ с четким переходом первого рода для всех температур выше 198 К. Также наблюдаются характерные S-образные кривые намагничивания с гистерезисом между развертками роста и убывания магнитного поля. Ширина гистерезиса уменьшается с ростом температуры, а переход несколько уширяется. Критическое поле перехода увеличивается с ростом температуры со скоростью 0.25 Тл/К. На вставке к рисунку 1.6 (а) показаны полевые зависимости намагниченности, измеренные в импульсных полях до 60 Тл. Длительность развертки в

режиме роста поля 7 мс слишком мала, чтобы удерживать образец при постоянной температуре, обеспечивающей изотермические условия. Хотя намагниченность импульсного поля показывает переходы с такими же S-образными формами, что и данные статического поля, критические поля выше, чем для процесса изотермического намагничивания.

На рисунке 1.6 (а) также для сравнения приведены данные в импульсном поле с начальной температурой $T_i = 198$ К (черная кривая). Как видно, наблюдается разница между данными изотермической и адиабатической намагниченности (черные стрелки). Это различие можно объяснить следующим образом: когда магнитное поле приближается к критическому значению, образец в адиабатических условиях начинает нагреваться за счет магнитокалорического эффекта. Затем намагниченность во время эксперимента в импульсном поле в конечной точке достигает значений соответствующих изотерм, измеренных при $T_i + \Delta T_{ад}$. Последнее отражено длиной черных стрелок (см. рисунок 1.6). Фактически эта разница связана с величиной МКЭ и хорошо коррелирует с данными прямых измерений $\Delta T_{ад}$.

На рисунке 1.6 (б) приведены результаты аналогичных исследований намагниченности для сплава $\text{LaFe}_{11.21}\text{Co}_{0.65}\text{Si}_{1.11}$, который демонстрирует фазовый переход второго рода, что хорошо видно из $M(H)$ кривых. Черные линии соответствуют результатам, полученным в импульсном магнитном поле. Опять же видим разницу в зависимостях $M(H)$ измеренных в изотермических и адиабатических (импульсное поле) условиях. Черные стрелки на рисунке 1.6 (б) указывают на соответствующий рост температуры образца на величину $\Delta T_{ад}$, которое можно извлечь из намагниченности. Сравнение адиабатических и изотермических температурных зависимостей кривых намагничивания можно использовать как косвенный метод оценки магнитокалорического эффекта [52].

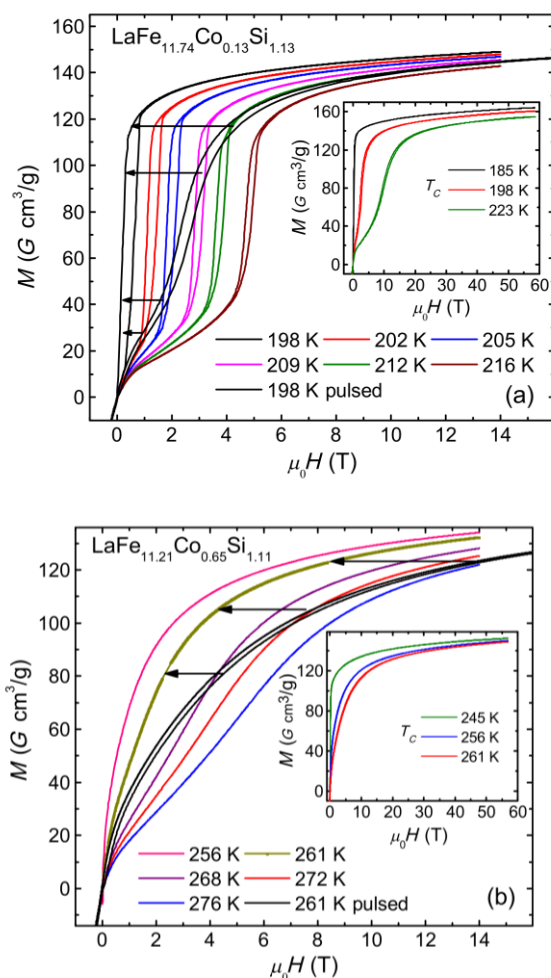


Рисунок 1.6 — Полевые зависимости намагниченности сплавов $\text{LaFe}_{11.74}\text{Co}_{0.13}\text{Si}_{1.13}$ (а) и $\text{LaFe}_{11.21}\text{Co}_{0.65}\text{Si}_{1.11}$ (б). Цветные линии показывают изотермические данные, измеренные в статических магнитных полях. На вставках показаны соответствующие кривые намагничивания в импульсных магнитных полях. Стрелки показывают несоответствие между изотермическими и соответствующими данными импульсного поля (черные кривые) [52].

1.3. Теплоемкость сплавов La-Fe-Si в области фазовых переходов

Одним из важных параметров для магнитокалорических материалов является теплоемкость (C_p) и ее поведение в магнитном поле. С одной стороны теплоемкость неразрывно связана с магнитокалорическим эффектом (детально будет рассмотрено в разделе 1.4), с другой стороны из

данных $C_p(T)$ можно получить очень важную информацию об исследуемых материалах - значения интегральных характеристик магнного, электронного и фононного спектров возбуждений, плотность электронных состояний вблизи поверхности Ферми, характеристическую температуру Дебая, вклад спиновых волн в теплоемкость, а также проследить за изменением магнитного вклада в теплоемкость.

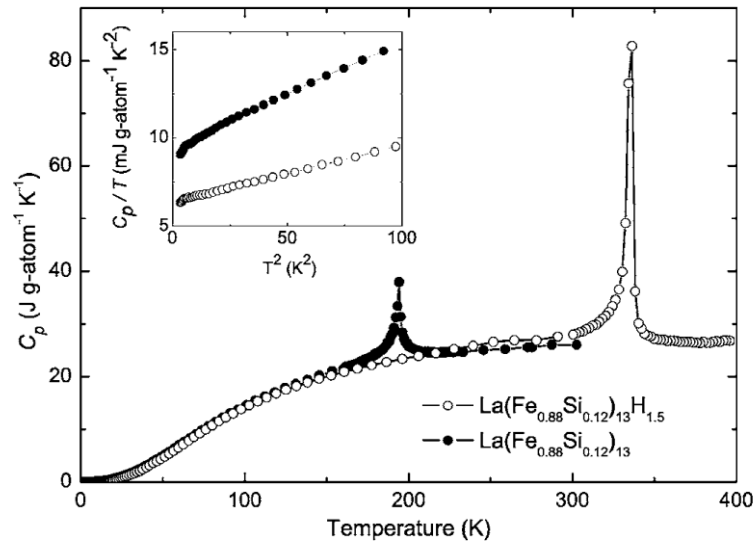


Рисунок 1.7 — Температурные зависимости теплоемкости для сплавов $\text{La}(\text{Fe}_{0.88}\text{Si}_{0.12})_{13}$ и $(\text{La}\text{Fe}_{0.88}\text{Si}_{0.12})_{13}\text{H}_{1.5}$ в нулевом магнитном поле. На вставке показана зависимость $C_p/T(T^2)$ [53].

Исследованию теплоемкости системы La-Fe-Si посвящены работы [53-55]. В данном пункте рассмотрим наиболее интересные случаи температурно-полевых зависимостей теплоемкости системы La-Fe-Si. В работе авторами [53] были исследованы температурные зависимости теплоемкости поликристаллических сплавов $\text{La}(\text{FeSi})_{13}$ в слабых магнитных полях. Температурная зависимость теплоемкости для сплавов $\text{La}(\text{Fe}_{0.88}\text{Si}_{0.12})_{13}$ и $\text{La}(\text{Fe}_{0.88}\text{Si}_{0.12})_{13}\text{H}_{1.5}$ измеренные в нулевом магнитном поле в интервале температур 0-400 К приведена на рисунке 1.7. Как видим, на температурной зависимости теплоемкости наблюдаются аномалии связанные с фазовым переходом ФМ-ПМ. Гидрирование приводит к

смещению T_C в область более высоких температур от 194 К до 334 К. Этот факт находится в хорошем согласии с результатами измерений магнитных свойств. Как видно из рисунка 1.7 аномалия теплоемкости, связанная с фазовым переходом ФМ-ПМ для гидрированного состава шире и выше по величине, чем для исходного соединения. На вставке рисунка 1.7 приведена низкотемпературная часть теплоемкости для обоих составов в координатах C_p/T от T^2 . Аппроксимация с помощью полинома $C/T = \gamma + \beta T^2$ (где γ - электронный вклад в теплоемкость, β - коэффициент характеризующий вклад решетки), показывает, что $\gamma = 9.4$ мДж/г атом К для $(\text{LaFe}_{0.88}\text{Si}_{0.12})_{13}$ и $\gamma = 6.4$ мДж/г атом К для $\text{La}(\text{Fe}_{0.88}\text{Si}_{0.12})_{13}\text{H}_{1.5}$. Это означает, что плотность состояний электронов на уровне Ферми $g(E_F) = 3\gamma/\pi^2 N_A k_B^2$ меняется от 4.0 до 2.7 состояний /эВ атом соответственно, а температура Дебая от 317 К до 392 К.

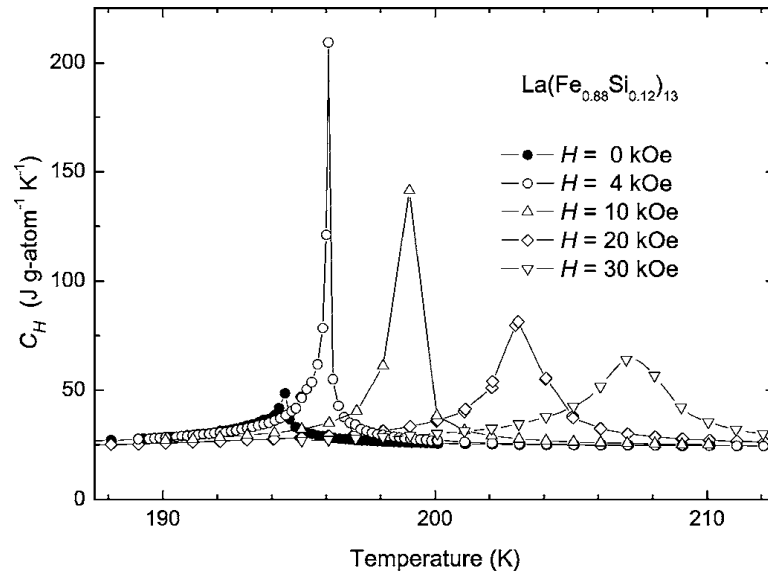


Рисунок 1.8 — Температурные зависимости теплоемкости C_H в магнитных полях $H=0, 4, 10, 20, 30$ кЭ для сплава $\text{LaFe}_{(0.88}\text{Si}_{0.12)}_{13}$ [53]

На рисунке 1.8 приведены температурные зависимости теплоемкости для соединения $(\text{LaFe}_{0.88}\text{Si}_{0.12})_{13}$ без поля и в магнитных полях до 30 кЭ. Как видно, с ростом магнитного поля наблюдается нехарактерный рост

аномалии теплоёмкости, т.е. в полях до 4 кЭ аномалия теплоемкости растет более чем в 4 раза, дальнейшее увеличение поля приводит к подавлению аномалии и смещению максимума в сторону высоких температур. Такое поведение не характерно для систем с фазовым переходом ФМ-ПМ и требуют детального анализа. Необходимо отметить, что такое аномальное поведение теплоемкости в магнитном поле для системы $(\text{LaFe}_{0.88}\text{Si}_{0.12})_{13}$ авторы [53] связывают с тем, что удельная теплоемкость во внешних магнитных полях увеличивает величину работы по изменению магнитоупругой, упругой, магнитообъемной и магнитоэнтальпийской энергий при формировании намагниченного состояния образца.

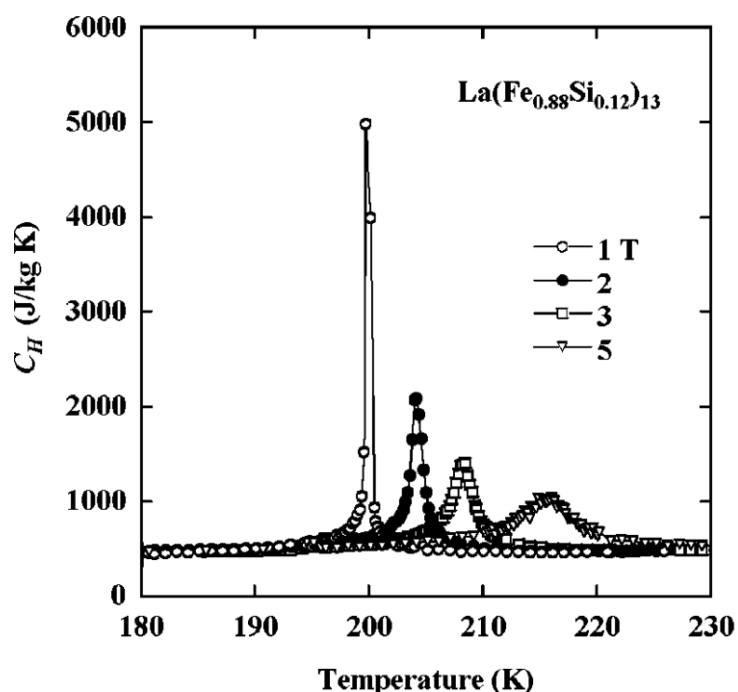


Рисунок 1.9 — Температурная зависимость теплоемкости соединения $\text{La}(\text{Fe}_{0.88}\text{Si}_{0.12})_{13}$ в различных магнитных полях [56].

В другой работе [56] исследована температурная зависимость теплоемкости той же композиции $\text{La}(\text{Fe}_{0.88}\text{Si}_{0.12})_{13}$ в различных магнитных полях (см. рисунок 1.9). Видно, ярко-выраженный λ -пик теплоемкости обусловлен термоиндуцированным переходом первого рода, приводящим к большому изменению энтропии. С увеличением магнитного поля аномалия

теплоемкости подавляется и смещается в сторону высоких температур. При этом авторы [56] не обнаружили каких-либо аномалий, аналогичных найденным в работе [53], в поведении теплоемкости в магнитном поле. Возможно, это связано с тем, что в последней работе авторы рассматривают влияние магнитного поля выше 10 кЭ, а аномальный рост теплоёмкости в магнитном поле в работе [53] наблюдался в полях ниже 10 кЭ.

Вышеприведенные примеры поведения теплоёмкости были рассмотрены для случая, когда фазовый переход в системе La-Fe-Si, является переходом первого рода.

1.4. Магнитокалорические материалы

Проблемы выброса парниковых газов и требования повышения энергоэффективности продолжают стимулировать исследования в области альтернативных технологий охлаждения, в частности и в технологии магнитного охлаждения основанного на магнитокалорическом эффекте. Технология твердотельного охлаждения, основанная на магнитокалорическом эффекте, показывает преимущества высокой эффективности и отсутствия загрязнения окружающей среды, что считается лучшей альтернативой существующей традиционной технологии охлаждения с газовой компрессией. В связи с чем в последние годы резко возрос интерес исследователей к материалам с гигантскими калорическими эффектами (написано более десятка обзорных работ [8, 24, 57-67]). При этом теоретический предел эффективности магнитокалорических материалов в качестве магнитного хладагента может достигать 30–60% цикла Карно, что намного превышает эффективность охлаждения при сжатии газа. Кроме того, температурный интервал, в котором наблюдается большая величина изменения энтропии в магнитокалорических материалах охватывает довольно широкую область от гелиевых до комнатных температур, что

может удовлетворить требованиям охлаждения при решении задач как в криогенной области, так и при комнатных температурах.

Большинство известных и обсуждаемых на сегодняшний день материалов с гигантскими значениями МКЭ были обнаружены после 1990 года. На рисунке 1.10 в координатах ΔS_M от T в магнитном поле 5 Тл приведена «карта» перспективных магнитокалорических материалов для технологии магнитного охлаждения. Как видно из рисунка магнитокалорические материалы охватывают довольно широкий температурный интервал от гелиевых до комнатных температур, различаясь величиной магнитокалорического эффекта и температурой Кюри, что в свою очередь повышает перспективы применения материалов. Как видим, существует внушительный список материалов -Gd, Gd₂(Si,Ge)₄, Gd₄(Bi,Sb)₃, Dy₅(Si,Ge)₄, Tb₅(Si,Ge)₄, Mn₅(Si,Ge)₄, RM₂ Laves phases, La(FeSi), La(Fe,Si)₁₃H_x, (La,Pr)Fe_{11.5}Si_{1.5}, (La,Nd)Fe_{11.5}Si_{1.5}, (La,Ce)Fe_{11.5}Si_{1.5}, La(Fe,Co,Si)₁₃, (La,Pr) (Fe,Co,Si)₁₃, MnFe(P,As), MnFe(P,Si)Ge_{0.11}, MnFe(P,Si)Ge_{0.15}, Mn(Fe,Co)Ge_{0.15}, Mn(As,Sb), Mn₅(Ge,Sb)₃, Ni-Mn-Ga, которые рассматриваются в качестве рабочего тела для технологии магнитного охлаждения, работающего в различных температурных интервалах, включая области криогенных температур «cryocooling».

Как видно из рисунка 1.10 для большинства материалов величина изотермического изменения энтропии ΔS_M намного выше, чем у Gd, который считается эталонным и единственным редкоземельным элементом, который можно использовать в области комнатных температур. По сравнению с Gd большой МКЭ в новых вышеперечисленных магнитокалорических материалах в основном возникает из-за совместного вклада магнитного (за счет парапроцесса) и решеточного. Т.е. магнитный фазовый переход и связанный с ним гигантский МКЭ, обычно сопровождается изменением симметрии кристаллической структуры или же переход может быть изоструктурным (без изменения симметрии), но с большим изменением объема (до 1 %).

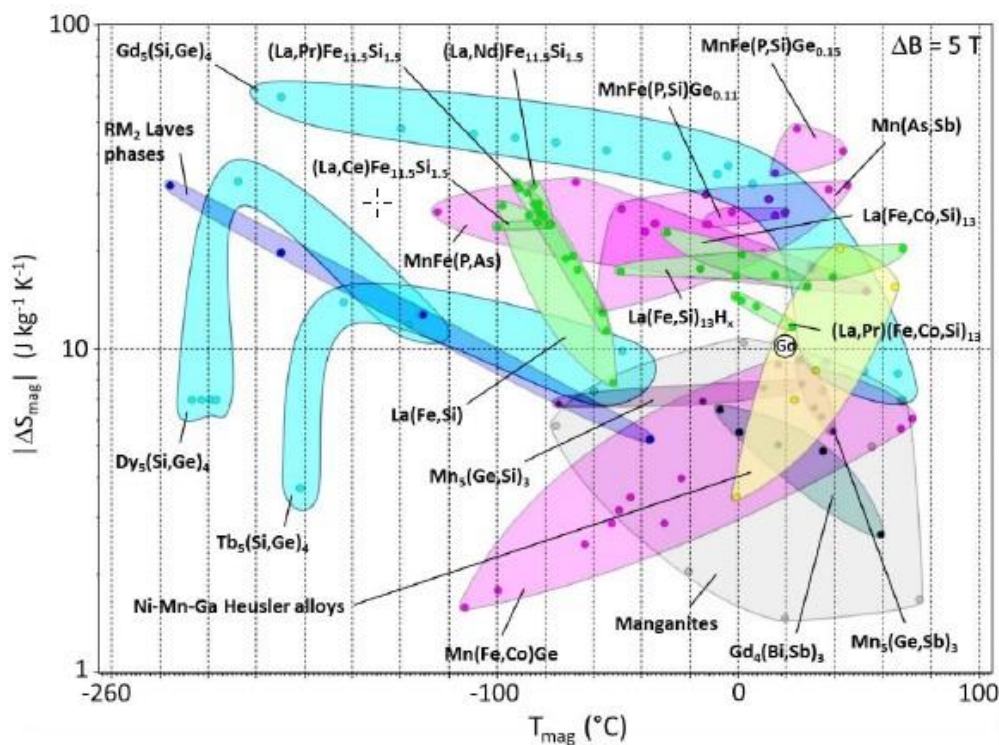


Рисунок 1.10 — «Карта» перспективных магнитокалорических материалов для технологии магнитного охлаждения, в координатах ΔS_M от T в магнитном поле 5 Тл [24].

Теоретические и экспериментальные исследования МКЭ выявили следующие критерии, которым должны соответствовать материалы, используемые в технологии магнитного охлаждения [69-72]:

- Большая величина магнитокалорического эффекта (т.е. изменения магнитной энтропии и большое адиабатическое изменение температуры вблизи комнатной температуры, при этом величина адиабатического изменения температуры должно быть не менее 2 К/Тл;
- Небольшой тепловой и магнитный гистерезис, наличие которых приводит к потерям энергии и следовательно, к уменьшению эффективности магнитного охлаждения магнитокалорического материала;
- Химическая стабильность, простой синтез, технологичность.

Так как магнитный материал будет подвергаться многократному циклическому воздействию при использовании его в качестве рабочего тела в технологии магнитного охлаждения (магнитный материал будет подвергаться воздействию переменного магнитного поля с частотой 0.2-50 Гц), поэтому к вышеперечисленным пунктам нужно добавить еще два пункта:

- Устойчивость величины адиабатического изменениям температуры к долговременным воздействиям магнитного поля.
- Стабильность величины эффекта при увеличении частоты циклического магнитного поля.

1.4.1. Термодинамика магнитокалорического эффекта

Существует два метода определения магнитокалорических свойств материалов: косвенные и прямые. Косвенные методы — это расчет изменения магнитной энтропии и адиабатического изменения температуры из температурных и магнитолевых данных намагниченности или удельной теплоемкости, а прямые методы — характеризуют магнитокалорический эффект путем непосредственного измерения адиабатических изменений температуры при изменении магнитного поля. Исследования МКЭ прямым методом обычно выполняются контактным способом, когда температурный датчик находится непосредственно в прямом тепловом контакте с образцом. Однако, известны работы, в которых прямое определение МКЭ проводится бесконтактным способом с помощью пирометрического волоконно-оптического датчика температуры [73]. Более детально о прямых методах исследования МКЭ будет рассказано во второй главе.

Отличие косвенных измерений МКЭ от прямых заключается в том, что эти методы позволяют вычислять как $\Delta T_{ад}(T)_{\Delta H}$, так и $\Delta S_M(T)_{\Delta H}$ по экспериментальным данным температурной и полевой зависимостям

намагниченности и теплоемкости. При использовании косвенных методов приходится иметь дело со сложными математическими вычислениями, однако, такие методы являются полезной методикой для эффективного отбора образцов, с подходящими свойствами, для прикладного использования. Погрешность расчета $\Delta S_M(T)_{\Delta H}$ складывается из погрешности измерения температуры, магнитного момента и магнитного поля. В литературе сообщается, что погрешность рассчитанной величины $\Delta S_M(T)_{\Delta H}$ может достигать 20-30%. Косвенные методы не лишены трудностей, так как формулы термодинамики, использующиеся при их реализации, в случае необратимых процессов, не являются строго применимыми. Особенно это относится к ФП 1-го рода. Таким образом, сопоставление результатов прямых измерений и расчетов по косвенным данным МКЭ является необходимым, особенно, для магнитных материалов с фазовыми переходами 1-го рода [74].

Как известно МКЭ рассчитывается из измерений теплоемкости и намагниченности [75,76]. В этом случае $\Delta T_{ад}$ и ΔS_M связаны с намагниченностью, напряженностью магнитного поля, теплоемкостью при постоянном давлении и абсолютной температурой через одно из уравнений Максвелла

$$\left(\frac{\partial S(T,H)}{\partial H}\right)_T = \left(\frac{\partial M(T,H)}{\partial T}\right)_H, \quad (1.1)$$

что для изотермически-изобарного процесса после интегрирования дает

$$\Delta S_M(T, \Delta H) = \int_{H_1}^{H_2} \left(\frac{\partial M(T,H)}{\partial T}\right)_H dH \quad (1.2)$$

Изменение температуры для адиабатического-изобарического процесса будет равно

$$dT = -\left(\frac{T}{C(T,H)}\right)_H \left(\frac{\partial M(T,H)}{\partial T}\right)_H dH \quad (1.3)$$

После интегрирования получаем значение МКЭ

$$\Delta T_{ad}(T, \Delta H) = - \int_{H_1}^{H_2} \left(\frac{T}{C(T,H)} \right)_H \left(\frac{\partial M(T,H)}{\partial T} \right)_H dH \quad (1.4)$$

Уравнения (1.1 – 1.4) имеют фундаментальное значение для понимания природы магнитокалорического эффекта в твердых телах, а также для поиска новых материалов с большими величинами магнитокалорического эффекта. В случае, если магнитный переход сопровождается структурными изменениями, определение МКЭ по формуле (1.4) может дать большую погрешность, так как она не учитывает изменение энтропии, обусловленной структурным переходом.

МКЭ может быть так же вычислен из измерений теплоемкости в поле и без поля по формуле [77]:

$$\Delta S = \int_0^T \left(\frac{C_P(T, H_0) - C_P(T, H_1)}{T} \right)_{P,H} dT \quad (1.5)$$

При использовании формулы (1.5) погрешность в определении ΔS связана с точностью определения абсолютной величины теплоемкости и при малых значениях магнитного поля невысока. Для уменьшения погрешности при вычислении ΔS по формуле (1.5) необходимо провести измерения теплоемкости в сильных магнитных полях [77].

1.4.2. Магнитокалорический эффект в сплавах La(Pr)-Fe(Co)-Si(H)

Гигантский МКЭ в сплавах La-Fe-Si был обнаружен относительно недавно (2000 г.) группой профессора Фенся Ху, в Институте физики Китайской академии наук [78,79]. На сегодняшний день опубликовано большое количество работ (см. рисунок 1.11) посвященных именно исследованиям магнитокалорических свойств системы La-Fe-Si. На рисунке 1.11 приведены результаты изменения изотермической энтропии в зависимости от T_C для различных типов материалов $La(Fe_{1-x}Si_x)_{13}$ при изменении магнитного поля от 0 до 2 Тл. Максимальная величина $\Delta S=30$

Дж/кг·К сплава $\text{La}_{0.5}\text{Ce}_{0.5}(\text{Fe}_{0.88}\text{Si}_{0.12})_{13}$ при $T=203$ К. Результаты приведенные на рисунке 1.11 позволяют нам оценить предел, к которому приближается научное сообщество в исследовании свойств системы $\text{La}(\text{Fe},\text{Si})_{13}$. Ниже в данном разделе рассмотрим более детально основные особенности в поведении магнитокалорических свойств системы $\text{La}(\text{Fe}-\text{Si})_{13}$.

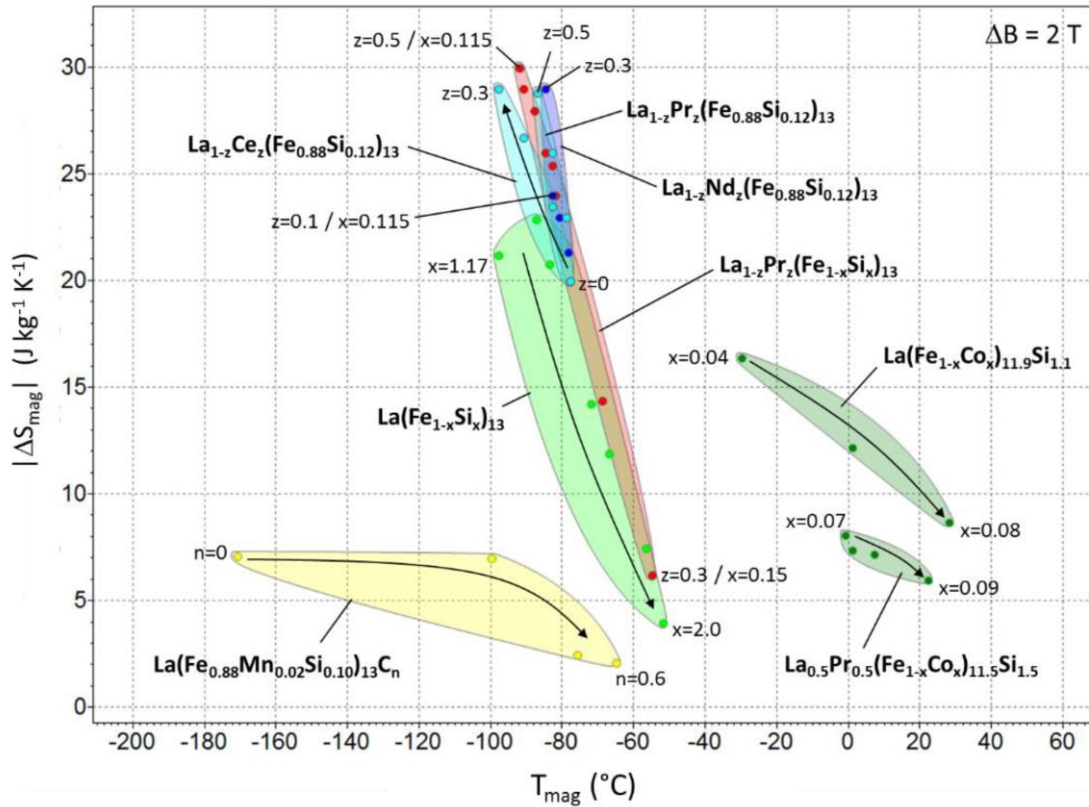


Рисунок 1.11 — Магнитокалорические свойства материалов на основе $\text{LaFe}_{13-x}\text{Si}_x$ в координатах «изменение магнитной энтропии ($|\Delta S_{\text{mag}}|$) – температуры магнитного перехода (T_{mag})» при изменении поля от 0 до 2 Тл. [80].

В одной из первых работ по изучению магнитокалорических свойств сплава на основе $\text{La}(\text{Fe},\text{Si})_{13}$ приводятся результаты исследования МКЭ, полученные косвенными методами [7]. Было показано, что в сплаве $\text{LaFe}_{11.4}\text{Si}_{1.6}$ фазовый переход при $T_C=208$ К является обратимым, а изменение магнитной энтропии ΔS_M достигает гигантских значений ~ 19.4 Дж/кг·К при $\Delta H=5$ Тл (см. рисунок 1.12), что превышает величины, ранее достигнутые для материалов с обратимыми магнитными фазовыми

переходами. Было также установлено, что гигантские значения ΔS_M в сплаве $\text{LaFe}_{11.4}\text{Si}_{1.6}$ связаны с быстрым изменением намагниченности, вызванным резким отрицательным расширением решетки при T_C . Еще одной интересной особенностью поведения МКЭ от температуры и магнитного поля является то, что колоколообразный максимум на кривой $\Delta S_M(T)$ вблизи T_C в сильных полях носит ассиметричный характер, что является характерным для фазовых переходов первого рода, что может быть результатом метамагнитной природы фазового перехода в магнитном поле.

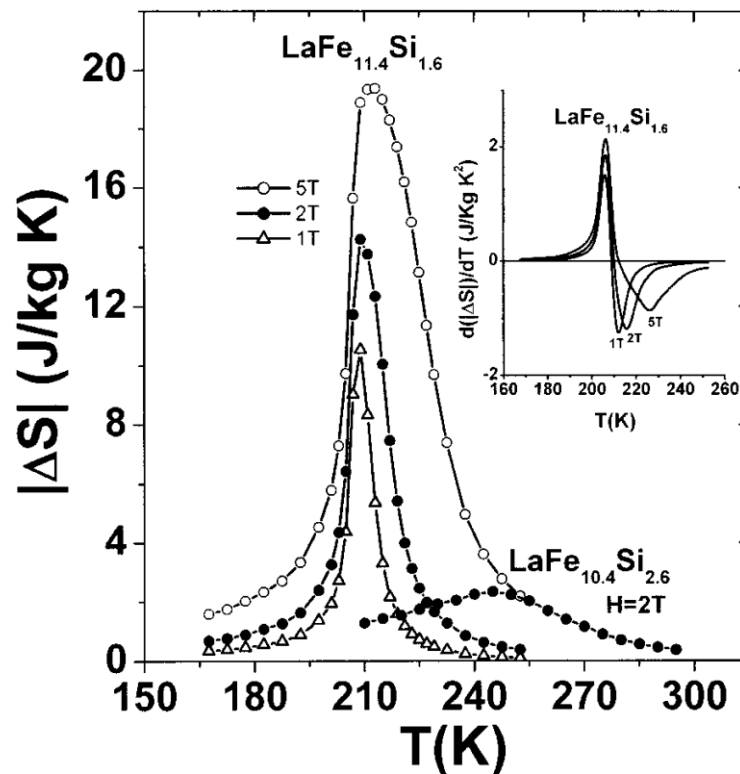


Рисунок 1.12 — Изменение магнитной энтропии ΔS_M для сплава $\text{LaFe}_{11.4}\text{Si}_{1.6}$ в магнитных полях до 5 Тл. Для сравнения также представлено ΔS_M для состава $\text{LaFe}_{10.4}\text{Si}_{2.6}$ при 2 Тл. На вставке показаны дифференциальные кривые ΔS_M для $\text{LaFe}_{11.4}\text{Si}_{1.6}$ [7].

