

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ  
ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ  
«МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

имени М.В.ЛОМОНОСОВА»

ФИЗИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ

КАФЕДРА МАГНЕТИЗМА

МАГИСТЕРСКАЯ ДИССЕРТАЦИЯ

«ФЕНОМЕНОЛОГИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ ПОВЕДЕНИЯ СОЕДИНЕНИЙ  
 $La(Fe,Si)_{13}$  ПОД ДЕЙСТВИЕМ ВНЕШНИХ МЕХАНИЧЕСКИХ  
НАПРЯЖЕНИЙ И МАГНИТНЫХ ПОЛЕЙ ВБЛИЗИ  
МАГНИТОСТРУКТУРНОГО ФАЗОВОГО ПЕРЕХОДА»

Выполнил студент:

219м группы

Макарьин Родион Алексеевич

Научный руководитель:

к.ф.-м.н., науч. сотр.

Карпенков Дмитрий Юрьевич

Зав. кафедрой магнетизма

д.ф.-м.н., профессор Перов Н.С.

Москва

2022

## Оглавление

Оглавление .....	2
Введение.....	3
Глава 1. Обзор литературы.....	6
1.1 Актуальность .....	6
1.2 Термодинамическая теория магнитокалорического эффекта .....	8
1.3 Обзор магнитокалорических материалов .....	11
1.4 Теоретические модели метамагнитного фазового перехода в сплавах типа $\text{La}(\text{Fe},\text{Si})_{13}$ .....	15
Глава 2. Методы и образцы.....	27
2.1 Численное моделирование .....	27
2.2 Изготовление образцов.....	27
2.3 Аттестация образцов.....	28
2.4 Характеризация образцов.....	30
2.4.1 Вибрационный магнитометр .....	30
2.4.2 Пластометрические испытания .....	30
2.4.3 Прямые измерения МКЭ.....	31
Глава 3. Результаты и их обсуждение.....	32
3.1 Уточнение феноменологической модели .....	32
3.2 Численное моделирование .....	49
3.3 Исследование магнитных и механических свойств литых и гидрированных образцов сплавов $\text{La}(\text{Fe},\text{Si})_{13}$ .....	54
Основные результаты и выводы .....	58
Список использованной литературы.....	59
Благодарности.....	66

## Введение

С начала 21 века все острее становится вопрос о частичном или полном переходе на возобновляемые источники энергии и использование более энергоэффективных и экологичных устройств. Это формулирует запрос общественности на всесторонние исследования в области энергосберегающих технологий и их активнейшего внедрения в повседневную жизнь. В настоящее время в мире насчитывается порядка миллиарда бытовых охлаждающих систем, основная часть из которых работает с использованием парокompрессионных циклов, потребляющих большее количество электроэнергии и выбрасывая огромное количество углекислого газа, тем самым истощая озоновый слой Земли.

Разработка альтернативных охлаждающих систем ведется уже на протяжении десятков лет, и самой многообещающей технологией на сегодняшний день является твердотельное охлаждение, которое зачастую использует магнетокалорические материалы (МКМ). Для такого рода материалов характерно изменение температуры или энтропии при изменении воздействующего на них магнитного поля. Обширное исследование разнообразных свойств МКМ является **практически значимыми** и даже необходимыми не только для создания альтернативных твердотельных охлаждающих систем и термомагнитных электрических генераторов, а также для использования для гипертермии и адресной доставки лекарств.

Среди огромного разнообразия представленных в литературе МКМ отдельно стоит обратить внимание на сплавы типа  $\text{La}(\text{Fe},\text{Si})_{13}$ , которые являются одними из самых популярных МКМ, но и уже давно активно используются при создании лабораторных прототипов магнетокалорических холодильников и термомагнитных генераторов. Одними из основных препятствий для скорейшего практического применения этих сплавов является наличие полевого и температурного гистерезиса и узкого диапазона рабочих температур. На сегодняшний день в литературе показано, что приложение внешнего давления помогает преодолеть эти ограничения, тем самым получить возможность точно настраивать температуру фазового перехода (температуру Кюри) и добиться почти полного устранения полевого

гистерезиса в цикле намагничивание-размагничивание. Несмотря на это, в литературе нет одной устоявшейся феноменологической модели, которая одинаково хорошо описывала бы магнитные и структурные свойства сплава  $\text{La}(\text{Fe},\text{Si})_{13}$ , а также адекватно предсказывала бы отклик материала при воздействии нескольких обобщенных сил (температуры, магнитного поля, внешнего давления). Еще менее освещенным в литературе является вопрос влияния количества фазы  $\alpha\text{-Fe}$  на прочностные свойства сплава  $\text{La}(\text{Fe},\text{Si})_{13}$ , от которых сильнейшим образом зависит поведение системы в присутствии внешнего давления. Принимая во внимание все вышесказанное, всестороннее теоретическое и экспериментальное исследование является **актуальной** задачей не только для прикладной, но и для фундаментальной физики.

Таким образом, **цель** данной работы – численное моделирование поведения сплава  $\text{La}(\text{Fe},\text{Si})_{13}$  при одновременном воздействии, температуры, магнитного поля и внешнего давления вблизи метамагнитного фазового перехода первого рода.

**Новизна** данной работы заключается в добавлении фононного вклада с учетом нелинейного ангармонического приближения в общий потенциал Гиббса, используемый в рамках феноменологической модели метамагнитного фазового перехода первого рода. Одновременно с этим модель была уточнена путем рассмотрения нелинейной зависимости обменной энергии от изменения объема. Помимо этого, научной новизной обладают исследования повышения предела прочности при приложении изостатического давления гидрированных сплавов  $\text{La}(\text{Fe},\text{Si})_{13}$  путем увеличения содержания фазы  $\alpha\text{-Fe}$  с сохранением значений адиабатического изменения температуры.

**Достоверность** результатов математических выкладок проверялось с помощью проведения компьютерных символьных вычислений, правильность выбора констант моделирования и в целом корректность предложенной феноменологической модели проверялась сравнением с экспериментальными данными из литературы. **Достоверность** же полученных экспериментальных результатов обеспечивалась использованием современного оборудования, воспроизводимостью результатов их сходством с опубликованными в литературе.

**Личный вклад автора** состоит в:

- Сборе и анализе литературных источников по тематике работы;
- Активном участии в процессе построении новых поправок в феноменологическую модель фазового перехода первого рода;
- Написании алгоритма по численному моделированию фазового перехода;
- Поиске в литературе и расчете параметров моделируемой системы;
- Активном участии в анализе результатов численного моделирования в рамках созданной модели;
- Изготовлении серии литых и гидрированных сплавов  $\text{LaFe}_x\text{Si}_{1.4}$ , где  $x = 11.6, 12.6, 13.6, 14.6, 15.6$ ;
- Измерении магнитостатических свойств изготовленной серии образцов;
- Выступлениях на российских и международных конференциях с основными результатами работы.

**Апробация** основных результатов проходила на российских и международных конференциях:

- Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов-2022», Москва, Россия, 2022, “Оценка влияния внешних воздействий на фазовый переход в сплаве  $\text{La}(\text{Fe},\text{Si})_{13}$ ” (лучший устный доклад)
- 64-я Всероссийская научная конференция МФТИ, Москва, Россия, 2021, “Уточнение феноменологической теории фазового перехода первого рода для гидрированных сплавов  $\text{La}(\text{Fe},\text{Si})_{13}$ ”
- XII международная школа-конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Фундаментальная математика и ее приложения в естествознании», Уфа, Россия, 2021, “Построение феноменологической модели метамагнитного фазового перехода первого рода в сплавах  $\text{La}(\text{Fe},\text{Si})_{13}$ ”

# Глава 1. Обзор литературы

## 1.1 Актуальность

Стремительное истощение запасов невозобновляемых природных источников энергии, вместе с неуклонно растущими темпами потребления человечеством электроэнергии неизменно приводят к необходимости исследования, разработки и производства более энергоэффективных устройств. По данным Управления Энергетической Информации США [1] на 2019 год мировое потребление электроэнергии составило 23,8 триллиона кВт в год, а Российская Федерация находится в первой пятерке лидеров по потреблению электроэнергии [2]. Доля потребления приходящаяся на системы охлаждения составляет почти 17%, а для развитых стран достигает рекордных 30% [3]. Если не будет повышена энергоэффективность уже используемых систем, или не будут внедрены новые технологии, то к середине века количество потребляемой энергии может возрасти втрое [4].

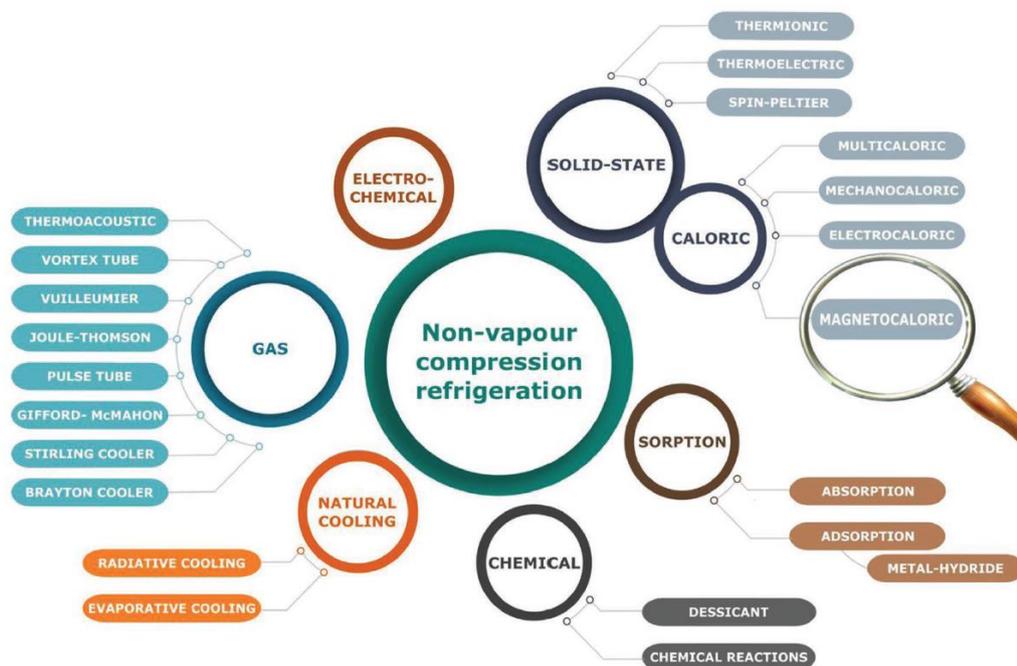


Рисунок 1. Разнообразие альтернативных технологий охлаждения [5].

Большая часть используемых в настоящее время охладительных систем работают на основе парокомпрессионных систем с использованием вредоносных хладагентов. Данная технология существует уже около ста лет и

за это время не претерпела почти никаких изменений. На сегодняшний день разработано огромное количество технологий альтернативных парокомпрессионных систем охлаждения, большая часть которых представленных на Рисунке 1 [5]. Среди этого огромного разнообразия почетное место отводится твердотельному охлаждению с использованием калорических материалов в частности [6,7]. Калорические материалы – это материалы, для которых характерно изменение температуры или энтропии при приложении внешней обобщённой силы. К ним относят магнитокалорические (МКМ), электрокалорические (ЭКМ), барокалорические (БКМ) и эластокалорические материалы (ЭлКМ) [8]. В работах [9,10] после детального сравнения всех четырех типов материалов, сделали вывод о том, что у каждого типа калорических материалов своя область применения, которые слабо пересекаются между собой.

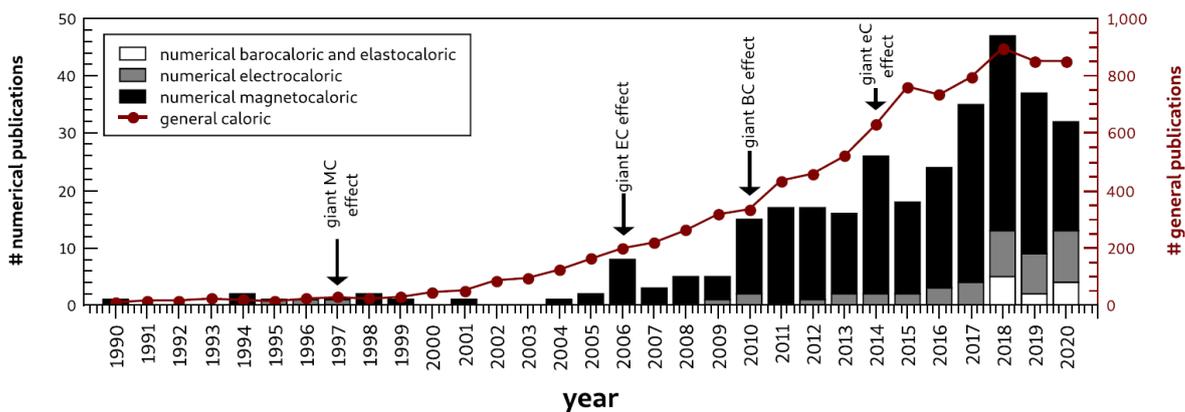


Рисунок 2. Диаграмма количества публикаций по исследованию калорических материалов и численного моделирования их свойств в год [11].

Из анализа количества научных публикаций связанных с калорическими материалами представленного на гистограмме на Рисунке 2 [11] явно видно, что интерес к данной тематике у научного сообщества находится на пике популярности. Активные исследования этой тематики начались только с начала этого столетия, после открытия в 1997 году Виталием Печарским и Карлом Гшнайдером гигантского магнитокалорического эффекта (МКЭ) [12], хотя первые упоминания о МКЭ появились в работе Пьера Вейся и Аугусто

Пекардо 1917 года [13]. В 2006 году был открыт гигантский ЭКЭ [14], в 2010 – БКЭ [15] и, наконец, в 2014 -ЭлКЭ [16]. Самыми исследуемыми калорическими материалами на сегодняшний день являются МКМ (черные части столбцов на Рисунке 2), но стоит отметить, что максимальный практический интерес представляю мультикалорические материалы, которые сочетают в себе свойства сразу нескольких групп калорическим материалов [5,8].

## 1.2 Термодинамическая теория магнитокалорического эффекта

Все МКМ можно разделить на две группы: обладающие магнитным фазовым переходом второго рода [17,18], для которых характерно плавное изменение параметра порядка (намагниченности), и обладающие магнитным фазовым переходом первого рода [19], для которых характерно резкое изменение параметра порядка. Последние в свою очередь, можно разделить на материалы, обладающие прямым МКЭ – увеличение температуры при воздействии внешнего магнитного поля, и обратным МКЭ [20] – уменьшение температуры.

Выделение или поглощение тепла при приложении внешнего магнитного поля к МКМ приводит к изменению энтропии системы. В случае адиабатического процесса, который протекает без передачи тепла или массы между системой и ее окружением, происходит изоэнтропийное изменение температуры на величину  $\Delta T_S$ . Адиабатическое размагничивание ферромагнитного материала, т.е. разрушение магнитного порядка системы, приводит к увеличению магнитного вклада в энтропию системы. Это, в свою очередь, приводит к изменению температуры на величину  $\Delta T_S$ , поскольку процесс разупорядочения магнитных моментов в магнитной подсистеме требует дополнительной энергии, которая забирается из тепловой энергии кристаллической решеткой. Таким образом, при адиабатическом намагничивании и размагничивании вещества происходит обратимый процесс

теплопередачи от магнитной подсистемы к решеточной (фононной) и наоборот.

При постоянном объеме системе полное изменение энтропии магнетика является функциями температуры  $T$  и магнитного поля  $H$ , и представимо в виде решеточного (фононного), магнитного и электронного вкладов [3,21]:

$$S(T, H) = S_{Lat}(T, H) + S_M(T, H) + S_{el}(T, H) \quad (1.2.1)$$

При изотермических условиях изменение внешнего магнитного поля

приводит к увеличению или уменьшению (в зависимости от начального состояния) вклада от магнитной части энтропии  $S_M$ . Для типичных ферромагнитных и парамагнитных материалов увеличение магнитного поля  $H_1 \rightarrow H_2$  имеет тенденцию ориентировать магнитные моменты вдоль направления поля, как показано на Рисунке

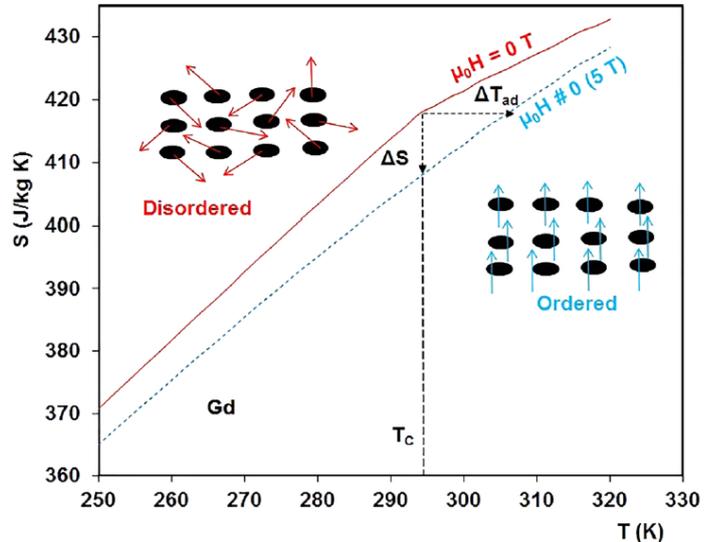


Рисунок 3. График зависимости полной энтропии Gd как функции температуры в полях 0T и 5T [3].

3. В таком случае изотермическое изменение полной энтропии описывается как

$$\Delta S(T, H_1 \rightarrow H_2) = S_2(T, H_2) - S_2(T, H_1) \quad (1.2.2)$$

При рассмотрении адиабатических условий энтропия сохраняется, следовательно,  $S_2(T_2, H_2) = S_2(T_1, H_1)$ . В данном случае изменение магнитного вклада в энтропию компенсируется фононным и электронными вкладами, приводя к появлению адиабатического изменения температур

$$\Delta T_{ad}(T_I, H_I \rightarrow H_F) = T_F(S_F) - T_I(S_I) \quad (1.2.3)$$

В обратимом процессе магнитные моменты возвращаются в свое случайное состояние при снятии приложенного магнитного поля, что приводит к увеличению магнитной энтропии, и материал вынужден остывать.