Другой интересной особенностью данных материалов является то, что пик ΔS_M ассиметрично уширяется с увеличением приложенного поля. Величина уширения выше T_C явно больше, чем ниже T_C , на что хорошо указывают дифференциальные кривые (вставка к рисунку 1.12). Положение

отрицательного пика на дифференциальных кривых сильно смещается в сторону более высоких температур с ростом поля, в отличие от положительного пика, который почти фиксируется при одной температуре. Небольшой сдвиг положения пика T_C в сторону более высоких температур, вызванный приложенными магнитными полями, также четко показана на дифференциальных кривых. Индуцированный полем метамагнитный переход при температурах выше температуры Кюри способствует асимметричному уширению ΔS_M . При этом критическое поле для метамагнитного перехода увеличивается с повышением температуры выше T_C . Действительно, слабое поле вызывает переход только при температуре в области T_C , в то время как сильное поле может управлять переходом при температуре намного выше T_C , что приводит к значительному изменению энтропии при высоких температурах в сильных магнитных полях. Таким образом, пик ΔS_M асимметрично уширяется в сторону более высоких температур с ростом приложенного поля.

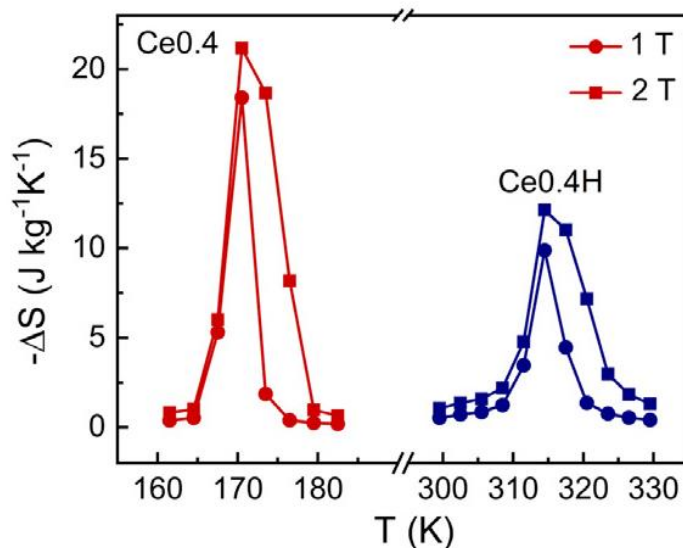


Рисунок 1.13 — Изменение энтропии ΔS при изменении магнитного поля на 1 и 2 Тл для $(La_{0.6}Ce_{0.4})_2Fe_{11}Si_2H_y$ и $(La_{0.6}Ce_{0.4})_2Fe_{11}Si_2H_y$ [81]

Заметим, что существует ряд механизмов позволяющих регулировать T_C с сохранением величины эффектов в этих сплавах – это замещение как железа, так кремния, а также гидрирование. Частичное замещение железа

кобальтом может привести к смене типа фазового перехода от первого рода к второму, что повышает перспективы применения таких материалов. При этом гидрирование приводит к смещению температуры перехода в сторону высоких температур (более чем на 100 К) с небольшим уменьшением величины МКЭ, но без смены типа фазового перехода (см. рисунок 1.13). Композиции $\text{La}(\text{Fe}_{1-x-y}\text{Co}_y\text{Si}_x)_{13}$ с низкой концентрацией Si ($x_{\text{Si}} \leq 0.08$) более эффективны при температуре ниже 273 К, тогда как материалы $\text{La}(\text{Fe}_{1-x-y}\text{Mn}_y\text{Si}_x)_{13}\text{H}_z$ с содержанием Si $x_{\text{Si}} \geq 0.10$ более приспособлены для температур выше 273 К.

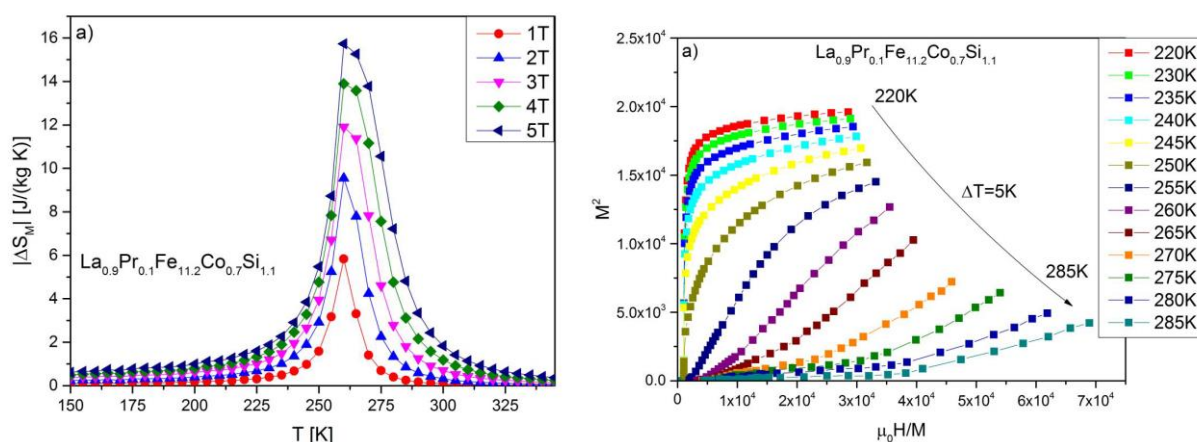


Рисунок 1.14 — а) Температурные зависимости изменения магнитной энтропии ΔS_M , для $\text{La}_{0.9}\text{Pr}_{0.1}\text{Fe}_{11.2}\text{Co}_{0.7}\text{Si}_{1.1}$ [35] б), Изотермы зависимости M^2 от $(\mu_0 H/M)$ (графики Аррота), построенные для $\text{La}_{0.9}\text{Pr}_{0.1}\text{Fe}_{11.2}\text{Co}_{0.7}\text{Si}_{1.1}$ [82]

На рисунке 1.14 (а) приведена температурная зависимость ΔS_M для $\text{La}_{0.9}\text{Pr}_{0.1}\text{Fe}_{11.2}\text{Co}_{0.7}\text{Si}_{1.1}$ [82]. Симметричный характер зависимости $\Delta S_M(T, H)$ свидетельствует, что в данном сплаве фазовый переход соответствует переходу второго рода. Как пишут авторы переход второго рода является результатом ослабления электронного метамагнитного перехода. Фазовый переход второго рода хорошо прослеживается на кривых Белова-Аррота $M^2=f(H/M)$. Где положительный наклон кривых Белова-Аррота указывает, что фазовый переход второго рода.

Несмотря на огромное количество работ, посвященных исследованию магнитокалорических свойств сплавов $\text{La}(\text{Fe},\text{Si})_{13}$, работ посвященных прямым измерениям адиабатического изменения температуры $\Delta T_{\text{ад}}$ очень мало. Ниже рассмотрим некоторые из них.

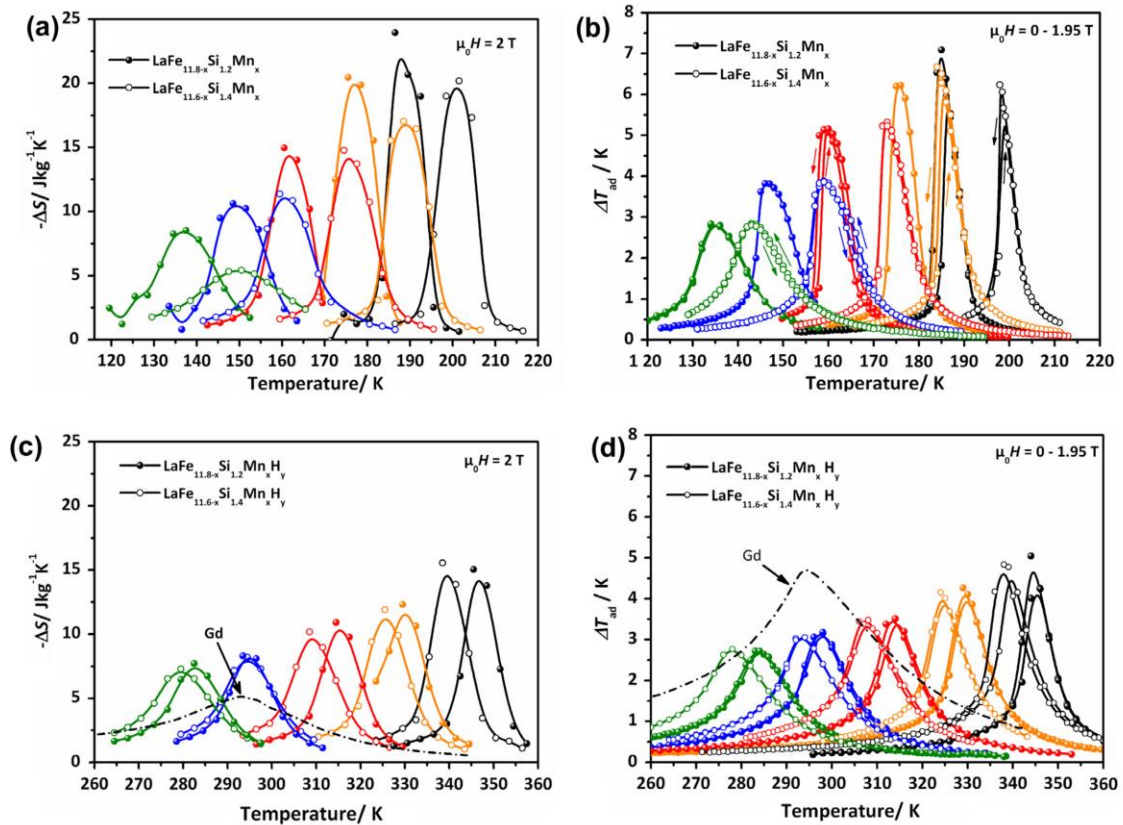


Рисунок 1.15 — Температурные зависимости ΔS_M и $\Delta T_{\text{ад}}$ исходных сплавов (а) $\text{LaFe}_{11.8-x}\text{Si}_{1.2}\text{Mn}_x$, (б) $\text{LaFe}_{11.6-x}\text{Si}_{1.4}\text{Mn}_x$ и (в,г) гидрированных соответственно [83].

Эффект влияния замещения Mn в исходных и гидрированных сплавах $\text{La}(\text{Fe},\text{Si})_{13}$ исследовано в работе [83]. Было показано, что гидрированные, Mn-содержащие сплавы $\text{La}(\text{Fe},\text{Si})_{13}$ обеспечивают долговременную стабильность магнитокалорических свойств, что дает возможность избежать проблемы связанные с ранее описанными индуцированным сосуществованием фаз. Авторы провели исследования МКЭ сплавов $\text{LaFe}_{11.8-x}\text{Si}_{1.2}\text{Mn}_x$ и $\text{LaFe}_{11.6-x}\text{Si}_{1.4}\text{Mn}_x$ ($x = 0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4$) до и после

гидрирования прямыми и косвенными методами. Установлено, что такое замещение в сочетании с гидрированием может обеспечить постоянный МКЭ в широком диапазоне рабочих температур. На рисунке 1.15 показано влияние Mn на ΔS_M и $\Delta T_{ад}$. Как видим МКЭ постепенно снижается с увеличением содержания Mn. Это объясняется постепенной сменой фазового перехода с 1-го на 2-й род [8]. Для сравнения на рисунке 1.15 (в и г) показаны магнитокалорические свойства полностью гидрированных образцов с рабочими температурами в области комнатных температур в сравнении с эталонным магнитокалорическим материалом Gd. Так как в исходных соединениях Mn снижает величину МКЭ, то тенденция увеличения содержания Mn одинакова для ΔS_M и $\Delta T_{ад}$. Уменьшение величины МКЭ при гидрировании составляет около 20%, что кажется сравнительно большим по сравнению с результатами работы [56].

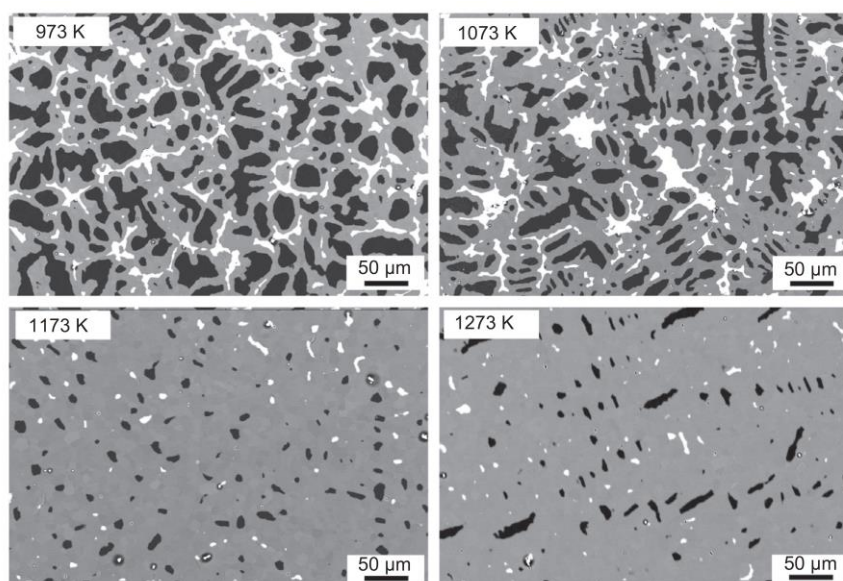


Рисунок 1.16 — SEM-изображения с использованием контраста обратно рассеянных электронов сплава $\text{LaFe}_{11.6}\text{Si}_{1.4}$, при разных температурах отжига в течение 4 часов [56].

В работе [48] проведено исследование влияние микроструктуры сплавов $\text{LaFe}_{11.8}\text{Si}_{1.2}$ и $\text{LaFe}_{11.6}\text{Si}_{1.4}$ на магнитные и магнитокалорические свойства в широком диапазоне температур и продолжительности отжига.

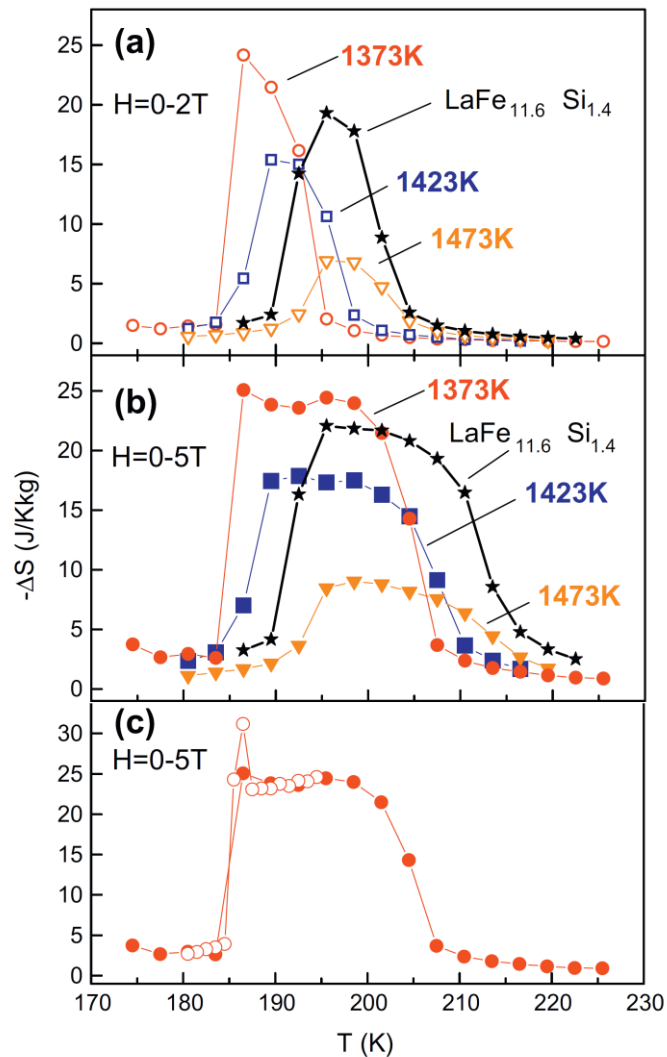


Рисунок 1.17 — Изотермические кривые намагничивания объемных сплавов $\text{LaFe}_{11.8}\text{Si}_{1.2}$, отожженных при 1373 К (а), 1423 К (б) и 1473 К (в). Температурная зависимость ΔS_M для отожженных объемных сплавов $\text{LaFe}_{11.8}\text{Si}_{1.2}$ при изменении магнитного поля 0–2 Тл (а) и 0–5 Тл (б). Черные линии – для $\text{LaFe}_{11.6}\text{Si}_{1.4}$, отожженного, при 1323 К. (в) Сравнение ΔS_M , полученных изотермическим намагничиванием с температурным шагом 3 К (темные кружки) и 1 К (светлые кружки) в $\text{LaFe}_{11.8}\text{Si}_{1.2}$, отожженном при 1373 К [48].

Как правило микроструктура чувствительна к температуре и времени отжига и, следовательно, существенно влияет на температуру перехода, гистерезис и на величину МКЭ. В переходной области сплава $\text{LaFe}_{11.6}\text{Si}_{1.4}$

наблюдалась пластинчатая структура эвтектоидного типа. С целью получения чистой фазы NaZn_{13} (1:13) и максимального изменения магнитной энтропии, температура отжига была оптимизирована на уровне 1373 К состава $\text{LaFe}_{11.8}\text{Si}_{1.2}$ и 1323 К для $\text{LaFe}_{11.6}\text{Si}_{1.4}$. Авторы обнаружили уникальную морфологию ламелей эвтектоидного типа, которая, как предполагается, является промежуточной фазой при образовании фазы 1:13. Отжиг в течение более 6 дней при 1373 К для $\text{LaFe}_{11.8}\text{Si}_{1.2}$ и 1323 К для $\text{LaFe}_{11.6}\text{Si}_{1.4}$ максимизирует количество фазы 1:13 и, таким образом, приводит к росту значения ΔS_M . При еще более высоких температурах отжига образуется большое количество $\alpha\text{-Fe}$, что снижает величины МКЭ.

Рассмотрим прямые измерения адиабатического изменения температуры в системе $\text{La}(\text{Fe},\text{Si})_{13}$ в импульсных магнитных полях. Исследования МКЭ в импульсных магнитных полях интересны с точки зрения проведения всестороннего анализа динамических эффектов в материалах с фазовыми переходами первого и второго рода. Такого рода исследования для сплавов в $\text{La}(\text{Fe},\text{Si})_{13}$ в литературе немного. Рассмотрим результаты одной из немногочисленных работ [85], в котором приведены результаты исследований МКЭ, проведенные прямым методом в импульсных магнитных полях в сплавах $\text{La}(\text{Fe}(\text{Co}),\text{Si})_{13}$.

На рисунке 1.18 приведены температурные зависимости $\Delta T_{\text{ад}}$ в импульсных магнитных полях до 10 Тл. Эти данные получены из полевых зависимостей $\Delta T_{\text{ад}}$ сплава $\text{LaFe}_{11.74}\text{Co}_{0.13}\text{Si}_{1.13}$ для различных значений T_i . На вставке рисунка 1.18 для примера, показаны кривые полевых зависимостей $\Delta T_{\text{ад}}$ для двух температур $T_C=188$ и 212 К в импульсном магнитном поле 10 Тл. В магнитном поле 2 Тл максимум $\Delta T_{\text{ад}}$ равна ~ 8 К при $T_i = 198$ К. Для импульсов 5 и 10 Тл максимумы $\Delta T_{\text{ад}}$ равны ~ 11 и 13 К соответственно, которые достигаются при несколько более высоких начальных температурах T_i . Сплошная кривая на рисунке 1.18 представляет данные прямых исследований МКЭ, измеренных в квазистатических полях 1.8 Тл (система Хальбах).

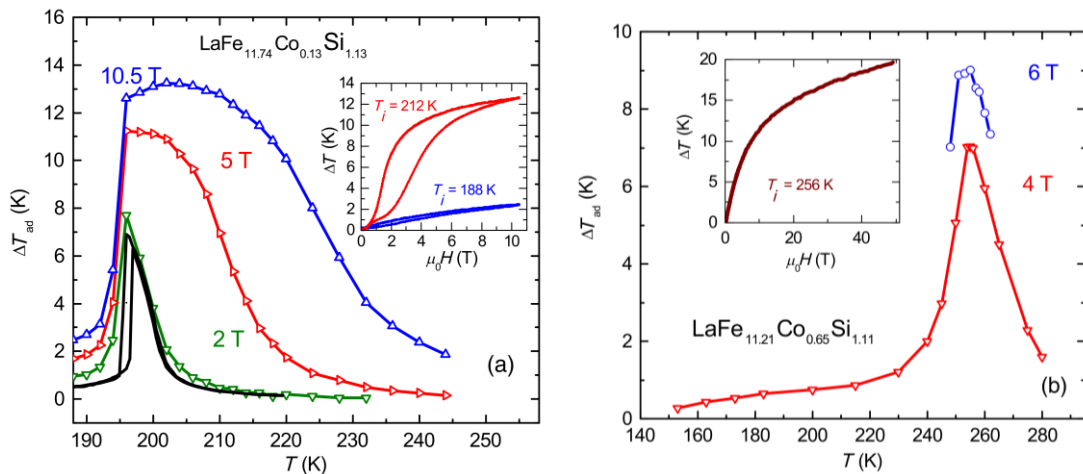


Рисунок 1.18 — Адиабатическое изменение температуры $\Delta T_{\text{ад}}$ в зависимости от начальной температуры для $\text{LaFe}_{11.74}\text{Co}_{0.13}\text{Si}_{1.13}$ (а) и $\text{LaFe}_{11.21}\text{Co}_{0.65}\text{Si}_{1.11}$ (б). Черная линия на рисунке (а) соответствует квазистатическим измерениям. На вставке рисунка (а) показано изменение температуры в зависимости от импульсного поля до 10 Тл для $T_i = 188$ и 212 К. На вставке (б) показана полевая зависимость $\Delta T_{\text{ад}}$ для $T_i = T_C = 256$ К [85].

Аналогичные кривые $\Delta T_{\text{ад}}(T)$ в импульсных полях 4 и 6 Тл для сплава $\text{LaFe}_{11.21}\text{Co}_{0.65}\text{Si}_{1.11}$ приведены на рисунке 1.18(б). Максимальная величина $\Delta T_{\text{ад}}$ в поле 4 Тл наблюдается при $T=256$ К с максимальным значением адиабатического изменения температуры равными ~ 7 К. Для импульсов 6 Тл максимум $\Delta T_{\text{ад}}$ увеличивается примерно до 9 К. На вставке к рисунку показана полевая зависимость $\Delta T_{\text{ад}}$, измеренная в импульсе 50 Тл для $T_C = 256$ К величина эффекта составила около 20 К.

На рисунке 1.19 (а) приведена полевая зависимость $\Delta T_{\text{ад}}$ сплава $\text{LaFe}_{11.74}\text{Co}_{0.13}\text{Si}_{1.11}$ в импульсных магнитных полях до 50 Тл при различных температурах. Максимум $\Delta T_{\text{ад}}$ составляет ~ 20 К при температуре максимума равному 223 К. Чтобы лучше понять природу такого поведения, данные представлены зависимости температуры образца от приложенного магнитного поля (рисунок 1.19(б)). Фазовая граница, разделяющая состояния ПМ и ФМ, показана пунктирно линией.

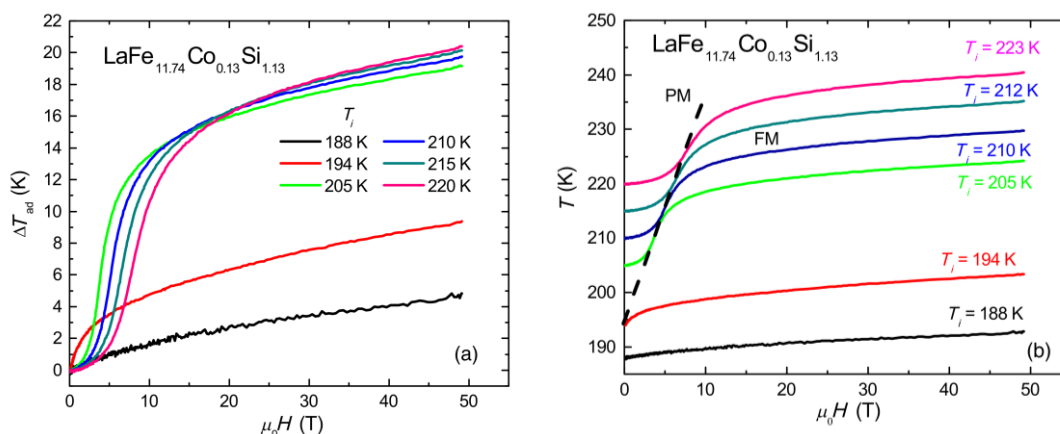


Рисунок 1.19 — а) Полевая зависимость $\Delta T_{\text{ад}}$ сплава $\text{LaFe}_{11.74}\text{Co}_{0.13}\text{Si}_{1.11}$ в импульсных магнитных полях до 50 Тл для различных температур в области T_C . б) Полевая зависимость температуры образца при различных начальных температурах в импульсных полях [85].

Для температур выше T_C при $H=0$ (например, при 212 К) сначала в ПМ-состоянии энтропия изменяется незначительно и, следовательно, наблюдается небольшой рост температуры. При переходе в ФМ состояние происходит значительный нагрев образца. За пределами этого фазового перехода, в ФМ-состоянии, рост температуры снова становится умеренным.

1.4.3. Магнитокалорический эффект в циклических магнитных полях.

Как было сказано выше, большой интерес в последнее десятилетие представляют исследования МКЭ в циклических магнитных полях. На сегодняшний день всего несколько групп [86] включая группу под руководством Алиева А.М. [87] в мире могут исследовать частотную стабильность МКЭ. Поэтому работ посвященных исследованию влияния частоты циклического магнитного поля на величину МКЭ в системе $\text{La}(\text{Fe},\text{Si})_{13}$ практически нет. Однако все вышеперечисленные научные группы провели исследование частотной стабильности адиабатического изменения температуры для гадолиния. Ниже рассмотрим результаты этих исследований.

В недавней работе [86] было проведено исследование эталонного образца Gd в условиях максимально близких к условиям работы твердотельных магнитных холодильников, т.е. в переменных магнитных полях с частотой изменения поля до 9 Гц и с полем 0.72 Тл. Результаты этих исследований $\Delta T_{ад}$ приведены на рисунке 1.20. Как видно из рисунка 1.20 при $f=6.7$ Гц величина $\Delta T_{ад}$ составляет 0.8 К, что немного выше, чем данные, приведенные авторами [88] ($\Delta T_{ад}=0.6$ К при 400 об/мин и 0.6 Т). Как видно из рисунка 1.20, с ростом температуры значения $\Delta T_{ад}$ сначала постепенно увеличиваются, а затем достигают максимального значения при температуре Кюри ($T_C = 292$ К). Максимальные значения ΔT_{max} для Gd, измеренные при $T = 292$ К и $\Delta B = 0.72$ Тл, составляют 1.5 К, 1 К, 0.8 К и 0.7 К при $f = 2.2$ Гц, 5 Гц, 6.7 Гц и 9 Гц соответственно.

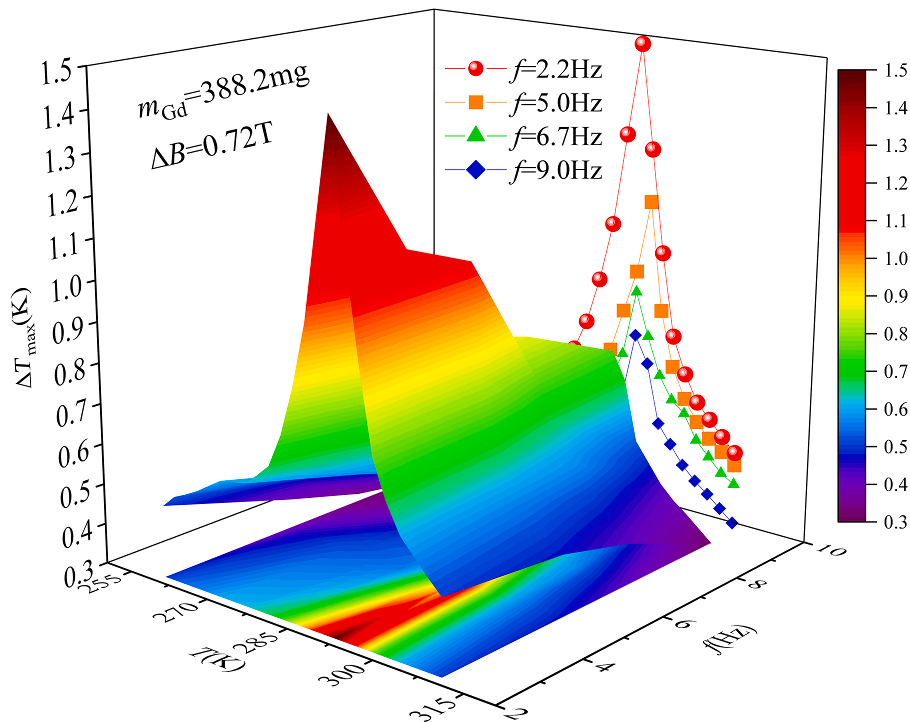


Рисунок 1.20 — Температурные зависимости $\Delta T_{ад}$ в магнитном поле 0.72 Тл при $f=2.2, 5.0, 6.7, 9.0$ Гц [86].

Как утверждают авторы, с ростом частоты магнитного поля от 2.2 до 9 Гц адиабатическое изменение температуры Gd уменьшается на 51 %. На разных частотах температура максимума эффекта немного отличается от

температуры Кюри. Данное явление можно объяснить усилением влияния беспорядка переменного магнитного поля при измерении. На основании данных измерений Gd можно сделать вывод, что частотная зависимость изменения температуры в основном является следствием нелинейного процесса теплопроводности. При низких частотах достаточно времени для передачи тепла от образца к термопаре. Тепло, выделяемое образцом за счет магнитокалорического эффекта, имеет три пути для диффузии одновременно. Когда тестовая частота составляет 2.2 Гц, большая часть тепла, выделяемого образцом, может быть захвачена термопарой. Когда тестовая частота увеличивается до 9 Гц, время, в течение которого термопара улавливает тепло образца, сокращается примерно до 111 мс. В результате большая часть тепла не может быть собрана термопарой перед следующим циклом. То есть авторы работы [86] сильную частотную зависимость МКЭ для Gd объясняют инерционностью термопары. Хотя ниже будет показано, что в аналогичных экспериментах с термопарой Gd показывает частотную стабильность вплоть до 20 Гц в полях 0.62 и 1.2 Тл.

В другой работе [89] на примере Gd и сплавов на его основе были проведены исследования магнитокалорического эффекта методом синхронной термографии (LIT) в переменных магнитных полях с частотой до 25 Hz и амплитудой 1 Тл. Авторы отмечают, что метод исследований LIT позволяет одновременно исследовать МКЭ нескольких образцов, что делает данный метод привлекательным. Отличительной особенностью данного метода является тот факт, что авторы в качестве датчика фиксации изменения температуры используют инфракрасный датчик.

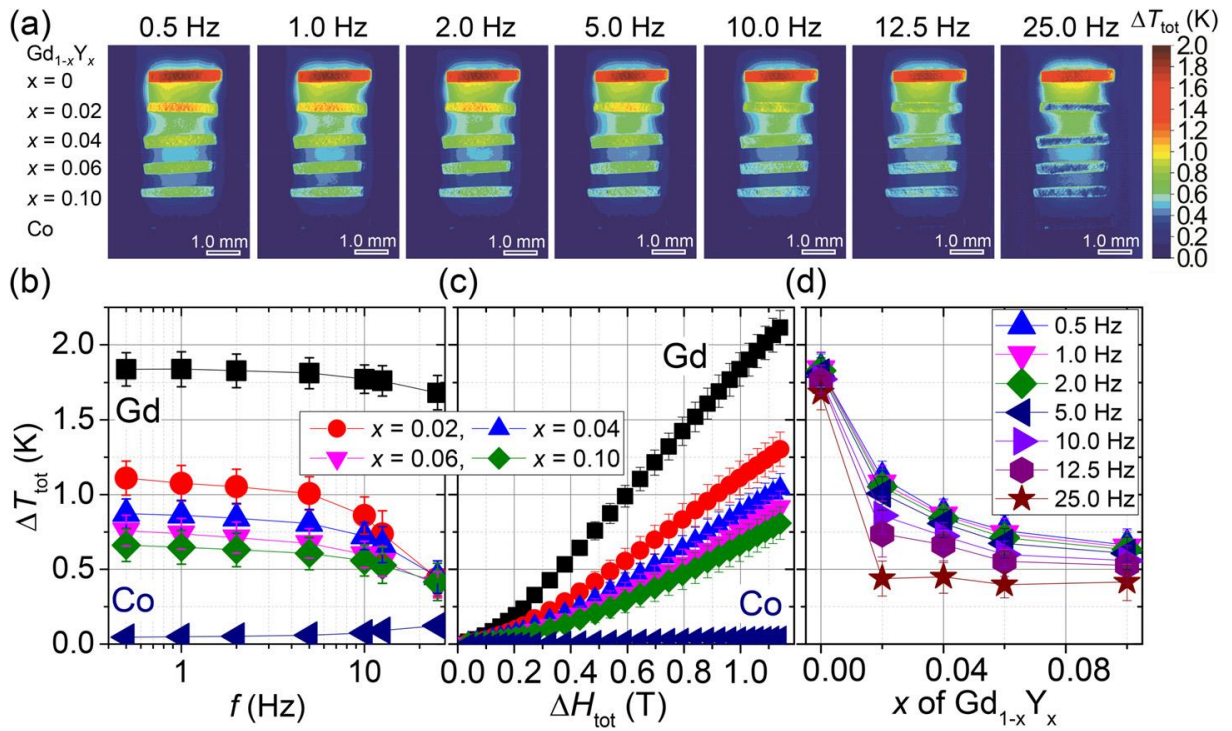


Рисунок 1.21 — Зависимость свойств МКЭ от состава материала. а) Данные ΔT_{tot} для образцов $\text{Gd}_{1-x}\text{Y}_x$ и Co в магнитном поле 1 Тл при разных частотах f . (б) частотная зависимость ΔT_{tot} для образцов $\text{Gd}_{1-x}\text{Y}_x$ и Co в магнитном поле 1 Тл. (в) полевая зависимость ΔT_{tot} для образцов $\text{Gd}_{1-x}\text{Y}_x$ и Co при $f = 0.5$ Гц. (г) концентрационная зависимость ΔT_{tot} для образцов $\text{Gd}_{1-x}\text{Y}_x$ в магнитном поле 1 Тл при различных частотах f [89]

На рисунок 1.21 (в) приведены зависимости ΔT_{tot} в магнитном поле 1 Тл для всех исследованных образцов при различных значениях f . Как видно из рисунка, наблюдается монотонное уменьшение ΔT_{tot} с ростом концентрации x в сплаве $\text{Gd}_{1-x}\text{Y}_x$. Интересно отметить, что при $f > 10$ Гц величина ΔT_{tot} монотонно уменьшается с ростом f . Данное поведение становится заметным с ростом концентрации x в сплаве $\text{Gd}_{1-x}\text{Y}_x$, вероятно, из-за разницы в тепловых характеристиках. По мнению авторов одновременные измерения многих материалов полезны для уточнения и сравнения свойств МКЭ материалов. При этом сплав Gd показывает частотную стабильность вплоть до 10 Гц.

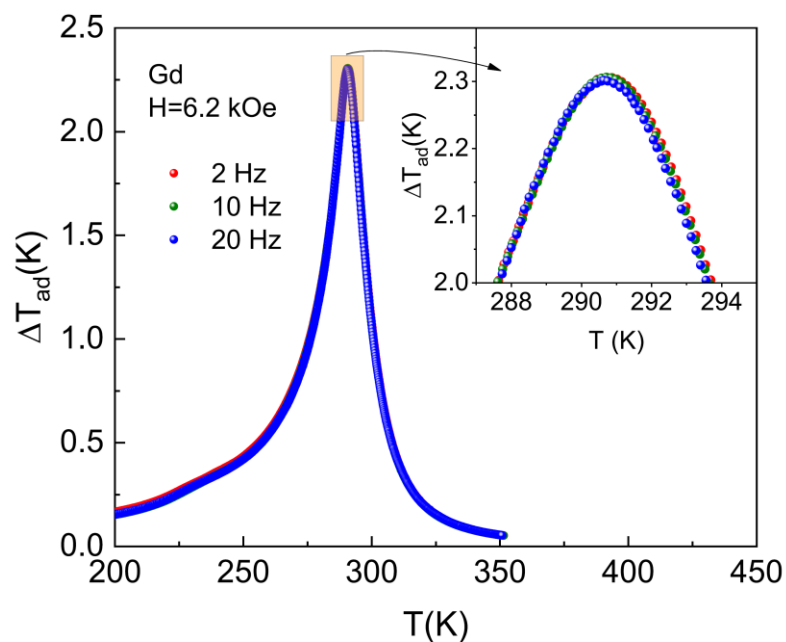


Рисунок 1.22 — Температурные зависимости МКЭ в Gd при различных частотах переменного магнитного поля 6.2 кЭ [90].

Частотная зависимость МКЭ для Gd была исследована в лаборатории физики низких температур и магнетизма ИФ ДФИЦ РАН по оригинальной методике модуляции магнитного поля при частотах 6.2 и 12 кЭ. Результаты измерения МКЭ в Gd в зависимости от частоты поля, полученные в работе [90] показаны на рисунок 1.22. Для наглядности на вставке в рисунок 1.22 показана увеличенная область вблизи T_C . Как видно, величина эффекта практически не зависит от частоты магнитного поля. Очевидно, что для Gd значения относительной охлаждающей мощности (RCP) и удельной мощности охлаждения (Q_C) будут линейно возрастать с увеличением частоты, так как максимум эффекта и ширина на полувысоте эффекта не меняются с увеличением частоты переменного магнитного поля.

Исследованию магнитокалорических свойств манганитов в циклических магнитных полях посвящены несколько работ [91,92]. В работе авторами [91] было исследовано влияние частоты циклического магнитного поля 6.2 кЭ на величину МКЭ для поликристаллического

образца $\text{Pr}_{0.7}\text{Sr}_{0.2}\text{Ca}_{0.1}\text{MnO}_3$. На рисунок 1.23 (а) показана зависимость МКЭ от частоты в магнитном поле 6.2 кЭ образца $\text{Pr}_{0.7}\text{Sr}_{0.2}\text{Ca}_{0.1}\text{MnO}_3$. Как пишут авторы [90-95] на основании экспериментальной зависимости МКЭ от частоты изменения поля трудно сделать однозначные выводы о причине уменьшения МКЭ при увеличении частоты переменного поля. Можно предположить, что причиной этого эффекта может быть большое время релаксации, присущее структурному фазовому переходу, поскольку обычно время релаксации магнитной подсистемы является коротким периодом. Однако характер поведения МКЭ показывает, что теплопроводность данного материала не может быть причиной наблюдаемого эффекта. Теплопроводность материала во всей области наблюдения МКЭ меняется незначительно, а МКЭ изменяется почти в два раза. Кроме того, частотная зависимость справа и слева имеет различный характер.

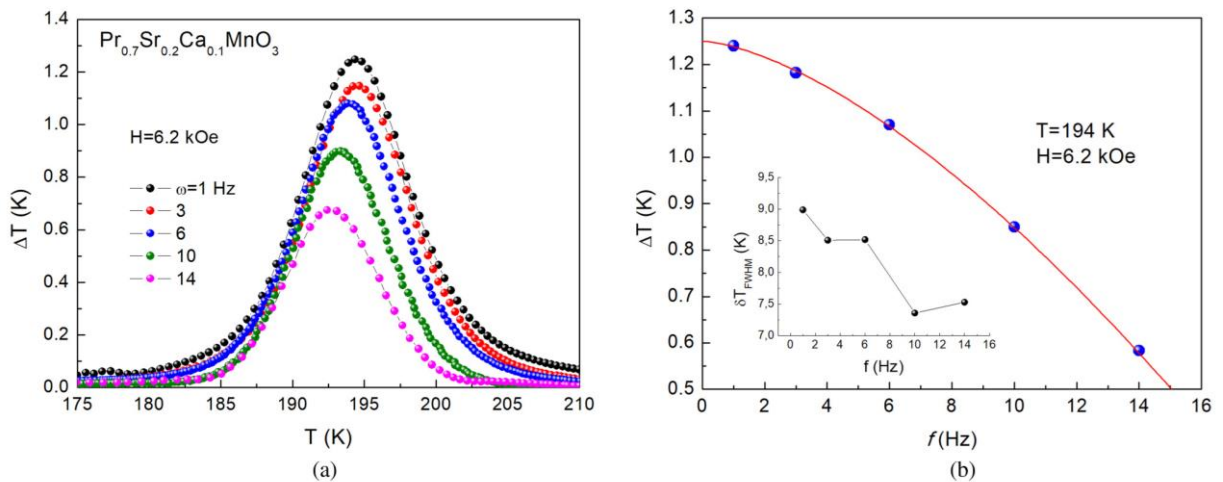


Рисунок 1.23 — а) Температурные зависимости МКЭ для $\text{Pr}_{0.7}\text{Sr}_{0.2}\text{Ca}_{0.1}\text{MnO}_3$ при различных частотах переменного магнитного поля; б) Зависимость МКЭ вблизи T_c от частоты переменного магнитного поля [91].

В работах [90,92] были исследованы магнитокалорические свойства целого ряда манганитов $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{Mn}_{16}\text{O}_3$ (LCMO1), $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{Mn}_{18}\text{O}_3$ (LCMO2), $\text{La}_{0.75}\text{Ag}_{0.125}\text{MnO}_3$ (LAMO1), $\text{La}_{0.7}\text{Ag}_{0.15}\text{MnO}_3$ (LAMO2),

$\text{Sm}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{MnO}_3$ (SSMO1) и $\text{Sm}_{0.55}\text{Sr}_{0.45}\text{MnO}_3$ (SSMO2) в циклических магнитных полях. На рисунке 1.24 приведены температурные зависимости МКЭ для композиций $\text{Sm}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{MnO}_3$ (SSMO1) и $\text{Sm}_{0.55}\text{Sr}_{0.45}\text{MnO}_3$ (SSMO2) в поле 6.2 кЭ. В данных образцах происходит магнитоструктурный фазовый переход первого рода ФМ-ПМ. Как видим, из рисунка 1.24, величина эффекта для этих составов достигает значительных величин, не уступающих значениям эталонного магнитокалорического материала Gd (см. рисунок 1.22).

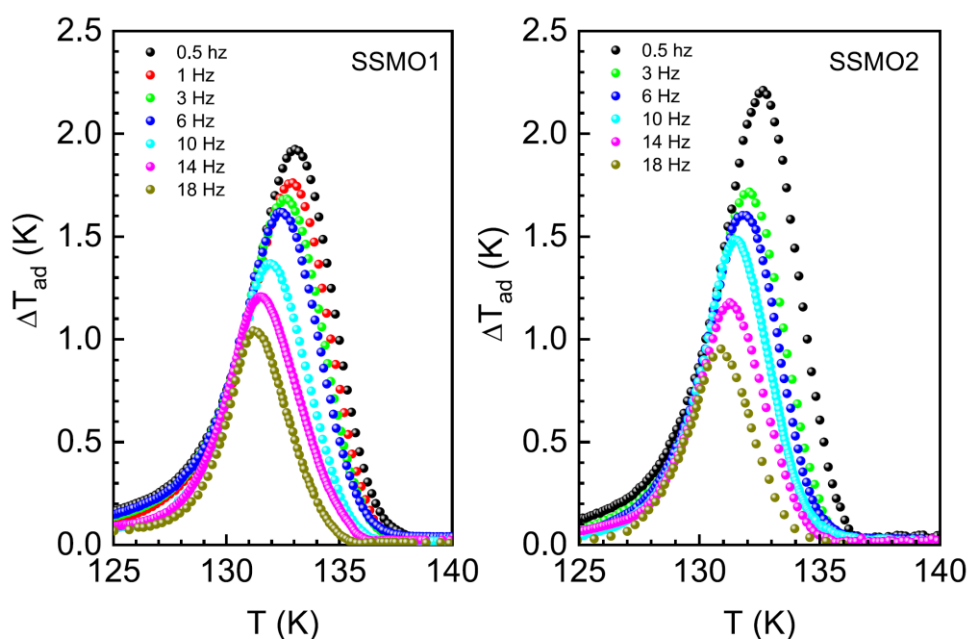


Рисунок 1.24 — Температурная зависимость МКЭ в образцах $\text{Sm}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{MnO}_3$ (SSMO1) и $\text{Sm}_{0.55}\text{Sr}_{0.45}\text{MnO}_3$ (SSMO2), в переменных полях $H=6.2$ кЭ и при частотах до 18 Гц [90]

С ростом частоты циклического магнитного поля величина эффекта на обеих композициях уменьшается более чем в два раза при увеличении частоты от 0.5 Гц до 18 Гц. Кроме того, увеличение частоты приводит к смещению температуры максимума в сторону низких температур и сужению эффекта со стороны парамагнитной фазы. Как пишут авторы,

такое поведение является характерным для фазовых переходов первого рода.

Приведем еще один пример из той же работы для системы $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{Mn}_{16}\text{O}_3$ (LCMO1), $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{Mn}_{18}\text{O}_3$ (LCMO2) с изотоп замещением кислорода O_{16} на O_{18} . Данная композиция демонстрирует фазовый переход первого рода ФМ-ПМ.

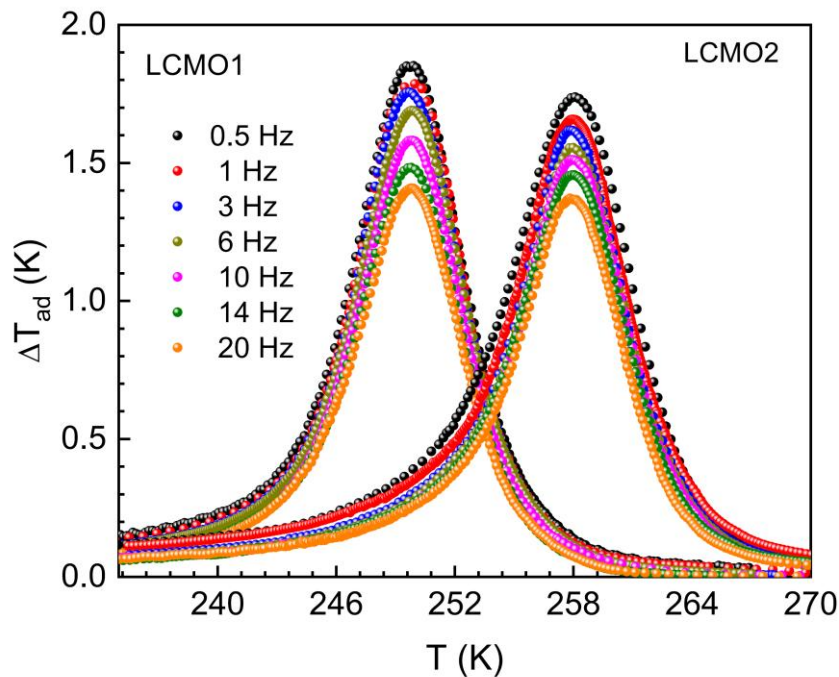


Рисунок 1.25 — Температурная зависимость МКЭ для образцов $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{Mn}_{16}\text{O}_3$ (LCMO1), $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{Mn}_{18}\text{O}_3$ (LCMO2), в переменных полях $H=6.2$ кЭ при частотах до 20 Гц [90]

Результаты приведены на рисунке 1.25. Как видим с ростом частоты циклического магнитного поля величина эффекта также уменьшается, но гораздо слабее по сравнению с составами Sm-Sr-Mn-O. При этом уменьшение эффекта происходит симметрично с обеих сторон температуры фазового перехода.

Ранее было показано, что зависимость максимального МКЭ от частоты циклического магнитного поля хорошо описывается выражением [90]: $\Delta T_{\text{ад}}(f) = \Delta T_{f=0} - Bf^n$, где $\Delta T_{f=0}$ — значение МКЭ на низких частотах

($f=0$ или при $f \leq 0,3$) и B – не зависящий от температуры параметр (в зависимости от природы образца). Значение показателя степени n может стремиться к ~ 1.5 или ~ 0.5 , что, скорее всего, зависит от типа фазового перехода и природы исследуемых образцов.

Очевидно, что времена и механизмы тепловой релаксации в циклических магнитных полях будут определяться температуропроводностью (теплопроводностью) материала, а также будут зависеть от типа магнитного фазового перехода и микроструктуры образца. Поэтому взаимосвязь между теплопроводностью материала и динамическим откликом магнитокалорического материала на приложенное магнитное поле будет определять максимально достижимую рабочую частоту в магнитокалорических охлаждающих устройствах. Ранее была показана зависимость перехода первого рода от скорости изменения поля и температуры, где увеличение скорости развертки магнитного поля приводит к увеличению магнитного гистерезиса. Высказывались различные предположения, что эти эффекты вызваны либо внешними тепловыми эффектами вследствие собственного нагрева образца МКЭ, либо внутренними процессами зарождения и роста. Поэтому для манганитов с магнитокалорическими фазовыми переходами первого рода (например, образцы $\text{Sm}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$) сильную зависимость $\Delta T_{\text{ад}}$ от частоты циклического магнитного поля можно объяснить динамикой процесса. А для образцов $\text{La}_{1-x}\text{Ag}_x\text{MnO}_3$ с фазовыми переходами второго рода сильная частотная зависимость величины $\Delta T_{\text{ад}}$ носит несколько иной характер. В поликристаллических манганитах, в которых, наряду с выраженными ян-теллеровскими искажениями, в процессе термической релаксации участвуют неоднородности микроструктуры образца (размер и форма кристаллитов, гранул), что приводит к замедлению диссипации энергии и увеличению времени тепловой релаксации и уменьшению МКЭ с увеличением частоты циклических магнитных полей.

В недавних работах по исследованию магнитокалорического эффекта в сплавах Гейслера [93, 94] также обнаружена сильная частотная зависимость МКЭ. Результаты исследования для сплавов Гейслера $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{28}\text{Ga}_{22-x}(\text{Cu}, \text{Zn})_x$ приведены на рисунке 1.26. Было также показано, что замена галлия на цинк и медь приводит к уменьшению значения $\Delta T_{\text{ад}}$ в полях 0.62 Тл и 1.2 Тл, а также к более сильной частотной зависимости. Сравнительно сильную частотную зависимость $\Delta T_{\text{ад}}$ вблизи T_C в системе $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{28}\text{Ga}_{22-x}(\text{Cu}, \text{Zn})_x$ авторы [93] связывают с неоднородной микроструктурой и сосуществованием фаз мартенсит-аустенит.

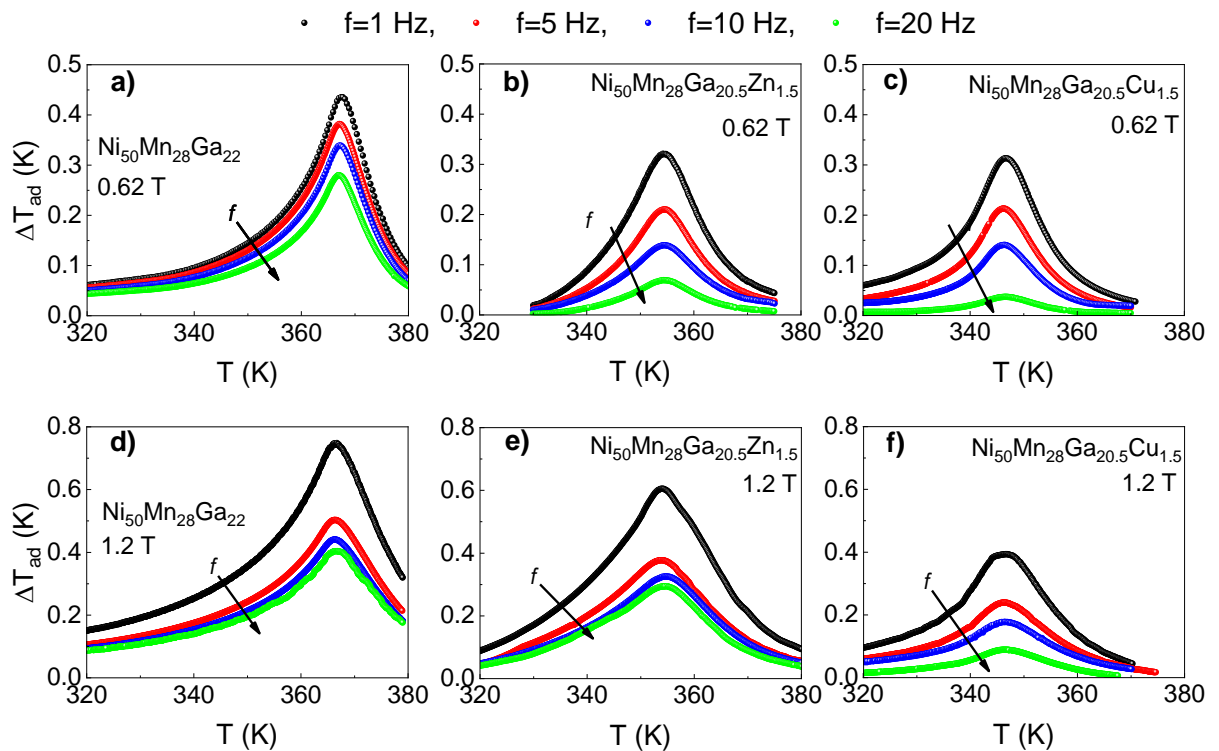


Рисунок 1.26 — Температурные зависимости $\Delta T_{\text{ад}}$ для сплавов $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{28}\text{Ga}_{22-x}(\text{Cu}, \text{Zn})_x$ в магнитных полях 0.62 Тл (а, б, в) и 1.2 Тл (г, д, е) при частотах изменения поля 1, 5, 10, и 20 Гц [94].

ГЛАВА 2. МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Глава 2 посвящена описанию методов экспериментального исследования. В работе приведены оригинальные методики прямых измерений адиабатического изменения температуры в переменных (циклических) магнитных полях, а также стандартные методики исследования намагниченности, магнитострикции в импульсных магнитных полях и теплоемкости.

2.1 Измерение намагниченности в импульсных магнитных полях до 180 кЭ.

Для измерения намагниченности в наших исследованиях применен индукционный метод с использованием дифференциальных катушек. В этом методе две катушки с равным произведением nS : n -количество витков S -диаметр проволоки, расположены вблизи друг друга, помещены в канал соленоида и включены так, чтобы возникающие в них э.д.с. компенсировались. Если в одной из катушек находится исследуемый образец, то при его намагничивании в импульсном магнитном поле, с катушек снимается э.д.с., которая после интегрирования оказывается пропорциональной магнитному моменту образца. Существенным недостатком этого метода при его использовании в импульсных магнитных полях является фазовое искажение сигналов в дифференциальных катушках, которое препятствует повышению чувствительности метода. Влияние этих искажений снижается при использовании коаксиальных катушек. Сигнал с дифференциальных катушек интегрируется с помощью интегратора и подается на Y-вход осциллографа. В последствии результаты обрабатываются при помощи данных измерения эталонного образца, и строится зависимость намагниченности от поля. Градуировка чувствительности установки осуществляется по эталонному образцу с известной намагниченностью, например Ni.

Установка для измерений намагниченности была автоматизирована, что позволило облегчить процесс измерений, а также сделать измерения более точными. В наших измерениях вместо осциллографа использовалась плата АЦП L-1250 с временем преобразования 7-8 мкс. Данные записывались в файл, что значительно упрощало их обработку.

Погрешности, возникающие при измерении намагниченности и величины магнитного поля, обусловлены следующим. Неточность возникает за счет отличия формы измеряемых образцов от формы эталонного Ni, некоторой неоднородности поля, а также точности позиционирования исследуемого образца. Основной вклад в ошибку вносит расскомпенсация сигналов с катушек при отсутствии измеряемого образца и составляет 5 %. Неоднородность поля налагает некоторые ограничения на размеры исследуемых образцов. Общая ошибка измерений намагниченности может составлять до 7 %. При переходе на автоматизированную систему измерений ошибки при измерении величины магнитного поля и намагниченности составляют около 5 %.

Данная методика измерений разработана на кафедре общей физики и физики конденсированного состояния физического факультета МГУ и подробно описана в работе [95].

2.2 Измерение магнитострикции в импульсных магнитных полях до 180 кЭ.

Измерения магнитострикции в сильных импульсных полях до 180 кЭ в интервале температур 10–300 К проводились методом контактного пьезоэлектрического датчика. В качестве пьезоэлектрического датчика магнитострикции использовались тонкие металлизированные с двух сторон пластинки X - среза монокристалла кварца. Кварцевый датчик приклеивался к поверхности грани образца эпоксидной смолой и выдерживался при температуре 285 К не менее 2 часов. Сигнал, снимаемый с пьезодатчика и пропорциональный магнитострикции, подавался на зарядовый усилитель и

далее на один из входов АЦП. Сигнал, пропорциональный величине магнитного поля, снимался методом аналогичным при измерениях намагниченности. Далее измеренные данные выводились на экран компьютера и записывались в файл. Расчет магнитострикции проводился по данным эталонного образца. В качестве эталонного образца нами использовался никель. Относительная погрешность составляет 7 % при измерении магнитострикции. Погрешность возникает за счет неточности измерения площади кварцевых пластин на эталонном и исследуемом образцах, неидентичности приклейки датчиков. При переходе на автоматизированную систему сбора информации точность измерений магнитострикции была повышена и составила 5-7%. Методика измерений магнитострикции также подробно описана в работе [95].

2.3 Измерение теплоемкости

Измерения теплоемкости проводились методом ас –калориметрии [96]. Для исследования теплоёмкости в широком интервале температур, включая область гелиевых температур, и в магнитных полях до 80 кЭ, в лаборатории создана универсальная экспериментальная установка. Теплоемкость серии образцов $\text{LaFe}_{11.2-x}\text{Mn}_x\text{Co}_{0.7}\text{Si}_{1.1}$ измеряли в криостате замкнутого цикла с образцом в обменном газе CFSG-310 (рисунок 2.1). Криостат на замкнутом цикле Гиффорда-МакМагона предназначен для электрофизических исследований различных образцов в обменном газе в широком температурном диапазоне от 4 до 320 К. Криостат адаптирован для установки в сверхпроводящую магнитную систему с теплой вертикальной шахтой и имеет немагнитный хвостовик диаметром 50 мм и длиной 439 мм для этого.



Рисунок 2.1 — Криостат замкнутого цикла с образцом в обменном газе CFSG-310.

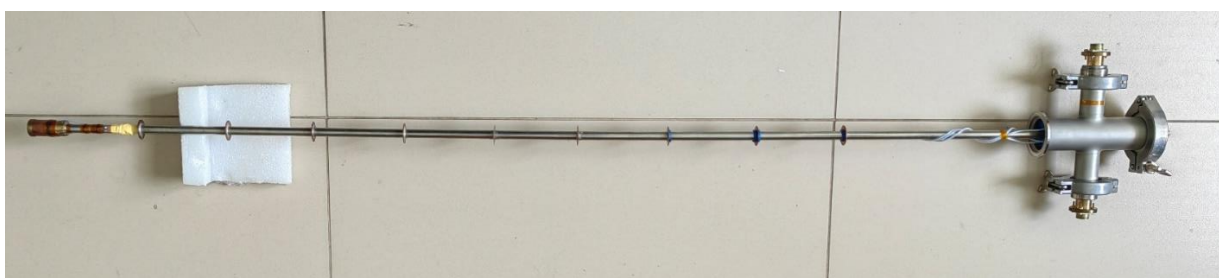


Рисунок 2.2 — Температурная вставка для измерения теплоёмкости.

На рисунке 2.2 приведено фото вставки для измерения теплоемкости. Вставка изготовлена в лаборатории физики низких температур и магнетизма. На рисунке 2.3 показана нижняя часть температурной вставки. Общая температура образца измеряется датчиком температуры CX-SD фирмы LakeShore. Этот датчик измеряет температуру в области 1.5-325 К, и особенно удобен для измерения низких температур, ввиду высокой чувствительности при низких температурах.



Рисунок 2.3 — Нижняя часть температурной вставки.

Держатель образца закреплен на вставке, которая опускается в шахту сверху вниз. Криостат оснащен съемным блоком работы с теплообменным газом в шахте с трехходовым клапаном, позволяющим производить откачку и напуск теплообменного газа в пространство размещения образца. Таким образом, образец может находиться как в теплообменном газе, так и в вакууме. При этом охлаждение образца до минимальной температуры возможно только тогда, когда он находится в разреженном газообразном гелии, поскольку только в этом случае осуществляется достаточный теплообмен между шахтой и образцом, что позволяет достичь температуры 3.5 К. Кроме того, теплообменный газ необходим для измерения теплоёмкости, только в теплообменном газе достигаются необходимые тепловые условия для образца.

На рисунке 2.4 показан образец, смонтированный для измерения теплоемкости. Образец висит на нитках, для уменьшения теплового контакта с ячейкой. Вследствие рассеяния, свет, индуцирующий колебания температуры на образце, может вызвать тепловые колебания также на

тепловом стоке. Для избегания такого эффекта, спай термопары, приклеенной к тепловому стоку на ячейке, покрыт изолянтной. Для измерения температурных колебаний на образце, индуцированных светом, использовалась хромель-константановая термопара, изготовленная из проводов толщиной 50 мкм.

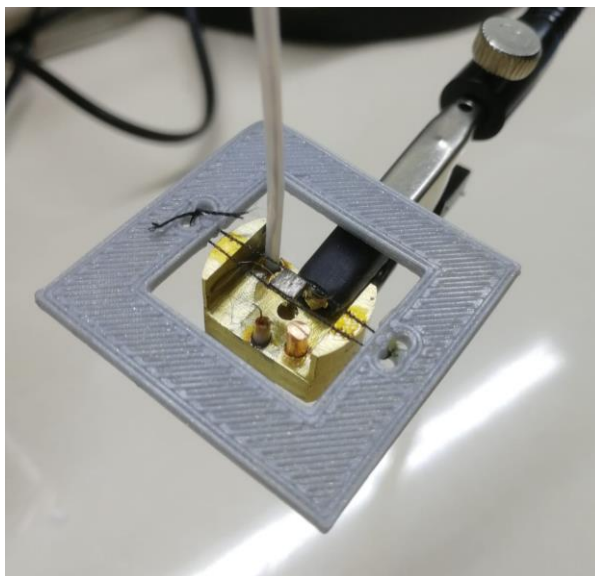


Рисунок 2.4 — Монтаж образца для измерения теплоемкости

2.4 Измерение магнитокалорического эффекта

2.4.1 Косвенный метод

Существует несколько способов измерения МКЭ. Чаще всего МКЭ рассчитывается из измерений теплоемкости и/или намагниченности (подробно описан в пункте 1.4.1).

2.4.2 Классический прямой метод

Классический прямой метод измерения МКЭ основан на измерении изменения средней температуры образца напрямую с помощью термопары при изменении внешнего магнитного поля. Трудность применения этого метода к некоторым сплавам связана с тем, что из-за большой величины

теплоемкости по сравнению с классическим материалом, в котором наблюдается МКЭ - с гадолинием, изменение температуры будет меньше, и соответственно, это может вызвать большую погрешность при определении изменения температуры. Для уменьшения погрешности измерений также необходимо свести к минимуму тепловые контакты образца (высокий вакуум, тепловой экран, минимальные потери через измерительные провода).

2.5 Прямые измерения магнитокалорического эффекта в переменных (циклических) магнитных полях

В данном параграфе мы приводим описание метода прямого измерения МКЭ, в котором изменение температуры образца в переменных (или циклических) магнитных полях измеряется напрямую, который был предложен в работе [97].

Принцип данного метода заключается в следующем: исследуемый образец подвергается воздействию низкочастотного переменного магнитного поля

$$H = H_0 \sin \omega t \quad (2.6)$$

где H_0 - амплитуда поля и ω — частота изменения поля (рисунок 2.5). Благодаря МКЭ переменное поле индуцирует температурные колебания в образце:

$$dT = \pm T_0 |\sin(\omega t + \phi)| \quad (2.7)$$

где ϕ — сдвиг фаз температурных колебаний относительно изменения магнитного поля. Знаки \pm обозначают нагрев и охлаждение образца относительно исходной температуры, и соответствуют прямым и обратным МКЭ, соответственно. Сдвиг фаз может быть обусловлен тепловым сопротивлением между исследуемым материалом и термопарой и различными релаксационными процессами в образце.

Переменное магнитное поле индуцирует также э.д.с. в контуре проволоки термопары, даже если МКЭ не возникает в образце. Изменение направления магнитного поля приводит к изменению знака индуцированной э.д.с. (синяя пунктирная линия на рисунке 2.5). Знак колебаний температуры не зависит от направления магнитного поля. С точки зрения индуцирования МКЭ, знакопеременное магнитное поле (черная пунктирная линия на рисунке) и знакооднородное переменное магнитное поле, или эффективное переменное магнитное поле (зеленая сплошная линия на рисунке) эквивалентны. Таким образом, частоты опорного сигнала, эффективного магнитного поля и температурных колебаний равны 2ω , где ω — угловая частота знакопеременного магнитного поля. Поскольку знак ЭДС, индуцированный в петле проводов термопары, изменяется с изменением направления магнитного поля, из рисунка 2.5 видно, что частота этого сигнала в два раза меньше, чем у опорного сигнала, то есть она равна ω . Поэтому, независимо от ЭДС, возникающей в петле провода термопары, этот сигнал не будет регистрироваться синхронным детектором, поскольку последняя измеряет сигнал только на частоте опорного сигнала. Следовательно, ЭДС не влияет на измеряемую величину МКЭ. Если источник магнитного поля генерирует знакооднородное переменное магнитное поле, к измеряемому сигналу добавляется температурно-зависимый фоновый сигнал, возникающий за счет индуцированного ЭДС. Температурная зависимость фонового сигнала слабая и вызвана небольшим изменением входного импеданса с температурой, поскольку коэффициент усиления трансформаторного предусилителя изменяется в зависимости от входного импеданса. Значение фонового сигнала на заданной частоте увеличивается с амплитудой магнитного поля из-за увеличения скорости изменения магнитного потока через петлю. Поэтому для получения фактических значений МКЭ требуется вычитание фонового сигнала из общего измеряемого сигнала.