МКЭ для магнетика в поле  $H$  при температуре  $T$  под давлением  $P$  в термодинамике описывается через термодинамический потенциал Гиббса  $G$  [3,21], который представим в следующем виде:

$$G = U - TS + pV - M\mu_0 H \quad (1.2.4)$$

где  $U$  – внутренняя энергия системы,  $S$  – полная энтропия,  $V$  – текущий объем,  $p$  – внешнее давление,  $M$  – намагниченность вещества. Полный дифференциал термодинамического потенциала Гиббса  $dG$  равен

$$dG = dU - TdS - \mu_0 HdM + pdV - SdT - M\mu_0 dH + Vdp \quad (1.2.5)$$

Поскольку термодинамический потенциал Гиббса является функцией состояния, то можно записать следующее:

$$dG = \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{p,H} dT + \left(\frac{\partial G}{\partial H}\right)_{p,T} dH + \left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_{H,T} dp \quad (1.2.6)$$

Из комбинации уравнений (1.2.5) и (1.2.6) обобщенные термодинамические силы  $V$ ,  $S$ ,  $M$  могут быть определены следующими уравнениями:

$$V = \left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_{H,T} \quad (1.2.7a)$$

$$S = -\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{p,H} \quad (1.2.7б)$$

$$M = -\left(\frac{\partial G}{\partial H}\right)_{p,T} \quad (1.2.7в)$$

Выражение для изменения энтропии термодинамической системы получается из рассмотрения производной намагниченности по температуре

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial M}{\partial T}\right)_{p,H} &= -\frac{\partial}{\partial T} \left( \left(\frac{\partial G}{\partial H}\right)_{p,T} \right)_{p,H} = -\frac{\partial}{\partial H} \left( \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{H,p} \right)_{p,T} = \\ &= \boxed{\left(\frac{\partial S}{\partial H}\right)_{p,T} = \left(\frac{\partial M}{\partial T}\right)_{p,H}} \end{aligned} \quad (1.2.8)$$

Выделенное в рамку выражение называется уравнением Максвелла. Из этого уравнения можно выразить в интегральном виде изотермическое изменение энтропии при изменении внешнего магнитного поля от 0 до  $H$ .

$$\Delta S(T, 0 \rightarrow H) = \int_0^H \left( \frac{\partial M}{\partial T} \right)_{P, H'} dH' \quad (1.2.9)$$

По этой формуле видно, что наиболее перспективным является использование материала магнитным фазовым переходом первого рода, для которого  $\Delta S$  имеет максимальный пик в окрестности температуры перехода. Если рассмотреть изобарный процесс, то изменение энтропии системы представимо в виде:

$$dS = \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_H dT + \left( \frac{\partial S}{\partial H} \right)_T dH \quad (1.2.10)$$

Используя уравнения Максвелла (1.2.8) и второй закон термодинамики, выражение (1.2.10) можно переписать в следующем виде.

$$dS = \frac{C_P}{T} dT + \left( \frac{\partial M}{\partial T} \right)_H dH \quad (1.2.11)$$

Если рассмотреть обратимый адиабатический процесс ( $dS = 0$ ), то можно высчитать адиабатическое изменение температуры

$$\Delta T_{ad}(T, 0 \rightarrow H) = - \int_0^H \frac{T}{C_P} \left( \frac{\partial M}{\partial T} \right)_{P, H'} dH' \quad (1.2.12)$$

Уравнения (1.2.9) и (1.2.12) описывают главные характеристики МКМ, которые часто выступают ключевыми показателями практической применимости МКМ.

### 1.3 Обзор магнитокалорических материалов

На Рисунке 4 показаны поражающее разнообразие известных на сегодняшний день МКМ. Самыми перспективными для практического применения являются материалы обладающие магнитным фазовым переходом первого рода, к которым относятся  $MnFe(P,As)$  [22,23],  $Gd_5Si_2Ge$  [12,24],  $Mn(As,Sb)$  [25],  $FeRh$  [26,27],  $La(Fe,Si)_{13}$  и его гидриды [28,29], сплавы Гейслера  $Ni-Mn-In$  [30] и  $Ni-Mn-Ga$  [31].

В нашем рассмотрении к МКМ предъявлялись следующие требования: наличие гигантского МКЭ, который достигает своих максимальных значений

в интервале магнитных полей 1-2 Т; отсутствие изменения симметрии кристаллической решетки (упрощает процесс термодинамического описания фазового перехода); низкий критический индекс [32]. Оценка критического индекса, показанного цветом на Рисунке 4, учитывает следующие параметры: геологическая доступность материалов, географическое положение залежей (геополитический аспект), пригодность для вторичной переработки и экологичность. Также важными показателями перспективности материала являются ранее упомянутые изотермическое изменение энтропии и адиабатическое изменение температуры.

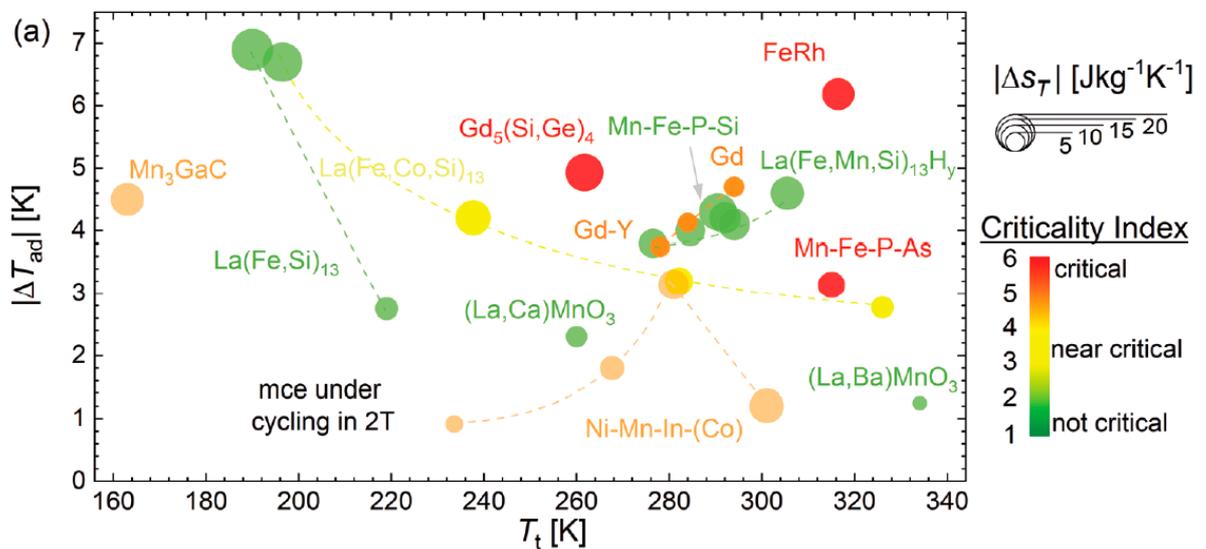


Рисунок 4. Диаграмма распределения типов МКМ по температурам магнитного фазового перехода [32].

Исходя из вышеперечисленных критериев одним из лучших и, возможно, самым популярным МКМ является сплавы типа  $\text{La}(\text{Fe},\text{Si})_{13}$ . Эти соединения демонстрируют магнитный фазовый переход первого рода из ферромагнитной в парамагнитную фазу около 200 К, что слишком мало для практического применения в охладительных системах. Однако температуры Кюри можно поднять до 330К [33–36], с помощью замещения малого количества атомов Fe атомами Co, которые обладают сильным обменным взаимодействием между друг другом. Увеличить величину температуры фазового перехода можно также посредством добавления С [37,38] или Н [39,40], которые встраиваются в промежутки кристаллической решетки, тем самым расширяя ее, и поднимая

температуру Кюри до 260К и 340К, соответственно. Частичное гидрирование способно обеспечить обеспечивает комнатную температуру перехода, но приводит к нежелательным эффектам старения [41,42]. Также стоит отметить, что в процессе гидрирования не происходит изменения симметрии кристаллической решетки, а происходит равномерное всестороннее увеличение параметра решетки. Это приводит к тому, что теоретическая модель, хорошо описывающая магнитный фазовый переход в отлично экспериментально изученном сплаве  $\text{La}(\text{Fe},\text{Si})_{13}$ , также хорошо будет описывать свойства гидрированных сплавов (с учетом необходимой поправки на значение констант).

Сплавы типа  $\text{La}(\text{Fe},\text{Si})_{13}$  химически реакционноспособны и обладают низкой прочностью, поэтому они очень чувствительны к небольшим дефектам, таким как трещины. Во время производственных и эксплуатационных процессов потенциальные причины развития трещин включают механическую нагрузку при механической обработке, термическое напряжение во время гидрирования и несовместимость изменения объема при магнитном фазовом переходе (изменение объема составляет до  $\sim 2\%$  в зависимости от состава). Такое сильное ухудшение прочностных свойств сплавов приводит к уменьшению диапазона рабочих внешних давлений.

Расширение рабочего диапазона внешних давлений материала чрезвычайно важно для практического применения. В работах [43,44] было показано экспериментально, что приложением внешнего давления (одноосного или всестороннего) можно достаточно точно настраивать температуру Кюри материала, тем самым уменьшая полевой гистерезис. На Рисунке 12 [45] представлен цикл намагничивание-размагничивание, где первое происходит в отсутствие внешнего давления, а второе – с ним. Таким образом при проекции этого графика на плоскость М-Н будет характерно отсутствие гистерезиса. Экспериментальные оценки величины необходимого прикладываемого внешнего давления лежат в диапазоне от десятков до

нескольких сотен МПа [44,46], но очень сильно варьируются в зависимости от механических свойств образца.

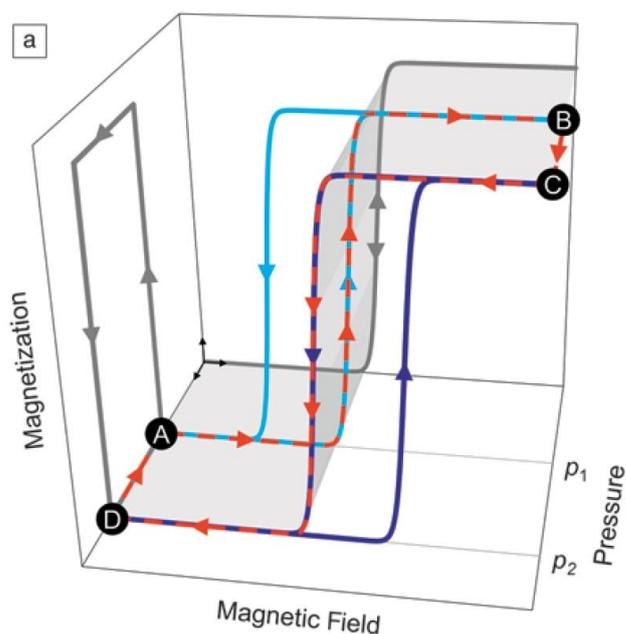


Рисунок 12. Процесс безгистерезисного цикла намагничивание-размагничивание [45].

Улучшить механическую стабильность материала можно двумя способами: встраивание сплава в мягкую матрицу [47–50] либо путем введения дополнительной фазы в структуру на основе  $\text{La}(\text{Fe},\text{Si})_{13}$  [51,52]. Самым простым методом является увеличение количества Fe в сплаве, что приведет к появлению кубической фазы  $\alpha\text{-Fe}$ , которая будет выступать барьером для распространения трещин и улучшать общие механические

свойства материалов. В литературе [51] уже рассматривалось влияние наличия фазы  $\alpha\text{-Fe}$  на изгибные механические свойства гидрированного сплава  $\text{La}(\text{Fe},\text{Si})_{13}$ . Для них было показано, что парамагнитная фаза  $\alpha\text{-Fe}$  многократно увеличивает прочность гидрированного сплава. Для одноосных деформаций такого исследования не проводилось, а именно такой режим нагружения предпочтителен в прототипах магнитных холодильников.

Не смотря на широкую популярность МКМ на сегодняшний день отсутствует первопринципная теория, описывающая метамагнитный фазовый переход первого рода. Поэтому для предсказания поведения материала под воздействием разнообразных обобщённых сил используются различные методы численного моделирования.

## 1.4 Теоретические модели метамагнитного фазового перехода в сплавах типа $\text{La}(\text{Fe},\text{Si})_{13}$

Для численного моделирования свойств МКМ используют три различных подхода, которые зачастую комбинируют для достижения более корректного описания поведения материала в процессе метамагнитного фазового перехода. Свойства МКМ, обладающего фазовым переходом первого рода, можно рассчитать в рамках микроскопической теории функционала плотности состояний (DFT) или методом Монте-Карла, или в рамках макроскопической теории модели Бина-Родбелла.

Метод расчета функционала плотности состояний (DFT) осуществляется с помощью спин-поляризационного расчета в VASP (Vienna Ab-Initio Simulation Package) [53,54]. В стандартном режиме VASP выполняет полностью релятивистский расчет для основных электронов и обрабатывает валентные электроны в скалярном релятивистском приближении. Для моделирования собирается суперячейка с размером приблизительно в сотню атомов, в которую входит несколько примитивных кристаллических ячеек, после чего строится динамическая матрица с использованием сил Гельмгольца-Фейнмана. В конечном итоге становится возможным рассчитать вибрационный функционал плотности состояний (VDOS)  $g(E)$ , из которого уже можно рассчитать термодинамические величины, такие как колебательная энтропия  $S_{vib}$ , удельная колебательная теплоемкость при постоянном объеме  $C_{vib}$  и их температурные зависимости [55,56]. Другой не менее важной задачей, которая решается в формализме DFT, является расчет распределения локальных магнитных моментов при фазовом переходе в рамках модели коллективизированных электронов. В работах [57,58] показывалось, что от особенностей электронной структуры на уровне Ферми зависит величина момента, что допускает конкуренцию между двумя магнитными состояниями при разных объемах [59,60], приводящая к появлению наблюдаемого экспериментально гистерезиса. Огромным плюсом этого подхода, в отличие

от макроскопического термодинамического подхода (о котором будет рассказано далее), является учет нелинейной зависимости энергии обмена от параметра решетки. Это позволяет описывать магнитный фазовый переход первого рода не скачкообразным переходом из одного состояния в другое, а с учетом прохождения через несколько возможных промежуточных метастабильных состояний, где в одних возможен переход магнитной подсистемы, а в других структурной (электронной) [61–63].

Второй из вышеперечисленных методов – Метод Монте-Карло основан на многократном обчете полуклассической модели Гейзенберга со спин-спиновым взаимодействием с использованием генератора случайных величин с последующим усреднением результатов. Метод Монте-Карло - это моделирования свойств материала из первых принципов при нулевой температуре, которое используется для дальнейшего расчета при конечной температуре [64,65]. После этого происходит расчет значения средней энергии и среднего квадрата энергии, которые используются в подсчете магнитного вклада в удельную теплоемкость, из которой в дальнейшем рассчитывается и изотермическое изменение энтропии. На рассмотрении последней из упомянутых выше моделей – модель Бина-Робелла и ее модификации остановимся подробнее.

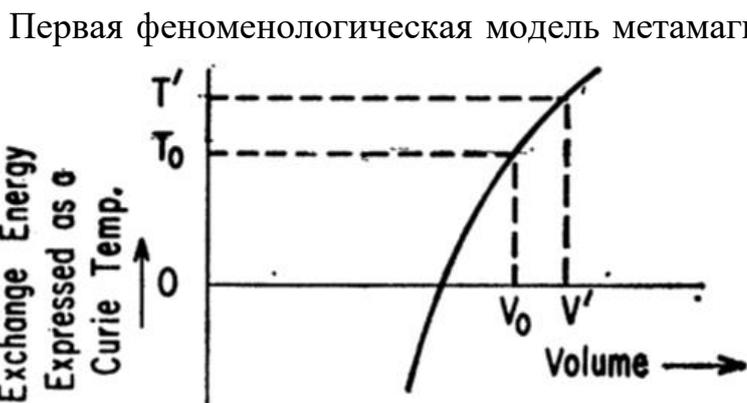


Рисунок 5. Схематическое представление объемно-зависимого обменного взаимодействия [49].

первого рода была построена Бином и Родбеллом в 1962 году [66], где были сделаны следующие предположения: изменение межатомных расстояний отражаются

только на изменении объема; энергия ферромагнитного обмена зависит от

объема. Эти постулаты были введены в теорию с учетом зависимости температуры Кюри от изменения объема (Рисунке 5). По оси ординат отложен значения температуры фазового перехода (величина обменного взаимодействия, выраженная в единицах температуры), а по оси абсцисс отложен объем. Бин и Родбелл рассмотрели небольшие отклонения объема от  $V_0$  и линейно аппроксимировали этот участок кривой. Исходя из этого получили следующий вид зависимости величины обменного взаимодействия от объема:

$$T_c = T_{c,0}(1 + \beta\omega) \quad (1.4.1)$$

где  $T_{c,0}$  – температура Кюри в отсутствии решеточной деформации (при значении  $\beta = 0$ ),  $\beta$  – безразмерный коэффициент, описывающий чувствительность обменного взаимодействия,  $\omega$  – относительное изменение объема (изменение объема кристаллической решетки)

$$\omega = \frac{V(T) - V_0}{V_0} \quad (1.4.2)$$

где  $V_0$  – равновесный объем кристаллической решетки. Безразмерный коэффициент  $\beta$  по Рисунку 5 может быть выражен, как тангенс угла наклона касательной к кривой зависимости температуры перехода от объема

$$\beta = d\left(\frac{T_c}{T_{c,0}}\right)/d\left(V/V_0\right) \quad (1.4.3)$$

Зависимости обменного взаимодействия могут быть представлены через величину обменного интеграла  $J$  [67–69]

$$J = J_0 + \gamma\omega + \frac{\varepsilon\omega^2}{6} \quad (1.4.4)$$

или коэффициент молекулярного поля Вейсса  $W$  [70–72].

$$W = W_0(1 + \beta\omega) \quad (1.4.5)$$

Все эти представления были разработаны с учетом локализованных магнитных моментов и рассматривали обменное взаимодействие в теории среднего поля, где возможно настраивать род фазового перехода зависимости от величины  $\beta$ .