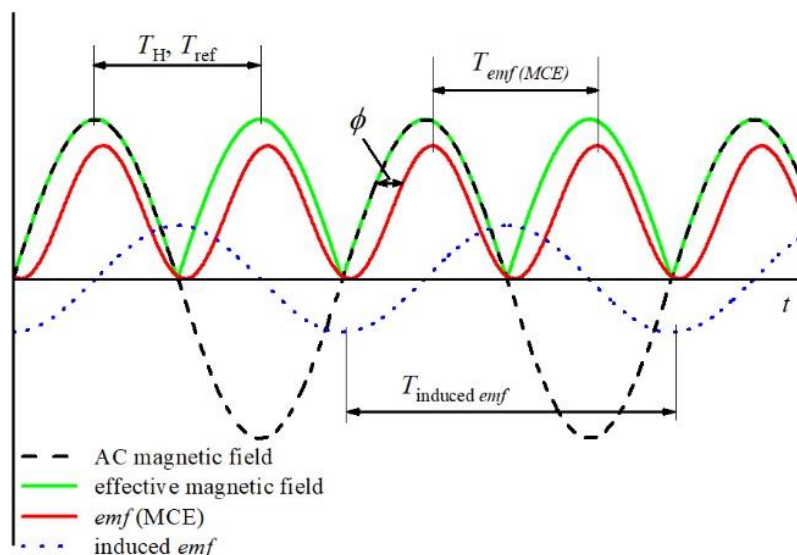


Рисунок 2.5 — Переменное магнитное поле (черная пунктирная линия), эффективное магнитное поле (зеленая сплошная линия), температурные колебания в образце из-за МКЭ (красная сплошная линия), ЭДС индуцированная изменением магнитного потока в проволочной петле термопары (синяя пунктирная линия). Указаны периоды всех сигналов.

Принципиальная схема измерительной установки показан на рисунке 2.6. В переменном магнитном поле в образце возникают колебания температуры из-за МКЭ. Эти изменения температуры индуцируют переменный ЭДС в дифференциальной термопаре, один спай которого приклеен к образцу. Сигнал от термопары проходит через трансформаторный предусилитель SR554 и измеряется синхронным детектором SR830. Для регулирования температуры используется терморегулятор LakeShore 335. В качестве источников переменных магнитных полей используются различные магнитные системы.

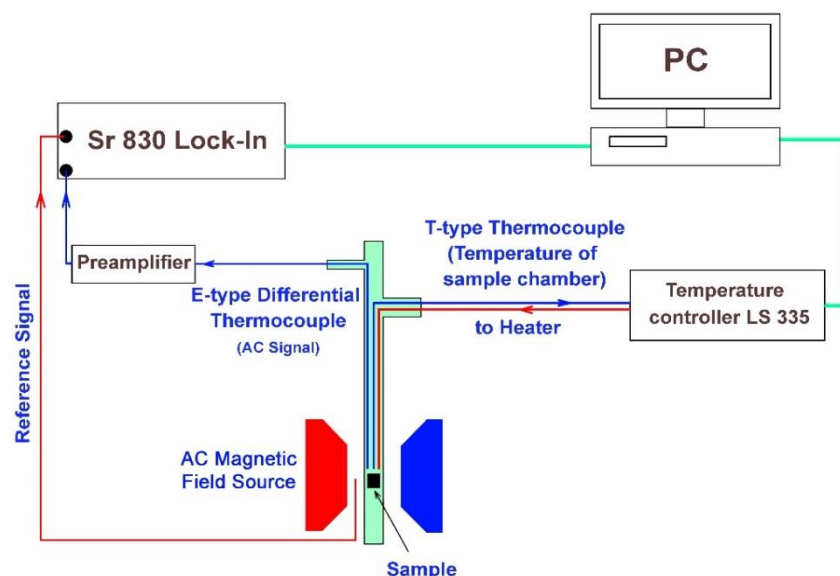


Рисунок 2.6 — Принципиальная схема измерительной установки МКЭ.

На рисунке 2.7 показана ячейка температурной вставки для измерения МКЭ. На рисунке 2.7 (а) показан общий вид ячейки с нагревателем, а на рисунок 2.7 (б) показаны ячейка, нагреватель и держатель образца. Нагреватель представляет собой константановый бифилярный провод, намотанный на тонкостенный латунный цилиндр. Ячейка и держатель образца изготовлены на 3D-принтере из ABS+ пластика, чтобы исключить возможный неконтролируемый нагрев ячейки с образцом из-за токов Фуко. Термопару приклеивают к образцу с помощью клея БФ-2 (см. рисунок 2.7 (в)), что обеспечивает хороший тепловой контакт при температурах до 400 К. Дифференциальная термопара Е-типа изготавливается из проволок диаметром 25 или 50 мкм. Концы проводов сплющивается до толщины в 3–4 мкм для уменьшения тепловой инерции термопары, и соединяются между собой с помощью электросварки. Среднюю температуру образца измеряют термопарой Т-типа, которая устанавливается в непосредственной близости от исследуемого образца. Размеры ячейки составляют 50 мм в длину и 15 мм в диаметре. При необходимости в ячейку может быть установлен датчик Холла, ориентацию датчика можно менять, в зависимости от направления

поля используемых источников магнитного поля. Изменение температуры образца обеспечивается обменным газом ^4He (рисунок 2.7 (г)). Для исключения влияния переменного магнитного поля на измеряемую температуру ячейки сигнал от медь-константановой термопары регистрируется несколько раз за весь период изменения поля и затем усредняется. Образец может быть любой формы, но должен иметь плоскую поверхность для приклеивания спая дифференциальной термопары, а для минимизации влияния размагничивающего фактора, желательно иметь форму в виде тонкой плоской пластины. Типичные размеры образцов составляют приблизительно $3 \times 3 \times 1 \text{ мм}^3$, хотя могут быть изучены как более мелкие образцы, включая микропровода, ленты и пленки, так и более крупные образцы размером до $10 \times 10 \times 10 \text{ мм}^3$.

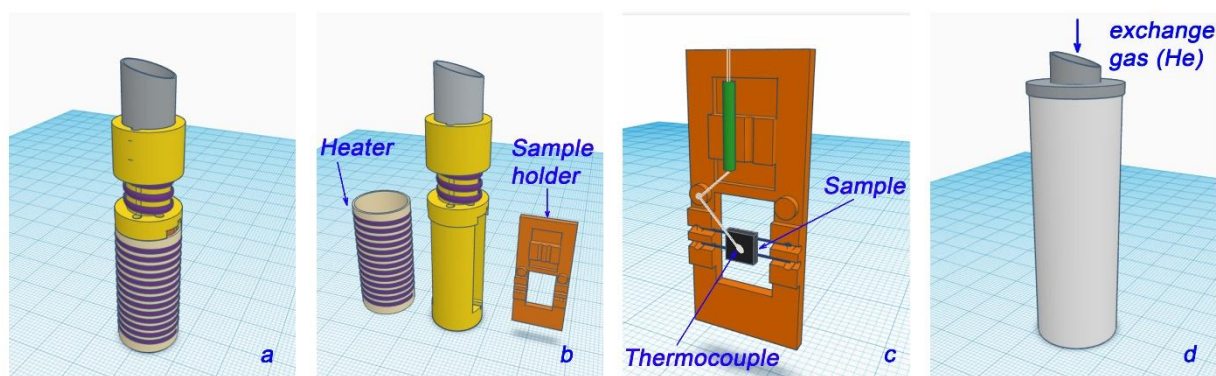


Рисунок 2.7 — Образец камеры: а) Общий вид камеры с включенным нагревателем; б) Камера, нагреватель и держатель образца; в) держатель образца; г) Камера для образцов, окруженная тонкостенной трубкой из нержавеющей стали.

Температурная чувствительность данной методики лучше, чем 10^{-3} К , что гарантирует возможность измерения МКЭ в магнитном поле в несколько десятков эрстедов по амплитуде. Кроме того, тонкие термопары с высокой температурной чувствительностью и низкой тепловой инерцией позволяют измерять МКЭ на небольших образцах. Низкая тепловая инерция тонких термопар позволяет измерять МКЭ на частотах изменения поля до

50 Гц. Детальный процесс измерения МКЭ в широком диапазоне температур от 77 до 350 К занимает всего несколько часов.

ГЛАВА 3. МАГНИТОКАЛОРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СПЛАВОВ La-Fe-Co-Si: ПРЯМЫЕ ИЗМЕРЕНИЯ И КОСВЕННЫЕ ОЦЕНКИ

3.1 Образцы

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. Слитки переплавлялись несколько раз, чтобы обеспечить их однородность. Впоследствии образцы были запаяны в кварцевые ампулы под низким давлением Ar и отжигались при температуре 1323 К в течении 15 суток, для обеспечения однородности фазы 1:13. Фазовый состав изучали с помощью рентгеновского дифрактометра Bruker D₈ Advance с CuK α -излучением. XRD был подтвержден анализом Ритвельда с использованием пакета PowderCell 2.4 [98] Рентгеноструктурные данные показывают, что кроме основной фазы есть паразитная фаза альфа-железа объемом 8, 9, 10 % для образцов $\text{LaFe}_{11.2-x}\text{Mn}_x\text{Co}_{0.7}\text{Si}_{1.1}$. $x=0.1, 0.2$ и 0.3 соответственно (см. рисунок 3.1) [98, A5].

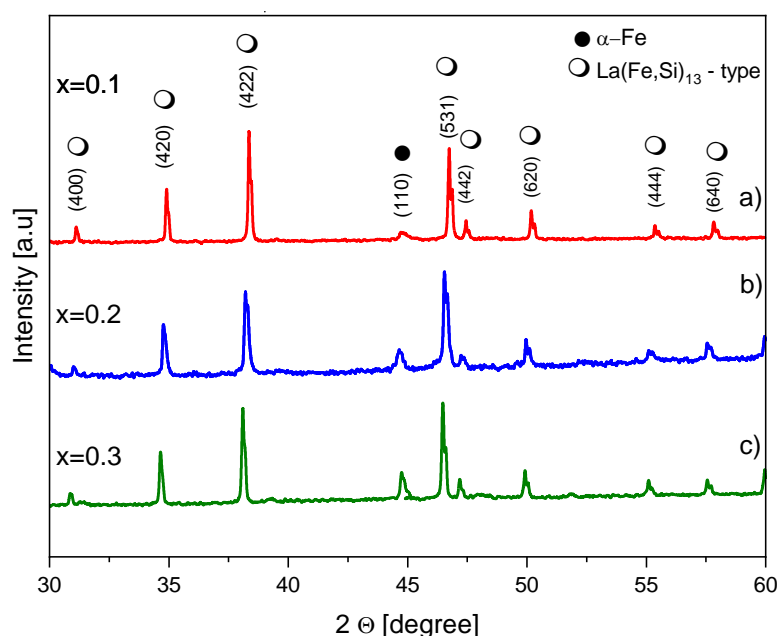


Рисунок 3.1 — XRD анализ для сплава $\text{LaFe}_{11.2-x}\text{Mn}_x\text{Co}_{0.7}\text{Si}_{1.1}$ ($x=0.1, 0.2, 0.3$) [98, A5].

3.2 Температурные и полевые зависимости 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 импульсных магнитных полях до 180 кЭ

Исследования исходной композиции $\text{LaFe}_{11.2}\text{Co}_{0.7}\text{Si}_{1.1}$ показали, что сплав переходит в ферромагнитное состояние при $T_C=274\text{ K}$ [A2, 82, 99,100]. Для понимания поведения температурных зависимостей намагниченностей с изменением концентрации Mn необходимы результаты структурных исследований. Результаты структурного анализа по Ритвельду собраны в таблице 3.1 [101]. Как показано в [37, 102-105], изменение параметров элементарной ячейки вызывает изменение температуры Кюри. В соответствии с этим для всех исследованных образцов в режиме охлаждения в магнитном поле 100 Э были измерены температурные зависимости намагниченности (рисунок 3.2). Отчетливо видно последовательное уменьшение T_C с увеличением концентрации Mn. Значения T_C равны 241, 222 и 198К для $x = 0,1, 0,2$ и $0,3$ соответственно. Хорошо известно, что значение температуры Кюри в сплавах этого типа сильно зависит от обменного взаимодействия Fe-Fe. Уменьшение постоянной решетки вызывает изменение расстояний между атомами Fe и приводит к ослаблению взаимодействий Fe-Fe, что проявляется в понижении T_C .

Таблица 3.1— Результаты, полученные методом Ритвельда для сплавов $\text{LaFe}_{11.2-x}\text{Mn}_x\text{Co}_{0.7}\text{Si}_{1.1}$ (где $x=0.1, 0.2, 0.3$) [101]

Концентрация Mn	Фаза	Доля [об.%]	Постоянная решетки a [\AA]
0.1	Е	92	11.4745±0.0011
	Р	8	2.8605±0.0009
0.2	Е	91	11.4708±0.0012
	Р	9	2.8607±0.0011
0.3	Е	90	11.4676±0.0011
	Р	10	2.8608±0.0012

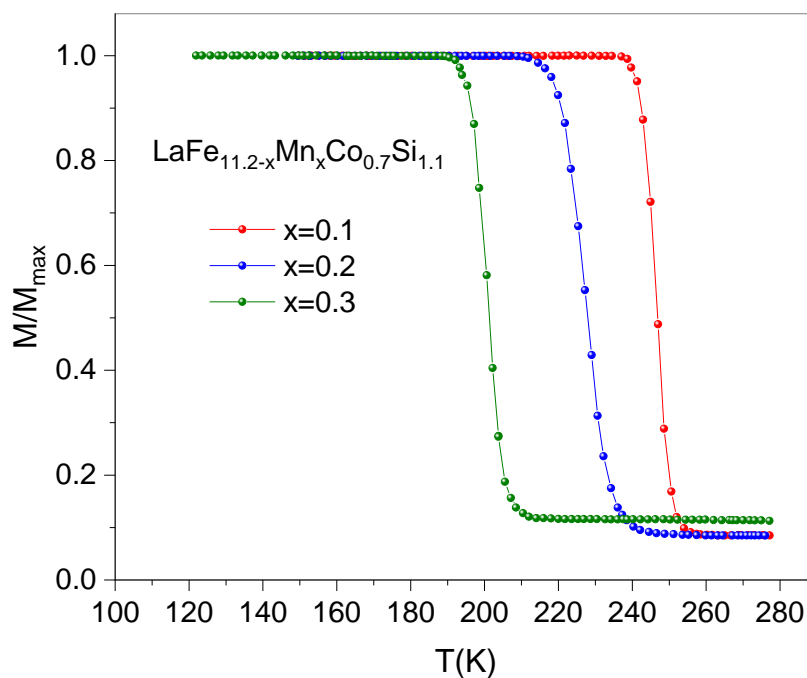


Рисунок 3.2 — Температурная зависимость приведенной намагниченности для $\text{LaFe}_{11.2-x}\text{Mn}_x\text{Co}_{0.7}\text{Si}_{1.1}$ в магнитном поле 100 Э [А3].

Намагниченность системы также была рассмотрена в импульсных магнитных полях до 180 кЭ. Эксперименты по исследованию в импульсных магнитных полях до 180 кЭ были проведены на кафедре общей физики и физики конденсированного состояния физического факультета МГУ совместно с к.ф.-м.н Камиловым К.И. и по методике, описанной в разделе 2.1.

Результаты исследования кривых $M(H)$ 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 в интервале температур 80-275 К приведены на рисунке 3.3. Протокол измерений был следующим: образец охлаждался до азотных температур и нагревался до нужной температуры и включали магнитное поле с длительностью импульса 5 мс, что соответствует скорости развертки поля 3600 Тл/с. Измерения кривых $M(H)$ проводились в режиме нагрева с шагом 5 К.

Как видно из рисунка 3.3, при температурах ниже T_C наблюдается резкий рост намагниченности в слабых (до 20 кЭ) полях с выходом на

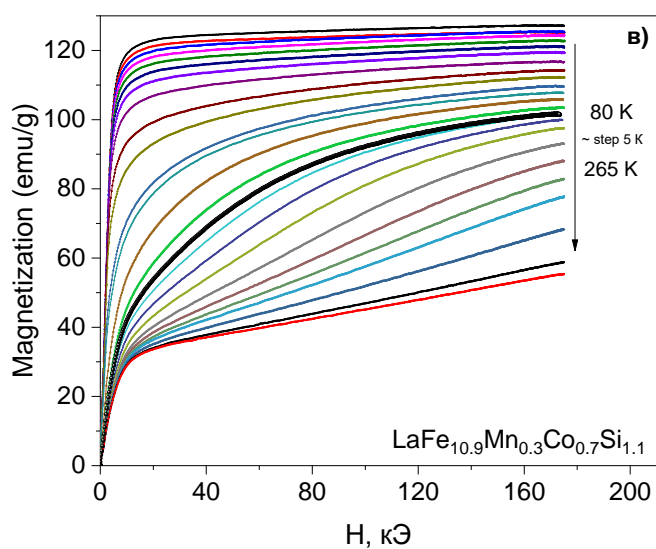
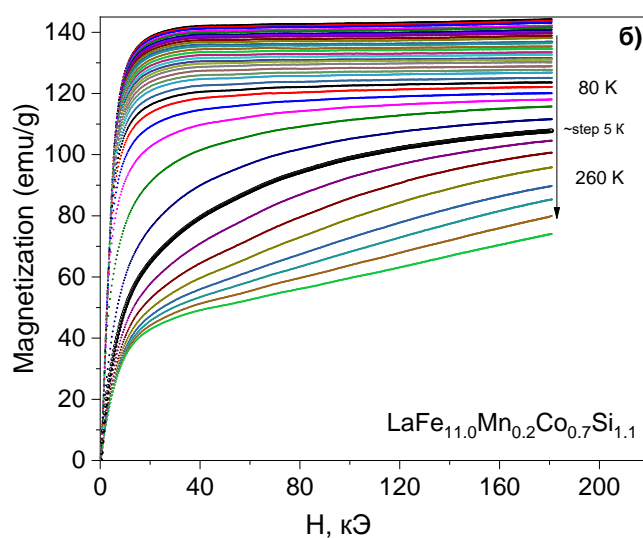
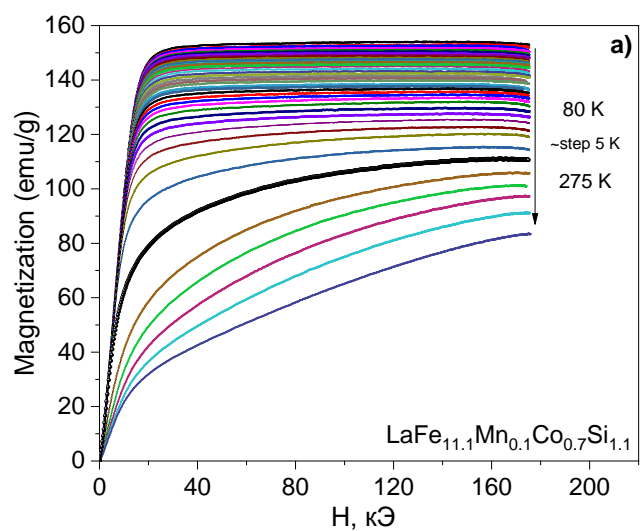


Рисунок 3.3 (а, б, в,) — Полевые зависимости намагниченности для образцов $\text{LaFe}_{11.1-x}\text{Mn}_x\text{Co}_{0.7}\text{Si}_{1.1}$ ($x=0.1, 0.2, 0.3$) в интервале температур 80-275 К с шагом 5 К в импульсных полях до 180 кЭ [A5].

насыщение при росте магнитного поля, а сами значения намагниченности достигают значительных величин $\sim 140-150$ Гс·см³/г. При $T > T_C$ намагниченность плавно растет и чем дальше температура измерений от T_C , тем более пологий ход $M(H)$ наблюдается. 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 [85] в слабых полях не наблюдаются. Из данных намагниченности $M(H)$, используя соотношение Максвелла, можно оценить изменение энтропии:

$$\Delta S_M(T, \Delta H) = \mu_0 \int_{H_1}^{H_2} \left(\frac{\partial M}{\partial T} \right)_{P,H} dH \quad (3.1)$$

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

$$\Delta S_M(T_{ad}, H_1 \rightarrow H_2) = \mu_0 \int_{H_1}^{H_2} \frac{M_{i+1} - M_i}{T_{i+1} - T_i} dH \quad (3.2)$$

где M_i и M_{i+1} – значения намагниченности, измеренные при температурах T_i и T_{i+1} в поле H_i . Здесь 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 сотен Тл/сек, при этом процессы намагничивания/размагничивания в термодинамических циклах холодильных машин будут близкими к квазиadiaбатическим, а не к изотермическим. Мы сравнили значения ΔS_M в наших экспериментах с

данными [101] для тех же композиций, полученными в изотермических условиях и получили удовлетворительное согласие.

Таблица 3.2. Некоторые характеристики исследованных образцов.

№	Состав	T_C К	ΔT , К H=18 кЭ	ΔS , Дж/кг·К H=18 кЭ	ΔS^* , Дж/кг·К по данным C_p H=18 кЭ
1	LaFe _{11.2} Mn _{0.1} Co _{0.7} Si _{1.1}	247	2.4	8.6	7.0
2	LaFe _{11.2} Mn _{0.2} Co _{0.7} Si _{1.1}	228	2.2	5.8	6.7
3	LaFe _{11.2} Mn _{0.3} Co _{0.7} Si _{1.1}	202	2.1	7.6	6.0
4	LaFe _{11.2} Co _{0.7} Si _{1.1}	272	2.7	5.6	-
5	La _{0.9} Pr _{0.1} Fe _{11.2} Co _{0.7} Si _{1.1}	264	2.3	10	-
6*	Gd	294	4.8	10	~7.1

Результаты оценки изменения энтропии приведены на рисунок 3.5 (а, б, в). Максимальные величины ΔS_M для сплавов LaFe_{11.2-x}Mn_xCo_{0.7}Si_{1.1} в поле 180 кЭ равны 38, 30, 30 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 La-Fe-Si и указывают на магнитную неоднородность или наличие вторых фаз [106]. На вставках рисунок 3(а, б, в) приведены $\Delta S_{max}(H)$ в магнитных полях до 180 кЭ. Как было показано в [64, 107, 108] 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 $T \ll T_C$, $n=2$ при $T \gg T_C$ и $n=2/3$ вблизи T_C для 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 $n=2/3$.

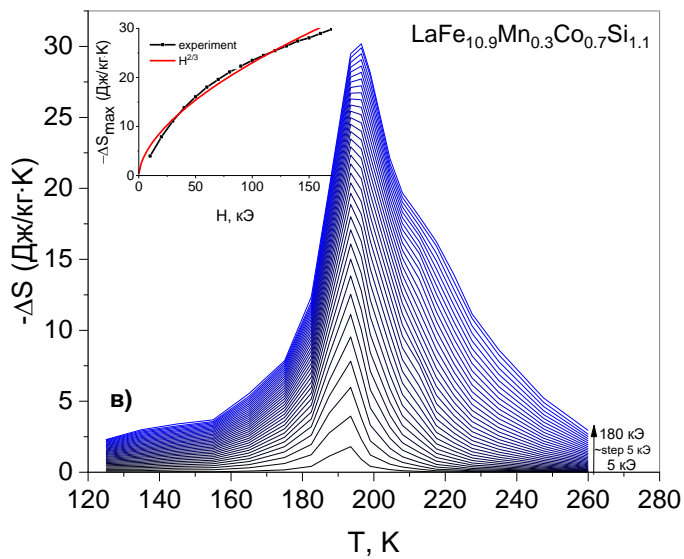
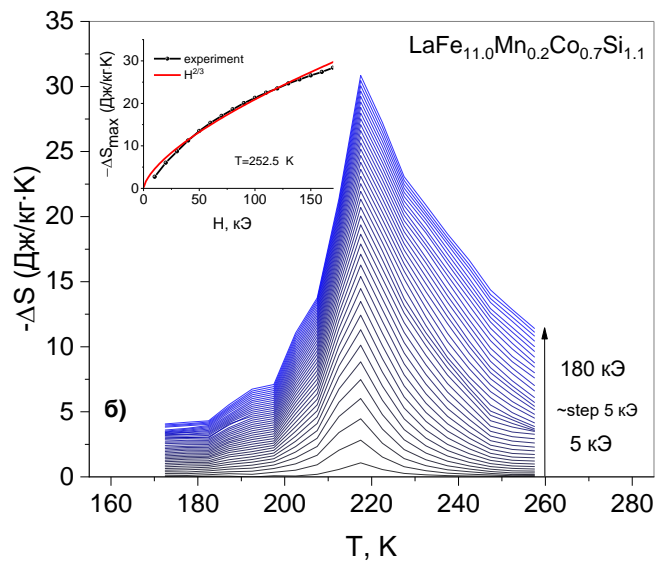
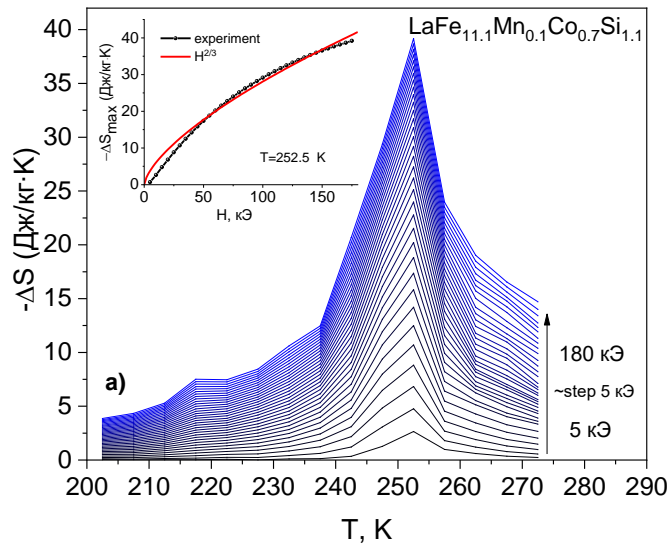


Рисунок 3.4 — Изменения энтропии ΔS_M при изменении магнитного поля до 180 кЭ сплавов $\text{LaFe}_{11.2-x}\text{Mn}_x\text{Co}_{0.7}\text{Si}_{1.1}$ ($x=0.1, 0.2, 0.3$). На вставке — зависимость $\Delta S_M(H)$ вблизи T_C [A1].

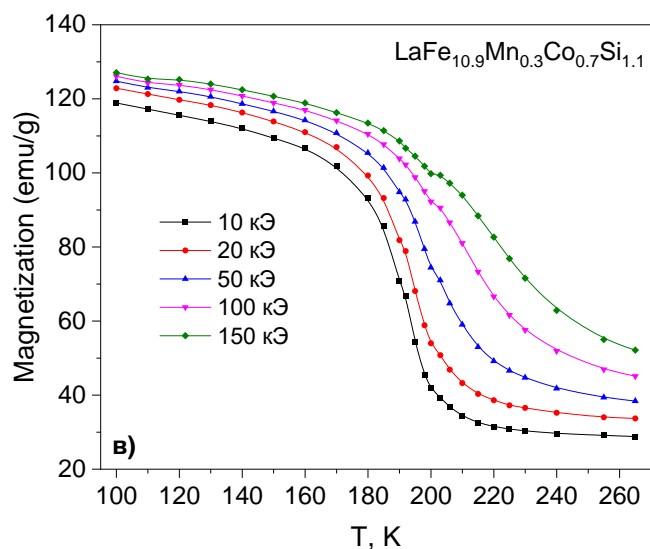
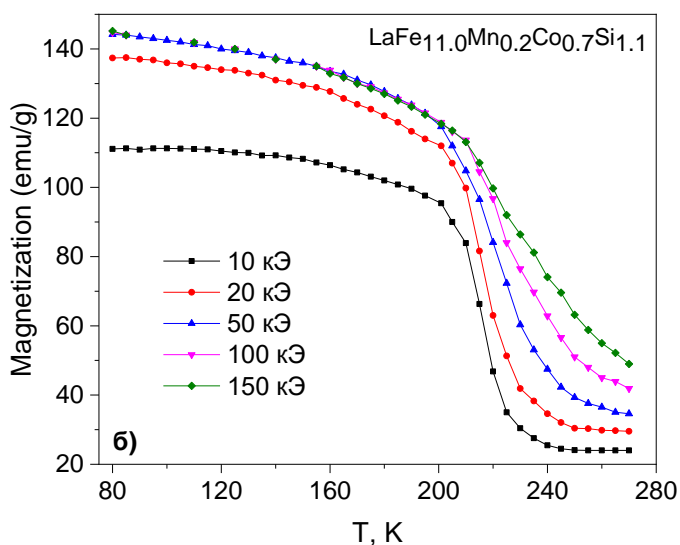
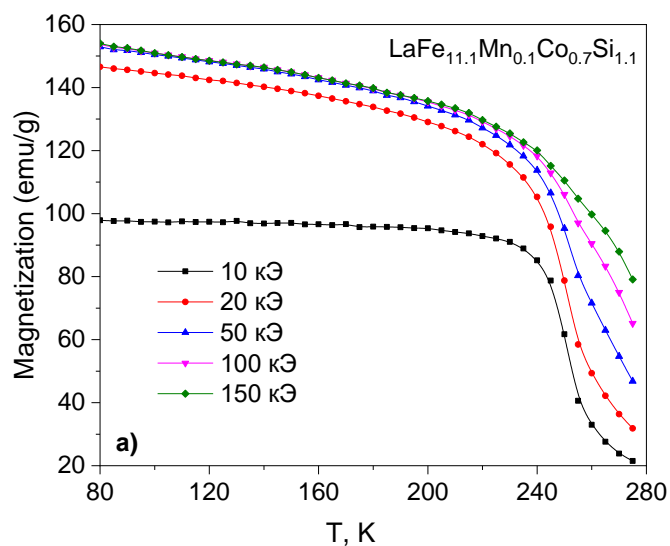


Рисунок 3.5 — Температурные зависимости намагниченности $M(T)$ для образцов $\text{LaFe}_{11.2-x}\text{Mn}_x\text{Co}_{0.7}\text{Si}_{1.1}$ ($x=0.1, 0.2, 0.3$) в полях 10, 20, 50, 100 и 150 кЭ, полученная из данных $M(H, T)$ [A4].

Зависимости намагниченности от магнитного поля при различных температурах $M(H)$ можно использовать также для построения графиков зависимости намагниченности от температуры $M(T)$. Такие графики для $H=10, 20, 50, 100$ и 150 кЭ приведены на рисунке 3.5 (а,б,в). Как видно из рисунка, зависимость $M(T)$ имеет вид, характерный для фазовых переходов второго рода: рост намагниченности с понижением температуры ниже T_C с выходом на насыщение.

Важным критерием при оценке магнитокалорических материалов является эффективность магнитного охлаждения (RC), которая определяется максимальной величиной ΔS_M и его шириной на полумаксимуме с помощью формулы:

$$RCP = \int_{T_1}^{T_2} \Delta S_M(T, H) dT \quad (3.3)$$

Как видно из рисунка 3.6, величина RCP линейно растет с магнитным полем и достигает значений, сравнимых с результатами для эталонных магнитокалорических материалов, таких как Gd (700 Дж/кг, $\Delta H= 50$ кЭ) [110] MnAs (442 Дж/кг, $\Delta H=140$ кЭ)[111], FeRh (431 Дж/кг, $\Delta H=50$ кЭ) [112],

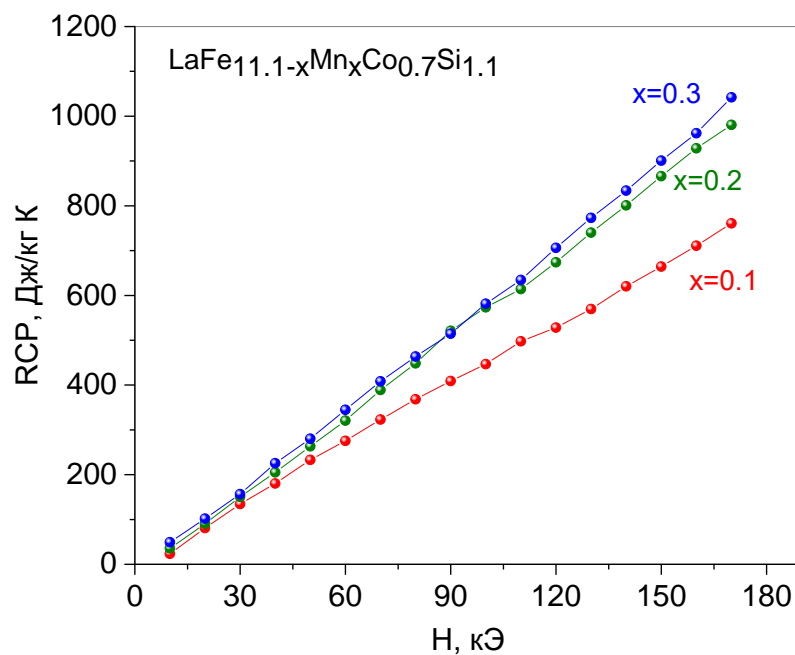


Рисунок 3.6 — График зависимости $RC = f(H)$ [A1].

$\text{Pr}_{0.7}\text{Sr}_{0.2}\text{Ca}_{0.1}\text{MnO}_3$ (815 Дж/кг, $\Delta H=80$ кЭ) [113]. Линейная зависимость между RC и магнитным полем наблюдалась и в других магнитокалорических материалах [114,115].