Общий вид рассматриваемого в теории Бина-Родбелла и ее модификациях термодинамического потенциала Гиббса представим в следующем виде:

$$g = f_M + f_S - \mu_0 M H + p \omega \quad (1.4.6)$$

где  $g = G/V_0$  – нормированный на объем термодинамический потенциал Гиббса  $[g] = [D_{\text{ж}}/M^3]$ ,  $f = F/V_0$  – нормированная на объем свободная энергия Гельмгольца,  $\mu_0 M H$  – вклад от Зеймановского расщепления в магнитном поле. Магнитная часть свободной энергии Гельмгольца

$$f_M = \underbrace{-\frac{1}{2} n k_B T_{c,0} (1 + \beta \omega) m^2}_{\text{обменное взаимодействие}} - T S_M \quad (1.4.7)$$

где  $n$  – концентрация магнитных ионов,  $k_B$  – константа Больцмана,  $m = M/M(T=0) = M/M_0$  – нормированная намагниченность при температуре  $T$  и поле  $H$ . Первый член выражения для  $f_M$  (1.4.7) описывает ферромагнитное обменное взаимодействие, а второй – вклад от магнитной энтропии. Выражение для магнитного вклада в энтропию выводится из рассмотрения проекций магнитного момента каждого иона  $\mu(m_J) = -g_L \mu_B m_J$  ( $g_L$  – множитель Ланде,  $\mu_B$  – магнетон Бора) на направление внешнего магнитного поля, которые могут принимать  $2J + 1$  дискретное значение в интервале  $[-J, J]$ , где  $J$  – полное квантовое число углового момента. Если разложить магнитную энтропию в ряд вокруг значений  $m = 0$ , то

$$S_{M,J} = n k_B \left[ \ln(2J + 1) - \frac{1}{2a_J} \left( m^2 + \frac{b_J}{2} m^4 + \mathcal{O}(m^6) \right) \right] \quad (1.4.8)$$

где  $a_J$  и  $b_J$  – коэффициенты разложения. Если рассмотреть магнитный вклад в энтропию для значения  $J = 1/2$  (для электрона), то

$$S_{M,1/2} = n k_B \left[ \ln(2) - \frac{1}{2} [(1 - m) \ln(1 - m) + (1 + m) \ln(1 + m)] \right] \quad (1.4.9)$$

или

$$S_{M, \frac{1}{2}} = nk_B \left[ \ln(2) - \frac{1}{2} \ln(1 - m^2) - m \tanh^{-1} m \right]$$

Второй член в формуле (1.4.6) для термодинамического потенциала Гиббса описывает структурную часть свободной энергии Гельмгольца, которая должна включать в себя фононный и электронный вклад, последний из которых часто опускается из-за своей малости [73]. На этом этапе и появляются серьезные различия между модификациями теории Бина-Родбелла. В работах [70–72] решеточный вклад в свободную энергию Гельмгольца записывается в следующем виде:

$$f_s(\omega, T) = \frac{\omega^2}{2k_T} - \left[ \frac{\alpha_P}{k_T} \omega + s_0 \right] (T - T_{c,0}) + \left[ \frac{\alpha_P^2}{2k_T} \right] (T - T_{c,0})^2 - \frac{1}{2} \frac{c_P}{T} (T - T_{c,0})^2 \quad (1.4.10)$$

где  $k_T$  – изотермическая сжимаемость,  $\alpha_P$  – коэффициент терморасширения,  $c_P$  – теплоемкость при постоянно давлении,  $s_0 = const$  – значение энтропии при  $T = T_{c,0}$  и  $P = 0$ . Первый член в выражении (1.4.10) для  $f_s(\omega, T)$  описывает вклад упругой энергии, второй и третий – вклад от фононной энтропии через терморасширение. В статьях [67–69, 74] структурную часть свободной энергии Ландау вводят с использованием модели Дебая:

$$f_s(\omega, T) = \frac{\omega^2}{2k_T} + \underbrace{nk_B T \left( 3 \ln \left( 1 - \exp \left( -\frac{\theta_D}{T} \right) \right) - D \left( \frac{\theta_D}{T} \right) \right)}_{\text{фононная энтропия в приближении Дебая}} \quad (1.4.11)$$

где  $D \left( \frac{\theta_D}{T} \right) = 3 \left( \frac{T}{\theta_D} \right)^3 \int_0^{\theta_D/T} \frac{x^3 dx}{e^x - 1}$  – функция Дебая, а  $\gamma$  – параметр Грюнейзена (принимается, что  $\gamma = const$ ), с помощью которого описывается зависимость температуры Дебая от изменения объема (параметра кристаллической решетки). Зависимость характерной температуры от относительно изменения объема учитывается в следующем виде.

$$\theta_D = \theta_{D,0} (1 - \gamma \omega) \quad (1.4.12)$$

В статье [74] появляется дополнительное слагаемое для структурной части свободной энергии Гельмгольца, записанной в приближение Дебая,  $f_s(\omega, T) =$

$\dots + \frac{\alpha_P}{k_T} \omega T$ , что является учетом уже ранее учтенного в приближении Дебая терморасширения, только в линейном по температуре приближении.

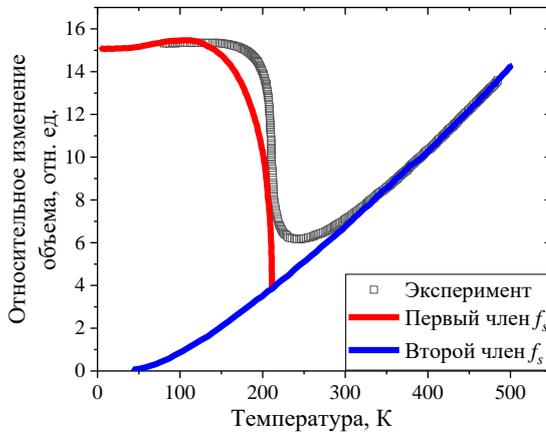


Рисунок 6. Температурная зависимость относительного изменения объема для эксперимента и теории.

Результаты расчета явного вида относительного изменения объёма представимы в следующем виде для структурной части энергии Гельмгольца в виде (1.4.10) и (1.4.11) соответственно:

$$\omega = \frac{\eta}{3\beta} m^2 + \alpha_P (T - T_{C,0}) - k_T p \quad (1.4.13)$$

$$\omega = ns^2 m^2 \beta k_T + 3nk_B k_T \left(\frac{T}{\theta_D}\right) \gamma D \left(\frac{\theta_D}{T}\right) - p k_T \quad (1.4.14)$$

Формула (1.4.13) – для феноменологической модели с учетом просто вида терморасширения (линейная зависимость от температуры), а (1.4.14) – с учетом приближения модели Дебая. Первый член в формулах (1.4.13) и (1.4.14) описывает фиолетовую кривую на рисунке 6, второй описывает синюю кривую, которая в случае формулы (1.4.13) будет представлена наклонной линией. Зависимость относительного изменения объема от внешнего давления (третий член в последних двух уравнениях) не рассматривалась.

В уравнении (1.4.13) появляется безразмерный параметр модели Бина-Родбелла [18,75]

$$\eta = \frac{3\beta^2 k_T \mu_0 M_0^2 W_0}{2V_0} = const \quad (1.4.15)$$

Этот параметр выступает показателем рода фазового перехода. При значениях  $\eta > 1$  – фазовый переход первого рода, а при  $\eta < 1$  – переход второго рода.

На последнем этапе записывается второе уравнение состояния:  $\left(\frac{\partial g}{\partial m}\right) = 0$  – после чего выражается неявная зависимость намагниченность  $m$  от магнитного поля  $h = H/H_0$ , где  $H_0 = \frac{k_B T_{C,0}}{\mu_B \mu_0}$ . Общий вид неявной зависимости относительной намагниченности от магнитного поля имеет следующий вид:

$$h(m) = -[1 + \xi(1 - t) - \pi]m - \frac{1}{3}\eta m^3 + t a_J B^{-1}(m) \quad (1.4.16)$$

где  $t = \frac{T}{T_{C,0}}$  – приведенная температура,  $\xi = \alpha_P \beta T_{C,0}$  и  $\pi = \beta k_T p$  – безразмерные параметры (константы),  $B^{-1}(m)$  – обратная функция Бриллюэна, которая в случае  $J = \frac{1}{2}$  принимает вид  $B^{-1}(m) = \tanh^{-1} m$ .  
Общий вид функции  $h(m)$  представлен на Рисунке 7.

По графику видно, что функция немонотонная и не обратима для  $h_- < h < h_+$ , где  $h_-$  и  $h_+$  - значения поля в точках  $\partial h / \partial m = 0$ . Обратимость функции обязательна, так как в эксперименте контролируемы параметром является магнитное поле, и, следовательно, необходимо выбрать

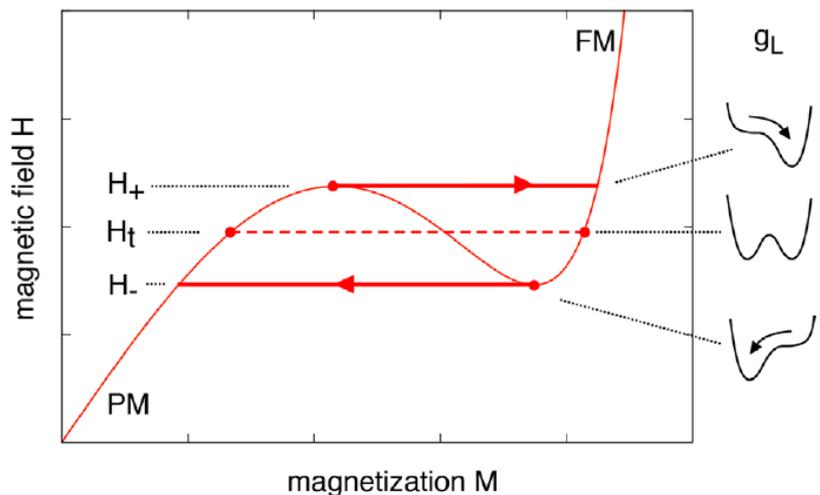


Рисунок 7. Характерный вид зависимости магнитного поля от намагниченности [71].

устойчивые значения в интервале  $h_- < h < h_+$ . Устойчивые значения для системы удовлетворяют условию  $\partial g / \partial t = 0$ , которые являются локальными максимумами или минимумами, из которых необходимо выбрать локальные минимумы введением условия  $\partial^2 g / \partial t^2 = \partial h / \partial t > 0$ . Система всегда находится в минимумах  $g$ , что соответствует ветвям функции  $h(t)$  с положительным наклоном. Выбор равновесного решения зависит от предыдущего состояния (парамагнитное или ферромагнитное), которое описывается наличием только одного минимума  $g$ , а состояние с двумя минимумами – наличие гистерезиса, который и наблюдается в зависимостях  $M(H)$ . Для получения полевой зависимости намагниченности необходимо поменять местами значения  $t$  и  $h$ . Для построения температурных зависимостей намагниченности необходимо построить серию полевых зависимостей намагниченности при различных температурах, после чего выбираются значения при постоянном поле.

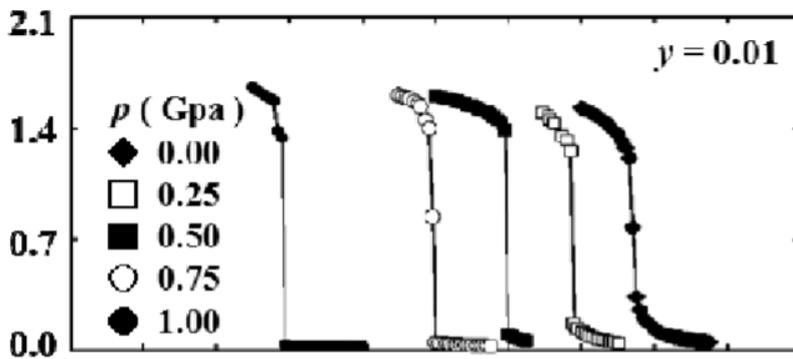


Рисунок 8. Температурные зависимости намагниченности при различных внешних давлениях [76].

В работах [76–78] было показано что уменьшение температуры Кюри при приложении давления имеет более сложный характер, представленный на Рисунках 8 и 9. По Рисунку 8 видно, что

линейное увеличение давления приводит к нелинейному смещению температуры Кюри в область низких температур. Это не учитывалось в вышеприведенных расчетах, где считалось что температура Кюри  $T_c = T_{c,0}(1 + \beta\omega)$  линейно зависела от давления, то есть коэффициент  $\beta = const \neq \beta(p)$ .

В работах [79–81] было предложено корневой вид зависимости температуры Кюри от приложенного давления

$$T_C(p) = \beta^* \sqrt{p_C - p} \quad (1.4.17)$$

что согласуется с экспериментальными результатами, представленными на Рисунке 9. В выражении (1.4.17),  $p_C$  – это критическое давление, при котором

$T_C(p) = 0$ , что соответствует такому давлению (сжатию кристаллической решетки), при котором невозможен переход в ферромагнитное состояние при приложении

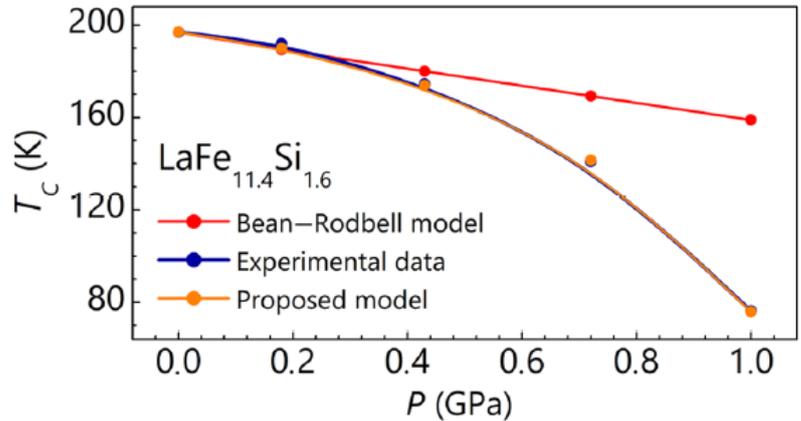


Рисунок 9. График зависимости температуры Кюри от приложенного внешнего давления [82].

бесконечного поля,  $\beta^* = const$  - отличается от параметра  $\beta$  в формуле (1.4.1) в приближении Бина-Родбелла. Безразмерный параметр и зависимости температуры Кюри от изменения объема можно следующим образом связать с внешним давлением

$$\beta = -\frac{1}{k_T T_{C,0}} \left( \frac{dT_C}{dp} \right) \quad (1.4.18)$$

Если учесть введенную выше зависимости температуры Кюри от давления (1.4.17), то выражение (1.4.18) преобразовывается к виду

$$\beta = -\frac{1}{k_T T_{C,0}} \left( \frac{dT_C}{dp} \right) \quad (1.4.19)$$

Параметры  $\beta^*$  и  $p_C$  оцениваются из экспериментальной кривой намагничивания при 10К, которая аппроксимируется магнитным уравнением состояния Ландау:  $B = a(T)M + b(T)M^3 + c(T)M^5$ .

Основными недостатками модели Бина-Родбелла и ее различных модификаций можно называть следующие: оценка только верхнего предела температурных и полевых гистерезисов, экспериментально наблюдаемые

значения которых в несколько раз меньше модельных; слишком резкое изменение намагниченности, что также не соответствует наблюдаемому в эксперименте [71,84,85]. Однако стоит отметить, что экспериментально измеряемое явление гистерезиса (Рисунок 10) очень сильно зависит от характеристик исследуемого образца [83,86–88]: наличия в нем магнитокристаллической анизотропии, влияние размагничивающего фактора, как фактора формы, поликристалличность образца, конечная скорость введения поля и т.д.

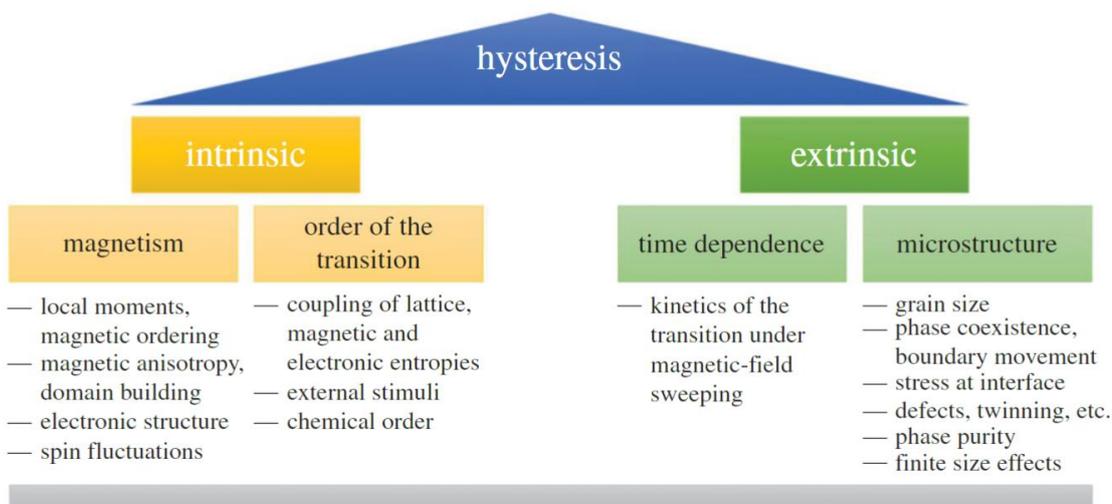


Рисунок 10. Внутренние и внешние причины появления гистерезиса при магнитном фазовом переходе первого рода [83].

Одним из возможных механизмов уменьшения значений предсказываемых моделью величин гистерезиса может являться учет кинетических явлений. В работах [89,90] были показаны релаксационные зависимости намагниченности, для которых видно, что установление равновесного состояния намагниченности происходит за сотни секунд. В связи с этим чрезвычайно важным является учет кинетики процесса образования и роста новой фазы при использовании существующей модели Бина-Робдебелла. Классической моделью, описывающей кинетику фазообразования, является модель Колмогорова-Джонсона-Меля-Аврами (КЖМА или в части зарубежных источников ЖМА). Существуют различные причины кинетических эффектов помимо приложения внешнего магнитного

поля, тем не менее, это не изменяют математическое описание протекающих в них процессов. В модели КМЖА количество изотермически преобразованной фазы зависит от времени следующим образом:

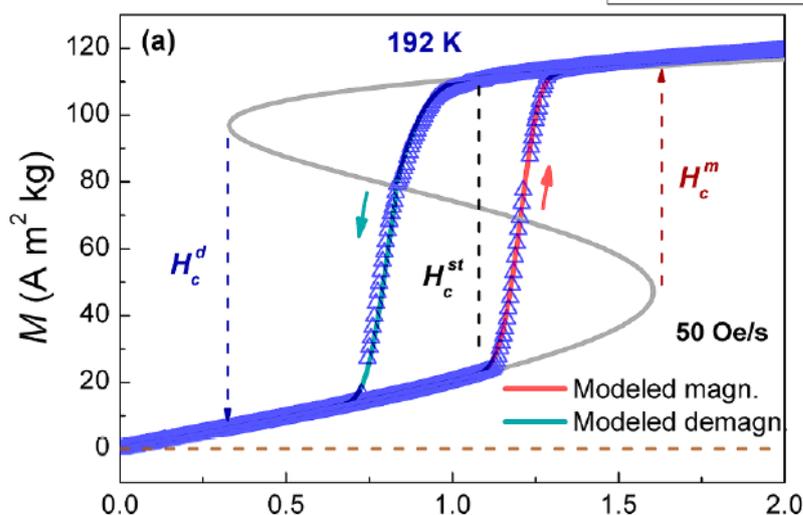
$$X(t) = 1 - \exp(-K(t - t_0)^n) \quad (1.4.20)$$

где  $K$  (частотный коэффициент) и  $n$  (показатель Аврами) – параметры модели,  $t_0$  – время в течении которого начинается преобразование. Значение показателя Аврами связано с механизмами зарождения и роста новой фазы, величины которого варьируются от 1.5 до 4 [91]. В работе [91] уравнение роста новой фазы модели КМЖА была применена для учета скорости введения поля, через уточнения модели Бина-Родбелла путем добавления зависимости от количества новой и старой фазы:

$$M = XM^{stable} + (1 - X)M^{metastable} \quad (1.4.21)$$

Основываясь на том, что магнитная система находится в изотермических условиях и что время, необходимое для начала термически активированного преобразования, больше, чем время, необходимое для достижения, индуцированного полем преобразования, в работе [91] в первом приближении заменили время на магнитное поле

$$X(t) \rightarrow X(H) = 1 - \exp(-L(H - H_0)^n) \quad (1.4.21)$$



Параметры  $L$  и  $H_0$  авторы статьи находили из экспериментальных данных, а значения параметра  $n = 4$ . Ведение кинетики в таком виде позволило достигнуть желаемого уменьшения полевого гистерезиса намагниченности почти

Рисунок 11. Влияние учета скорости введения поля на полевого гистерезис намагниченности [91].

в 3 раза, что продемонстрировано на Рисунке 11.

Учет вклада кинетических эффектов в феноменологическую модель Бина-Родбелла очень важная и безусловно необходима часть усовершенствования существующей феноменологической модели, но на сегодняшний день гораздо более важным является правильный учет влияния внешнего давления на состояние термодинамической системы в статическом состоянии.

## Глава 2. Методы и образцы

### 2.1 Численное моделирование

Численный расчет проводился в среде Spider на языке программирования Python 3.8. В ходе работы использовались следующие библиотеки: NumPy – библиотека для численных вычислений, SciPy – библиотека с набором математических алгоритмов, построенных на расширении библиотеки NumPy, которая позволяет упростить и ускорить процедуру минимизации уравнений и поиска корней, Pandas – библиотека для обработки и анализа данных, SymPy – библиотека символьной математики, с помощью которой происходила проверка вывода аналитических выражений уточненной модели.

### 2.2 Изготовление образцов

Была изготовлена серия образцов  $\text{LaFe}_x\text{Si}_{1.4}$  ( $x=11.6, 12.6, 13.6, 14.6, 15.6$ ), где в шихте на 12% было увеличено содержание редкоземельного La,

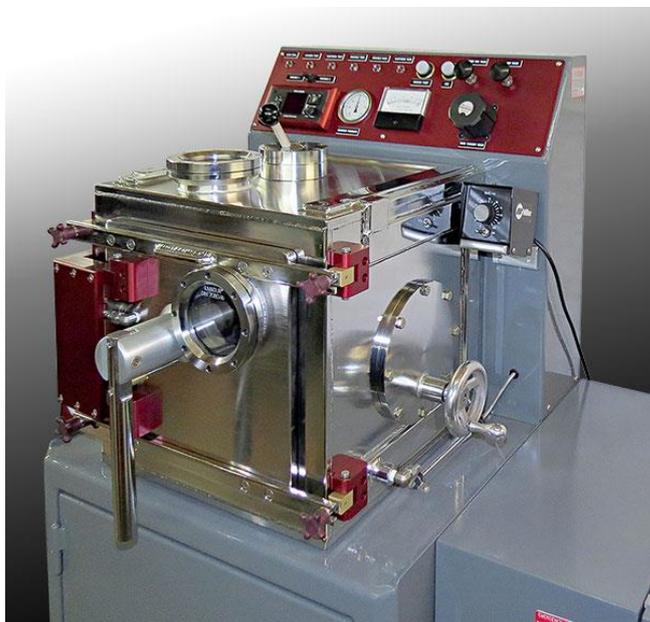


Рисунок 13. Дуговая печь Arc 200.

чтобы скомпенсировать его испарение в ходе плавки [92]. Образцы были сплавлены в дуговой печи с охлаждающимся тиглем Arc 200 (рисунок 13) в атмосфере аргона. Для достижения максимальной однородности сплава плавление производилось три раза и использовалось электромагнитное перемешивание расплава.

Цилиндрические образцы были получали методом литья под давление в Indutherm MC 20 (Рисунок 14). Образец расплавляли при помощи индукционного нагрева (за счет чего

происходило дополнительное перемешивание) в кварцевом тигле, после чего инжестировалось в медную изложницу для придания формы цилиндра.



*Рисунок 14. Индукционная печь Indutherm MC 20.*

Для гомогенизации, полученные цилиндрические образцы отжигались в течении одной недели при температуре 1050 °С. После этого часть образцов гидрировалась при температуре 300 °С в течении 15 часов в атмосфере водорода при давлении 2 атмосферы. На Рисунке 15 представлены образцы цилиндрической формы диаметром 5

мм и высотой 8 мм, где увеличение содержания Fe идет слева направо.



*Рисунок 15. Образцы сплава  $LaFe_xSi_{1.4}$  после гидрирования.*

### 2.3 Аттестация образцов

На Рисунке 16 представлены фотографии микроструктуры образцов  $LaFe_xSi_{1.4}$  до и после гидрирования со сканирующего электронного микроскопа Tescan Vega 3SB. На Рисунке 16 отсутствует изображения для  $LaFe_{11.6}Si_{1.4}H_y$ , так как он разрушился при гидрировании, что явно видно на Рисунке 15 (самый левый образец). На Рисунке 16 серые области – фаза 1:13, черные – фаза  $\alpha$ -Fe, белые – “паразитная” La обогащенная фаза ( $LaFeSi$ ).

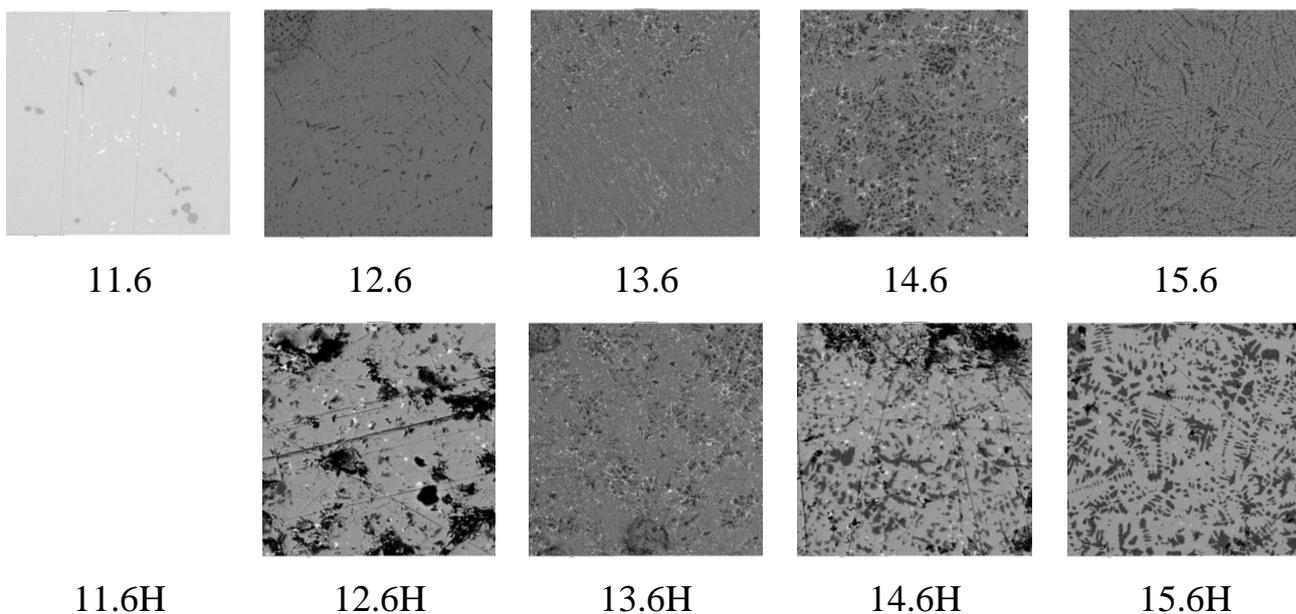


Рисунок 16. Фотографии со сканирующего электронного микроскопа структуры  $LaFe_xSi_{1.4}$ .

Данные рентгенофазового анализа (РФА) приведены на Рисунке 17 и в Таблице 1.

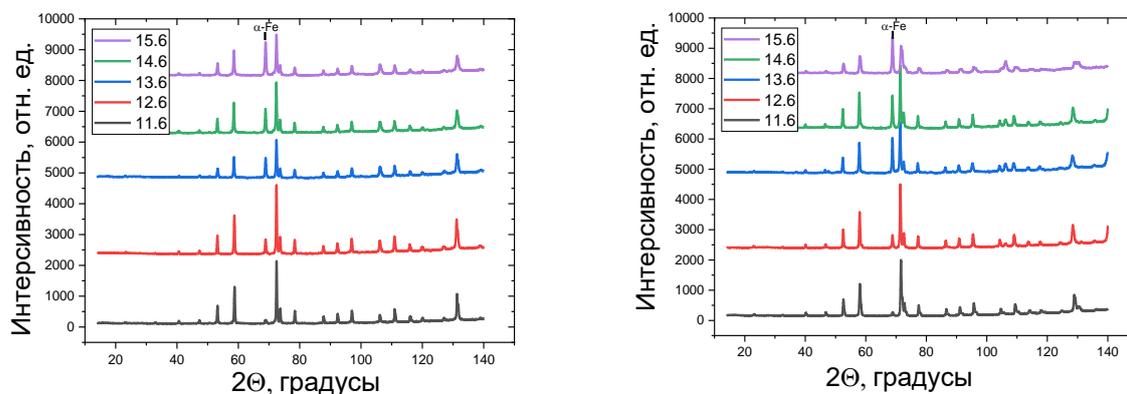


Рисунок 17. Рентгеновские дифрактограммы образцов сплавов  $LaFe_xSi_{1.4}$  до и после гидрирования.

По данным РФА и растровой электронной микроскопии видно, что увеличение содержания Fe в  $LaFe_xSi_{1.4}$  от  $x=11.6$  до  $x=15.6$  приводит к увеличению содержания ферромагнитной кубической фазы  $\alpha$ -Fe с 3 до 23 об.% соответственно. Гидрирование сплава приводит к увеличению параметра кристаллической решетки. Для образца  $LaFe_{15.6}Si_{1.4}H_y$  характерно частичное гидрирование.

Образец		$\alpha$ -Fe		La(Fe,Si) <sub>13</sub>			
		Об. доля, %	Период, Å	Об. доля, %	Период, Å	Об. доля, %	Период, Å
LaFe <sub>x</sub> Si <sub>1.4</sub>	x=11.6	3.3	2.865	96.7	11.450	-	
	x=12.6	8.7	2.865	91.3	11.458	-	
	x=13.6	17.1	2.860	82.9	11.450	-	
	x=14.6	15.5	2.860	84.5	11.451	-	
	x=15.6	23.2	2.860	76.7	11.448	-	
LaFe <sub>x</sub> Si <sub>1.4</sub> H <sub>y</sub>	x=11.6	2.2	2.861	15.8	11.493	82.2	11.561
	x=12.6	7.1	2.865	6.0	11.465	87.0	11.592
	x=13.6	20.6	2.864	-		79.4	11.601
	x=14.6	15.9	2.863	7.9	11.467	76.3	11.589
	x=15.6	23.0	2.862	34.9	11.500	42.2	11.559

Таблица 1. Фазовый состав синтезированной серии образцов.

## 2.4 Характеризация образцов

### 2.4.1 Вибрационный магнитометр

Измерение магнитостатических свойств образцов производились на вибрационном магнитометре VSM LakeShore 7407 с использованием низкотемпературной приставки, принцип работы которой основан на продуве жидкого азота, что позволяет измерять намагниченность интервале температур от 80 до 450 К.

### 2.4.2 Пластометрические испытания

Упругие, пластичные и вязкопластичные свойства сплавов исследовались на многофункциональном испытательном комплексе «Gleeble System 3800» (Dynamic Systems, Inc., USA) представленном на Рисунке 18. Для определения пределов текучести осуществлялись одноосные деформации цилиндрических образцов в упругой области с небольшим заходом в область

пластичных деформаций. Для прецизионной регистрации высоты и диаметра в ходе испытаний использовались специально адаптированные экстензометры (навесные датчики).



Рисунок 18. Многофункциональный испытательный комплекс «Gleeble System 3800».

### 2.4.3 Прямые измерения МКЭ



Рисунок 19. Установка прямого измерения МКЭ.

Прямые измерения МКЭ в адиабатических условиях проводились на установке, представленной на Рисунке 19. Для реализации адиабатических условий измерений воздух в камере откачивался до давления  $10^{-6}$  мбар, измеряемый образец был изолирован от окружающей среды с помощью пирогея, а внешнее поле менялось со скоростью 1 Тл/сек.

## Глава 3. Результаты и их обсуждение

### 3.1 Уточнение феноменологической модели

Уточнение модели метамагнитного фазового перехода первого рода для сплава  $\text{La}(\text{Fe},\text{Si})_{13}$  происходило на основе модели Бина-Родбелла. Для системы записывался нормированный на объем  $V(T = 0, p = 0, H = 0, M = 0) = V_0$  термодинамический потенциал Гиббса  $\tilde{G} = \frac{G}{V_0} = \left[ \frac{\text{Дж}}{\text{м}^3} \right]$ :

$$\tilde{G} = \underbrace{\tilde{F}_{mag} + \tilde{F}_{ph} + \tilde{F}_{el}}_{\tilde{F}_{total}} + p\omega \quad (3.1.1)$$

В рассматриваемой системе в отличие от модели Бина-Родбелла нельзя использовать приближение локализованных на атомах магнитных моментах, так как сплава  $\text{La}(\text{Fe},\text{Si})_{13}$  – магнетик с коллективизированным неспаренными 3d электронами. В таком случае спонтанная намагниченность является результатом спонтанного спинового расщепления гибридизированных электронов 3d-4s. Если предположить, что каждый электрон имеет только спиновый магнитный момент, то суммарная намагниченность может быть выражена как разность заселенностей уровней со спином вверх и спином вниз. Таким образом количество некомпенсированных электронов равно  $N^* = N^+ - N^-$ , спин  $S = 1/2$ , следовательно, полный магнитный момент  $J$  на атом совпадает с рассмотренным в модели Бина-Родбелла ( $J = 1/2$ ). Теперь термодинамический потенциал Гиббса представим в виде:

В уравнении для термодинамического потенциала сделаем замену  $M = \frac{M}{M_0} M_0 = m M_0$ , где  $M_0 = n_0 \mu_B g J$  – намагниченность насыщения при нулевой температуре.

$$\begin{aligned} G(T, p, H, \omega, m) = & -\mu_0 H M_0 m - \frac{1}{2} n_0 k_B T_C(p, \omega) m^2 - \\ & - n_0 k_B T \left[ \ln(2) - \frac{1}{2} \ln(1 - m^2) - m \tanh^{-1} m \right] + p\omega + \frac{\omega^2}{2k_0} - \\ & - T S_{ph} - T S_{el} \end{aligned} \quad (3.1.2)$$

Остановимся теперь подробнее рассмотрении фононного вклада  $S_{ph}$  в общую энтропию. Для этого запишем энергию гармонического осциллятора в энергетической яме.

$$E_{ph,g}(\nu, j) = h_p \nu \left( j + \frac{1}{2} \right) \quad (3.1.3)$$

В гармоническом приближении в случае малых колебаний, они могут быть представлены как набор независимых одномерных гармонических колебаний [93]. Общее число мод будет равняться  $3N$ , где  $N$  – число атомов. В таком случае молекулярная статистическая сумма по энергетическим состояниям фонона:

$$Q_{ph,g} = \sum_{j=0}^{+\infty} g_j \exp\left(-\frac{E_{ph}(\nu, j)}{k_B T}\right) = \sum_{j=0}^{+\infty} 1 \cdot \exp\left(-\frac{h_p \nu \left(j + \frac{1}{2}\right)}{k_B T}\right) \quad (3.1.4)$$

где  $g_j$  – статистический вес энергетического состояния (степень вырождения энергетических уровней). Большая статистическая сумма представима:

$$\begin{aligned} Z_{ph,g}(\nu, T) &= Q_{ph,g}^{3N} = \left[ \sum_{j=0}^{+\infty} \exp\left(-\frac{h_p \nu \left(j + \frac{1}{2}\right)}{k_B T}\right) \right]^{3N} = \\ &= \left[ \exp\left(-\frac{h_p \nu}{2k_B T}\right) \sum_{j=0}^{+\infty} \exp\left(-\frac{h_p \nu}{k_B T} j\right) \right]^{3N} = \\ &= \left[ \exp\left(-\frac{h_p \nu}{2k_B T}\right) \underbrace{\left\{ 1 + \exp\left(-\frac{h_p \nu}{k_B T}\right) + \exp\left(-\frac{2h_p \nu}{k_B T}\right) + \dots \right\}}_{\text{сумма геом прогрессии}} \right]^{3N} = \\ &= \left[ \frac{\exp\left(-\frac{h_p \nu}{2k_B T}\right)}{1 - \exp\left(-\frac{h_p \nu}{k_B T}\right)} \right]^{3N} \end{aligned} \quad (3.1.5)$$

Запишем вклад энергии моды в свободную энергию.

$$f_{ph,g}(T, \nu) = -k_B T \ln\left(Z_{ph,g}(\nu, T)\right) - \quad (3.1.6)$$

$$\begin{aligned}
& -k_B T \ln \left( \left[ \frac{\exp\left(-\frac{h_p \nu}{2k_B T}\right)}{1 - \exp\left(-\frac{h_p \nu}{k_B T}\right)} \right]^{3N} \right) = \\
& = -3Nk_B T \left[ \ln \left( \exp\left(-\frac{h_p \nu}{2k_B T}\right) \right) - \ln \left( 1 - \exp\left(-\frac{h_p \nu}{k_B T}\right) \right) \right] = \\
& = \frac{3}{2} N h_p \nu + 3Nk_B T \ln \left( 1 - \exp\left(-\frac{h_p \nu}{k_B T}\right) \right)
\end{aligned}$$

Чтобы получить общую энергию тепловых колебаний необходимо усреднить свободную энергию фононов по всему спектру.

$$F_{ph,g} = \int_0^{+\infty} f_{ph,g}(T, \nu) g_{ph,g}(\nu) d\nu \quad (3.1.7)$$