3.3 Температурные и полевые зависимости магнитострикции 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

Как отмечалось выше, большие значения изменения магнитной энтропии в сплавах La-Fe-Si являются следствием гигантских магнитообъемных эффектов, где изменение объема решетки может достигать $\sim 1\%$ [7, 31 - 34,87]. 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 [87]. Однако наличие гигантских магнитообъемных эффектов делает эксперименты по магнитострикции в импульсных магнитных полях очень сложными, так как образец склонен к образованию трещин (а иногда образец и вовсе разрушается) даже после первоначального намагничивания [85]. Это можно объяснить не только самим изменением объема, но и высокой скоростью развертки поля в источниках импульсных магнитных полей, что увеличивает механическое напряжение в образце [85].

На рисунок 3.7 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 выполняются в продольной конфигурации [A4], т.е. с полем, параллельным изменению длины образца $\Delta l/l$. Как видно из рисунка 3.7(а), 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 3.4), указывает на единую природу механизма, лежащего в
ОСНОВЕ

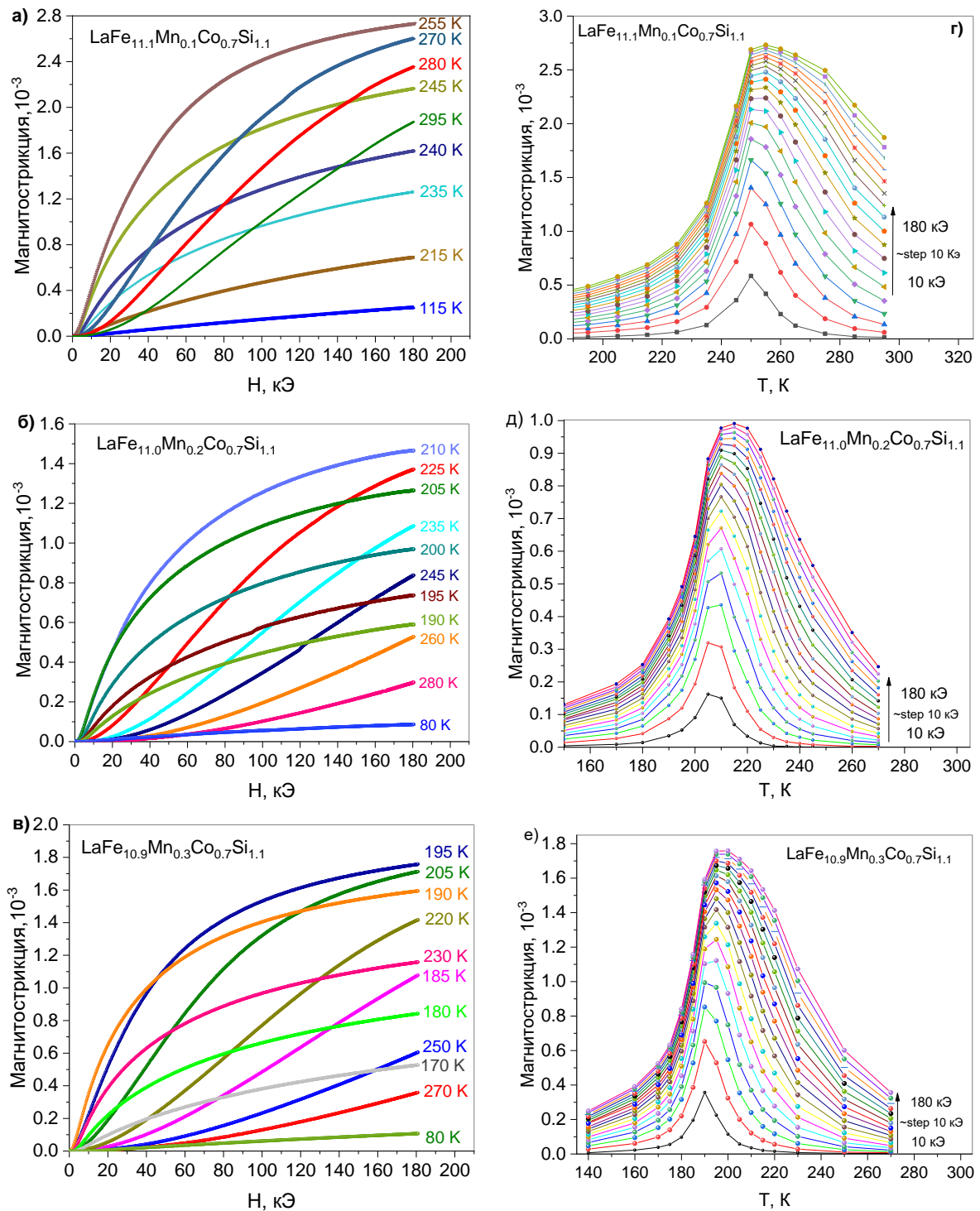


Рисунок 3.7 — Магнитополевые и температурные зависимости магнитострикции в импульсных магнитных полях до 180 кЭ сплавов $\text{LaFe}_{11.2-x}\text{Mn}_x\text{Co}_{0.7}\text{Si}_{1.1}$ ($x=0.1, 0.2, 0.3$) [A3].

наблюдаемой зависимости $\Delta/l_0(H)$ и $M(H)$. Изменившиеся под влиянием магнитного поля (H) магнитные взаимодействия индуцируют изменение сил межатомного взаимодействия, что приводит к гигантским значениям магнитострикции, достигающие в поле 180 кЭ $\sim 0.15-0.27\%$. На глубокую взаимосвязь магнитных и структурных свойств сплава La-Fe-Si указывают и результаты работы [85] где показано, что вблизи T_C наблюдается линейная связь между Δ/l и M^2 .

Используя экспериментальные данные зависимости $M(H)$ для разных значений магнитного поля (рисунок 3.7 (а,б,в)), мы построили графики зависимости магнитострикции от температуры для разных H (рисунок 3.7 (г,д,е)) [А3]. Температурные зависимости магнитострикции так же, как и $\Delta S_M(T)$, в сильных магнитных полях проявляют асимметрию, заключающуюся в расширении скачка зависимости $\Delta/l(T)$ в область высоких температур с ростом магнитного поля, что также указывает на взаимосвязанную природу поведения намагниченности и магнитострикции.

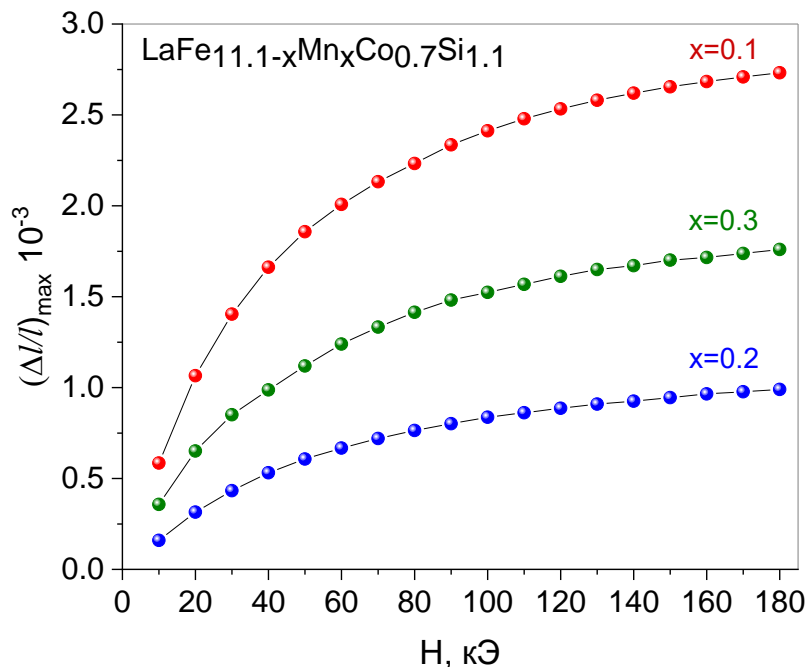


Рисунок 3.8 — Зависимость магнитострикции от магнитного поля при температуре максимума эффекта [А3].

На рисунке 3.8 приведены зависимости магнитострикции от магнитного поля, привязанные к температурам максимумов эффекта для $x=0.1, 0.2, 0.3$. Следует обратить внимание на отсутствие прямой связи между величиной $\Delta l/l_0$ и уровнем замещения. С ростом x магнитострикция $\Delta(l/l)_{\max}$ сначала убывает от 2.7×10^{-3} до 0.98×10^{-3} , а затем при $x=0.3$ снова возрастает до 1.75×10^{-3} . Такая же картина наблюдается и для намагниченности ΔS_M .

О роде фазовых переходов в исследованных материалах можно сказать следующее. С ростом магнитного поля симметрия $\Delta S_M(T)$ начинает нарушаться и в сильных полях наблюдается явная асимметрия в виде расширения высокотемпературной части ΔS_M (справа от пика $\Delta S_M(T)$) в сторону высоких температур. Но при этом ΔS_M растет и при температурах существенно ниже T_C . Такое поведение не является следствием перехода первого рода, а является следствием более резкого роста изменения энтропии с магнитным полем ($\Delta S_M \sim H^2$ существенно выше T_C , $\Delta S_M \sim H$ существенно ниже T_C). В работе [7, 49], где исследовалось соединение $\text{LaFe}_{11.4}\text{Si}_{1.6}$, асимметричное расширение кривых $\Delta S_M(T)$ с полем объясняется метамагнитным фазовым переходом первого рода. В отличие от [7, 49], в наших экспериментах такое одностороннее по температуре расширение $\Delta S_M(T)$ не наблюдается.

Если вернуться к намагниченности, то на кривых $M(T, H)$ не наблюдается сильной зависимости намагниченности от магнитного поля, характерной для фазовых переходов первого рода. Для сравнения, сильная зависимость M от H выше T_C для сплава $\text{La}(\text{Fe}_{0.88}\text{Si}_{0.12})_{13}$, была обнаружена авторами [115], которые связывают наблюдаемое явление с метамагнитным фазовым переходом первого рода. Температурные зависимости магнитострикции точно такое же, как и $\Delta S_M(T)$, расширение с полем. Таким образом, поведение намагниченности, магнитострикции и изменения энтропии не проявляют признаков фазовых переходов первого рода.

Но необходимо отметить, что весомым аргументом в пользу метамагнитной природы фазового перехода вблизи T_C являются магнитные гистерезисы, наблюдаемые на зависимости магнитострикции от напряженности приложенного поля в режиме нагрева и охлаждения, приведенные на рисунке 3.9. Для окончательного ответа на вопрос о роде фазовых переходов в соединениях $\text{LaFe}_{11.2-x}\text{Mn}_x\text{Co}_{0.7}\text{Si}_{1.1}$ ($x=0.1, 0.2, 0.3$) требуются дополнительные исследования в слабых магнитных полях.

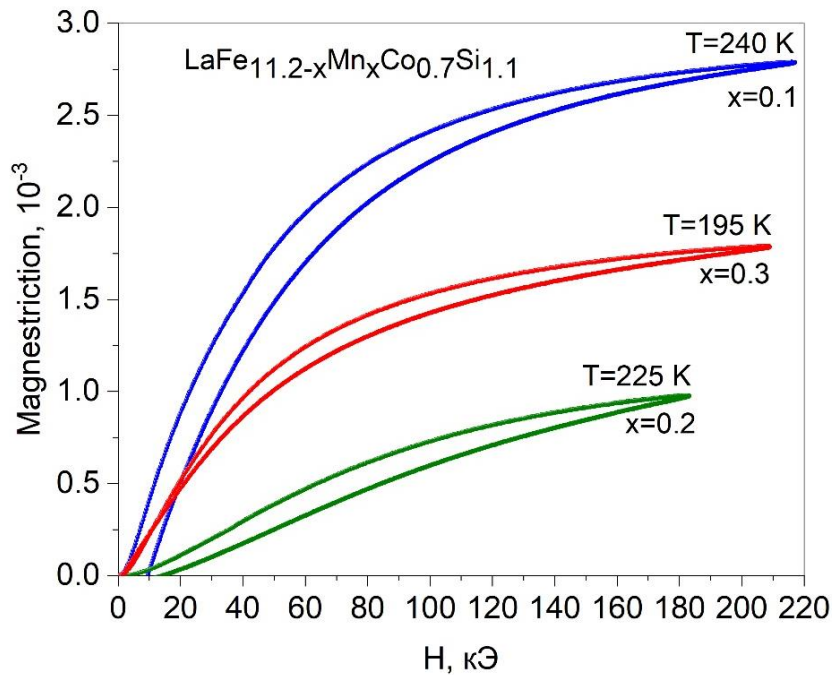


Рисунок 3.9 — Магнитострикция в режиме нагрева и охлаждения

Для (независимой) оценки структурного вклада в общий МКЭ по методике, предложенной в [117], необходимо, чтобы магнитополевая зависимость магнитострикции вышла на насыщение, что в изучаемых в данной работе материалах не наблюдается. Данные по магнитострикции можно использовать для выделения вклада структурной подсистемы ΔS_{str} в оцененное по данным $M(H)$ изменение энтропии ΔS_M , если воспользоваться эмпирической связью магнитокалорического эффекта $\Delta V/V$ и ΔS_{str} , приведенной в [117] и имеющий вид ($\Delta H=50$ кЭ), $\Delta S_{\text{str}} = 12.5 (\Delta V/V) \%$. Предполагая изотропный характер магнитострикции $\Delta V/V(H) = 3\Delta l/l(H)$ и

используя экспериментальные значения $\Delta I/I_0 = 0.185 \%$, 0.061% и 0.118% в поле $H=50$ кОе 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, что составляет 40% от $\Delta S_M = 17.29$ Дж/кг·К для $x=0.1$, $\Delta S_{str}=2.25$ Дж/кг·К, что составляет $\sim 17\%$ от $\Delta S_M = 13.4$ Дж/кг·К для $x=0.2$, и $\Delta S_{str}=4.5$ Дж/кг·К, что составляет $\sim 28 \%$ от $\Delta S_M = 16$ Дж/кг·К для $x=0.3$. Нужно уточнить, что под структурным вкладом в данном случае понимается не только изменение энтропии, обусловленное изменением решетки, но и изменение магнитной энтропии, вызванное этим изменением решетки.

3.4. Теплоемкость сплавов $\text{LaFe}_{11.2-x}\text{Mn}_x\text{Co}_{0.7}\text{Si}_{1.1}$: температурные и магнитополевые зависимости

Работ, посвященных экспериментальному исследованию теплоемкости сплавов La-Fe-Co-Si практически нет. В то же время измерения удельной теплоемкости дают информацию о решеточных и магнитных возбуждениях. При высоких температурах возбуждения, связанные с колебаниями кристаллической решетки, являются доминирующими и уменьшаются с уменьшением температуры. Магнитный вклад в теплоемкость может быть получен путем вычитания из экспериментальных данных решеточного вклада.

На температурных зависимостях теплоемкости всех трех составов, наблюдаются аномалии, связанные с магнитными фазовыми переходами с пиками при $T_C = 248$ К ($x=0.1$), 227 К ($x=0.2$), 198 К ($x=0.3$) [A1], которые при приложении внешнего магнитного поля подавляются и смещаются в сторону высоких температур (рисунок 3.10). Фиолетовая пунктирная линия – фононная теплоемкость, рассчитанная из теории теплоемкости Дебая по формуле:

$$C_{lattice} = 9nR \left(\frac{T}{D}\right)^3 \int_0^{\frac{T}{D}} \frac{x^4 e^x}{(e^x - 1)^2} dx, \quad x = \frac{h\omega}{k_B T} \quad (3.4)$$

где $n=15$ – число атомов в элементарной ячейке, $R=8.31$ Дж/моль·град – 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.

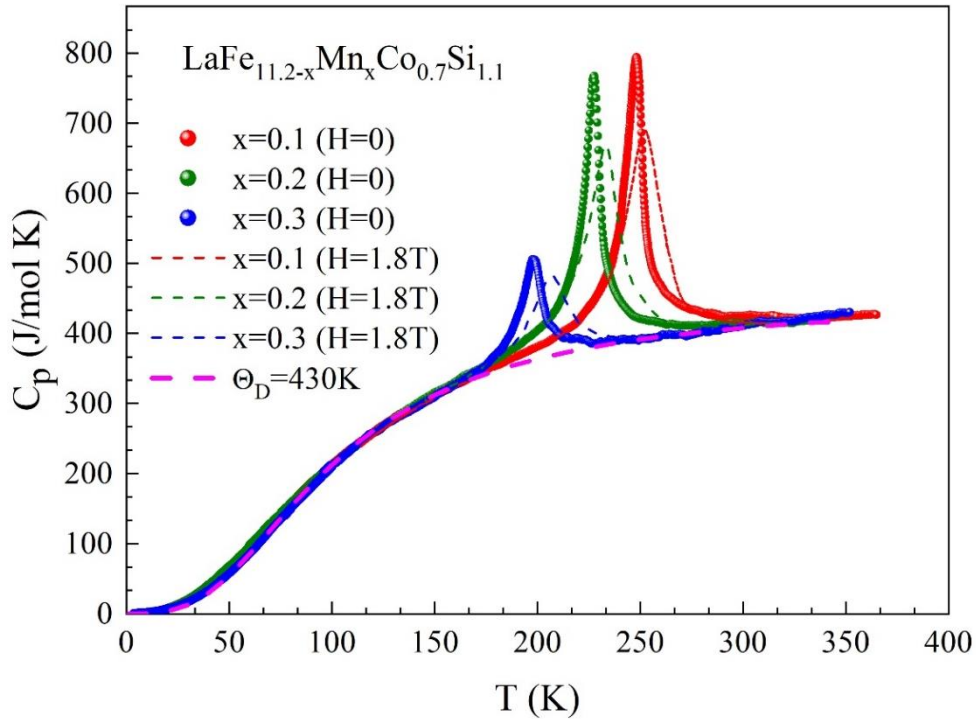


Рисунок 3.10 — Температурные зависимости теплоемкости без поля и в магнитном поле 18 кЭ в широком интервале температур (4 – 360 К) для трех составов $\text{LaFe}_{11.2-x}\text{Mn}_x\text{Co}_{0.7}\text{Si}_{1.1}$ ($x=0.1, 0.2, 0.3$), фиолетевой пунктирной линией обозначен ход теплоемкости кристаллической решетки полученный из теории Дебая.

На рисунке 3.11 представлены результаты измерения удельной теплоемкости для 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. Как видно из рисунка, на кривых теплоемкости наблюдаются аномалии, связанные с ФП ферромагнетик – парамагнетик. Магнитное поле подавляет аномалию и смещает температуру максимума в сторону высоких температур на 25 К в поле 80 кЭ. Пунктирная

линия на рисунке 3.10 соответствует решеточному вкладу в теплоемкость, рассчитанный из теории Дебая по формуле (3.4) [A1].

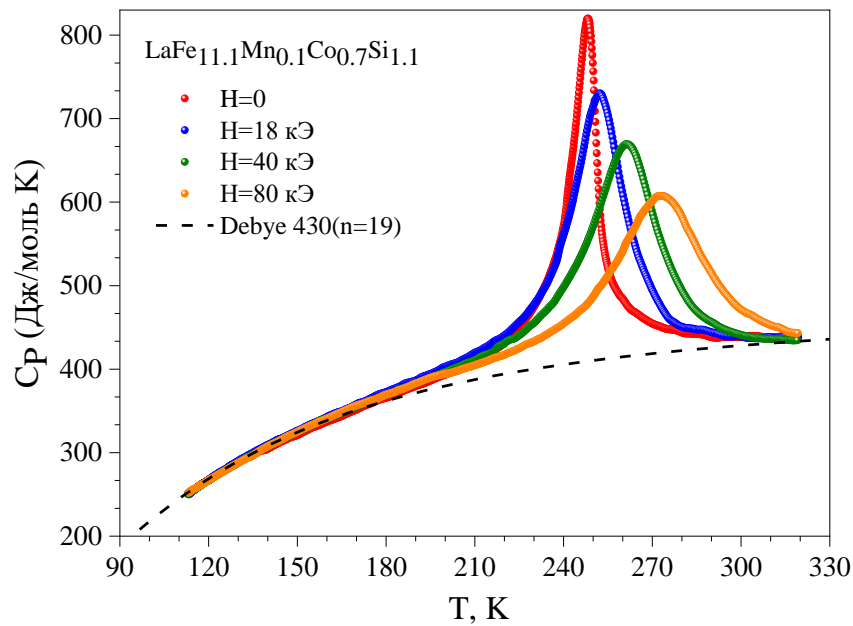


Рисунок 3.11 — Температурная зависимость теплоемкости образца $\text{LaFe}_{11.1}\text{Mn}_{0.1}\text{Co}_{0.7}\text{Si}_{1.1}$ без поля и в магнитных полях 18, 40 и 80 кЭ. Пунктирная линия соответствует решеточному вкладу в теплоемкость, рассчитанный из теории Дебая [A1].

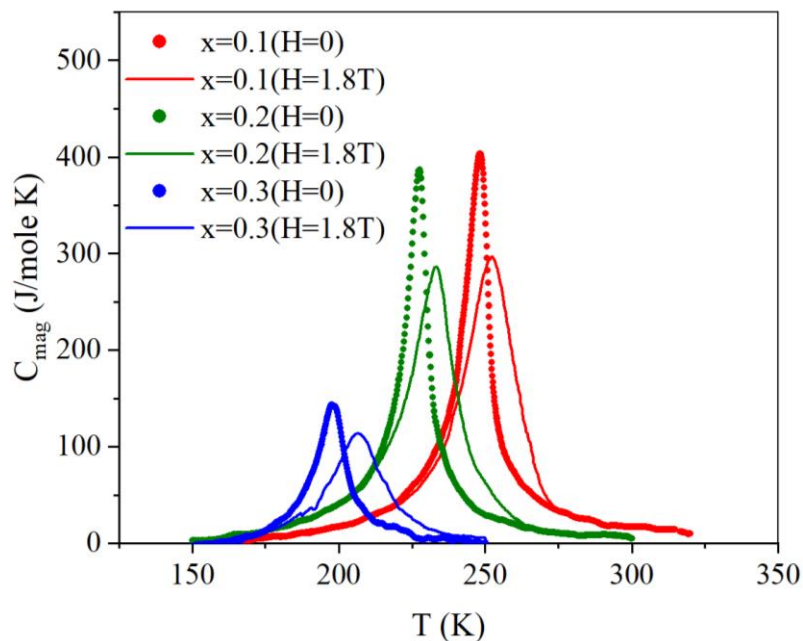


Рисунок 3.12 — Температурные зависимости магнитной части теплоемкости без поля и в магнитном поле 18 кЭ для трех составов $\text{LaFe}_{11.2-x}\text{Mn}_x\text{Co}_{0.7}\text{Si}_{1.1}$ ($x=0.1, 0.2, 0.3$).

Данные магнитной составляющей теплоемкости были получены путем вычета решеточной составляющей из зависимостей теплоемкости, представленных на рисунке 3.12. 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:

$$S = \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_{mag}}{T} dT \quad (3.5)$$

Известно, что по результатам исследования теплоемкости в поле и без поля можно получить наиболее полную информацию о магнитокалорических характеристиках (ΔS_M , $\Delta T_{ад}$) магнитных материалов [114], поскольку полную энтропию твердого тела можно рассчитать из теплоемкости с помощью формулы:

$$S = \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_P}{T} dT + \delta S \quad (3.6)$$

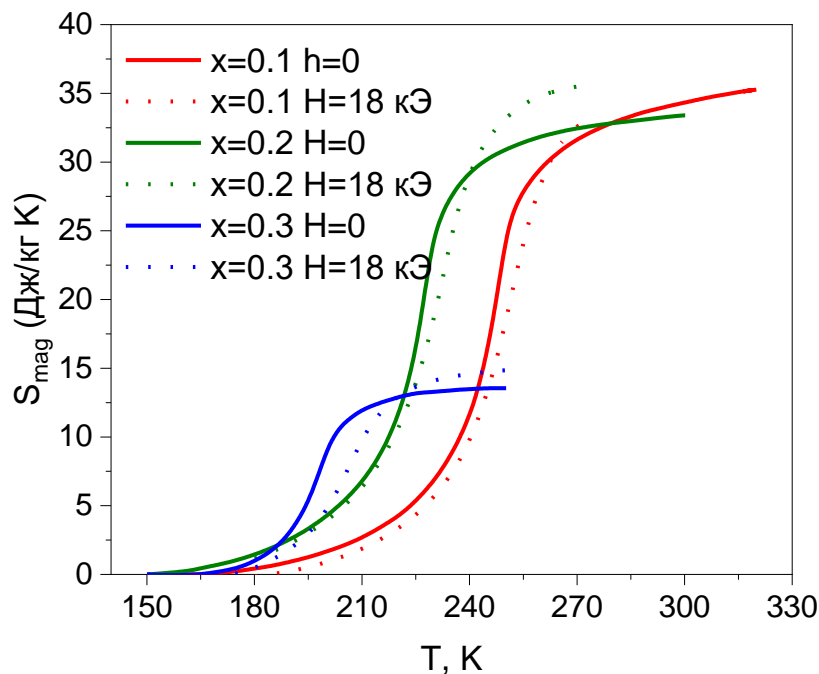


Рисунок 3.13 — Температурные зависимости энтропии для трех составов $\text{LaFe}_{11.2-x}\text{Mn}_x\text{Co}_{0.7}\text{Si}_{1.1}$ ($x=0.1, 0.2, 0.3$), полученные из данных теплоемкости по формуле (3.6).

На рисунке 3.14 приведены зависимости $S(T)$ при $H=0$ и 80 кЭ, и из этих данных расчет как $\Delta T_{\text{ад}}(T)$, так и $\Delta S_M(T)$ становится простым. Т.е. $\Delta S_M(T)$ рассчитывается как изотермическая разность

$$\Delta S_M(T)_{\Delta H} = S(T)_{H=0} - S(T)_{H=H} \quad (3.7)$$

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

$$\Delta T_{\text{ад}}(T)_{\Delta H} = T(S)_{H=0} - T(S)_{H=H}. \quad (3.8)$$

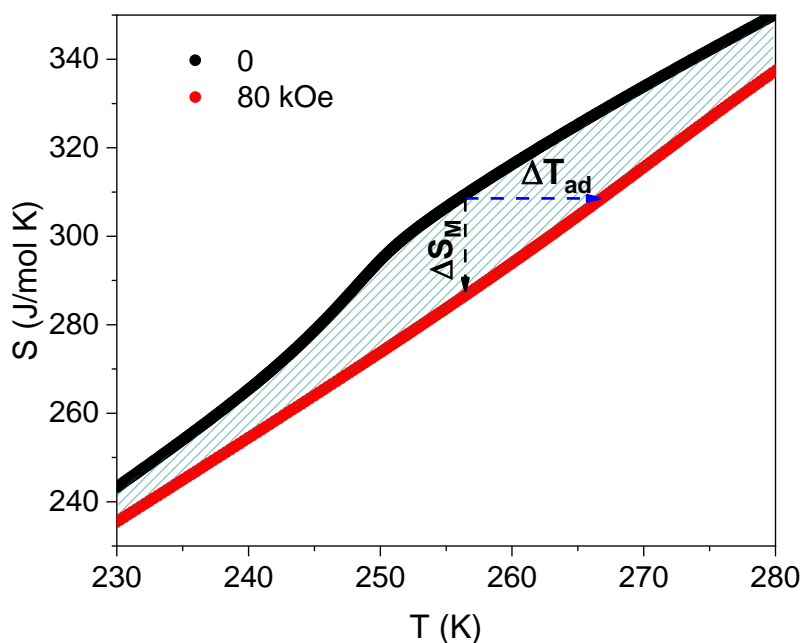


Рисунок 3.14— Температурная зависимость магнитной энтропии при $H=0$ и 80 кЭ, вычисленная по формуле (3.6).

Полученные таким образом зависимости ΔS_M и $\Delta T_{\text{ад}}$ в магнитных полях 18, 40 и 80 кЭ приведены на рисунке 3.15 (а). Максимальная величина ΔS_M в поле 80 кЭ равна -21 Дж/кг·К, эта величина находится в хорошем согласии со значениями $\Delta S_{\text{max}}=-25$ Дж/кг·К, полученным из данных $M(H)$ в импульсном магнитном поле 80 кЭ. На рисунке 3.15(б) приведены зависимости $\Delta T_{\text{ад}}$, 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 $\Delta T_{\text{ад}}$ в поле 80 кЭ равна ~ 8.78 К.

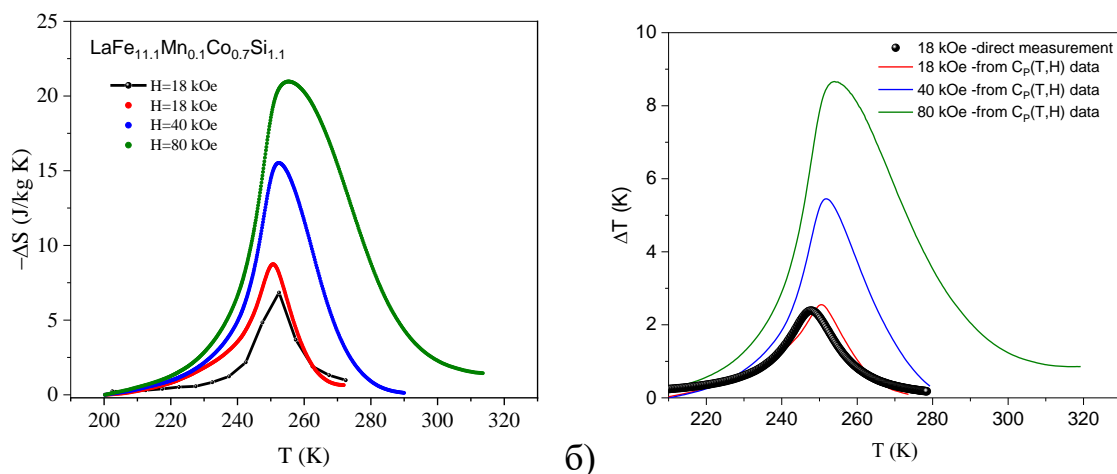


Рисунок 3.15 — а) Температурная зависимость изменения энтропии ΔS_M , полученная из данных теплоемкости в полях 18, 40 и 80 кЭ с помощью формулы (3.7), и из данных намагниченности в поле 18 кЭ. б) Температурная зависимость $\Delta T_{\text{ад}}$, полученная из данных теплоемкости (сплошные линии) в полях 18, 40 и 80 Кэ с помощью формулы (3.8). Сплошные точки - результаты прямых измерений $\Delta T_{\text{ад}}$ в поле 18 кЭ.

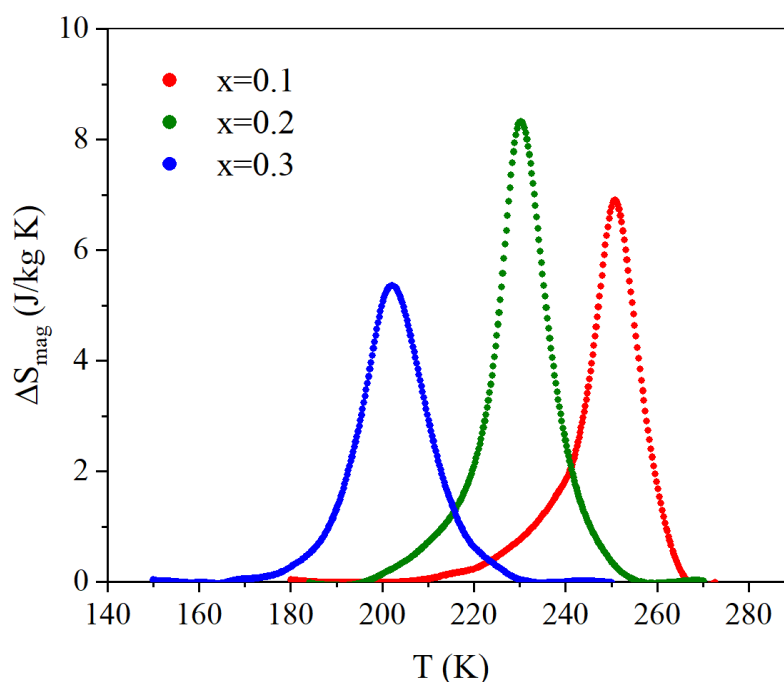


Рисунок 3.16 — Температурные зависимости изменения энтропии для трех составов $\text{LaFe}_{11.2-x}\text{Mn}_x\text{Co}_{0.7}\text{Si}_{1.1}$ ($x=0.1, 0.2, 0.3$) в магнитном поле 18 кЭ.

Представленные на рисунке 3.16 зависимости ΔS_{mag} были получены из данных энтропии, представленных на рисунке 3.15 путем вычета

$\Delta S_{\text{mag}} = S_{H=0} - S_{H=1.8T}$. Максимум ΔS_{mag} для состава $x=0.1$ составляет 6.89 Дж/кг·К при температуре 250 К, для $x=0.2$ это 8.31 Дж/кг·К при 230 К и для $x=0.3$ равно 5.35 Дж/кг·К при 202 К.

Температурные данные $\Delta T_{\text{ад}}$ были получены также путем вычета $\Delta T_{\text{ад}} = T_{H=0} - T_H = 18$ кЭ и имеют значения 2.85 К ($x=0.1$), 3 К ($x=0.2$), 2.35 К ($x=0.3$), максимумы достигаются при тех же температурах, что и на рисунке 3.16.