В данном случае  $g_{ph,g}$  – плотность фононных состояний. Поскольку количество фононных мод в кристалле в интервале частот  $[\nu; \nu + d\nu]$  равно  $3N g_{ph,g}(\nu) d\nu$ , а общее число мод  $3N$ , то выберем следующую нормировку для плотности фононных состояний:

$$\int_0^{+\infty} g_{ph,g}(\nu) d\nu = 1 \quad (3.1.8)$$

На этом этапе сразу же выберем такое выражение для фононной плотности состояний в модели Дебая, чтобы она удовлетворяла нашей нормировке.

$$g_{ph,D}(\nu) = g_D(\nu) = \begin{cases} \frac{3\nu^2}{\nu_D^3} & 0 \leq \nu \leq \nu_D \\ 0 & 0 \leq \nu_D \leq \nu \end{cases} \quad (3.1.9)$$

Перейдем к удельному значению свободной энергии

$$\tilde{f}_{ph,g}(T, \nu) = \frac{F_{ph,g}}{V_0} = \frac{3}{2} \underbrace{\left(\frac{N}{V_0}\right)}_{N_0} h_p \nu + 3 \underbrace{\left(\frac{N}{V_0}\right)}_{N_0} k_B T \ln \left( 1 - \exp\left(-\frac{h_p \nu}{k_B T}\right) \right) \quad (3.1.10)$$

Подставим полученное значение в выражение для общей энергии темповых колебаний.

$$\begin{aligned} \tilde{F}_{ph,g} = & \underbrace{\frac{3}{2} N_0 h_p \int_0^{+\infty} \nu g_{ph,g}(\nu) d\nu}_{I_1} + \\ & + 3 N_0 k_B T \underbrace{\int_0^{+\infty} \ln \left( 1 - \exp \left( -\frac{h_p \nu}{k_B T} \right) \right) g_{ph,g}(\nu) d\nu}_{I_2} \end{aligned} \quad (3.1.11)$$

Вычислим первый интеграл  $I_1$  в приближении Дебая.

$$\begin{aligned} I_1 = \frac{3}{2} N_0 h_p \int_0^{+\infty} \nu g_{ph,g}(\nu) d\nu &= \frac{3}{2} N_0 h_p \int_0^{\nu_D} \frac{3}{\nu_D^3} \nu^3 d\nu = \frac{3}{2} N_0 h_p \frac{3}{\nu_D^3} \frac{\nu_D^4}{4} \\ &= \frac{9}{8} N_0 h_p \nu_D = \frac{9}{8} N_0 k_B T_D \end{aligned} \quad (3.1.12)$$

Вычислим второй интеграл  $I_2$ .

$$I_2 = \int_0^{+\infty} \underbrace{\ln \left( 1 - \exp \left( -\frac{h_p \nu}{k_B T} \right) \right)}_{\text{Полилогарифм}} g_{ph,g}(\nu) d\nu \quad (3.1.13)$$

Под интегралом стоит частный случай полилогарифмической функции ( $Li_k(s) = \sum_{l=1}^{+\infty} \frac{s^l}{l^k}$ ) - специальной функции, являющаяся обобщением дзета-функции Римана. В случае равенства параметра  $s = 1$  полилогарифм приставим в виде  $Li_1(s) = -\ln(1 - s)$ .

$$\begin{aligned} I_2 &= \int_0^{+\infty} \ln \left( 1 - \exp \left( -\frac{h_p \nu}{k_B T} \right) \right) g_{ph,g}(\nu) d\nu = \\ &= - \int_0^{+\infty} Li_1 \left( \exp \left( -\frac{h_p \nu}{k_B T} \right) \right) g_{ph,g}(\nu) d\nu \end{aligned} \quad (3.1.14)$$

Заменим полилогарифм на сумму бесконечного ряда. Этот ряд неотрицательный, по свойству полилогарифма (при  $|s| = 1$ ) сходится и является интегрируемой функцией. Поэтому можно воспользоваться

теоремой Леви о почленном интегрировании неотрицательных рядов и сменить порядок интегрирования и суммирования.

$$\begin{aligned}
 I_2 &= - \int_0^{+\infty} \left( \sum_{l=1}^{+\infty} \frac{\left( \exp\left(-\frac{h_p v}{k_B T}\right) \right)^l}{l^1} \right) g_{ph,g}(v) dv = \\
 &= - \sum_{l=1}^{+\infty} \frac{1}{l^1} \int_0^{+\infty} \exp\left(-\frac{h_p v}{k_B T} l\right) g_{ph,g}(v) dv
 \end{aligned} \tag{3.1.15}$$

Теперь воспользуемся интегральной теоремой о среднем, так как функции  $g_{ph,g}(v)$  и  $\exp\left(-\frac{h_p v}{k_B T} l\right)$  дифференцируемы на интервале  $[0; +\infty]$ , а  $\exp\left(-\frac{h_p v}{k_B T} l\right)$  ограничена в интервале от  $[0; 1]$ , и функция  $g_{ph,g}(v)$  не меняет знака на всем этом интервале. После чего опять воспользуемся определением для полилогарифма.

$$\begin{aligned}
 I_2 &= - \sum_{l=1}^{+\infty} \left( \frac{1}{l^1} \exp\left(-\frac{h_p v_s(T)}{k_B T} l\right) \underbrace{\int_0^{+\infty} g_{ph,g}(v) dv}_1 \right) = \\
 &= - \sum_{l=1}^{+\infty} \frac{1}{l^1} \exp\left(-\frac{h_p v_s(T)}{k_B T} l\right) = -Li_1\left(\exp\left(-\frac{h_p v_s(T)}{k_B T}\right)\right) = \\
 &= \ln\left(1 - \exp\left(-\frac{h_p v_s(T)}{k_B T}\right)\right)
 \end{aligned} \tag{3.1.16}$$

Теперь подставим в выражение для свободной энергии.

$$\tilde{F}_{ph,g} = \frac{9}{8} N_0 k_B T_D + 3N_0 k_B T \ln\left(1 - \exp\left(-\frac{h_p v_s(T)}{k_B T}\right)\right) \tag{3.1.17}$$

На данном этапе необходимо учесть ангарманизм колебания атомов, чтобы учесть в нашем рассмотрении тепловое расширение кристаллической решетки. На данном этапе воспользуемся определением параметра Грюнайзена для модели Дебая:

$$\begin{aligned} \gamma(V) &= - \left( \frac{\partial \ln(v_D(V))}{\partial \ln(V)} \right)_{S=const} = - \left( \frac{\left( \frac{\partial v_D}{v_D} \right)}{\left( \frac{\partial V}{V} \right)} \right)_{S=const} = \\ &= - \left( \frac{\left( \frac{\partial T_D}{T_D} \right)}{\left( \frac{\partial V}{V} \right)} \right)_{S=const} \end{aligned} \quad (3.1.18)$$

В нашей модели положим, что параметр Грюнрайзена в интересующем нас диапазоне температур не зависит от объема.

$$\gamma(V) = - \left( \frac{\partial \ln(T_D(V))}{\partial \ln(V)} \right)_{S=const} \approx \gamma = const > 0 \quad (3.1.19)$$

Теперь решим дифференциальное уравнение (3.1.19) и найдем зависимость температуры Дебая от объема.

$$\frac{\partial T_D}{T_D} = -\gamma \frac{\partial V}{V} \Rightarrow \int_{T_{D,0}}^{T_D} \frac{dT_D}{T_D} = -\gamma \int_{V_0}^V \frac{dV}{V} \quad (3.1.20)$$

$$\ln \left( \left| \frac{T_D}{T_{D,0}} \right| \right) \approx -\gamma \ln \left( \left| \frac{V}{V_0} \right| \right) = \ln \left( \left| \frac{V}{V_0} \right|^{-\gamma} \right) \quad (3.1.21)$$

$$T_D = T_{D,0} \left( \frac{V}{V_0} \right)^{-\gamma} = T_{D,0} \left( \underbrace{\frac{V - V_0}{V_0}}_{\omega} + \frac{V_0}{V_0} \right)^{-\gamma} = T_{D,0} \underbrace{(1 + \omega)^{-\gamma}}_{f_D(\omega)} \quad (3.1.22)$$

Отдельно посчитаем производную для поправки  $f_D(\omega)$  к температуре Дебая

$$\gamma \frac{\partial f_D(\omega)}{\partial \omega} = \frac{\partial}{\partial \omega} ((1 + \omega)^{-\gamma}) = -\gamma (1 + \omega)^{-(\gamma+1)} = -\gamma \frac{f_D(\omega)}{(1 + \omega)} \quad (3.1.23)$$

Исходя из схожести подходов модели Дебая и теоремы о среднем, сделаем предположение об их одинаковой зависимости от изменения объема.

Сделаем замену  $\frac{h_p v_s(T)}{k_B} = T_s(T)$ .

$$T_D = T_{D,0} (1 + \omega)^{-\gamma} = T_{D,0} f_D(\omega) \quad (3.1.24)$$

$$T_s(T, \omega) = T_{s,0}(T) \underbrace{(1 + \omega)^{-\gamma}}_{f_s(\omega)} = T_{s,0}(T) f_s(\omega) \quad (3.1.25)$$

Теперь выражение для свободной энергии фонов с учетом ангармонического приближения выглядит следующим образом:

$$\tilde{F}_{ph,g+a} = \frac{9}{8} N_0 k_B T_{D,0} f_D(\omega) + 3N_0 k_B T \ln \left( 1 - \exp \left( -\frac{T_{s,0} f_s(\omega)}{T} \right) \right) \quad (3.1.26)$$

В ходе расчета второго слагаемого свободной фононной энергии после применения теоремы о среднем появилась величина  $T_s(T, \omega)$ , которую необходимо оценить. Это можно сделать исходя из двух различным подходов: с использованием модели Дебая или с помощью численного интегрирования функций плотностей состояний.

Вспользуемся сначала первым из предложенных подходов. Для этого запишем выражения до и после использования теоремы о среднем.

$$\begin{aligned} \exp \left( -\frac{h_p v_s(T, \omega)}{k_B T} l \right) &= \frac{\int_0^{+\infty} \exp \left( -\frac{h_p v}{k_B T} l \right) g_{ph,g}(v) dv}{\underbrace{\int_0^{+\infty} g_{ph,g}(v) dv}_1} = \\ &= \int_0^{+\infty} \exp \left( -\frac{h_p v}{k_B T} l \right) g_{ph,g}(v) dv \end{aligned} \quad (3.1.27)$$

Так как параметр  $l$  является счетчиком суммирования, то в данном рассмотрении его можно положить  $l = 1$ . Теперь подставим плотность фононных состояний из модели Дебая.

$$\begin{aligned} \exp \left( -\frac{T_s(T, \omega)}{T} \right) &= \int_0^{v_D} \exp \left( -\frac{h_p v}{k_B T} \right) g_D(v) dv = \\ &= \frac{3}{v_D^3} \int_0^{v_D} v^2 \exp \left( -\frac{h_p v}{k_B T} \right) dv \end{aligned} \quad (3.1.28)$$

Теперь проведем замену  $y_{ph} = \frac{h_p v}{k_B T} = \frac{v}{v_T}$ , откуда следует что  $dv = v_T dy_{ph}$  и  $v_D = y_D v_T$  (откуда  $y_D = \frac{v_D}{v_T} = \frac{T_D}{T}$ ).

$$\begin{aligned} \frac{3}{v_D^3} \int_0^{v_D} v^2 \exp\left(-\frac{h_p v}{k_B T}\right) dv &= \frac{3}{v_D^3} \int_0^{y_D} v_T^2 y_{ph}^2 \exp(-y_{ph}) v_T dy_{ph} = \quad (3.1.29) \\ &= 3 \left(\frac{v_T}{v_D}\right)^3 \int_0^{y_D} y_{ph}^{3-1} e^{-y_{ph}} dy_{ph} \\ &\quad \underbrace{\hspace{1.5cm}}_{T/T_D} \end{aligned}$$

Теперь воспользуемся определением нижнем неполной гамма функции

$$3 \left(\frac{T}{T_D}\right)^3 \int_0^{y_D} y_{ph}^{3-1} e^{-y_{ph}} dy_{ph} = 3 \left(\frac{T}{T_D}\right)^3 \Gamma(3,0, (T_D/T)) \quad (3.1.30)$$

Следовательно

$$\exp\left(-\frac{T_{s,0}(T)f_s(\omega)}{T}\right) = 3 \left(\frac{T}{T_D}\right)^3 \Gamma(3,0, (T_D/T)) \quad (3.1.31)$$

Теперь необходимо сделать оценку для  $T_{s,0}$ . Устремим относительное изменение объема к нулю ( $\omega \rightarrow 0$ ). Такое подстановка оправдана, так как максимальное относительное изменение объема (объема кристаллической решетки) порядка 1% для сплава La(FeSi)<sub>13</sub> и равна  $\omega = 0.011$ .

$$\exp\left(-\frac{T_{s,0}(T)f_s(0)}{T}\right) = 3 \left(\frac{T}{T_{D,0}f_D(0)}\right)^3 \Gamma(3,0, (T_{D,0}f_D(0)/T)) \Rightarrow \quad (3.1.32)$$

$$\exp\left(-\frac{T_{s,0}(T)}{T}\right) = 3 \left(\frac{T}{T_{D,0}}\right)^3 \Gamma(3,0, (T_{D,0}/T))$$

Выразим отсюда  $T_{s,0}(T)$

$$T_{s,0}(T) = T \left[ 3 \ln\left(\frac{T_{D,0}}{T}\right) - \ln(3) - \ln\left(\Gamma(3,0, (T_{D,0}/T))\right) \right] \quad (3.1.33)$$

Выразим это значение, нормированное на температуру Кюри  $T_{C,0}$ .

$$\underbrace{\frac{T_{s,0}(T)}{T_{C,0}}}_{\theta_s(T)} = \underbrace{\frac{T}{T_{C,0}}}_t \left[ 3 \ln\left(\frac{T_{D,0}}{T}\right) - \ln(3) - \ln\left(\Gamma(3,0, (T_{D,0}/T))\right) \right] \quad (3.1.34)$$

Теперь рассчитаем зависимость параметра  $T_{s,0}(T)$  с помощью численного интегрирования фононной плотности состояний, рассчитанной в формализме DFT представленной на рисунке 20 [59].

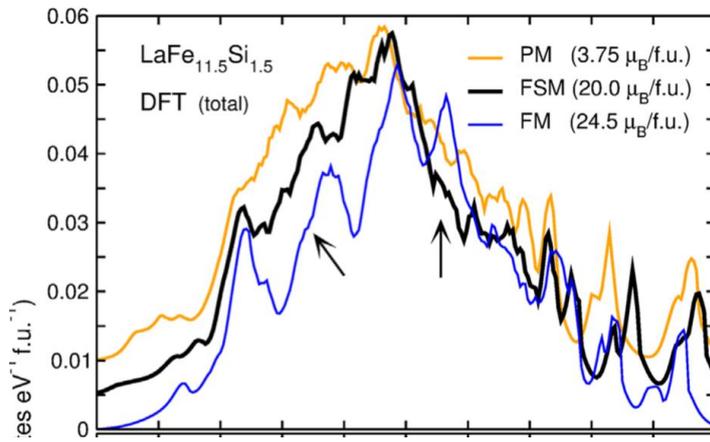


Рисунок 20. Вибрационная плотность состояний (VDOS) для различных магнитных состояний [59].

Численное интегрирование проводилось методом трапеции. На первом этапе была проведена проверка, что нормировка функции плотности состояния совпадает с выбранной в нашем подходе. После это для каждой температуры рассчитывалось значение выражения:

$$\frac{T_{s,0}(T)}{T_{C,0}} = -\frac{T}{T_{C,0}} \ln \left( \int_0^{+\infty} \exp \left( -\frac{h_p \nu}{k_B T} \right) g_{ph,g}(\nu) d\nu \right) \quad (3.1.35)$$

На Рисунках 21 и 22 представлено сравнение температурных зависимостей, посчитанных в приближении Дебая и численно из плотности фононных состояний. Для интересующего нас диапазона температур значение  $\theta_{s,0} = \theta_s \approx 1.31$ , а  $T_{s,0} \approx 257K$ , поэтому в дальнейшем рассмотрении эти значения будут постоянными.

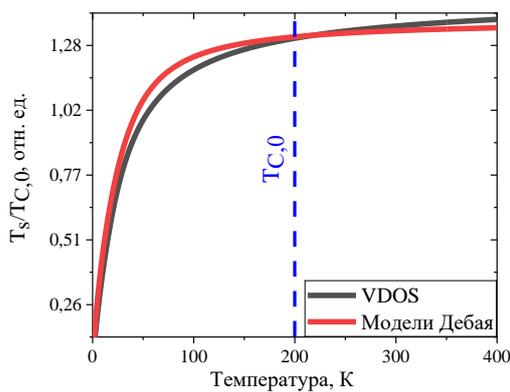


Рисунок 21. График зависимости параметра  $T_{s,0}(T)$ .

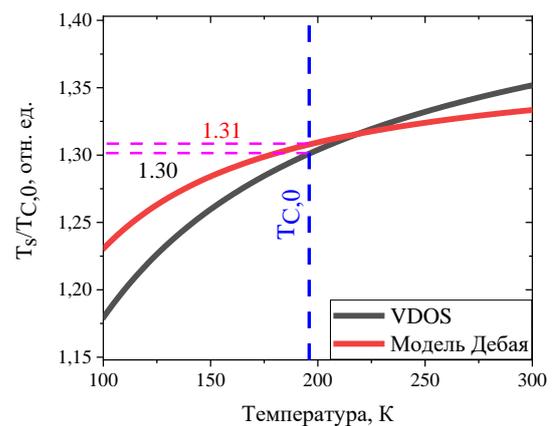


Рисунок 22. График зависимости параметра  $\theta_s(T)$  вблизи температуры фазового перехода

Теперь вернемся к рассмотрению свободной энергии.

$$\tilde{F}_{ph,g+a} = \frac{9}{8} N_0 k_B T_{D,0} f_D(\omega) + 3N_0 k_B T \ln \left( 1 - \exp \left( -\frac{T_{s,0} f_s(\omega)}{T} \right) \right) \quad (3.1.36)$$

Рассчитаем фононный вклад в общую энтропию.

$$\begin{aligned} \tilde{S}_{ph,g+a}(T, \omega) &= - \left( \frac{\partial \tilde{F}_{ph,g+a}}{\partial T} \right)_{V,H,M,p} = & (3.1.37) \\ &= 0 - 3N_0 k_B \ln \left( 1 - \exp \left( -\frac{T_{s,0} f_s(\omega)}{T} \right) \right) - \\ &- 3N_0 k_B T \frac{\left( -\exp \left( -\frac{T_{s,0} f_s(\omega)}{T} \right) \right) \left( T_{s,0} f_s(\omega) \frac{1}{T^2} \right)}{\left[ 1 - \exp \left( -\frac{T_{s,0} f_s(\omega)}{T} \right) \right]} = \\ &= -3N_0 k_B \ln \left( 1 - \exp \left( -\frac{T_{s,0} f_s(\omega)}{T} \right) \right) + \\ &+ 3N_0 k_B \frac{\frac{T_{s,0} f_s(\omega)}{T} \exp \left( -\frac{T_{s,0} f_s(\omega)}{T} \right)}{\left[ 1 - \exp \left( -\frac{T_{s,0} f_s(\omega)}{T} \right) \right]} = \\ &\quad \underbrace{\hspace{10em}}_{\text{умножим на } \exp \left( \frac{T_{s,0} f_s(\omega)}{T} \right)} \\ &= 3N_0 k_B \left\{ \frac{\frac{T_{s,0} f_s(\omega)}{T}}{\left[ \exp \left( \frac{T_{s,0} f_s(\omega)}{T} \right) - 1 \right]} - \ln \left( 1 - \exp \left( -\frac{T_{s,0} f_s(\omega)}{T} \right) \right) \right\} \end{aligned}$$

Сделаем замену  $\frac{T_{s,0}}{T_{c,0}} = \theta_s$  и  $\frac{T}{T_{c,0}} = t$ , откуда получим выражение  $\frac{T_{s,0} f_s(\omega)}{T} =$

$$\frac{T_{s,0}}{T_{c,0}} \frac{T_{c,0}}{T} f_s(\omega) = \frac{\theta_s}{t} f_s(\omega)$$

$$\begin{aligned} \tilde{S}_{ph,g+a}(T, \omega) &= 3N_0 k_B \left\{ \frac{\frac{\theta_s}{t} f_s(\omega)}{\left[ \exp \left( \frac{\theta_s}{t} f_s(\omega) \right) - 1 \right]} - \right. & (3.1.38) \\ &\quad \left. - \ln \left( 1 - \exp \left( -\frac{\theta_s}{t} f_s(\omega) \right) \right) \right\} \end{aligned}$$

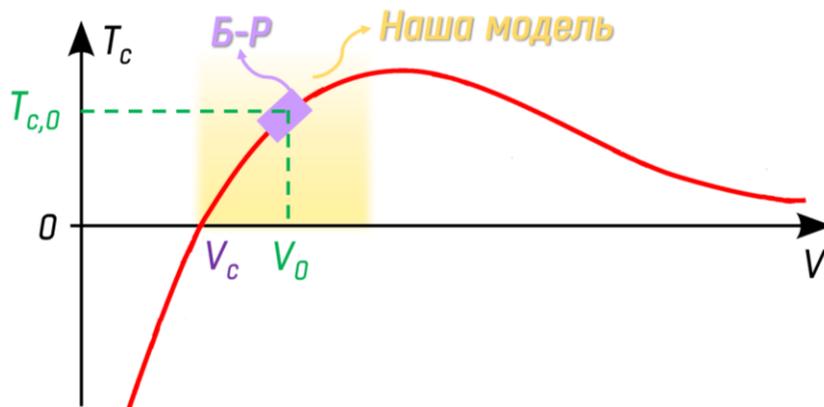
Теперь вернемся к рассмотрению термодинамического потенциала Гиббса.  $G(T, p, H, \omega, m)$  – функция состояния, значит в равновесном состоянии  $dG(T, p, H, \omega, m) = 0$ . По свойству инварианта первого дифференциала можно перейти от частных производных  $\frac{\partial}{\partial T}, \frac{\partial}{\partial H}, \frac{\partial}{\partial p}$  к частным производным по  $\frac{\partial}{\partial m}, \frac{\partial}{\partial \omega}$ .

$$dG(T, p, H, \omega, m) = \left( \frac{\partial G(T, p, H, \omega, m)}{\partial \omega} \right)_{m, T, p, H} d\omega + \left( \frac{\partial G(T, p, H, \omega, m)}{\partial m} \right)_{\omega, T, p, H} dm = 0 \quad (3.1.39)$$

Таким образом получим систему уравнений, описывающих состояние системы.

$$\begin{cases} \left( \frac{\partial G(T, p, H, \omega, m)}{\partial \omega} \right)_{m, T, p, H} = 0 \\ \left( \frac{\partial G(T, p, H, \omega, m)}{\partial m} \right)_{\omega, T, p, H} = 0 \end{cases} \quad (3.1.40)$$

Как уже было описано ранее в литературном обзоре, в классическом



подходе Бина-Родбелла использовалось линейное приближение для описания зависимости температуры фазового перехода (температуры Кюри)

Рисунок 23. Рабочий диапазон объемов для выбранного нами приближения.

от объема (см. формулу 1.4.1). Правда стоит отметить, что в работе [69] была предпринята попытка рассмотреть разложение до квадрата относительного изменения объема по формуле (1.4.4), коэффициенты в которой находились из фитинга эксперимента. В нашем же подходе мы ушли от линейного приближения и обобщили зависимость на больший диапазон объемов,

который представлен на Рисунке 23. Этим мы исключили недостаток макроскопических термодинамических моделей, о котором говорилось в пункте 1.3.

Нами был выбран степенной закон приближения, где показателем степени выступает коэффициент  $\beta = \beta(p)$  аналогичный представленному в работе [82].

$$T_c(p, \omega) = T_{c,0}(1 + \omega)^{\beta(p)} \quad (3.1.41)$$

$$\beta = \beta(p) = \frac{\beta^*}{2k_0 T_{c,0} \sqrt{p_c - p}} \quad (3.1.42)$$

Можно показать, что в приближении малых изменений  $\omega$ , то есть в окрестности объема  $V_0$ , наше выражение для  $T_c(p, \omega) \xrightarrow{\omega \rightarrow 0} T_c(p, \omega) = T_{c,0}(1 + \beta(p)\omega + \mathcal{O}(\omega^2))$  переходит в классическое выражение для приближения Бина-Родбелла.

С учетом нового выражения для  $T_c(p, \omega)$  термодинамический потенциал Гиббса может быть записан в следующем виде.

$$G(T, p, H, \omega, m) = -\mu_0 H_0 h M_0 m - \frac{1}{2} n_0 k_B T_{c,0} (1 + \omega)^{\beta(p)} m^2 - \quad (3.1.43)$$

$$-n_0 k_B T \left[ \ln(2) - \frac{1}{2} \ln(1 - m^2) - m \tan^{-1} m \right] + p\omega + \frac{\omega^2}{2k_0} - TS_{ph} -$$

$$-TS_{el}$$

Электронный вклад в энтропию  $S_{el}$  можно оценить из расширения Зомерфельда и представить в следующем виде [73,94,95]:

$$S_{el} = \frac{1}{3} \pi^2 k_B^2 \rho(\varepsilon_F) T = \gamma_{el} T \quad (3.1.44)$$

Здесь  $\gamma_{el}$  – коэффициент Зомерфельда (электронный коэффициент теплоемкости),  $\rho(\varepsilon_F)$  – плотность электронных состояний на уровне Ферми. Из этой зависимости видно, что  $S_{el}$  явным образом не зависит от ни от  $m$ , ни от  $\omega$ , поэтому:

$$\left( \frac{\partial S_{el}}{\partial \omega} \right)_{m,T,p,H} = \left( \frac{\partial S_{el}}{\partial m} \right)_{\omega,T,p,H} = 0 \quad (3.1.45)$$

Рассмотрим теперь производную от термодинамического потенциала Гиббса по объему (первое уравнение состояния из системы (3.1.40))

$$\left(\frac{\partial G(T, p, H, \omega, m)}{\partial \omega}\right)_{m, T, p, H} = -\frac{1}{2}n_0 k_B T_{C,0} \beta (1 + \omega)^{\beta-1} m^2 + p + \quad (3.1.46)$$

$$+ \frac{1}{k_0} \omega - T \left(\frac{\partial \tilde{S}_{ph, g+a}(T, \omega)}{\partial \omega}\right)_{m, T, p, H} = 0$$

Отдельно вычислим производную от фононной части энтропии

$$\left(\frac{\partial \tilde{S}_{ph, g+a}(T, \omega)}{\partial \omega}\right)_{m, T, p, H} = \frac{\partial}{\partial \omega} \left( 3N_0 k_B \left\{ \frac{\frac{\theta_s}{t} f_s(\omega)}{\left[ \exp\left(\frac{\theta_s}{t} f_s(\omega)\right) - 1 \right]} - \right. \right. \quad (3.1.47)$$

$$\left. \left. - \ln\left(1 - \exp\left(-\frac{\theta_s}{t} f_s(\omega)\right)\right) \right\} \right) =$$

$$= 3N_0 k_B \left\{ \frac{\left(\frac{\theta_s}{t}\right) f_s'(\omega) \left[ \exp\left(\frac{\theta_s}{t} f_s(\omega)\right) - 1 \right]}{\left[ \exp\left(\frac{\theta_s}{t} f_s(\omega)\right) - 1 \right]^2} - \right.$$

$$\frac{\left(\frac{\theta_s}{t}\right) f_s(\omega) \exp\left(\frac{\theta_s}{t} f_s(\omega)\right) \left(\frac{\theta_s}{t}\right) f_s'(\omega)}{\left[ \exp\left(\frac{\theta_s}{t} f_s(\omega)\right) - 1 \right]^2} -$$

$$\left. \frac{\left(-\exp\left(-\frac{\theta_s}{t} f_s(\omega)\right)\right) \left(-\left(\frac{\theta_s}{t}\right) f_s'(\omega)\right)}{\left[ 1 - \exp\left(-\frac{\theta_s}{t} f_s(\omega)\right) \right]} \right\} =$$

$$= 3N_0 k_B \left\{ \frac{\left(\frac{\theta_s}{t}\right) f_s'(\omega)}{\left[ \exp\left(\frac{\theta_s}{t} f_s(\omega)\right) - 1 \right]} - \frac{\left(\frac{\theta_s}{t}\right)^2 \exp\left(\frac{\theta_s}{t} f_s(\omega)\right) f_s(\omega) f_s'(\omega)}{\left[ \exp\left(\frac{\theta_s}{t} f_s(\omega)\right) - 1 \right]^2} \right.$$



$$\left(\frac{\partial G(T, p, H, \omega, m)}{\partial \omega}\right)_{m, T, p, H} = -\frac{1}{2} n_0 k_B T_{C,0} \underbrace{\beta(1+\omega)^{\beta-1}}_{\substack{\text{В ряд при } \omega=0 \\ \beta+\beta(\beta-1)\omega}} m^2 + p + \quad (3.1.49)$$

$$+ \frac{1}{k_0} \omega - T \left[ 3N_0 k_B \gamma \left(\frac{\theta_s}{t}\right)^2 \frac{1}{(1+\omega)^{2\gamma+1}} \frac{1}{4sh^2\left(\frac{\theta_s}{2t} f_s(\omega)\right)} \right] = 0$$

$\underbrace{\hspace{10em}}_{\Phi(t, \omega)}$

Для получения аналитического выражения для относительного изменения объема  $\omega$  необходимо разложить в ряд  $\Phi(t, \omega) \approx \Phi(t, 0) + \Phi_1(t, 0)\omega$ . Рассчитаем коэффициенты разложения.

$$\Phi(t, 0) = \frac{1}{4sh^2\left(\frac{\theta_s}{2t}\right)} \quad (3.1.50)$$

$$\Phi_1(t, \omega) = \frac{\partial \Phi(t, \omega)}{\partial \omega} = \frac{0 - (2\gamma + 1)(1 + \omega)^{2\gamma} 4sh^2\left(\frac{\theta_s}{2t} f_s(\omega)\right)}{16(1 + \omega)^{4\gamma+2} sh^4\left(\frac{\theta_s}{2t} f_s(\omega)\right)} - \quad (3.1.51)$$

$$\frac{8(1 + \omega)^{2\gamma+1} sh\left(\frac{\theta_s}{2t} f_s(\omega)\right) ch\left(\frac{\theta_s}{2t} f_s(\omega)\right) \left(\frac{\theta_s}{2t}\right) (-\gamma)(1 + \omega)^{-\gamma-1}}{16(1 + \omega)^{4\gamma+2} sh^4\left(\frac{\theta_s}{2t} f_s(\omega)\right)}$$

$$\Phi_1(t, 0) = \frac{4(2\gamma + 1)sh^2\left(\frac{\theta_s}{2t}\right) + 8\gamma\left(\frac{\theta_s}{2t}\right) sh\left(\frac{\theta_s}{2t}\right) ch\left(\frac{\theta_s}{2t}\right)}{16sh^4\left(\frac{\theta_s}{2t}\right)} = \quad (3.1.52)$$

$$= \frac{1}{4sh^2\left(\frac{\theta_s}{2t}\right)} \left\{ -(2\gamma + 1) + \gamma\left(\frac{\theta_s}{t}\right) cth\left(\frac{\theta_s}{2t}\right) \right\}$$

$$\Phi(t, \omega) \approx \frac{1}{4sh^2\left(\frac{\theta_s}{2t}\right)} + \frac{1}{4sh^2\left(\frac{\theta_s}{2t}\right)} \left\{ -(2\gamma + 1) + \gamma\left(\frac{\theta_s}{t}\right) cth\left(\frac{\theta_s}{2t}\right) \right\} \omega \quad (3.1.53)$$

$$\Phi(t, \omega) \approx \frac{1}{4sh^2\left(\frac{\theta_s}{2t}\right)} \left\{ 1 - \omega \left[ 1 + 2\gamma \left( 1 - \left(\frac{\theta_s}{2t}\right) cth\left(\frac{\theta_s}{2t}\right) \right) \right] \right\}$$

Таким образом значение производной фононной энтропии по относительному изменению объема  $\omega$  будет равной:

$$\frac{\partial \tilde{S}_{ph,g+a}(T, \omega)}{\partial \omega} = \quad (3.1.54)$$

$$= 3N_0 k_B \gamma \left(\frac{\theta_s}{t}\right)^2 \frac{1}{4sh^2\left(\frac{\theta_s}{2t}\right)} \left\{ 1 - \omega \left[ 1 + 2\gamma \left( 1 - \left(\frac{\theta_s}{2t}\right) cth\left(\frac{\theta_s}{2t}\right) \right) \right] \right\}$$

Подставим этот результат в выражение для  $\frac{\partial G}{\partial \omega}$

$$\left(\frac{\partial G(T, p, H, \omega, m)}{\partial \omega}\right)_{m, T, p, H} = - \underbrace{\frac{1}{2} n_0 k_B k_0 T_{C,0} \beta m^2}_{\xi = const} - \quad (3.1.55)$$

$$- \underbrace{\frac{1}{2} n_0 k_B k_0 T_{C,0} \beta (\beta - 1) m^2 \omega}_{\xi = const} + \underbrace{\frac{pk_0}{\chi \rho}}_{\chi = const} + \omega -$$

$$\underbrace{\frac{3N_0 k_B k_0 \gamma T \left(\frac{\theta_s}{t}\right)^2}{\alpha = const} \frac{1}{4sh^2\left(\frac{\theta_s}{2t}\right)}}_{\varphi(t)} +$$

$$+ \underbrace{\frac{3N_0 k_B k_0 \gamma T \left(\frac{\theta_s}{t}\right)^2}{\alpha_0 = const} \frac{1}{4sh^2\left(\frac{\theta_s}{2t}\right)}}_{\varphi(t)} \left[ 1 + 2\gamma \left( 1 - \left(\frac{\theta_s}{2t}\right) cth\left(\frac{\theta_s}{2t}\right) \right) \right] \omega = 0$$

Сделаем следующие замены:

$$\xi = \frac{1}{2} n_0 k_B k_0 T_{C,0}; \quad \chi = p_c k_0; \quad \rho = p/p_c; \quad \alpha_0 = 3N_0 k_B k_0 \gamma; \quad T \left(\frac{\theta_s}{t}\right)^2 = T_{C,0} \theta_s \left(\frac{\theta_s}{t}\right);$$

$$\alpha_0 T_{C,0} = \varphi_0; \quad \theta_s \left(\frac{\theta_s}{t}\right) \frac{1}{4sh^2\left(\frac{\theta_s}{2t}\right)} = \theta_s \left(\frac{\theta_s}{t}\right) \frac{1}{2[ch\left(\frac{\theta_s}{t}\right) - 1]} = \Psi(t); \quad \varphi_0 \Psi(t) = \varphi(t)$$

Используя введенные замены получаем следующее уравнение.

$$-\xi \beta m^2 - \xi \beta (\beta - 1) m^2 \omega + \chi \rho + \omega - \varphi(t) + \quad (3.1.56)$$

$$+ \varphi(t) \left[ 1 + 2\gamma \left( 1 - \left(\frac{\theta_s}{2t}\right) cth\left(\frac{\theta_s}{2t}\right) \right) \right] \omega = 0$$

$$\{-\xi \beta m^2 + \chi \rho - \varphi(t)\} - \omega \left\{ \xi \beta (\beta - 1) m^2 - \quad (3.1.57)$$

$$\underbrace{-1 - \varphi(t) \left[ 1 + 2\gamma \left( 1 - \left( \frac{\theta_s}{2t} \right) \operatorname{cth} \left( \frac{\theta_s}{2t} \right) \right) \right]}_{-f_0(t)} \Bigg\} = 0$$

Получим уравнение для относительного изменения объема.

$$\omega = \frac{\xi\beta(\rho)m^2 + \varphi(t) - \chi\rho}{f_0(t) - \xi\beta(\rho)(\beta(\rho) - 1)m^2} \quad (3.1.58)$$

Если не учитывать степенную зависимость значения температуры Кюри от относительного изменения объема, а оставить в линейном приближении Бина-Робдбелла, то упрощенное выражение для  $\omega$  не будет содержать зависимости от квадрата намагниченности в знаменателе.

$$\omega_{simple} = \frac{\xi\beta(\rho)m^2 + \varphi(t) - \chi\rho}{f_0(t)} \quad (3.1.59)$$

Рассмотрим производную термодинамического потенциала Гиббса по намагниченности (второе уравнение системы (3.1.40)):

$$\left( \frac{\partial G(T, p, H, \omega, m)}{\partial m} \right)_{\omega, T, p, H} = -\mu_0 M_0 H_0 h - \frac{1}{2} n_0 k_B T_{C,0} (1 + \omega)^\beta 2m - \quad (3.1.60)$$

$$-n_0 k_B T \left\{ -\frac{1}{2} \frac{-2m}{(1 - m^2)} - \tanh^{-1} m - \frac{m}{(1 - m^2)} \right\} = 0$$

$$h \frac{\mu_0 M_0 H_0}{n_0 k_B T_{C,0}} = - \underbrace{\frac{(1 + \omega)^\beta}{1 + \beta\omega}}_{\text{В ряд при } \omega \rightarrow 0} m + t \tanh^{-1} m = \quad (3.1.61)$$

$$= -(1 + \beta\omega)m + t \tan^{-1} m$$

Вычислим значение констант перед нормированным значением поля:

$$\frac{\mu_0}{n_0 k_B T_{C,0}} M_0 H_0 = \frac{\mu_0}{n_0 k_B T_{C,0}} \frac{n_0 \mu_B k_B T_{C,0}}{1 \mu_0 \mu_B} = 1 \quad (3.1.62)$$

Таким образом конечное значение для неявной зависимости на магнитной от магнитного поля может быть записано в следующем виде.

$$h = t \tanh^{-1} m - \left( 1 + \frac{\xi\beta^2(\rho)m^2 + \beta(\rho)\varphi(t) - \beta(\rho)\chi\rho}{f_0(t) - \xi\beta(\rho)(\beta(\rho) - 1)m^2} \right) m \quad (3.1.63)$$

## 3.2 Численное моделирование

Одним из важнейших этапов построения любой феноменологической модели является правильный выбор параметров материала для численного расчета. Параметры  $\beta^*$  и  $p_c$ ,  $T_{C,0}$  были взяты похожими на значения из работы

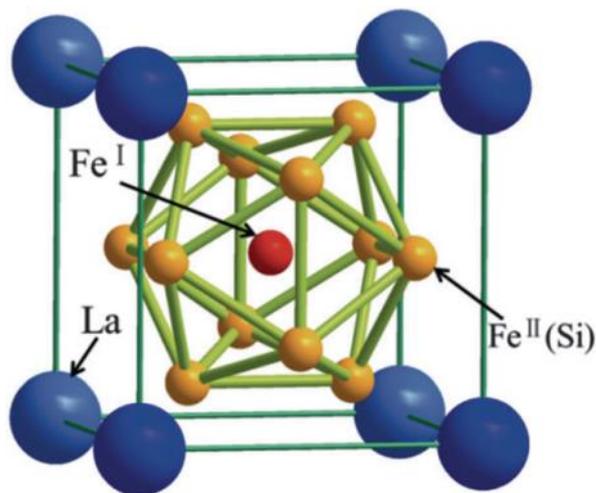


Рисунок 24. Структура типа  $\text{NaZn}_{13}$  (пространственная группа  $Fm\bar{3}c$ ) для решетки состава  $\text{La}(\text{Fe},\text{Si})_{13}$  [96].