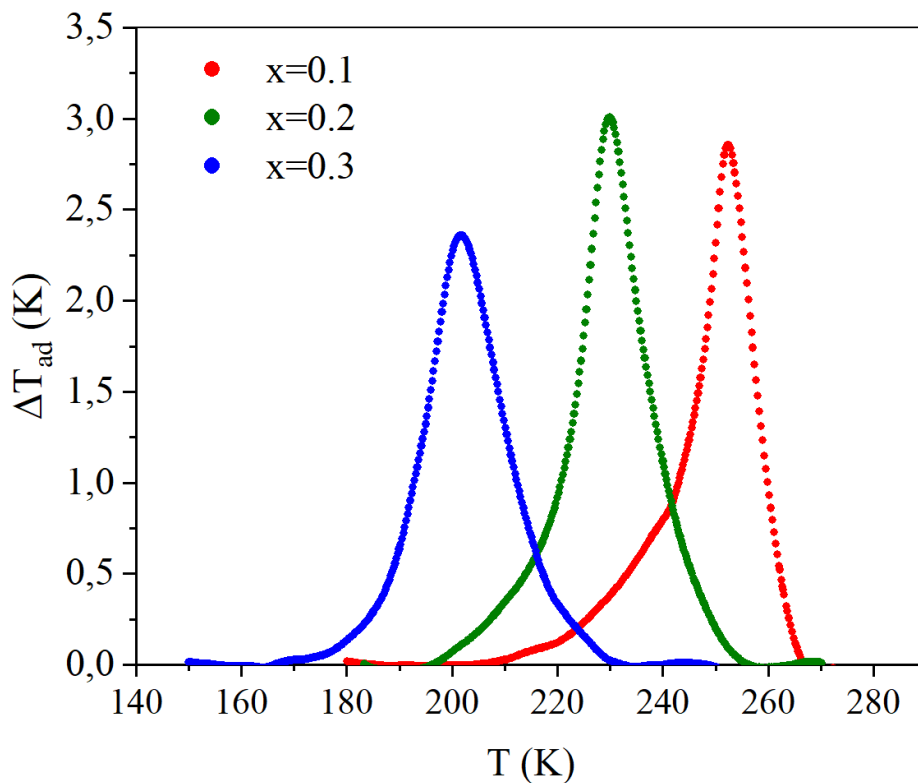


Рисунок 3.17 — Температурные зависимости $\Delta T_{\text{ад}}$ для трех составов $\text{LaFe}_{11.2-x}\text{Mn}_x\text{Co}_{0.7}\text{Si}_{1.1}$ ($x=0.1, 0.2, 0.3$) в магнитном поле 18 кЭ.

3.5 Низкотемпературная теплоемкость системы $\text{LaFe}_{11.2-x}\text{Mn}_x\text{Co}_{0.7}\text{Si}_{1.1}$

Низкотемпературные данные теплоемкости, представленные на рисунках 3.18, 3.19 и 3.20, были аппроксимированы по формуле:

$$C = \gamma T + \alpha T^{\frac{3}{2}} + \beta T^3 \quad (3.9)$$

где γ , α , β – постоянные, относящиеся к электронной, спин-волновой и фононной составляющей теплоемкости соответственно. Эти параметры были подобраны так, чтобы кривая аппроксимации совпадала с измеренными данными на графике C_p/T от T^2 . Из аппроксимированной кривой для соединения $\text{LaFe}_{11.1}\text{Mn}_{0.1}\text{Co}_{0.7}\text{Si}_{1.1}$ были получены значения $\gamma=51$ мДж/моль·К², $\alpha=1.9$ мДж/моль·К^{5/2}, $\beta=0.449$ мДж/моль·К⁴. Из этих параметров по формулам

$$T_D = \left(\frac{12\pi^4 nR}{5\beta} \right)^{\frac{1}{3}} \quad (3.10)$$

и

$$N(E_F) = \frac{3\gamma}{\pi^2 k_B^2} \quad (3.11)$$

были получены значения температуры Дебая $T_D=392$ К и плотность электронных состояний на уровне Ферми $N(E_F)=13 \cdot 10^{24}$ 1/эВ·моль.

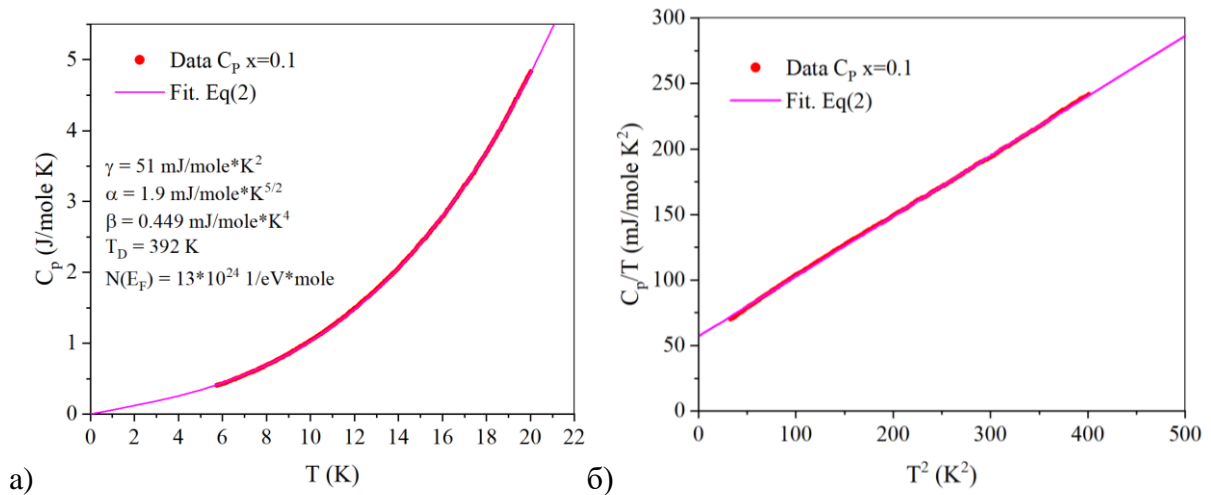


Рисунок 3.18 — а) Низкотемпературная теплоемкость для состава $x=0.1$, фиолетовая линия – аппроксимация полученная по формуле (3.9), б) теплоемкость в координатах C_p/T от T^2 .

Соответственно, для соединения $\text{LaFe}_{11.0}\text{Mn}_{0.2}\text{Co}_{0.7}\text{Si}_{1.1}$ были получены значения $\gamma=112$ мДж/моль·К², $\alpha=1$ мДж/моль·К^{5/2}, $\beta=0.631$ мДж/моль·К⁴,

$T_D=350$ К, $N(E_F)=28 \cdot 10^{24}$ 1/эВ·моль и для $\text{LaFe}_{10.9}\text{Mn}_{0.3}\text{Co}_{0.7}\text{Si}_{1.1}$ значения $\gamma=140$ мДж/моль·К², $\alpha=1$ мДж/моль·К^{5/2}, $\beta=0.634$ мДж/моль·К⁴, $T_D=349$ К, $N(E_F)=36 \cdot 10^{24}$ 1/эВ·моль.

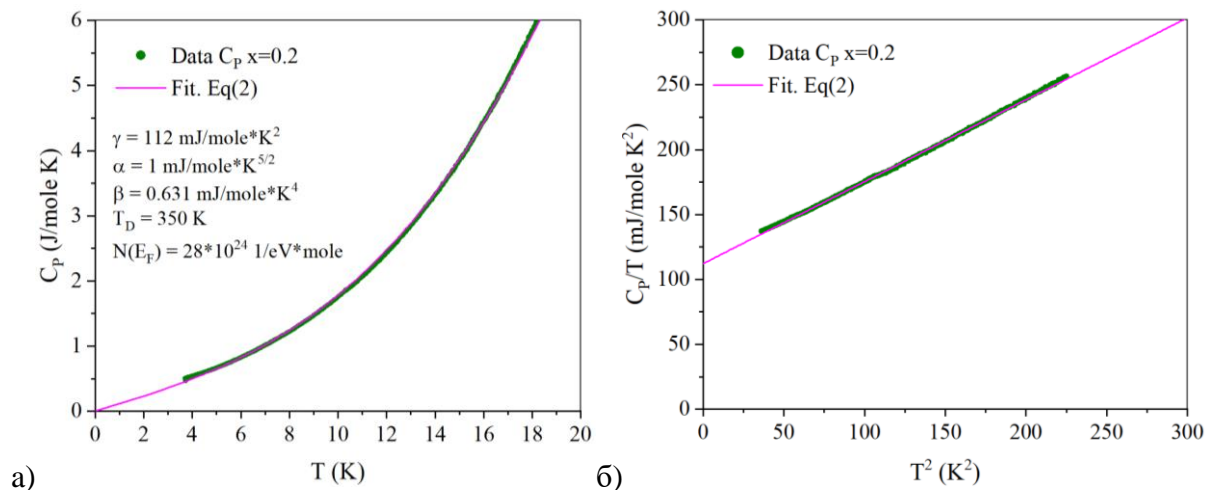


Рисунок — 3.19. а) Низкотемпературная теплоемкость для состава $x=0.2$, фиолетовая линия – аппроксимация полученная по формуле (3.9), б) теплоемкость в координатах C_p/T от T^2 .

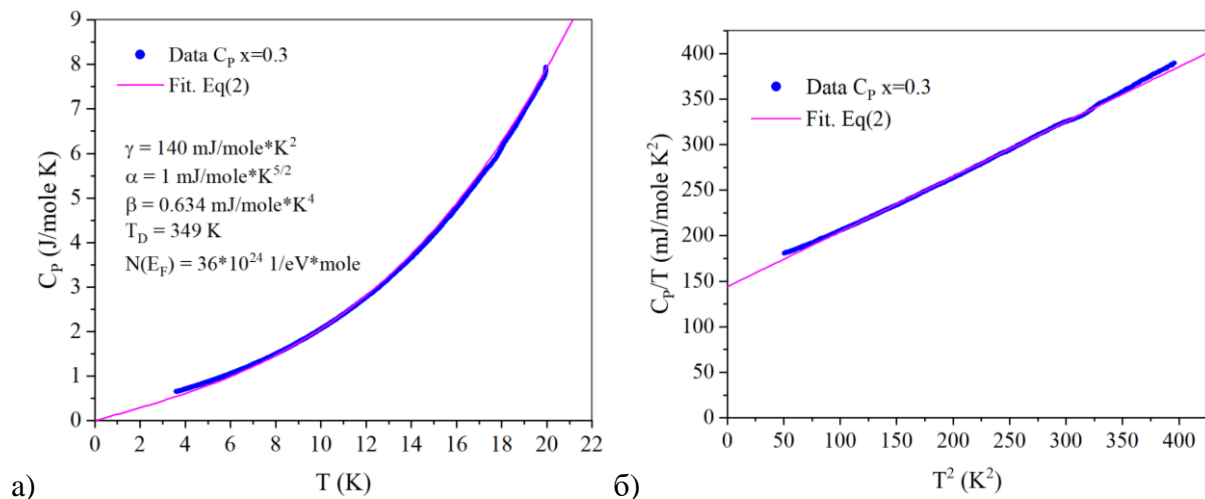


Рисунок 3.20 — а) Низкотемпературная теплоемкость для состава $x=0.3$, фиолетовая линия – аппроксимация полученная по формуле (3.9), б) теплоемкость построенная через C_p/T от T^2 .

3.6 Прямые измерения адиабатического изменения температуры сплавов $\text{LaFe}_{11.2-x}\text{Mn}_x\text{Co}_{0.7}\text{Si}_{1.1}$

Обычная практика прямой оценки магнитокалорического эффекта $\Delta T_{\text{ад}}$ сводится к измерению температуры образца при разовых циклах включения/выключения магнитного поля. Но в холодильном устройстве рабочее тело (МК материал) будет подвергаться периодическому воздействию переменного (циклического) магнитного поля, а результаты измерения $\Delta T_{\text{ад}}$ в переменных и постоянных магнитных полях могут не совпадать. Поэтому, для оценки реальных магнитокалорических свойств материала и рекомендовать МК материал для использования в холодильных устройствах, материалы должны быть исследованы в переменных магнитных полях.

Результаты прямых измерений МКЭ в переменном магнитном поле ($H=18$ кЭ, $f=0.2$ Гц) представлены на рисунке 3.21. Видно, что для образца с $x=0.1$ максимальное значение адиабатического изменения температуры составляет $\Delta T_{\text{ад}}=2.4$ К. Увеличение концентрации марганца приводит к сдвигу температуры максимума эффекта в сторону низких температур и к незначительному уменьшению величины МКЭ до $\Delta T_{\text{ад}}=2.2$ К для $x=0.2$ при $T_C=227$ К и $\Delta T_{\text{ад}}=2.1$ К при $T_C=202$ К для $x=0.3$ соответственно.

Ранее в [116] было показано, что создание композитных структур из материалов с близко расположенными T_C и с примерно одинаковыми значениями МКЭ представляет интерес при создании каскадных холодильных устройств. Приведенный результат также показывает, что путем замещения $\text{Fe} \rightarrow \text{Mn}$ можно получить материалы с близкими магнитокалорическими свойствами для создания многослойной структуры для каскадных холодильных машин.

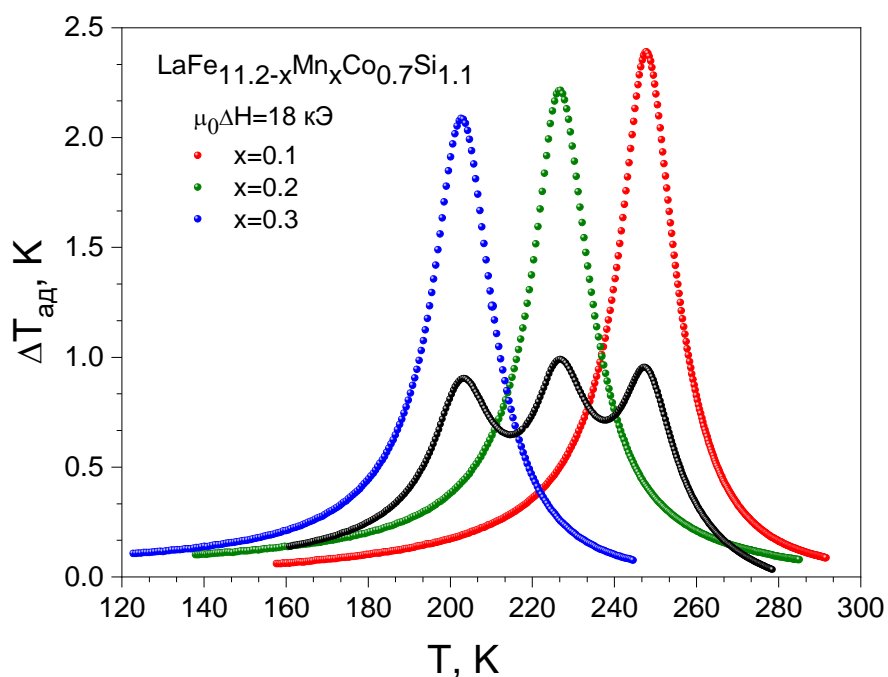


Рисунок 3.21 — Температурная зависимость МКЭ сплава $\text{LaFe}_{11.2-x}\text{Mn}_x\text{Co}_{0.7}\text{Si}_{1.1}$ ($x=0.1, 0.2, 0.3$) в магнитном поле 18 кЭ [А3].

На рисунке 3.22 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 $\Delta T_{\text{ад}}=7$ К. С одной стороны, по полученным результатам можно сделать вывод, что поведению МКЭ близко к поведению МКЭ в материалах с ФП первого рода. А именно, температурные зависимости МКЭ ассиметричны относительно температуры максимума эффекта, ниже этой температуры МКЭ проявляет слабый сдвиг по температуре с ростом магнитного поля, т.е. существует температурная граница эффекта, независимая от магнитного поля. С другой стороны, если сравнивать с материалами, в которых ФП проявляется отчетливо, например, со сплавом FeRh [119], видно, что применительно к сплаву $\text{LaFe}_{11.2}\text{Co}_{0.7}\text{Si}_{1.1}$ температурная граница эффекта слабо, но зависит от магнитного поля. Несмотря на это по поведению $\Delta T(H)$ вблизи T_C в этом сплаве наблюдается ФП, близкий к ФП второго рода.

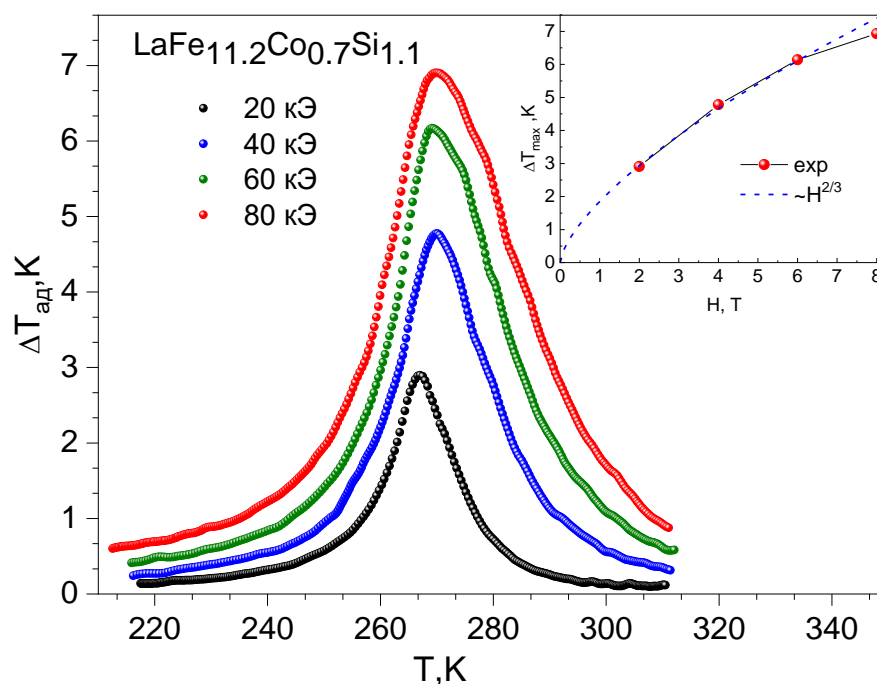


Рисунок 3.22 — МКЭ для $\text{LaFe}_{11.2}\text{Co}_{0.7}\text{Si}_{1.1}$ при $H=80$ кЭ. На вставке приведена полевая зависимость ΔT_{max} [А3].

На это же указывают данные магнитополевой зависимости МКЭ. На вставке рисунка 3.22 приведена зависимость МКЭ от магнитного поля вблизи температуры максимума эффекта. Напомним, что в материалах с фазовыми переходами второго рода магнитополевая зависимость МКЭ вблизи T_C в приближении теории среднего поля имеет вид $\Delta S_M \sim H^{2/3}$. Как видно из рисунка, в интервале полей 20-60 кЭ зависимость $\Delta T_{\text{max}} = f(H)$ 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.

На рисунке 3.23. представлены температурные зависимости адиабатических изменений температуры ($\Delta T_{\text{ад}}$) в циклических магнитных полях различной амплитуды. Максимальные значения $\Delta T_{\text{ад}}$ составили 2.8, 6.71 и 8.63 К при температурах 265, 268.5 и 270 К в магнитных полях амплитудой 18, 50 и 80 кЭ соответственно. Ширина на полувысоте кривой $\Delta T_{\text{ад}}(T)$ достигает 20 К в магнитном поле 18 кЭ и почти 40 К в магнитном поле 80 кЭ.

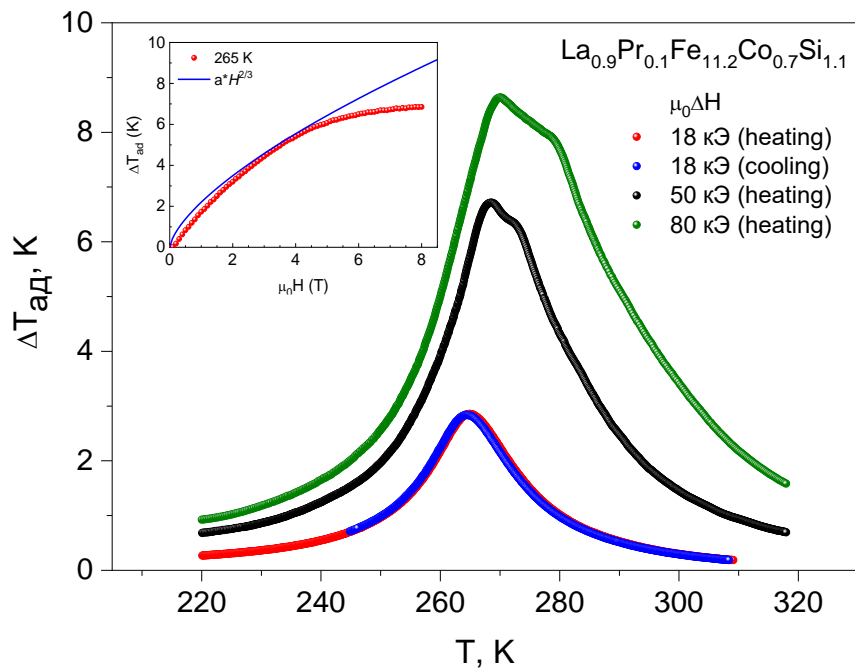


Рисунок 3.23 — Адиабатическое изменение температуры $\Delta T_{\text{ад}}$ в $\text{La}_{0.9}\text{Pr}_{0.1}\text{Fe}_{11.2}\text{Co}_{0.7}\text{Si}_{1.1}$ в циклических магнитных полях. Вставка – полевая зависимость адиабатического изменения температуры. Сплошная линия $a \cdot H^{2/3}$ [A5].

Эти результаты не указывают однозначно на фазовый переход первого рода в изучаемом составе. С одной стороны, мы видим асимметрию кривых $\Delta T_{\text{ад}}$ и заметное смещение температуры максимума МКЭ с магнитным полем, что свидетельствует о фазовом переходе первого рода. С другой стороны, исследования при нагреве и охлаждении в поле 18 кЭ показывают, что ширина температурного гистерезиса невелика и не превышает 0.5 К, а значения МКЭ в этих протоколах совпадают. Даже полевая зависимость не дает точного ответа на вопрос о роде фазового перехода. МКЭ в материалах с фазовым переходом второго рода подчиняется полевой зависимости $H^{2/3}$ вблизи точки Кюри [109], тогда как материалы с фазовым переходом первого рода имеют несколько иную полевую зависимость МКЭ [85]. На вставке на рисунок 3.21 показаны зависимости поля $\Delta T_{\text{ад}}$. При температуре 265 К магнитокалорический эффект начинает возрастать с зависимостью,

близкой к $H^{2/3}$, но в магнитных полях около 50 кЭ происходит начинает проявляться отклонение от этой зависимости, а при более высоких полях появляется признак насыщения эффекта, более характерный для материалов с фазовыми переходами первого рода. Поэтому можно утверждать, что в $\text{La}_{0.9}\text{Pr}_{0.1}\text{Fe}_{11.2}\text{Co}_{0.7}\text{Si}_{1.1}$ фазовый переход первого рода близок к переходу второго рода.

ГЛАВА 4. ВЛИЯНИЕ ЧАСТОТЫ ЦИКЛИЧЕСКОГО МАГНИТНОГО ПОЛЯ НА МАГНИТОКАЛОРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СОЕДИНЕНИЙ $\text{La}(\text{Pr})\text{Fe}_{11.2-x}\text{Mn}_x\text{Co}_{0.7}\text{Si}_{1.1}$

Наряду с поиском новых материалов с гигантским МКЭ, важнейшей задачей с прикладной точки зрения является поиск материалов со стабильными в переменных (циклических) магнитных полях магнитокалорическими свойствами. Наряду с такими свойствами, желательными являются также независимость или слабая зависимость величины МКЭ от частоты изменения магнитного поля в разумных пределах этих частот, т.е. примерно в частотах до 10-20 Гц. При использовании в технологии магнитного охлаждения ограничивающими факторами при больших частотах изменения поля могут стать другие процессы, в частности, процесс теплообмена, эффективность которого с ростом частоты будет уменьшаться. Рабочие частоты холодильных машин нужно увеличивать для увеличения эффективности этих машин, но эффективность машин будет увеличиваться, только если величина МКЭ и его температурная ширина не будут существенно уменьшаться с ростом частоты магнитного поля [71, 108].

Для оценки пригодности материалов для технологии магнитного охлаждения требуется определить параметр, по которому можно определить эффективность того или иного материала. Как уже было сказано, эффективность магнитокалорических материалов часто оценивают с помощью такого параметра, как RCP (relative colling power) и определяется как

$$RCP = |\Delta S_T|_{max} \times \delta T_{FWHM} \quad 4.1$$

где $|\Delta S_T|_{max}$ – максимум изотермического изменения энтропии, и δT_{FWHM} – температурная ширина на полумаксимуме эффекта, или, если измеряется адиабатическое изменение температуры:

$$RCP = |\Delta T_{ad}|_{max} \times \delta T_{FWHM} \quad 4.2$$

[77, 78]. Более точное определение этого параметра через интеграл получил название хладоемкость (refrigerant capacity или cooling capacity) RC:

$$RC = - \int_{T_1}^{T_2} \Delta S_T(T, \Delta H) dT \quad 4.3$$

которая определяется как количество тепла, которое может быть передано от холодного (T_1) к горячему приемнику (T_2) за один идеальный термодинамический цикл. По этим двум параметрам, RCP и хладоемкость, которые фактически означают одно и то же, нельзя однозначно говорить о перспективе практического использования материалов в технологии магнитного охлаждения, так как большие значения RCP или RC можно получить не за счет большой величины МКЭ, а за счет широкой температурной области эффекта. [49]. Более подробную информацию о фактической эффективности охлаждения может дать так называемая мощность охлаждения:

$$Q_C = T \times \Delta S_M \times f \quad 4.4$$

которая представляет собой тепло, выделяемое или поглощаемое материалом при температуре T в единицу времени, когда энтропия изменяется на ΔS_M с частотой f . Учет обоих этих параметров (Q_C и RCP (или RC)) при различных частотах изменения магнитного поля может дать информацию об изменении магнитокалорических характеристик с частотой магнитного поля.

4.1 Магнитокалорический эффект в циклических магнитных полях в сплавах $\text{LaFe}_{11.2-x}\text{Mn}_x\text{Co}_{0.7}\text{Si}_{1.1}$

На рисунке 4.1 представлены температурные зависимости МКЭ в $\text{LaFe}_{11.2-x}\text{Mn}_x\text{Co}_{0.7}\text{Si}_{1.1}$ ($x=0.1, 0.2, 0.3$) при различных частотах изменения магнитного поля с амплитудой 12 кЭ. Величина эффекта для состава с $x=0.1$ 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. 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 частоты изменения магнитного поля. Речь идет о частотах, при которых, как предполагается, будут работать магнитные холодильники [122].

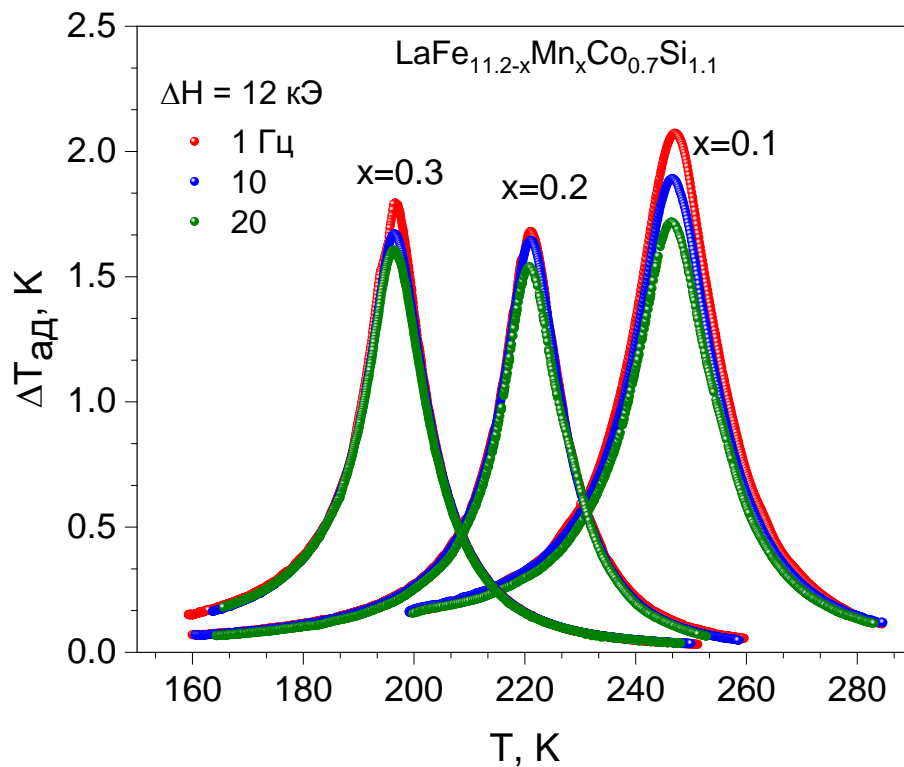


Рисунок 4.1 — Температурные зависимости $\Delta T_{ад}$ сплавов $\text{LaFe}_{11.2-x}\text{Co}_{0.7}\text{Mn}_x\text{Si}_{1.1}$ ($x = 0.1, 0.2, 0.3$) в циклическом магнитном поле 12 кЭ при $f=1, 10$ и 20 Гц [А4].

Действительно, недавние исследования зависимости $\Delta T_{ад}(T, f)$ для Gd в магнитном поле 12 кЭ показали частотную стабильность величины МКЭ в интервале 1-20 Гц [90]. С другой стороны, в работе [120] отмечается небольшое уменьшение величины $\Delta T_{ад}$ для Gd с увеличением частоты

модуляции магнитного поля напряженностью 33 мТл от 116 Гц до 1184 Гц. Частотные исследования МКЭ в различных магнитокалорических материалах показывают сложную картину зависимости МКЭ от частоты циклического поля, даже для материалов с фазовыми переходами второго рода [121,122]. Если вблизи фазовых переходов первого рода зависимость $\Delta T_{ад}$ от частоты магнитного поля можно объяснить релаксационными процессами роста и зародышеобразования, то для фазовых переходов второго рода не все так очевидно. Как утверждают авторы [120], уменьшение амплитуды $\Delta T_{ад}$ с ростом частоты циклического магнитного поля не является артефактом, а является результатом взаимодействия между несколькими зависящими от температуры магнитными и тепловыми свойствами и требует дальнейшего изучения. Уменьшение амплитуды $\Delta T_{ад}$ с ростом частоты циклического магнитного поля, наряду с типом фазового перехода, структурной и фазовой неоднородностью образца, может зависеть и от скорости развертки магнитного поля.

Имеющиеся в литературе сведения о зависимости МКЭ от частоты изменения магнитного поля можно комментировать следующим образом. Во-первых, это может быть результатом приборного эффекта, в качестве которого можно рассматривать инерционность термопар: термопары не успевают «следить» за изменением температуры образца при быстро меняющемся магнитном поле и в тем большей степени, чем выше скорость развертки магнитного поля. Эту причину привели авторы [120] для объяснения наблюдаемой им зависимости $\Delta T_{ад}$ в гадолинии от частоты изменения магнитного поля от 2.2 до 9 Гц, при этом $\Delta T_{ад}$ уменьшается от 1.5 К до 0.7 К.

В обсуждаемом выше случае контактируемая с образцом площадь поверхности термопарного спая была относительно небольшой, что может стать причиной наблюдаемой зависимости $\Delta T_{ад}$ от f . В нашем случае спай хромель-константановой термопары сплющивался до толщины 4-6 мкм и располагался между двумя примерно одинаковыми тонкими пластинами

образца, что приводит к хорошему тепловому контакту между термопарой и образцом и минимальному влиянию инерции термопары, что и подтверждается результатами исследований МКЭ в классическом магнитокалорическом Gd [90]: величина $\Delta T_{ад}$ не зависит от частоты изменения поля вплоть до 20 Гц и совпадает с результатами измерения в стационарных магнитных полях той же интенсивности.

Токи Фуко, возникающие в переменных магнитных полях в проводящих материалах и приводящие к нагреву образца, могут также в принципе оказывать влияние на результаты эксперимента, однако мы не заметили роста средней температуры образца с ростом циклической частоты магнитного поля. Таким образом, приборный эффект можно исключить как причину наблюдаемых аномалий.

В качестве одной из возможных объяснений можно рассмотреть влияние магнитных и микроструктурных неоднородностей, которые выступают в качестве дополнительного канала тепловой диссипации. Как правило, многокомпонентные магнитные сплавы характеризуются наличием мелкомасштабных дефектов кристаллической решетки и магнитных неоднородностей, которые могут сыграть определенную роль в торможении тепловых процессов, вызванных воздействием переменного магнитного поля. В пользу этой версии говорят и результаты работ [92, 121], в которых показано усиление частотной зависимости МКЭ с ростом микроструктурных неоднородностей манганитов.

Нам представляется более уместным при описании динамических свойств фазовых переходов в магнитном поле оперировать понятием «магнитная вязкость», заключающееся в отставании изменения намагниченности от изменения поля, вызвавшего намагничивание.