[82]. Параметр  $k_0$  был взят из работы [69]. Значение нормировочного магнитного поля рассчитывалось по следующей формуле  $H_0 = \frac{k_B T_{C,0}}{\mu_0 \mu_B} \approx 293T$ . Значения концентрации атомов  $N_0$  рассчитывалось для структуры типа типа  $\text{NaZn}_{13}$ , которая представлена на Рисунке 24 [96]. В ферромагнитном состоянии параметр решетки  $\text{La}(\text{FeSi})_{13}$  составляет  $11.492\text{\AA}$ . В одной элементарной кристаллической ячейке содержится

8 формульных единиц, в каждой из которых по 14 ионов. Таким образом  $N_0 =$

$$\frac{14 \cdot 8}{(11.492 \cdot 10^{-10})^3} \approx 7.4 \cdot 10^{28} \text{ м}^{-3}.$$

Как уже было упомянуто раньше, значение концентрации электронов в обменном вкладе в термодинамический потенциал Гиббса должно считаться

как разница заселенностей уровней со спином вверх и со

спином вниз. В нашем расчете мы связали это значение с концентрацией ионов

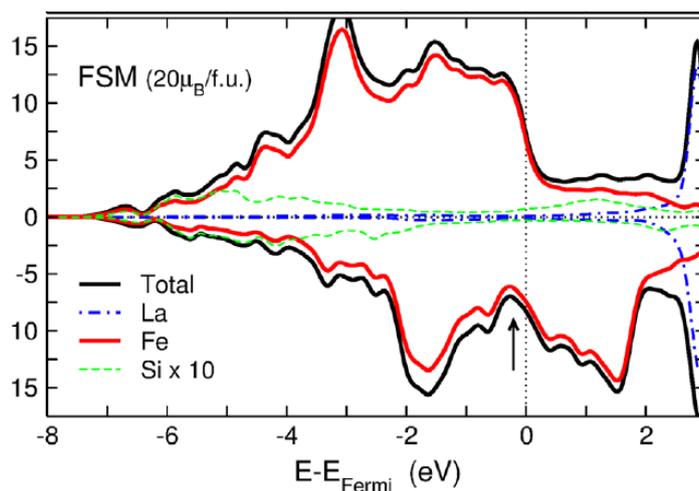


Рисунок 25. Плотность состояний (DOS) разрешенная по элементам [59].

$N_0$ . Из рассмотрения плотности электронных состояний отдельно для Fe и для всего сплава  $\text{La}(\text{FeSi})_{13}$ , представленных на Рисунке 25 [59], было рассчитано численное отношение для  $N_0/n_0 \approx 1.164 \Rightarrow n_0 = 6.358 \cdot 10^{28} \text{ м}^{-3}$ . Все параметры модели представлены в таблице 2.

$\beta^* = 3.6 \cdot 10^{-3}, \text{ К/Па}^{-1/2}$	$k_0 = 12.5 \cdot 10^{-12}, \text{ Па}^{-1}$	$p_c = 1.3 \cdot 10^9, \text{ Па}$
$\gamma = 0.36$	$N_0 = 7.4 \cdot 10^{28}, \text{ м}^{-3}$	$n_0 = 6.358 \cdot 10^{28}, \text{ м}^{-3}$
$\theta_s = 1.31$	$T_{c,0} = 196, \text{ К}$	$H_0 = 293, \text{ Т}$

Таблица 2. Значения параметров модели для численного расчета.

На следующем этапе работы было проведено численное моделирование поведения сплава  $\text{La}(\text{Fe},\text{Si})_{13}$  на основе полученной уточненной феноменологической модели метамагнитного фазового перехода первого рода. Результаты моделирования представлены на Рисунках 26, 28, 30 и 32.

На первом этапе строились зависимости магнитного поля от намагниченности, где после прохождения локального максимума при намагничивании или локального минимума при размагничивании решение не переходило в область метастабильного состояния ( $\partial h/\partial m < 0$ ), а соединялось с областью устойчивых решений ( $\partial h/\partial m > 0$ ). Это позволяло получить наблюдаемые в эксперименте явления полевого гистерезиса.

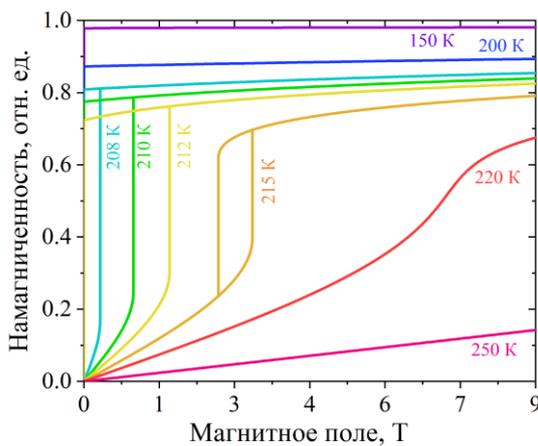


Рисунок 26. Рассчитанные полевые зависимости намагниченности.

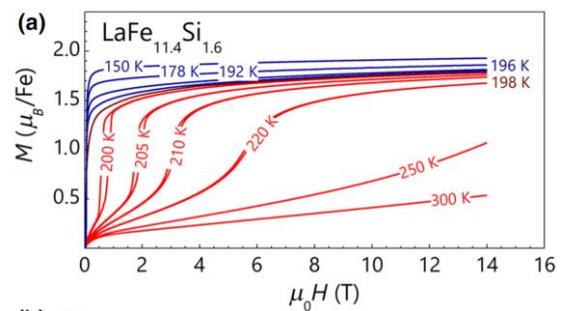


Рисунок 27. Экспериментально измеренные полевые зависимости намагниченности [82].

Графики полевых зависимостей относительной намагниченности при различных температурах представлены на рисунке 26 и экспериментально измеренные для  $\text{La}(\text{Fe},\text{Si})_{13}$  Рисунок 27 [82]. Из сравнения графиков видно, что предложенная феноменологическая модель с достаточной точностью совпадает с экспериментальными результатами, а, значит, правильно описывает процессы происходящие при метамагнитном вазовом переходе первого рода. Несомненным плюсом данной модели выступает корректная оценка критических магнитных полей, при которых индуцируется магнитный фазовый переход первого рода. Отличия численного расчета от эксперимента заключаются только в величине полевого гистерезиса, для которого, как было описано в литературном обзоре, термодинамическая феноменологическая теория дает лишь верхнюю оценку.

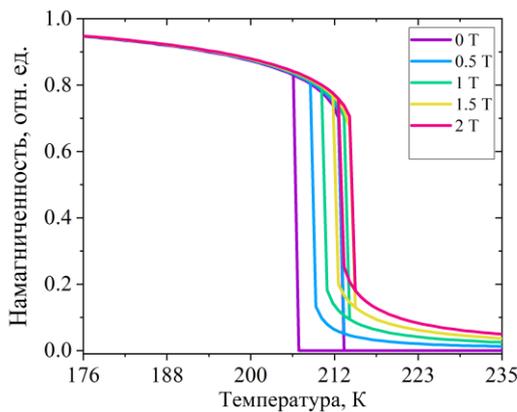


Рисунок 28. Рассчитанные температурные зависимости намагниченности.

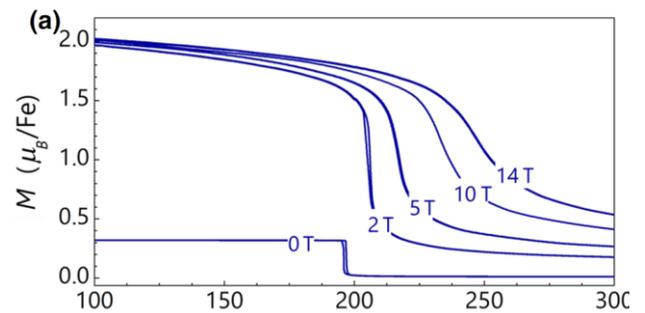


Рисунок 29. Экспериментально измеренные температурные зависимости намагниченности [82].

Модельные и экспериментальные температурные зависимости изменения намагниченности в различных магнитных полях представлены на Рисунках 28 и 29 соответственно. Для построения температурных зависимостей была построена серия полевых зависимостей, в которых было взято сечение при определенном магнитном поле. Общий вид температурных зависимостей совпадает, но видна тенденция к переоцененному значению гистерезису, причина появления которого было описана выше.

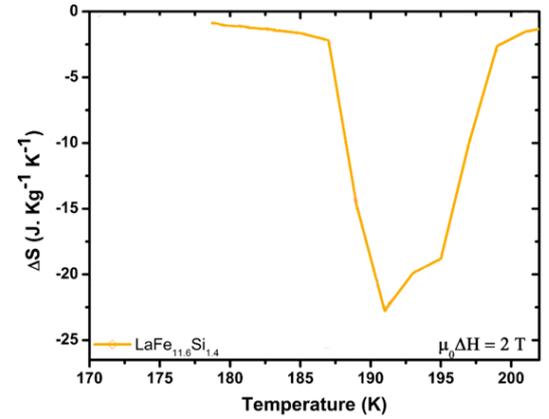
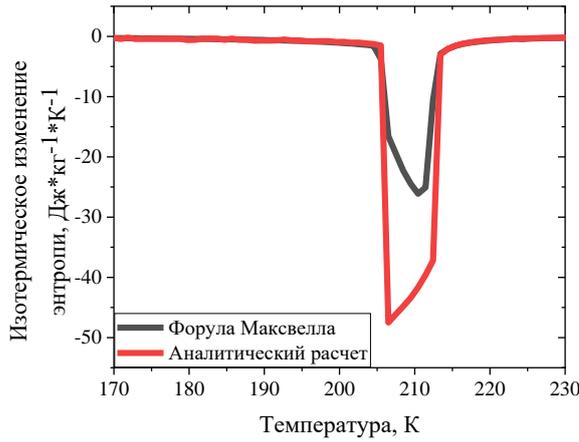


Рисунок 30. Рассчитанные двумя методами температурные зависимости изотермического изменения энтропии. Рисунок 31. Экспериментальная зависимость изотермического изменения энтропии [92].

Следующим шагом валидации модели стал расчет изотермического изменения энтропии Рисунок 30 и сравнение зависимостей с результатами представленными в литературе (Рисунок 31) [92]. В данном подходе изменение энтропии считалось двумя методами: с помощью численного интегрирования по формуле Максвелла, аналитически из полученных формул для магнитного, фононного и электронного вкладов. Главным недостатком формулы Максвелла ( $\Delta S(T, 0 \rightarrow H) = \int_0^H \left( \frac{\partial M}{\partial T} \right)_{P, H'} dH'$ ) является сильная зависимость максимального значения изотермического изменения энтропии и ширины его пика от выбранного шага по температуре и полю. При малом шаге по полю и температуре  $\Delta S$  по формуле Максвелла может достигать значений в сотни  $\frac{\text{Дж}}{\text{кг}\cdot\text{К}}$  [3], поэтому в расчетах представленных на Рисунке 30 и эксперименте на Рисунке 31 использовались стандартные шаги по полю и по температуре 500 Э и 2 К соответственно. Аналитический расчет проводился по следующим формулам с учетом  $\rho_{LaFeSi} = 7120 \text{ кг} \cdot \text{м}^{-3}$  (плотность сплава):

$$\Delta S(t, 0 \rightarrow 2t) = S(t, 2T) - S(t, 0) \quad (3.2.1)$$

$$S(t, h) = \frac{n_0 k_B}{\rho_{LaFeSi}} \left[ \ln(2) - \frac{1}{2} \ln(1 - m^2) - m \tan^{-1} m \right] + \quad (3.2.2)$$

$$+3N_0k_B \left\{ \frac{\frac{\theta_s}{t} f_s(\omega)}{\left[ \exp\left(\frac{\theta_s}{t} f_s(\omega)\right) - 1 \right]} - \ln\left(1 - \exp\left(-\frac{\theta_s}{t} f_s(\omega)\right)\right) \right\} + \gamma_{el} T_{C,0} t$$

Исходя из сравнения графиков для теоретических и экспериментальных зависимостей изотермического изменения энтропии от температуры видно, что лучше совпадает с экспериментом значения, рассчитанные по формуле Максвелла значения. Причиной этого может служить то, что при учете стандартного шага в 2К и 500 Э формула Максвелла не так сильно чувствительна к резкому изменению намагниченности при метамагнитном фазовом переходе первого рода. При  $H=0$  смоделированные температурные зависимости намагниченности являются вообще вертикальной линией.

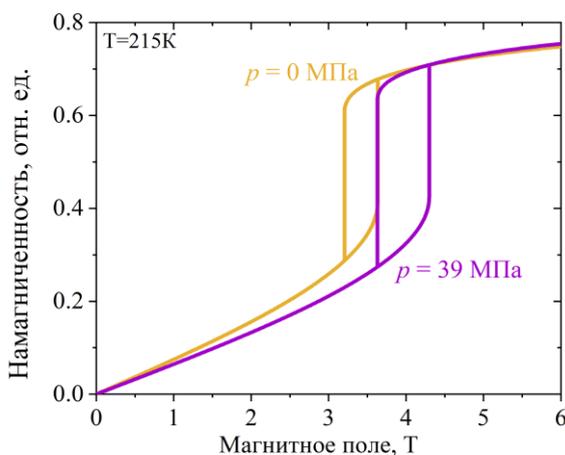


Рисунок 32. Полевые зависимости намагниченности, рассчитанные при нулевом давлении и давлении 39 МПа.

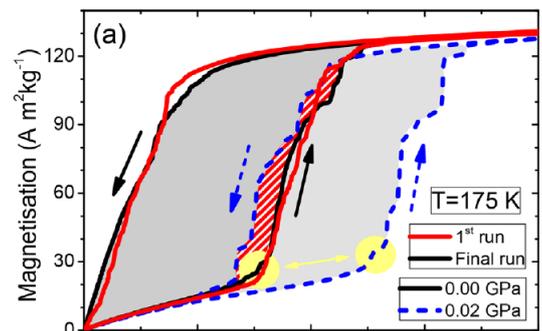


Рисунок 33. Экспериментально измеренные полевые зависимости намагниченности [44].

Улучшенная феноменологическая модель метамагнитного фазового перехода позволяет описать уменьшение полевого гистерезиса приложением внешнего давления. Численное моделирование, представленное на Рисунке 32, показало, что уменьшения гистерезиса достаточно внешнего давления равного 30 МПа, что согласуется по порядку величины с экспериментальными

результатами, представленными на Рисунке 33 [44]. Несовпадение с экспериментом связано с тем, что в работе [44] рассматривался сплав с небольшим замещением атомов Fe на атомы Mn, что немного изменило свойства образца.

Таким образом улучшенная феноменологическая модель метамагнитного фазового перехода первого рода достаточно хорошо описывает поведение сплава и дает корректную оценку для критических магнитных полей и давлений необходимых для исчезновения гистерезиса.

### 3.3 Исследование магнитных и механических свойств литых и гидрированных образцов сплавов $\text{La}(\text{Fe},\text{Si})_{13}$

В литературном обзоре упоминалось, что наличие второй фазы в образце очень сильно влияет на механические свойства образца и в меньшей степени на магнитные свойства подсистемы. С практической точки зрения важно исследовать не только влияние ферромагнитной фазы  $\alpha\text{-Fe}$  на свойства гидрированных сплавов, которые применяются в охладительных системах, работающих при комнатной температуре, а и на свойства литых сплавов, которые могут быть использованы в установках по сжижению газов.

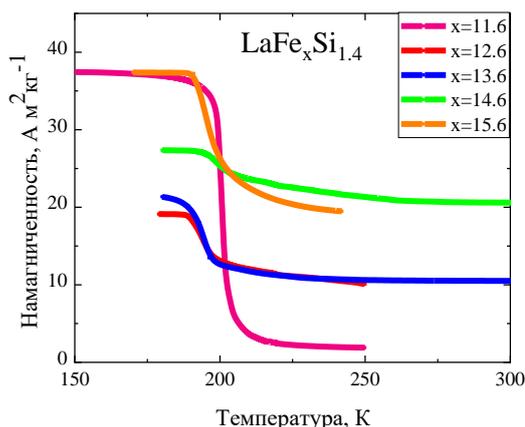


Рисунок 34. Температурные зависимости для литых образцов.