В работе [122] приводятся результаты модельных расчетов зависимости ΔS_M от скорости развертки магнитного поля и сравнение рассчитанных и экспериментальных значений ΔS_M для материалов с метамагнитными фазовыми переходами первого рода (La-Fe-Si). Эти

расчеты показывают, что увеличение скорости развертки магнитного поля приводит к расширению ширины магнитного гистерезиса и, как следствие, к уменьшению ΔS_M . В основе данного явления лежит зависимость кривой намагничивания от скорости развертки магнитного поля. Экспериментальные данные [А4,123] и модельные расчеты [122] удовлетворительно согласуются друг с другом. Эту идеологию можно привлечь и для объяснения наших экспериментальных данных $\Delta T_{ад}(f)$. При амплитуде магнитного поля 12 кЭ изменение частоты от 1 до 20 Гц означает рост скорости нарастания магнитного поля от 48 кЭ/с до 960 кЭ/с, что вполне может привести к наблюдаемому уменьшению $\Delta T_{ад}$. Напомним, что $\Delta T_{ад}$ и ΔS_M связаны соотношением $\Delta S_M = \Delta T \frac{C_{P,H}}{T}$, где C_P – теплоемкость.

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 вкл/выкл (см. рисунок 4.2). 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. Аналогичные исследования (не опубликованные данные) показали, что в циклическом магнитном поле 12 кЭ после 10^5 циклов вкл/выкл магнитного поля, величина $\Delta T_{ад}$ для образца $(La_{0.6}Ce_{0.4})_2Fe_{11}Si_2H_y$ уменьшилась примерно на 9%, что указывает на относительную стабильность эффекта.

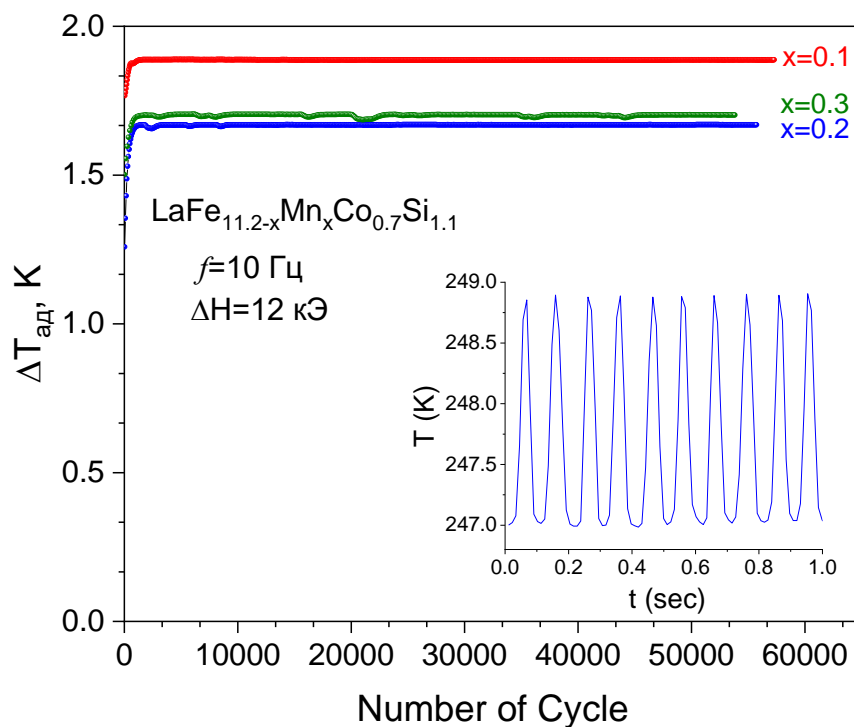


Рисунок 4.2 — Зависимость $\Delta T_{\text{ад}}$ от числа циклов магнитного поля при 247 К в магнитном поле 12 кЭ, $f=10$ Гц. На вставке первые 10 циклов вкл/выкл магнитного поля [A4].

4.2 Магнитокалорический эффект в циклических магнитных полях в сплаве $\text{La}_{0.9}\text{Pr}_{0.1}\text{Fe}_{11.2}\text{Co}_{0.7}\text{Si}_{1.1}$

На рисунке 4.3 представлены температурные зависимости МКЭ в $\text{La}_{0.9}\text{Pr}_{0.1}\text{Fe}_{11.2}\text{Co}_{0.7}\text{Si}_{1.1}$ при различных частотах изменения магнитного поля с амплитудой 6.2 кЭ. Величина эффекта на частоте 1 Гц составляет 1.18 К и 1.13 К на частоте 22 Гц, т. е. происходит 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 [A5].

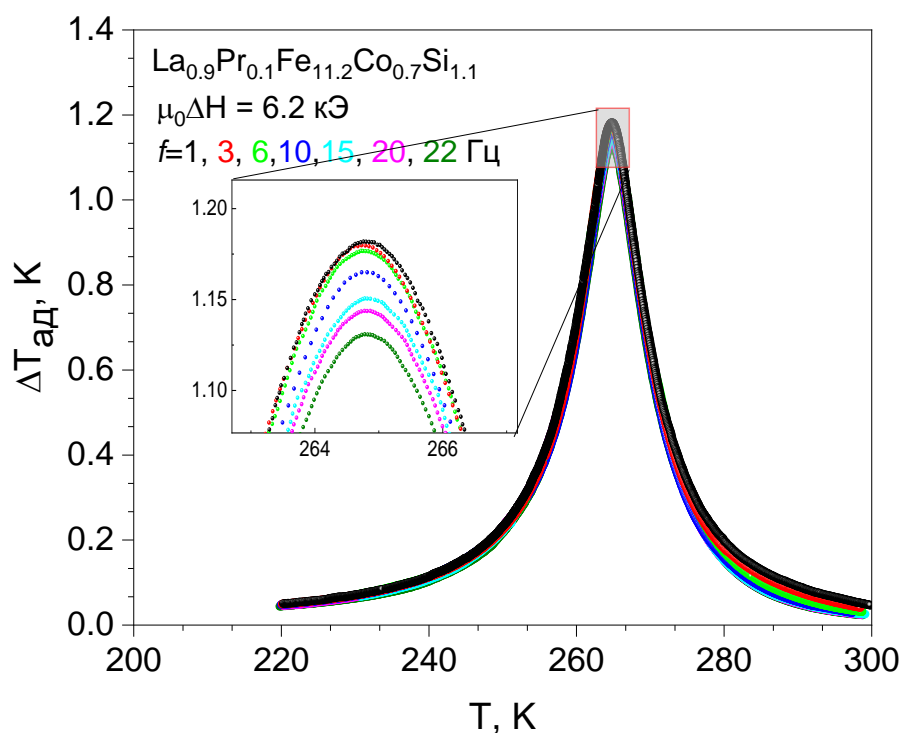


Рисунок 4.3 — Адиабатическое изменение температуры $\Delta T_{\text{ад}}$ в $\text{La}_{0.9}\text{Pr}_{0.1}\text{Fe}_{11.2}\text{Co}_{0.7}\text{Si}_{1.1}$ при различных частотах изменения магнитного поля [A5].

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 4.4) и обнаружено, что в таком магнитном поле 1.2 кЭ наблюдается заметное уменьшение значения МКЭ.

Небольшое уменьшение значения МКЭ в переменном магнитном поле 6.2 кЭ означает, что значение RCP не меняется с частотой (см. рисунок 4.5а). 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.

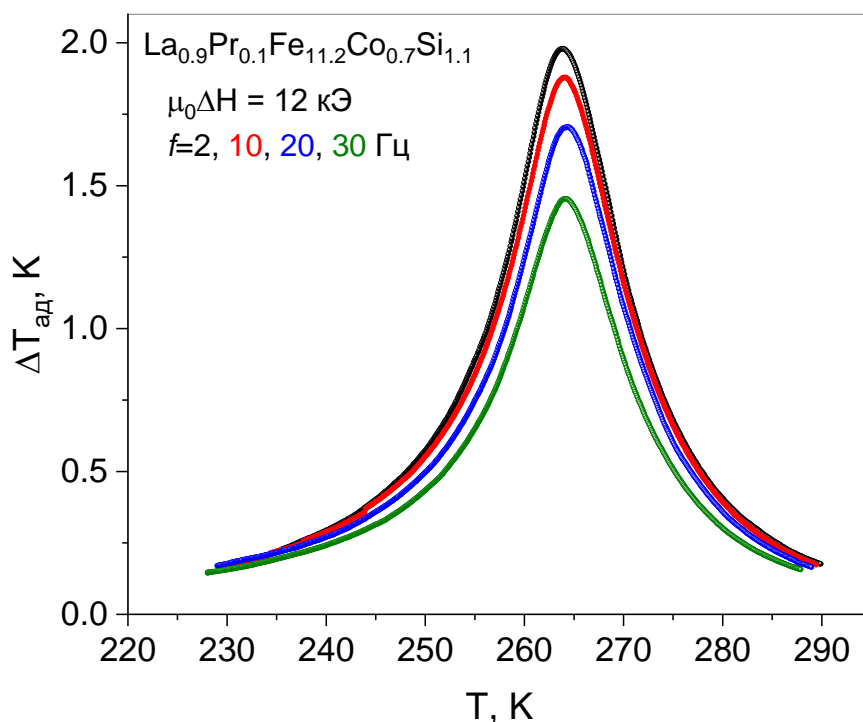


Рисунок 4.4 — Адиабатическое изменение температуры $\Delta T_{\text{ад}}$ в $\text{La}_{0.9}\text{Pr}_{0.1}\text{Fe}_{11.2}\text{Co}_{0.7}\text{Si}_{1.1}$ при различных частотах изменения магнитного поля [A5].

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.

На рисунке 4.5 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 12 кЭ 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. Следует уточнить, что здесь не рассматриваются другие возможные ограничения, которые могут возникнуть при увеличении частоты рабочих циклов холодильных машин. Хотя в магнитном поле 12 кЭ значение RCP уменьшается (рисунок 4.5 (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 [A5].

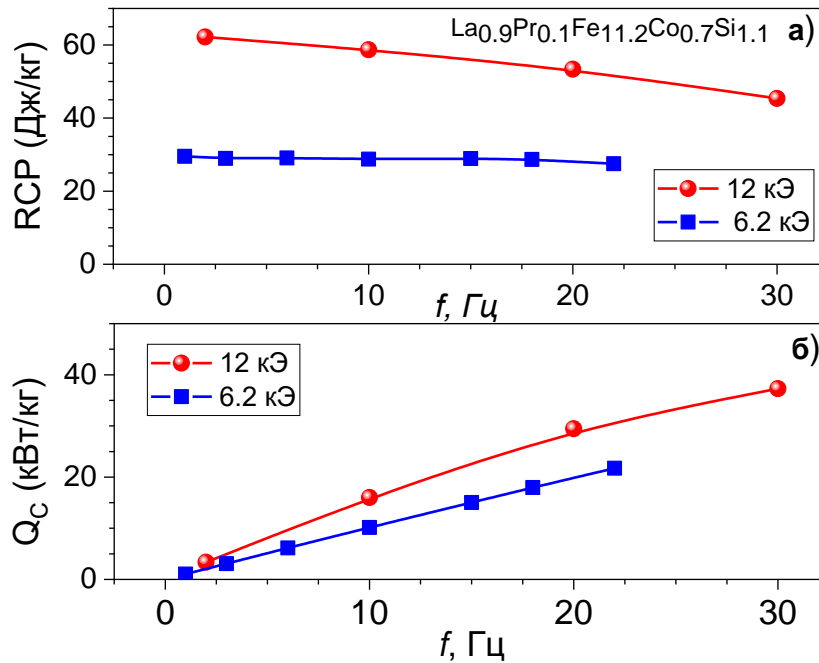


Рисунок 4.5 — а) RCP vs частота магнитного поля, б) мощность охлаждения системы vs частота магнитного поля [A5].

При этом ограничивающим фактором для практического использования материала может быть уменьшение температурной ширины эффекта. Следует отметить, что из-за тепловой инерции, вызванной тепловым сопротивлением в процессе теплообмена между хладагентом и охлаждающей жидкостью, фактический КПД системы будет ниже, чем

можно оценить из частотных зависимостей МКЭ. Это значение будет сильно зависеть как от теплофизических свойств материалов, так и от формы и толщины хладагента.

Это же соединение было исследовано в долговременных циклических магнитных полях. Для изучения стабильности МКЭ под непрерывно приложенным циклическим магнитным полем была проведена следующая процедура. Образец предварительно охлаждали в нулевом магнитном поле, затем нагревали до нужных температур, после чего прикладывали циклическое магнитное поле. Температуру образца поддерживали с точностью $\pm 0,05$ К с помощью терморегулятора. На рисунке 4.6 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. Из-за технических ограничений источников поля 18 кЭ и 80 кЭ трудно провести измерения при больших количествах приложения магнитного поля. Для таких исследований использовался полевой источник 6.2 кЭ и 12 кЭ. 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.

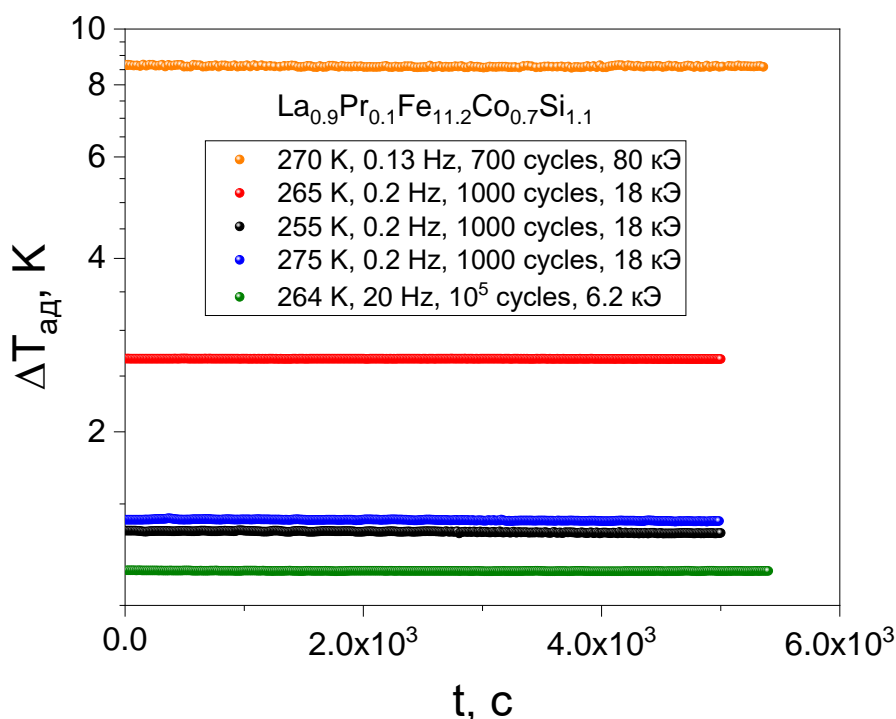


Рисунок 4.6 — Временные зависимости адиабатического изменения температуры $\Delta T_{\text{ад}}$ в $\text{La}_{0.9}\text{Pr}_{0.1}\text{Fe}_{11.2}\text{Co}_{0.7}\text{Si}_{1.1}$ в циклических магнитных полях различной интенсивности [A5].

Из частотных зависимостей МКЭ в поле 6.2 кЭ мы предположили, что такое поле недостаточно для индуцирования структурных изменений в данном соединении. Т.е. МКЭ в таких полях обусловлен только парапроцессом. 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 параметром решетки не может привести к какому-либо явлению деградации. Как видим, из рисунка, и в сильных полях циклическое воздействие поля (18 и 80 кЭ) не приводит к деградации МКЭ. Как отмечалось выше, полевая зависимость $\Delta T_{\text{ад}}$ указывает на возможность существования фазового перехода первого

рода в магнитных полях выше 50 кЭ. Тем не менее, даже циклическое поле амплитудой 80 кЭ не вызывает заметного ухудшения магнитокалорических свойств в сплаве. Из этого можно сделать вывод, что фазовый переход в сильных полях, даже если является переходом первого рода, является полностью обратимым.

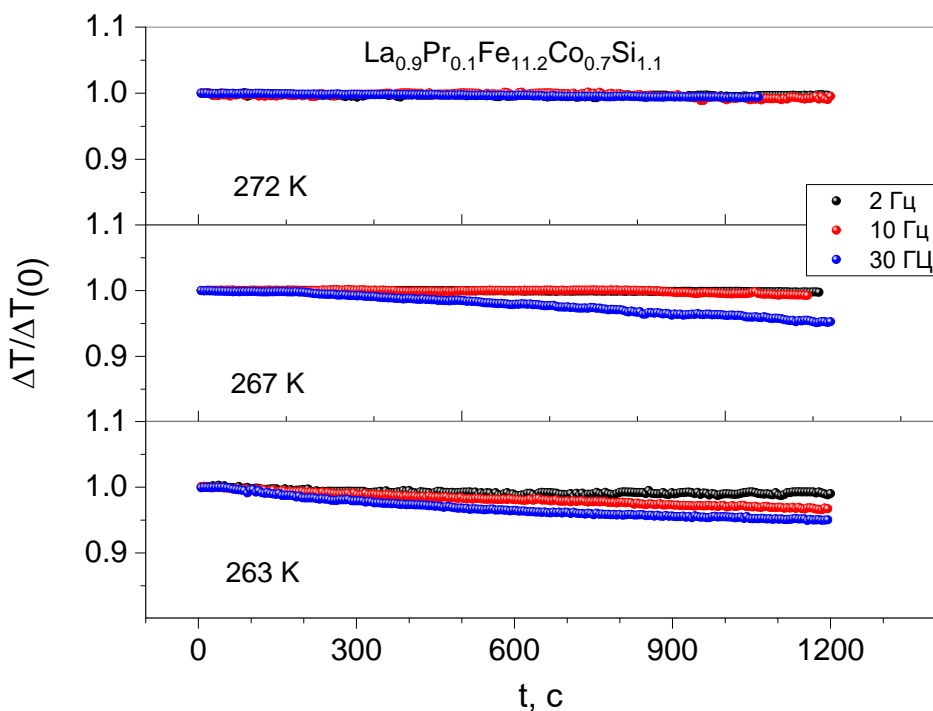


Рисунок 4.7 — Временные зависимости адиабатического изменения температуры $\Delta T_{\text{ад}}$ в $\text{La}_{0.9}\text{Pr}_{0.1}\text{Fe}_{11.2}\text{Co}_{0.7}\text{Si}_{1.1}$ в циклических магнитных полях 12 кЭ при различных частотах изменения поля [A5].

На рисунок 4.7 приведены временные зависимости адиабатического изменения температуры $\Delta T_{\text{ад}}$ в $\text{La}_{0.9}\text{Pr}_{0.1}\text{Fe}_{11.2}\text{Co}_{0.7}\text{Si}_{1.1}$ в циклических магнитных полях 12 кЭ при различных частотах изменения поля. В отличие от случая поля 6.2 кЭ при частоте 20 Гц, или более сильных полей (18 и 80 кЭ) при малых частотах, видно, что в зависимости от температуры, при которых материал подвергается воздействию циклического поля, при высоких частотах изменения поля, наблюдается явление деградации МКЭ. Выше мы отмечали, что зависимость МКЭ от частоты магнитного поля в

поле 12 кЭ может быть вызвана тем, что поле 12 кЭ достаточно для индукции некоторых обратимых изменений решетки и, с учетом, что времена релаксации магнитоструктурного перехода могут достигать значительных значений, вызвать частотную зависимость МКЭ, или же большей скоростью изменения поля по сравнению с полем 6.2 кЭ.

В то же время, явление деградации свойственно именно системам с магнитоструктурными фазовыми переходами. Соответственно, из факта, 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.

Выводы по главе 4

Таким образом, показано, что в сплавах $\text{La}(\text{Pr})\text{Fe}_{11.2-x}\text{Mn}_x\text{Co}_{0.7}\text{Si}_{1.1}$ 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 (RCP) и мощности охлаждения показывают, что верхний предел рабочих частот магнитных холодильников может достигать нескольких десятков герц.

В соединениях $\text{La}(\text{Pr})\text{Fe}_{11.2-x}\text{Mn}_x\text{Co}_{0.7}\text{Si}_{1.1}$ длительное воздействие циклического магнитного поля частотой до 10 Гц (до 100 тыс. циклов вкл/выкл. поля) не приводит к изменению величины $\Delta T_{\text{ад}}$.

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 МКЭ, что ограничивает рабочие частоты использования данных соединений.

Путем оценки мощности охлаждения показано, что увеличение рабочих частот является эффективным методом увеличения эффективности работы магнитных холодильников.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Показано, что слабое замещение атомов Fe атомами Mn 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 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 $\text{LaFe}_{11.2-x}\text{Mn}_x\text{Co}_{0.7}\text{Si}_{1.1}$ в поле 180 кЭ равны 38 Дж/кг, 30 Дж/кг и 32 Дж/кг для $x = 0.1, 0.2, 0.3$ соответственно.
4. Исследования частотных зависимостей МКЭ показали:
 - в сплавах $\text{La}(\text{Pr})\text{Fe}_{11.2-x}\text{Mn}_x\text{Co}_{0.7}\text{Si}_{1.1}$ 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 $\text{LaFe}_{11.2-x}\text{Mn}_x\text{Co}_{0.7}\text{Si}_{1.1}$ 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 $\text{La}_{0.9}\text{Pr}_{0.1}\text{Fe}_{11.2}\text{Co}_{0.7}\text{Si}_{1.1}$ при частотах более 10 Гц в магнитных полях 12 кЭ наблюдается деградация МКЭ.

БЛАГОДАРНОСТИ

Автор выражает глубокую благодарность и искреннюю признательность своему научному руководителю Ахмеду Магомедовичу Алиеву за предоставленную возможность влиться в мир экспериментатора, за продуктивную и интересную работу, а также за неоценимую помощь на всех этапах выполнения диссертационной работы. Особую благодарность и восхищение автор выражает ведущему научному сотруднику Адлеру Гудретдиновичу Гамзатову и главному научному сотруднику, д.ф.-м.н. Ахмеду Батдаловичу Батдалову за неоценимый вклад в профессиональное развитие, за особое мнение и готовность с интересом вести научный диалог. Благодаря доверию, опыту, поддержке и личному примеру отношения каждого из Вас, стало возможным не только написать настоящей диссертации, но и понимание своего профессионального призвания. Спасибо огромное за предоставленную возможность влиться как в созданный вами коллектив, так и в мир науки.

Отдельную благодарность автор выражает сотруднику кафедры общей физики физического факультета МГУ Камиллю Ибрагимхановичу Камиллову за сотрудничество и за возможность провести исследования в импульсных магнитных полях. Также благодарен профессору P.Gebara (г.Ченстохова, Польша) за предоставление интересных образцов для исследований.

Автор благодарен коллективу лаборатории физики низких температур и магнетизма института физики им. Х.И. Амирханова ДФИЦ РАН за совместную работу, за содействие в проведении научной работы и за создание теплой и дружеской атмосферы. Отдельная благодарность выражается аспиранту Анвару Таватовичу Кадырбардееву за анализ низкотемпературной теплоемкости и интересные дискуссии.

Особая благодарность выражается родным и близким, без поддержки и понимания со стороны которых выполнение данной работы было бы невозможным.

Публикации автора по теме диссертации

В изданиях, рекомендованных ВАК

- A1. Теплоемкость и магнитокалорический эффект соединений $\text{LaFe}_{11.2-x}\text{Mn}_x\text{Co}_{0.7}\text{Si}_{1.1}$ ($x = 0, 0.1, 0.2, 0.3$) / Н. З. Абдулкадирова, А. М. Алиев, А.Г. Гамзатов, P. Gebara // Физика твердого тела. – 2020. – Т. 62. – С.752–755.
- A2. Теплофизические и магнитокалорические свойства сплава $\text{LaFe}_{11.1}\text{Mn}_{0.1}\text{Co}_{0.7}\text{Si}_{1.1}$ / Н. З. Абдулкадирова, А.Г. Гамзатов, А.М. Алиев, P. Gebara // Физика металлов металловедение. – 2022. – Т. 123. – С. 443–447.
- A3. Намагниченность и магнитострикция 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 / 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. Magnetostriction and magnetocaloric properties of $\text{LaFe}_{11.1}\text{Mn}_{0.1}\text{Co}_{0.7}\text{Si}_{1.1}$ 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. Magnetocaloric properties of $\text{La}_{0.9}\text{Pr}_{0.1}\text{Fe}_{11.2}\text{Co}_{0.7}\text{Si}_{1.1}$ compound through direct measurements under cyclic magnetic fields up to 30 Hz / A.M. Aliev, A.G. Gamzatov, N.Z. Abdulkadirova, P. Gebara // International Journal of Refrigeration. – 2023.– V. 151. – P. 146 – 151.

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, опуб. 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.

В других изданиях

- [A9.](#) Абдулкадирова Н. З., Алиев А. М., Gebara P. Магнитокалорический эффект в сплавах $\text{LaFe}_{11.2}\text{Co}_{0.7}\text{Si}_{1.1}$ частично замещенного редкоземельным элементом (Ce, Ho, Pr) // Сборник трудов XXIII Международной конференции «Новое в магнетизме и магнитных материалах» (НМММ-XXIII), 30 июня – 5 июля. — Москва, 2018. — С.482.
- [A10.](#) Abdulkadirova N.Z., Aliev A.M., Gebara P. Magnetocaloric effect in $\text{La}(\text{Fe}, \text{Si})_{13}$ compounds // Abstracts of 8th International Conference on Caloric Cooling (Thermag VIII), 16-20 September. — Darmstadt, Germany, 2018. — P.317.
- [A11.](#) Aliev A.M., Gamzatov A.G., Abdulkadirova N.Z., Gebara P. Magnetocaloric and thermophysical properties of $\text{LaFe}_{11.2-x}\text{Co}_{0.7}\text{Mn}_x\text{Si}_{1.1}$ compounds // Books of abstracts 17th Czech and Slovak Conference on Magnetism (CSMAG 17), 3-7 June. — Košice, Slovakia, 2019. — P.107

- A12. Aliev A.M., Gamzatov A.G., Abdulkadirova N.Z., Gebara P. Magnetocaloric and thermophysical properties of $\text{LaFe}_{11.2-x}\text{Co}_{0.7}\text{Mn}_x\text{Si}_{1.1}$ compound // VII Euro-Asian Symposium «Trends in MAGnetism», September 08 –13. — Ekaterinburg, Russia. — 2019. — P. 510.
- A13. Абдулкадирова Н.З., Алиев А.М., Гамзатов А.Г., Gebara P. Магнитокалорические свойства интерметаллических соединений $\text{LaFe}_{11.2-x}\text{Co}_{0.7}\text{Mn}_x\text{Si}_{1.1}$. // Сборник трудов международной конференции «Фазовые переходы, критические и нелинейные явления в конденсированных средах» / 15-20 сентября. — Махачкала, 2019. — С. 254.
- A14. Абдулкадирова Н.З., Алиев А.М., Гамзатов А.Г., Gebara P. Магнитотермические аномалии в $\text{LaFe}_{11.1}\text{Mn}_{0.1}\text{Co}_{0.7}\text{Si}_{1.1}$ // Сборник трудов семинара «Дни калорики в Челябинске: Функциональные материалы и их приложения», 16-20 августа. — Челябинск, Россия. — 2021. — С.3.
- A15. Абдулкадирова Н.З., Алиев А.М., Гамзатов А.Г., Gebara P. Корреляция магнитокалорических и теплофизических свойств вблизи фазовых переходов в системе La-Fe-Co-Si // Тезисы докладов XXI Всероссийской школы-семинара по проблемам физики конденсированного состояния вещества (СПФКС-2021), 18-25 марта. — Екатеринбург. — 2021. — С. 48.
- A16. Абдулкадирова Н.З., Алиев А. М., Гамзатов А.Г., Gebara P. Магнитокалорической эффект в сплавах La-Fe-Co-Si в переменных магнитных полях // Тезисы докладов XXI Всероссийской школы-семинара по проблемам физики конденсированного состояния вещества (СПФКС-2021), 18-25 марта. — Екатеринбург. — 2021. — С. 47.
- A17. Абдулкадирова Н.З., Алиев А.М., Гамзатов А.Г., Gebara P. Магнитокалорические свойства сплавов La-Fe-Co-Si в циклических магнитных полях // Сборник трудов международной конференции,

посвященной 90-летию Дагестанского государственного университета. 12-17 сентября. — Махачкала. — 2021. — С.254.

- A18. Aliev A. M., Gamzatov A.G., Abdulkadirova N.Z., Gebara P., Yanishkevich K. and Govor G. Magnetocaloric effect in cyclic magnetic fields: search for near-perfect refrigerant. // Thermag international conference on Caloric Cooling, June 7 – 11. — 2021. — P.40
- A19. Abdulkadirova N.Z., Aliev A. M., Gamzatov A.G., Gebara P. Magnetocaloric and thermophysical properties of La-Fe-Co-Mn-Si compounds // The 4th International Baltic Conference on Magnetism and The Smart Composites International School, Aug 29– September 2. — Svetlogorck, Russia. — 2021. — P.99
- A20. Abdulkadirova N.Z., Gamzatov A.G., Kamilov K.I., Kadirbardeev A.T., Aliev A.M., Gebara P. Magnetocaloric effect in $\text{LaFe}_{11.1}\text{Mn}_{0.1}\text{Co}_{0.7}\text{Si}_{1.1}$ alloy: direct and indirect measurements // Euro-Asian Symposium «Trends in MAGnetism», Aug 22– 26. — Kazan, Russia. — 2022. — P. 513.
- A21. Абдулкадирова Н.З., Гамзатов А. Г., Камиллов К.И., Кадырбардев А.Т., Алиев А.М., Gebara P. Магнитокалорический эффект в сплаве $\text{LaFe}_{11.1}\text{Mn}_{0.1}\text{Co}_{0.7}\text{Si}_{1.1}$: прямые и косвенные. // Сборник трудов семинара «Дни калорики в Королеве: Функциональные материалы и их приложения», 16-20 августа. — Королев, Россия. — 2022. — С.58.
- A22. Абдулкадирова Н.З., Гамзатов А.Г., Камиллов К.И., Алиев А.М., Gebara P. Влияние частичного замещения Fe на Mn на магнитные и магнитокалорические свойства сплава $\text{LaFe}_{11.2}\text{Co}_{0.7}\text{Si}_{1.1}$. // Тезисы докладов XXII Всероссийской школы-семинара по проблемам физики конденсированного состояния вещества (СПФКС-2022), 24 ноября – 1 декабря. — Екатеринбург. — 2022. — С. 85.
- A23. Абдулкадирова Н.З., Гамзатов А.Г., Камиллов К.И., Кадырбардев А.Т., Алиев А.М., Gebara P. Магнитные, магнитоупругие и магнитокалорические свойства сплава $\text{LaFe}_{11.2-x}\text{Mn}_x\text{Co}_{0.7}\text{Si}_{1.1}$ ($x=0.1, 0.2, 0.3$) // Сборник тезисов семинара «Дни калорики в Дагестане:

Функциональные материалы и их приложения», 27-31 мая. — Дербент, Россия. — 2023. — С.19.

A24. Абдулкадирова Н.З., Гамзатов А.Г., А.Б.Батдалов, Алиев А.М., Gebara P. Изучение влияния циклического магнитного поля на магнитокалорический эффект в системе La-Fe-Co-Si // Сборник трудов международной конференции «Фазовые переходы, критические и нелинейные явления в конденсированных средах» / 10-15 сентября. — Махачкала, 2023. — С. 219.

A25. Абдулкадирова Н.З., Гамзатов А.Г., Алиев А.М., Gebara P. Магнитокалорические свойства в интерметаллических сплавах La-Fe-Co-Si // Тезисы докладов XXIII Всероссийской школы-семинара по проблемам физики конденсированного состояния вещества (СПФКС-2023), 23-30 ноября. — Екатеринбург. — 2023. — С. 63.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

Введение

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. *Shen, B.G.* Recent progress in exploring magnetocaloric materials / B.G.Shen, J.R.Sun, F.X.Hu, H.W.Zhang, Z.H.Cheng // Advanced Materials. – 2009.– V. 21(45) – P. 4545-4564.
9. *Franco, V.* Magnetocaloric effect: From materials research to refrigeration devices / V.Franco, J.S.Blázquez, J.J.Ipus, J.Y.Law, L.M. Moreno-Ramírez, A. Conde // Progress in Materials Science. – 2018 – V.93 – P.112-232.
10. *Hai, Xueying.* Magnetocaloric materials for refrigeration at room temperature/ Hai Xueying // *PhD Thesis*, Grenoble. – 2016.

11. *Navickaitė, K.* Experimental and numerical comparison of multi-layered $\text{La}(\text{Fe},\text{Si},\text{Mn})_{13}\text{Hy}$ active magnetic regenerators / K. Navickaitė, H.N. Bez, L. Tian, A. Barcza, H. Vieyra, C.R.H. Bahl, K. Engelbrecht. // *International Journal of Refrigeration*. – 2018. – V.86. –P.322–330.
12. *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.
13. *Kavita, S.* On the table-like magnetocaloric effect, microstructure and mechanical properties of $\text{La}_x\text{Fe}_{11.6}\text{Si}_{1.4}$ system / S. Kavita, M. Alagusoundarya, V.V. Ramakrishna, V. Suresh, P. Bhatt, P. Srimathi, R. Archana, D. Kar, T. Thomas, R. Gopalan // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2022. – V.895. – P. 162597.
14. *Gutfleisch, O.* Magnetic materials and devices for the 21st century: stronger, lighter, and more energy efficient / O. Gutfleisch, M. A. Willard, E. Brück, C.H. Chen, S.G. Sankar, J.P. Liu // *Advanced materials*. – 2011. – V. 23(7) . – 821-842.
15. *Yamada, H.* Itinerant-electron metamagnetism and giant magnetocaloric effect H. Yamada and T. Goto / *Phys. Rev. B*. –2003 – V.68. – P. 184417
16. *Bean, C. P.* Magnetic disorder as a firstorder phase transformation / C. P. Bean and D. S. Rodbell // *Phys. Rev.* – 1962. – V.126. – P.104.
17. *Shen, J.* Magnetocaloric effect in $\text{La}_{1-x}\text{Pr}_x\text{Fe}_{10.7}\text{Co}_{0.8}\text{Si}_{1.5}$ compounds near room temperature / J. Shen, B. Gao, Q.Y. Dong, Y.X. Li, F.X. Hu, J.R. Sun, B.G. Shen // *Journal of Physics D: Applied Physics*. – 2008. – V.41. – P. 245005.
18. *Fujita, A.* Relative cooling power of $\text{La}(\text{Fe}_x\text{Si}_{1-x})_{13}$ after controlling the Curie temperature by hydrogenation and partial substitution of Ce / A. Fujita, S. Fujieda, K. Fukamichi // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. – 2007. – V.310. – e1006-e1007.

19. *Pathak, A.K.* Magnetic, magnetocaloric and magnetoelastic properties of $\text{LaFe}_{11.5}\text{Si}_{1.43}\text{B}_x$ compounds / A.K. Pathak, P. Basnyat, I. Dubenko, S. Stadler, N. Ali. // *Journal of Applied Physics*. – 2009. – V.106. – P.063917.
20. *Gao, G.* Enthalpies of formation of rare earth-3d metal alloys and intermetallic compounds / G. Gao, S. Wu, X. Yan, Y. Zhang, W. Tang and J. Liang // *J. Alloys. compds*. – 1933. – V. 202. – P.101.
21. *Palstra, T.* Study of the critical behaviour of the magnetization and electrical resistivity in cubic $\text{La}(\text{Fe},\text{Si})_{13}$ compounds / T. Palstra, J. Mydosh, G. Nieuwenhuys, A. van der Kraan and K. Buschow // *J. Magn. Mater.* – 1983. – V. 36. – P. 290.
22. *Kripyakevich P. I.*, Crystal structure of CeFeSi and related compounds Bodak / O.I. Bodak, E.I. Gladyshevskii, P.I. Kripyakevich// *Journal of Structural Chemistry*. – 1975. – V. 16. – P. 585–591.
23. *Rocca, M.* Neutron diffraction study of $\text{LaFe}_{11.31}\text{Si}_{1.69}$ and $\text{LaFe}_{11.31}\text{Si}_{1.69}\text{H}_{1.45}$ compounds / M. Rocca, M. Ballin, D. Fruchart, D. Gignoux, E. Hill, S. Miraglia, B. Ouladdiaf and P. Wolfers // *J. Alloy Compd*. – 2010. – V.490. – P.50.
24. *Lyubina, Ju.* Magnetocaloric materials for energy efficient cooling / Ju. Lyubina // *J. Phys. D: Appl. Phys*. – 2017. – V.50. – P. 053002.
25. *Hu, F.X.* Great magnetic entropy changes in $\text{La}(\text{Fe}, \text{M})_{13}$ ($\text{M} = \text{Si}, \text{Al}$) with Co doping / F.X. Hu, B.G. Shen, J.R. Sun, X.X. Zhang // *Chin Phys*. – 2009. – V.9. – P.550.
26. *Chen, Y.F.* Magnetic properties and magnetic entropy change of $\text{LaFe}_{11.5}\text{Si}_{1.5}\text{H}_y$ interstitial compounds / F.Wang, B.G. Shen, F.X. Hu, J.R. Sun, G.J. Wang, Z.H. Cheng // *J. Phys.: Condens. Matter*. 2003. V.15. P.L161.
27. *Hu, F.X.* Magnetocaloric effect in itinerant electron metamagnetic systems $\text{La}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_{11.9}\text{Si}_{1.1}$ / J. Gao, X.L. Qian, M. Ilyn, A.M. Tishin, Sun J.R., Shen B.G. // *J. Appl. Phys*. – 2005. – V.97. – P.10M303.

28. *Katter, M.* Magnetocaloric properties of $\text{La}(\text{FeCoSi})_{13}$ bulk material prepared by powder metallurgy / M. Katter, V. Zellmann, G. Reppel, and K. Uestuener // *IEEE Trans. Magn.* – 2008. – V.44. – P. 3044.
29. *Hansen, R.B.* Properties of magnetocaloric $\text{La}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{Co}_{0.2}\text{Si}_{1.3}$ produced by powder metallurgy / R. Hansen, L. T. Kuhn, C. R. H. Bahl, M. Lundberg, C. Ancona-Torres, and M. Katter // *J. Magn. Magn. Mater.* – 2010 – V.322 – P 3447.
30. Wang, F. Spin-glass behavior in $\text{La}(\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x)_{11.4}\text{Si}_{1.6}$ compounds / J. Zhang, Y.F. Chen, G.J. Wang, J.R. Sun, S.Y. Zhang, B.G. Shen // *Phys. Rev. B.* 2004. V.69. P.094424
31. *Shao, Ya.* High-performance solid-state cooling materials: Balancing magnetocaloric and non-magnetic properties in dual phase La-Fe-Si / Ya. Shao, J. Liu, M. Zhang, A. Yan, K. P. Skokov, D. Yu. Karpenkov, O. Gutfleisch // *Acta Materialia.* – 2017. – V.125. – P.506.
32. *Fujita, A.* Influence of pressure on itinerant electron metamagnetic transition in compound / A. Fujita, K. Fukamichi, M. Yamada, T. Goto // *Journal of Applied Physics.* – 2003. – V. **93**. – P. 7263
33. *Fujita, A.* Large magnetovolume effects and band structure of itinerant electron metamagnetic $\text{La}(\text{Fe}_x\text{Si}_{1.1-x})_{13}$ compounds / A. Fujita, K. Fukamichi, J.-T. Wang, and Y. Kawazoe // *Physical Review B.* – 2003. – V. **68**. – P. 104431.
34. *Hu, F.X.* Very large magnetic entropy changes near room temperature in $\text{LaFe}_{11.2}\text{Co}_{0.7}\text{Si}_{1.1}$ / F.X. Hu, B.G. Shen, J.R. Sun, G. Wang and Zh. Cheng // *Applied Physics Letters.* – 2001. – V. **80**. – P.826.
35. *Shen, J.* Magnetocaloric effect in $\text{La}_{1-x}\text{Pr}_x\text{Fe}_{10.7}\text{Co}_{0.8}\text{Si}_{1.5}$ compounds near room temperature / J. Shen, B. Gao, Q.Y. Dong, Y.X. Li, F.X. Hu, J.R. Sun, B.G. Shen // *Journal of Physics D: Applied Physics.* – 2008. – V 41. – P.245005.
36. *Fujita, A.* Relative cooling power of $\text{La}(\text{Fe}_x\text{Si}_{1-x})_{13}$ after controlling the Curie temperature by hydrogenation and partial substitution of Ce / A. Fujita, S.

- Fujieda, K. Fukamichi // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. – 2007.– V. 310 – P.e1006.
37. Yan, A. Magnetocaloric effect in the $\text{LaFe}_{11.8-x}\text{Co}_x\text{Si}_{1.2}$ meltspun ribbons / A. Yan, K.H. Muller, O. Gutfleisch // *Journal of Alloys and Compounds*. –2008. – V.450. – P.18-21.
38. Sun, S. Influence of the substitution of Ni for Fe on the microstructure evolution and magnetic phase transition in $\text{La}(\text{Fe}_{1-x}\text{Ni}_x)_{11.5}\text{Si}_{1.5}$ compounds / S. Sun, R. Ye, Y. Long // *Materials Science and Engineering B*. – 2013. – V.178. – P.60.
39. Krautz, M. M. Systematic investigation of Mn substituted $\text{La}(\text{Fe},\text{Si})_{13}$ alloys and their hydrides for room-temperature magnetocaloric application / M. M. Krautz, K. Skokov, T. Gottschall, C. S. Teixeira, A. Waske, J. Liu, L. Schultz, O. Gutfleisch // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2014. – V.598. – P.27.
40. Palstra, T. Study of the critical behaviour of the magnetization and electrical resistivity in cubic $\text{La}(\text{Fe},\text{Si})_{13}$ compounds / T. Palstra, J. Mydosh, G. Nieuwenhuys, A. van der Kraan and K. Buschow // *J. Magn. Magn.Mater.* – 1983. – V. 36. – P. 290.
41. Palstra, T. Metamagnetic transitions in cubic $\text{La}(\text{Fe}_x\text{Al}_{1-x})_{13}$ intermetallic / T. Palstra, H. G. Werij, G. J. Nieuwenhuys, J. A. Mydosh, F. R. de Boer and K. H.J. Buschow // *Phys. F:Met. Phys.* – 1984. – V.14. – P.1961.
42. Palstra, T. Mictomagnetic, ferromagnetic, and antiferromagnetic transitions in $\text{La}(\text{Fe}_x\text{Al}_{1-x})_{13}$ intermetallic compounds / T. M. Palstra, G. J. Nieuwenhuys, J. A. Mydosh, and K. H. J. Buschow // *Phys. Rev. B*. – 1985. – V. 31. – P. 4622.
43. Tang, We. Study of AC susceptibility on the $\text{LaFe}_{13-x}\text{Si}_x$ system / We. Tang, Ji. Liang, G. Rao, Xi.Yan // *Phys. Stat. Sol.* – 1994.– V. 141. – P. 217.
44. Fujita, A. Itinerant electron metamagnetic transition in $\text{La}(\text{Fe}_x\text{Si}_{1-x})_{13}$ intermetallic compounds / A. Fujita, Y. Akamatsu, K. Fukamichi // *J. Appl. Phys.* – 1999.– V. 85. – P. 4756.

45. *Rosca, M.* Ph.D. thesis manuscript "Materiaux de type $\text{LaFe}_{13-x}\text{Si}_x$ a fort pouvoit magnetocalorique - Synthase et optimization de composes massifs et hyperecrempes – Characterizations fundamentals", Grenoble: l'Universite Joseph Fourier. – 2012.
46. *Белов, К. П.* Термодинамический метод изучения ферромагнитных превращений в плавах / Белов К. П., Горяга А. Н // Физика металлов и металловедение. – 1956. – Т. 2. – С. 442 - 446.
47. *Wang, F.* Spin-glass behavior in $\text{La}(\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x)_{11.4}\text{Si}_{1.6}$ compounds / F. Wang, J. Zhang, Y. Chen, G. Wang, J. Sun, S. Zhang and B. Shen // *Phys. Rev. B.* – 2004. – V.69. – P.094424.
48. *Liu, J.* Systematic study of the microstructure, entropy change and adiabatic temperature change in optimized La–Fe–Si alloys / J. Liu, M. Krautz, K. Skokov, T.G. Woodcock, O. Gutfleisch // *Acta Materialia.* – 2011. – V.59. – P.3602–3611.
49. *Gutfleisch, O.* Large magnetocaloric effect in melt-spun $\text{LaFe}_{13-x}\text{Si}_x$ / O. Gutfleisch, A. Yan, K.H. Müller // *J. Appl. Phys.* – 2005. – V. 97. – P. 10M305.
50. *Fujita A.* Large magnetovolume effects and band structure of itinerant electron metamagnetic $\text{La}(\text{Fe}_x\text{Si}_{1.1-x})_{13}$ compounds / A. Fujita, K. Fukamichi, J.T.Wang, and Y. Kawazoe // *Physical Review B.* – 2003. – V.68. – P. 104431.
51. *Bean, C. P.* Magnetic disorder as a firstorder phase transformation / C. P. Bean and D. S. Rodbell // *Phys. Rev.* – 1962. – V.126. – P.104.
52. *Levitin, R.Z.* Magnetic method of magnetocaloric effect determination in high pulsed magnetic fields. / R.Z. Levitin, V.V. Snegirev, A.V. Kopylov, A.S. Lagutin, A. Gerber // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials.* – 1997. – V.170.– P.223.
53. *Podgornykh, S.M.* Heat capacity of the $\text{La}(\text{Fe}_{0.88}\text{Si}_{0.12})_{13}$ and $\text{La}(\text{Fe}_{0.88}\text{Si}_{0.12})_{13}\text{H}_{1.5}$ compounds with a large magnetocaloric effect / S.M.Podgornykh, Y.V Shcherbakova // *Phys. Rev. B.* – 2006.– V.73.– P.184421.

54. *Basso, V.* Specific heat and entropy change at the first order phase transition of $\text{La}(\text{Fe-Mn-Si})_{13}\text{-H}$ compounds / V. Basso, M. K pferling, C. Curcio, C. Bennati, A. Barzca, M. Katter, M. Bratko, E. Lovell, J. Turcaud and L. F. Cohen // *J. Appl. Phys.*– 2015.– V.118.– P.10539071.
55. *Basso, V.* Peltier cells differential calorimeter with kinetic correction for the measurement of $C_p(\text{H,T})$ and $\Delta S(\text{H,T})$ of magnetocaloric materials / V. Basso, C. P. Sasso, and M. K pferling // *Rev. Sci. Instrum.*– 2010.– V.81.– P.113904.
56. *Fujita, A.* Itinerant-electron metamagnetic transition and large magnetocaloric effects in $\text{La}(\text{Fe}_x\text{Si}_{1.1-x})_{13}$ compounds and their hydrides / A. Fujita, S. Fujieda, Y. Hasegawa, and K. Fukamichi // *Physical Review B.*– 2003.– V.67.– P.104416.
57. *Manosa, L.* Inverse barocaloric effect in the giant magnetocaloric La-Fe-Si-Co compound / L. Manosa, D. Gonz a lez-Alonso, A. Planes, M. Barrio, J.-Ll.Tamarit, I.S. Titov, M. Acet, A. Bhattacharyya and S. Majumdar // *Nature Communications* 2(1).– 2011.– V.595.– P.168.
58. *Phan, M.-Hu.* Review of the magnetocaloric effect in manganite materials / M.Hu. Phan, Se.Ch. Yu. // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials.* – 2007.– V. 308.–P.325–340.
59. *Oliveira, N.A.* Theoretical aspects of the magnetocaloric effect / N.A. Oliveira, P.J. Ranke // *Physics Reports.* – 2010. – V.489. – P. 89–159.
60. *Соколовский, В.В.* Магнитокалорический эффект в металлах и сплавах / В.В. Соколовский, О.Н. Мирошкина, В. Д. Бучельников, В.В. Марченков // *ФММ.* – 2022. – Т. 123. – С. – 339-343.
61. *Li, L.* Recent progresses in exploring the rare earth based intermetallic compounds for cryogenic magnetic refrigeration / L. Li, Mi. Yan // *Journal of Alloys and Compounds.* – 2020. – V. 823. – P.153810.
62. *Аникин, М.С.* Магнитные и магнитотепловые свойства соединений $\text{TM}_1\text{-XYX}(\text{Co}_{0.84}\text{Fe}_{0.16})_2$ / М.С. Аникин, Е. Н. Тарасов, Д. С. Незнахин, М. А.

- Сёмкин, С. В. Андреев, Н. В. Селезнёва, М. В. Рагозина, Е. В. Потапов, А. В. Зинин // ФММ, 2022, Т. 123, № 4, стр. 436-442.
63. Соколовский, В.В. Обзор современных теоретических методов исследования магнитокалорических материалов / В.В. Соколовский, О. Н. Мирошкина, В. Д. Бучельников // ФММ. – 2022. – Т. 123. – С. 344-402.
64. Franco, V. The Magnetocaloric Effect and Magnetic Refrigeration Near Room Temperature: Materials and Models / V. Franco, J.S. Blázquez, B. Ingale, and A. Conde // Annual Review of Materials Research. – 2012. – V.42. – P.305.
65. Yu, B.F. Review on research of room temperature magnetic refrigeration / B.F. Yu, Q. Gao, B. Zhang, X.Z. Meng, Z. Chen // International Journal of Refrigeration 26, 622 (2003).
66. Zhou, H. Tunable negative thermal expansion in La(Fe,Si)₁₃ resin composites with high mechanical property and long-term cycle stability. / H. Zhou, Y. Liu, R. Huang // *Microstructures*. – 2022. – V.2. – P. 2022018.
67. Bjørk, R. Magnetocaloric properties of LaFe_{13-x-y}Co_xSi_y and commercial grade Gd / R. Bjørk, C.R.H. Bahl, M. Katter // Journal of Magnetism and Magnetic Materials – 2010. – V.322. – P.3882–3888.
68. Gschneidner, K.A. Thirty years of near room temperature magnetic cooling: Where we are today and future prospects / K.A. Gschneidner, Jr. and V.K. Pecharsky // International Journal of Refrigeration. – 2008. – V.31. – P.945.
69. Kitanovski, A. Present and future caloric refrigeration and heat-pump technologies / A. Kitanovski, U. Plaznik, U. Tomc, A. Poredos // International Journal of Refrigeration. – 2015. – V.57. – P.288-298.
70. Trevisoli, P.V. Performance evaluation of an active magnetic regenerator for cooling applications – part I: Experimental analysis and thermodynamic performance / P.V. Trevisoli, A.T. Nakashima, G. F. Peixer, J. R. Barbosa // International Journal of Refrigeration. – 2016. – V.72. – P.192-205.

71. *Pecharsky, V.K.* Thermodynamics of the magnetocaloric effect / V.K. Pecharsky, K.A. Gschneidner Jr., A.O. Pecharsky, A.M. Tishin // *Phys. Rev. B.* – 2001. – V. 64. – №. 144406. –P. 1-13.
72. *Gschneidner, K.A.* On the nature of the magnetocaloric effect of the first-order magnetostructural transition / K.A. Gschneidner, Y. Mudryk, V.K. Pecharsky // *Scripta Materialia.* – 2012. – V.67. – P.572-577.
73. *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.
74. *Pecharsky, V.K.* Magnetocaloric effect from indirect measurements: Magnetization and heat capacity / V.K. Pecharsky and K.A. Gschneidner // *J. Appl. Phys.* – 1999. – V.86. –P.565.
75. *Pecharsky, V.K.* Recent developments in magnetocaloric materials / V.K. Pecharsky, K.A. Gschneidner, A.O. Tsokol // *Rep. Prog. Phys.* – 2005. – 68. – P.1479.
76. *Phan, M. H.* Review of the magnetocaloric effect in manganite materials / M. H. Phan and S. C. Yu // *JMMM.* – 2007. – 308. – P. 325.
77. *Tishin, A.M.* The Magnetocaloric Effect and its Applications / A.M. Tishin, Y.I. Spichkin // Bristol and Philadelphia: Institute of Physics Publishing, 2003. – P.37.
78. *Hu, F. X.* Magnetic entropy change in $\text{La}(\text{Fe}_{0.98}\text{Co}_{0.02})_{11.7}\text{Al}_{1.3}$ / F. X. Hu, B. G. Shen, J. R. Sun, Z. H. Cheng, and X. X. Zhang // *J. Phys.: Condens. Matter.* – 2000. – 12. – P. L691.
79. *Hu, F. X.* Magnetic entropy change and its temperature variation in compounds $\text{La}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_{11.2}\text{Si}_{1.8}$ / F. X. Hu; X. L. Qian, J. R. Sun, G. J. Wang, X. X. Zhang, Z. H. Cheng, B. G. Shen // *J. Appl. Phys.* – 2002 . – V.92. – P.3620–3623.

80. *Mayer, C.* Matériaux magnéto-caloriques / C. Mayer, S. Miraglia and S. Gorsse // submitted to Techniques de l'Ingénieur. – 2016. – V. K733.
81. *Liu, Ya.* Significant reduction of phase-transition hysteresis for magnetocaloric $(\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x)_2\text{Fe}_{11}\text{Si}_2\text{H}_y$ alloys by microstructural manipulation, / Ya. Liu, X. Fu, Qi. Yu, M. Zhang, J. Liu // Acta Materialia. – 2021. – V.207. – P.116687.
82. *Gębara, P.* Magnetocaloric effect of the $\text{LaFe}_{11.2}\text{Co}_{0.7}\text{Si}_{1.1}$ modified by partial substitution of La by Pr or Ho / P. Gębara, J. Kovac // Materials & Design. – 2017. – V. 129. – P. 111-115.
83. *Krautz, M.* Systematic investigation of Mn substituted $\text{La}(\text{Fe},\text{Si})_{13}$ alloys and their hydrides for room-temperature magnetocaloric application. / M. Krautz, K. Skokov, T. Gottschall, C. S. Teixeira, A. Waske, J. Liu, L. Schultz, O. Gutfleisch // Journal of Alloys and Compounds. – 2014. – V.598. – P. 27-32.
84. *Wang, F.* The effect of Mn substitution in $\text{LaFe}_{11.7}\text{Si}_{1.3}$ compound on the magnetic properties and magnetic entropy changes. / F. Wang, Y.F. Chen, G. Wang, B.G. Shen // Appl. Phys – 2003. – V. 36. – P 1–3.
85. *Zavareh, M.G.* Direct measurement of the magnetocaloric effect in $\text{La}(\text{Fe},\text{Si},\text{Co})_{13}$ compounds in pulsed magnetic fields / M. G. Zavareh, Y. Skourski, K. P. Skokov, D. Y. Karpenkov, L. Zvyagina, A. Waske, O. Gutfleisch // Physical Review Applied. – 2017. – V.8(1). – P.014037.
86. *Zheng, Z.G.* Dynamical response of Gadolinium in alternating magnetic fields up to 9 Hz Réponse dynamique du Gadolinium dans des champs magnétiques alternatifs jusqu'à 9 Hz. / Z.G. Zheng, X.L. Chen, J.Y. Liu, H.Y. Wang, S. Da, Z.G. Qiu, D.C. Zeng // International Journal of Refrigeration. – 2023. – V.146. – P.100.
87. *Aliev, A.M.* Magnetocaloric effect in some magnetic materials in alternating magnetic fields up to 22 Hz. / A.M. Aliev, A. B. Batdalov, L.N. Khanov, V.V. Koledov, V.G. Shavrov, I.S. Tereshina, S.V. Taskaev // Journal of Alloys and Compounds. – 2016. – V.676. – P.601-605.

88. *Almanza, M.* Dynamic Temperature Measurement for Magnetocaloric Materials. / M.Almanza, W. Cherief, A. Kedous-Lebouc // 7th International Conference on Magnetic Refrigeration at Room Temperature (Thermag VII). – 2016, Turin, Italy. – P. 11 - 14.
89. *Hirayama, Y.* High-throughput direct measurement of magnetocaloric effect based on lock-in thermography technique. / Y. Hirayama, R. Iguchi, X.F. Miao, K. Hono, K. Uchida // Hirayama et al. APL. – 2017. – V.111. – P.163901.
90. *Aliev, A.M.* Magnetocaloric effect in manganites in alternating magnetic fields. / A.M. Aliev, A.G. Gamzatov // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. – 2022. – V.553. – P.169300.
91. *Gamzatov, A.G.* Correlation of the magnetocaloric effect and magnetostriction near the first-order phase transition in $\text{Pr}_{0.7}\text{Sr}_{0.2}\text{Ca}_{0.1}\text{MnO}_3$ manganite. / A. G. Gamzatov, A. M. Aliev, P. D. H. Yen, L.N. Khanov, K. X. Hau, T. D. Thanh, N. T. Dung, S.C. Yu // Journal of Applied Physics. – 2018. – V.124. – P.183902.
92. *Zentková, M.* Magnetocaloric effect in $\text{La}_{0.70}\text{Ag}_{0.25}\text{MnO}_{3+\delta}$ magnetic nanoparticles. / M. Zentková, M. Kovalik, M.jr. Mihalik, K. Csach, A.G. Gamzatov, A.M. Aliev, S. Il'kovič, M. Fitta, M. Perovic // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. – 2022. – V.549. – P.169002.
93. *Gamzatov, A.G.* The nature of the frequency dependence of the adiabatic temperature change in $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{28}\text{Ga}_{22-x}(\text{Cu}, \text{Zn})_x$ Heusler alloys in cyclic magnetic fields. / A. G. Gamzatov, A.B.Batdalov, Sh.K. Khizriev, A.M. Aliev, A.G. Varzan, P. Kameli // Journal of Alloys and Compounds. – 2023. – V. 965. – P.171451.
94. *Aliev, A.M.* Magnetocaloric effect in some magnetic materials in alternating magnetic fields up to 22 Hz. / A.M. Aliev, A. B. Batdalov, L.N. Khanov, V.V. Koledov, V.G. Shavrov, I.S. Tereshina, S.V. Taskaev // Journal of Alloys and Compounds. – 2016. – V.676. – P. 601-605.
95. *Камилов К.И.* Кандидатская диссертация. –Москва. –2004.

96. *Sullivan P.* Steady-state ac-temperature calorimetry / P. Sullivan, G. Seidel. // Phys. Rev. – 1968. – V.173. –P. 679-685.
97. *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.
98. *Kraus, W. G. Nolze, PowderCell 2.4, D-BAM 12205, Berlin 2002*
99. *Hu, Feng-xia.* Very large magnetic entropy changes near room temperature in $\text{LaFe}_{11.2}\text{Co}_{0.7}\text{Si}_{1.1}$ / Feng-xia Hu, Bao-gen Shen, Ji-rong Sun, Guang-jun Wang, and Zhao-hua Cheng // Applied Physics Letters. – 2001. – V.80. – P.826.
100. *Gebara, P.* Effect of Partial Substitution of La by Ce on the Nature of Phase Transition in Magnetocaloric $\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{Fe}_{11.2}\text{Co}_{0.7}\text{Si}_{1.1}$ Alloys / P. Gebara, J. Marcin, I. Škorvánek // Journal of Electronic Materials. –2017. – V. 46. – 6518-6522.
101. *Gebara, P.* Influence of Partial Substitution of Fe by Mn on the Thermomagnetic Properties of Magnetocaloric $\text{LaFe}_{11.2}\text{Co}_{0.7}\text{Si}_{1.1}$ Alloy / P. Gebara, J. Margin // Acta Physica Polonica A. –2018. –V.133. –P.648.
102. *Gebara, P.* Alteration of negative lattice expansion of the La (Fe, Si) 13-type phase in $\text{LaFe}_{11.14-x}\text{Co}_{0.66}\text{Ni}_x\text{Si}_{1.2}$ alloys // P. Gebara, P. Pawlik, M. Hasiak, J. Magn. Magn.Mat. – 2017. – V.422. – P. 61.
103. *Wang, F.* The effect of Mn substitution in $\text{LaFe}_{11.7}\text{Si}_{1.3}$ compound on the magnetic properties and magnetic entropy changes / F. Wang, Y.F. Chen, G.J. Wang, B.G. Shen // J. Phys.D Appl. Phys. – 2002. – V.36. – 1.
104. *Gebara, P.* Measurements of Magnetocaloric Effect in $\text{LaFe}_{11.14}\text{Co}_{0.66}\text{Si}_{1.2-x}\text{Al}_x$ ($x = 0.1, 0.2, 0.3$) Alloys / P. Gebara, P. Pawlik, B. Michalski, J.J. Wyslocki // Acta Phys. Pol. A. – 2015. – V.127. – P.576.
105. *Gebara, P.* Effect of Ga Addition on Structure and Magnetic Properties of the $\text{LaFe}_{11.14}\text{Co}_{0.66}\text{Si}_{1.2-x}\text{Ga}_x$ ($x=0.1, 0.2, 0.3$) Alloys / P. Gebara, P. Pawlik, B. Michalski, J.J. Wyslocki, K.Kotynia // Acta Phys. Pol. A. – 2015. – V.128. – P.87.

106. *Kitanovski, A.* Energy Applications of Magnetocaloric Materials / A. Kitanovski // *Adv. Energy Mater.* – 2020. – V.10. – P.1903741 (1-34).
107. *Balli, M.* Magnetic and magnetocaloric properties of $\text{La}_{1-x}\text{Er}_x\text{Fe}_{11.44}\text{Si}_{1.56}$ compounds. / M. Balli, D. Fruchart, G. Gignoux, M. Rosca, S. Miraglia // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials.* – 2007. – V.313. – P.43-46.
108. *Oesterreicher, H.* Magnetic cooling near Curie temperatures above 300 K / H.Oesterreicher, F.T. Parker // *Journal of Applied Physics.* – 1984. – V.55. – P. 4334-4338.
109. *Franco, V.* Field dependence of the magnetocaloric effect in materials with a second order phase transition: A master curve for the magnetic entropy change / V. Franco, J. S. Blázquez, and A. Conde // *Applied Physics Letters.* – 2006. – V.89. – P.222512.
110. *Tishin, A.M.* Magnetocaloric effect: Current situation and future trends / A.M.Tishin // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials.* – 2007. – V.316. – P.351.
111. *Митюк, В.И.* Магнитоструктурные фазовые переходы в монокристалле арсенида марганца / В.И. Митюк, Н.Ю. Панкратов, Г.А. Говор, С.А. Никитин, А.И. Смаржевская // *Физика твердого тела.* – 2012. – V.154. – P.1865.
112. *Zhou, T.* On the origin of giant magnetocaloric effect and thermal hysteresis in multifunctional $\alpha\text{-FeRh}$ thin films / T. Zhou, M.K. Cher, L. Shen, J.F. Hu, Z.M. Yuan // *Physica Letters A.* – 2013. – V.377. – P.3052-3059.
113. *Gamzatov, A.G.* Correlation of the magnetocaloric effect and magnetostriction near the first-order phase transition in $\text{Pr}_{0.7}\text{Sr}_{0.2}\text{Ca}_{0.1}\text{MnO}_3$ manganite / A. G. Gamzatov, A. M. Aliev, P. D. H. Yen, L.N. Khanov, K. X. Hau, T. D. Thanh, N. T. Dung, S.-C. Yu. // *Journal of Applied Physics.* – 2018. – V.124. – P.183902.
114. *Quintana-Nedelco, A.* On the correct estimation of the magnetic entropy change across the magneto-structural transition from the Maxwell relation: Study of MnCoGeB_x alloy ribbons / A. Quintana-Nedelcos, J. S. Llamazares,

- Sánchez- C. F. Valdés, P. Á. Alonso, P. Gorria, P. Shamba, & N. A. Morley // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2017. – V.694. – P.1189-1195.
115. *Yang, L.* Reduced annealing time and enhanced magnetocaloric effect of La (Fe, Al)₁₃ alloy by La-nonstoichiometry and Si-doping / L.Yang, J.Li, D.Tu, J. C. Strickland, Q. Hu, H. Dong, & J. Li // *Acta Metallurgica Sinica*. – 2020. – V.33. – P.1535-1542.
116. *Gamzatov, A.G.* Magnetocaloric effect in La_{1-x}K_xMnO₃ (x = 0.11, 0.13, 0.15) composite structures in magnetic fields up to 80 kOe / A.G. Gamzatov, A.M. Aliev, A.R. Kaul // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2017. –V.710. – P.292-296.
117. *Aliev, A. M.* Magnetic and lattice contributions to the magnetocaloric effect in Sm_{1-x}Sr_xMnO₃ manganites. /A. M. Aliev, A. B. Batdalov, and L. N. Khanov // *Appl. Phys. Lett.* 112, 142407 (2018).
118. *Gamzatov, A.G.* Magnetocaloric effect in La_{1-x}K_xMnO₃ (x = 0.11, 0.13, 0.15) composite structures in magnetic fields up to 80 kOe / A.G. Gamzatov, A.M. Aliev, A.R. Kaul // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2017. –V.710. –P.292-296.
119. *Aliev, A. M.* Reversible magnetocaloric effect in materials with first order phase transitions in cyclic magnetic fields: Fe₄₈Rh₅₂ and Sm_{0.6}Sr_{0.4}MnO₃ / 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', and V. Sampath // *Appl. Phys. Lett.* – 2016. – V.109. – P. 202407.
120. *Döntgen, J.* Dynamics of the Magnetocaloric Effect in a First-and Second-Order Phase Transition Material. / J. Döntgen, J. Rudolph, T. Gottschall, O. Gutfleisch, D. Hägele. Millisecond // *Energy Technology*. – 2018. – V.6. – P.1470-1477.
121. *Qiao, K.* Enhanced performance of ΔT_{ad} upon frequent alternating magnetic field in FeRh alloys by introducing second phases. / K. Qiao, J. Wang, S. Zuo, H. Zhou, J. Hao, Y. Liu, F. Hu, H. Zhang, A.G. Gamzatov, A. Aliev, C. Zhang, J. Li, Z. Yu, Y. Gao, F. Shen, R. Ye, Y. Long, X. Bai, J. Wang, J. Sun, R.

Huang, T. Zhao, and B. Shen // ACS Appl. Materials. Interfaces. – 2022. – V.14. – P.18293–18301.

122. *Costa, R.M.* Landau theory-based relaxational modelling of first-order magnetic transition dynamics in magnetocaloric materials / R.M.Costa, E.Lovell. // J. Phys. D: Appl. Phys. in press
123. *Lovell, E.* Dynamics of the First-Order Metamagnetic Transition in Magnetocaloric $\text{La}(\text{Fe},\text{Si})_{13}$: Reducing Hysteresis / E.Lovell, A.M. Pereira // Adv. Energy Mater. – 2014. – P.1401639.