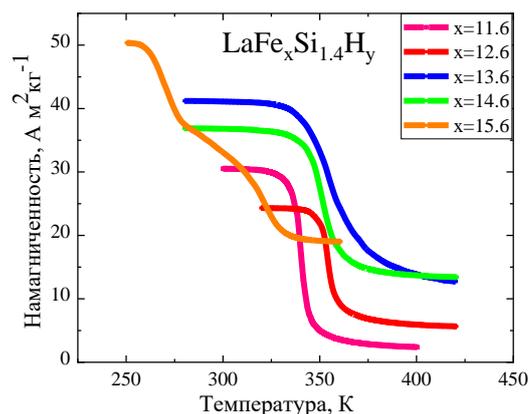
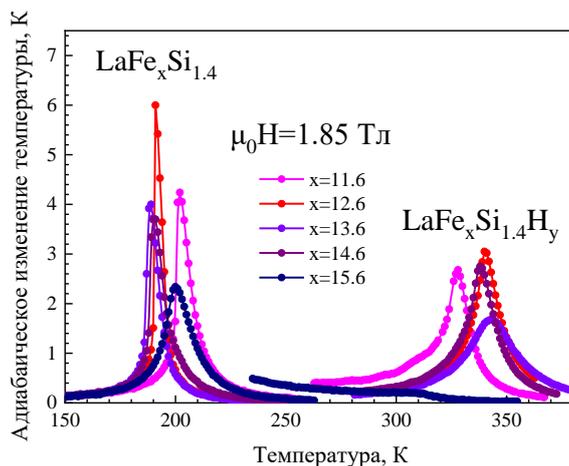


Рисунок 35. Температурные зависимости для гидрированных образцов.

На первом этапе изучались магнитные и магнитокалорические свойства сплавов с различным количеством  $\alpha$ -Fe. Влияние гидрирования на температуру магнитного фазового перехода исследовалось с помощью вибрационного магнетометра. Полученные температурные зависимости намагниченности представлены на Рисунках 34 и 35 для литых и гидрированных сплавов  $\text{La}(\text{Fe},\text{Si})_{13}$  соответственно.

Как видно из графиков на Рисунках 34 и 35 температура метамагнитного фазового перехода увеличивается при гидрировании с 200 К до 340 К. По форме температурных зависимостей намагниченности (по резкости перехода) можно сделать вывод о том, что у литых и гидрированных образцов наблюдается магнитный фазовый переход первого рода. На Рисунке 35 температурная зависимость намагниченности для сплава  $\text{LaFe}_{15.6}\text{Si}_{1.4}\text{H}_y$  показывает наличие фазового перехода второго рода, который состоит из двух ступеней, что свидетельствует о частичном наводороживании образца.

Для определения магнитокалорических свойств образцов были проведены адиабатические изменения температуры в поле 1,85Т, результаты которых представлены на Рисунке 36. Измерения магнитокалорических



*Рисунок 36. Температурные изменения адиабатического изменения температуры для образцов до и после гидрирования, измеренные пря методом.*

свойств прямым методом показали совпадение с результатами измерений на вибрационном магнитометре, показав, что гидрирование сдвигает температуру перехода в диапазон комнатных температур и выше. Наводороживание образцов приводит к уменьшению значений адиабатического изменения температуры на

15-20%, а изменение содержания фазы  $\alpha$ -Fe в них почти не сказывается на максимальных значениях адиабатического изменения температуры. Для образца  $\text{LaFe}_{15.6}\text{Si}_{1.4}\text{H}_y$  почти не наблюдается пик у адиабатического изменения температуры, что свидетельствует лишь о частичном гидрировании образца, что согласуется с результатами с вибрационного магнитометра.

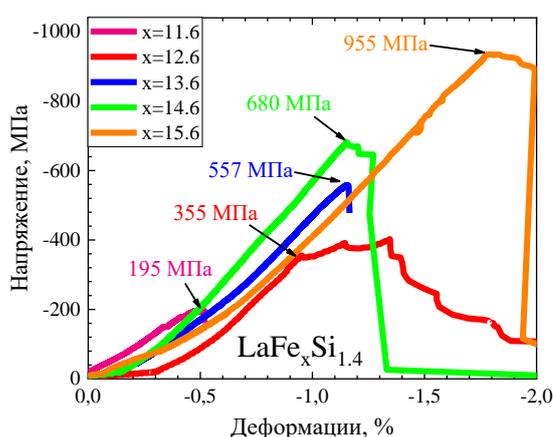


Рисунок 37. Кривые напряжение-деформация для литых образцов.

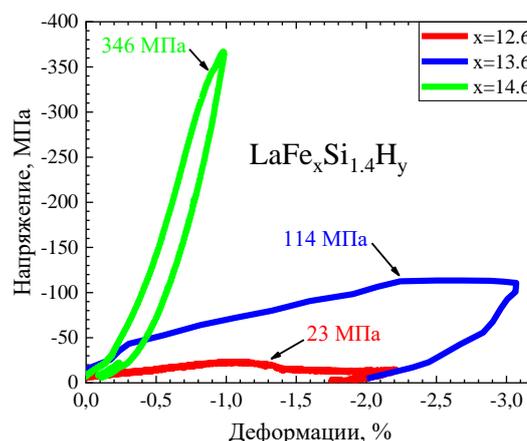


Рисунок 38. Кривые напряжение-деформация для гидрированных образцов.

На следующем этапе изучались прочностные свойства литых и гидрированных сплавов  $\text{La}(\text{Fe},\text{Si})_{13}$ , представленные на Рисунках 37 и 38. По результатам, представленным на Рисунке 28, видно, что выделение фазы  $\alpha$ -Fe способствует упрочнению. Увеличение содержания кубической фазы железа на 20% приводит к увеличению предела текучести в 5 раз с 195 МПа до 955 МПа для образцов  $\text{LaFe}_{11.6}\text{Si}_{1.4}$  (малиновая кривая на Рисунке 28) и  $\text{LaFe}_{15.6}\text{Si}_{1.4}$  (оранжевая кривая на Рисунке 28) соответственно. Из сравнения зависимостей напряжение-деформация на Рисунках 28 и 29 видно, что гидрирование приводит к ухудшению прочностных свойств материала, но наличие армирующей фазы помогает на порядок уменьшить это воздействие. Для образца  $\text{LaFe}_{12.6}\text{Si}_{1.4}\text{H}_y$  величина предела текучести уменьшилась в 15,5 раз с 355 МПа до 23 МПа, а для образца  $\text{LaFe}_{14.6}\text{Si}_{1.4}\text{H}_y$  всего в 2 раза с 680 МПа до 346 МПа.

Учитывая все вышеописанные результаты, самой оптимальной композицией сплава для применения в условиях одновременного воздействия температуры, внешнего магнитного поля и давления является сплав  $\text{LaFe}_{14.6}\text{Si}_{1.4}$ .

## Основные результаты и выводы

- Построена феноменологическая модель метамагнитного фазового перехода первого рода, отличающаяся тем, что:
  1. учтен нелинейный характер зависимости обменной энергии от объема;
  2. добавлен вклад от свободной энергии Гельмгольца, связанной с кристаллической решеткой, в общем потенциале Гиббса системы с учетом ангармонического приближения.
- Создан алгоритм численного расчета в рамках разработанной феноменологической модели, и проведено численное моделирование поведения соединения  $\text{LaFe}_{11.6}\text{Si}_{1.4}$  при одновременном воздействии нескольких обобщенных сил, в частности:
  1. Дана теоретическая оценка верхнего предела ширины полевого и температурного гистерезисов для данного материала;
  2. Определена величина внешнего давления для минимизации полевого гистерезиса в процессе изотермического намагничивания и размагничивания.
- Определены эксплуатационные пределы применимости разработанной модели с учетом механических свойств соединений системы  $\text{La}(\text{Fe},\text{Si})_{13}$ :
  1. Определены пределы прочности сплавов системы  $\text{LaFe}_y\text{Si}_{1.4}\text{H}_x$  ( $x = 0, 1.5$ ;  $y=11.6, 12.6, 13.6, 14.6, 15.6$ ), измерены температурные зависимости адиабатического изменения температуры для всех образцов;
  2. Установлено, что увеличение содержания фазы  $\alpha\text{-Fe}$  с 5 до 15 об.% не приводит к значительным изменениям магнитокалорических свойств, однако увеличивает предела прочности в 5 раз по сравнению с однофазным образцом  $\text{LaFe}_{11.6}\text{Si}_{1.4}$
  3. Показано, что деградация механических свойств всех литых образцов при гидрировании может быть частично скомпенсирована за счет выделений фазы  $\alpha\text{-Fe}$ .



14. Mischenko A.S. et al. Giant Electrocaloric Effect in Thin-Film  $\text{PbZr}_{0.95}\text{Ti}_{0.05}\text{O}_3$  // *Science*. American Association for the Advancement of Science, 2006. Vol. 311, № 5765. P. 1270–1271.
15. Mañosa L. et al. Giant solid-state barocaloric effect in the Ni–Mn–In magnetic shape-memory alloy: 6 // *Nature Mater.* Nature Publishing Group, 2010. Vol. 9, № 6. P. 478–481.
16. Giant Room-Temperature Elastocaloric Effect in Ferroelectric Ultrathin Films - Liu - 2014 - *Advanced Materials* - Wiley Online Library [Electronic resource]. URL: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/adma.201401935> (accessed: 15.04.2022).
17. Dan'kov S.Yu. et al. Magnetic phase transitions and the magnetothermal properties of gadolinium // *Phys. Rev. B*. American Physical Society, 1998. Vol. 57, № 6. P. 3478–3490.
18. Law J.Y. et al. A quantitative criterion for determining the order of magnetic phase transitions using the magnetocaloric effect: 1 // *Nat Commun.* Nature Publishing Group, 2018. Vol. 9, № 1. P. 2680.
19. Fujita A., Akamatsu Y., Fukamichi K. Itinerant electron metamagnetic transition in  $\text{La}(\text{Fe}_x\text{Si}_{1-x})_{13}$  intermetallic compounds // *Journal of Applied Physics*. American Institute of Physics, 1999. Vol. 85, № 8. P. 4756–4758.
20. Krenke T. et al. Inverse magnetocaloric effect in ferromagnetic Ni–Mn–Sn alloys: 6 // *Nature Mater.* Nature Publishing Group, 2005. Vol. 4, № 6. P. 450–454.
21. Tishin A.M., Spichkin Y.I., Institute of Physics (Great Britain). *The magnetocaloric effect and its applications*. Bristol; Philadelphia: Institute of Physics, 2003.
22. Ou Z.Q. et al. Interstitial boron in  $\text{MnFe}(\text{P},\text{As})$  giant-magnetocaloric alloy // *Results in Physics*. 2012. Vol. 2. P. 110–113.
23. Transition-metal-based magnetic refrigerants for room-temperature applications | *Nature* [Electronic resource]. URL: <https://www.nature.com/articles/415150a> (accessed: 05.05.2022).
24. Casanova F. et al. Direct observation of the magnetic-field-induced entropy change in  $\text{Gd}_5(\text{SixGe}_{1-x})_4$  giant magnetocaloric alloys // *Appl. Phys. Lett.* American Institute of Physics, 2005. Vol. 86, № 26. P. 262504.
25. Giant magnetocaloric effect of  $\text{MnAs}_{1-x}\text{Sbx}$ : *Applied Physics Letters*: Vol 79, No 20 [Electronic resource]. URL: <https://aip.scitation.org/doi/10.1063/1.1419048> (accessed: 29.04.2022).
26. Annaorazov M.P. et al. Anomalously high entropy change in FeRh alloy // *Journal of Applied Physics*. American Institute of Physics, 1996. Vol. 79, № 3. P. 1689–1695.
27. Nikitin S.A. et al. The magnetocaloric effect in  $\text{Fe}_{49}\text{Rh}_{51}$  compound // *Physics Letters A*. 1990. Vol. 148, № 6. P. 363–366.
28. Fujieda S., Fujita A., Fukamichi K. Large magnetocaloric effects in  $\text{NaZn}_{13}$ -type  $\text{La}(\text{Fe}_x\text{Si}_{1-x})_{13}$  compounds and their hydrides composed of icosahedral clusters // *Science and Technology of Advanced Materials*. Taylor & Francis, 2003. Vol. 4, № 4. P. 339–346.

29. Hu F. et al. Influence of negative lattice expansion and metamagnetic transition on magnetic entropy change in the compound  $\text{LaFe}_{11.4}\text{Si}_{1.6}$  // *Appl. Phys. Lett.* American Institute of Physics, 2001. Vol. 78, № 23. P. 3675–3677.
30. Gottschall T. et al. On the S(T) diagram of magnetocaloric materials with first-order transition: Kinetic and cyclic effects of Heusler alloys // *Acta Materialia*. 2016. Vol. 107. P. 1–8.
31. Pasquale M. et al. Magnetostructural transition and magnetocaloric effect in  $\text{Ni}_{55}\text{Mn}_{20}\text{Ga}_{25}$  single crystals // *Phys. Rev. B*. American Physical Society, 2005. Vol. 72, № 9. P. 094435.
32. Making a Cool Choice: The Materials Library of Magnetic Refrigeration - Gottschall - 2019 - *Advanced Energy Materials* - Wiley Online Library [Electronic resource]. URL: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/full/10.1002/aenm.201901322> (accessed: 29.04.2022).
33. Hu F. et al. Very large magnetic entropy change near room temperature in  $\text{LaFe}_{11.2}\text{Co}_{0.7}\text{Si}_{1.1}$  // *Appl. Phys. Lett.* American Institute of Physics, 2002. Vol. 80, № 5. P. 826–828.
34. Balli M., Fruchart D., Gignoux D. Optimization of  $\text{La}(\text{Fe},\text{Co})_{13-x}\text{Six}$  based compounds for magnetic refrigeration // *J. Phys.: Condens. Matter*. IOP Publishing, 2007. Vol. 19, № 23. P. 236230.
35. Balli M., Fruchart D., Gignoux D. The  $\text{LaFe}_{11.2}\text{Co}_{0.7}\text{Si}_{1.1}\text{Cx}$  carbides for magnetic refrigeration close to room temperature // *Appl. Phys. Lett.* American Institute of Physics, 2008. Vol. 92, № 23. P. 232505.
36. Katter M. et al. Magnetocaloric Properties of  $\text{La}(\text{Fe},\text{Co},\text{Si})_{13}$  Bulk Material Prepared by Powder Metallurgy // *IEEE Transactions on Magnetics*. 2008. Vol. 44, № 11. P. 3044–3047.
37. Chen Y. et al. Magnetism and magnetic entropy change of  $\text{LaFe}_{11.6}\text{Si}_{1.4}\text{Cx}$  ( $x=0-0.6$ ) interstitial compounds // *Journal of Applied Physics*. American Institute of Physics, 2003. Vol. 93, № 2. P. 1323–1325.
38. Chen Y. et al. Effects of carbon on magnetic properties and magnetic entropy change of the  $\text{LaFe}_{11.5}\text{Si}_{1.5}$  compound // *Journal of Applied Physics*. American Institute of Physics, 2003. Vol. 93, № 10. P. 6981–6983.
39. Fujita A. et al. Itinerant-electron metamagnetic transition and large magnetocaloric effects in  $\text{La}(\text{Fe}_x\text{Si}_{1-x})_{13}$  compounds and their hydrides // *Phys. Rev. B*. American Physical Society, 2003. Vol. 67, № 10. P. 104416.
40. Yuan-Fu C. et al. Large magnetic entropy change near room temperature in the  $\text{LaFe}_{11.5}\text{Si}_{1.5}\text{H}_{1.3}$  interstitial compound // *Chinese Phys.* IOP Publishing, 2002. Vol. 11, № 7. P. 741–744.
41. Krautz M. et al. Reversible solid-state hydrogen-pump driven by magnetostructural transformation in the prototype system  $\text{La}(\text{Fe},\text{Si})_{13}\text{Hy}$  //

- Journal of Applied Physics. American Institute of Physics, 2012. Vol. 112, № 8. P. 083918.
42. Chen Y. et al. Magnetic properties and magnetic entropy change of  $\text{LaFe}_{11.5}\text{Si}_{1.5}\text{H}_x$  interstitial compounds // J. Phys.: Condens. Matter. IOP Publishing, 2003. Vol. 15, № 7. P. L161–L167.
  43. Lyubina J. et al. Multiple Metamagnetic Transitions in the Magnetic Refrigerant  $\text{La}(\text{Fe}, \text{Si})_{13}\text{H}_x$  // Phys. Rev. Lett. American Physical Society, 2008. Vol. 101, № 17. P. 177203.
  44. Lovell E. et al. The  $\text{La}(\text{Fe}, \text{Mn}, \text{Si})_{13}\text{H}_x$  magnetic phase transition under pressure // physica status solidi (RRL) - Rapid Research Letters. 2017. Vol. 11. P. 1700143.
  45. Stern-Taulats E. et al. Multicaloric materials and effects // MRS Bulletin. 2018. Vol. 43, № 4. P. 295–298.
  46. Liu J. et al. Giant magnetocaloric effect driven by structural transitions: 7 // Nature Mater. Nature Publishing Group, 2012. Vol. 11, № 7. P. 620–626.
  47. Krautz M. et al. A new type of  $\text{La}(\text{Fe}, \text{Si})_{13}$ -based magnetocaloric composite with amorphous metallic matrix // Scripta Materialia. 2015. Vol. 95. P. 50–53.
  48. Radulov I.A. et al. Production and properties of metal-bonded  $\text{La}(\text{Fe}, \text{Mn}, \text{Si})_{13}\text{H}_x$  composite material // Acta Materialia. 2017. Vol. 127. P. 389–399.
  49. Radulov I.A. et al. On the preparation of  $\text{La}(\text{Fe}, \text{Mn}, \text{Si})_{13}\text{H}_x$  polymer-composites with optimized magnetocaloric properties // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. 2015. Vol. 396. P. 228–236.
  50. Pulko B. et al. Epoxy-bonded  $\text{La-Fe-Co-Si}$  magnetocaloric plates // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. 2015. Vol. 375. P. 65–73.
  51. Shao Y. et al. High-performance solid-state cooling materials: Balancing magnetocaloric and non-magnetic properties in dual phase  $\text{La-Fe-Si}$  // Acta Materialia. 2017. Vol. 125. P. 506–512.
  52. Li Y.Q. et al. Mechanical and magnetocaloric properties of  $\text{La}(\text{Fe}, \text{Mn}, \text{Si})_{13}\text{H}_\delta/\text{Cu}$  plates prepared by Cu-binding prior to hydrogenation // Intermetallics. 2019. Vol. 106. P. 124–129.
  53. Kresse G., Furthmüller J. Efficient iterative schemes for ab initio total-energy calculations using a plane-wave basis set // Phys. Rev. B. American Physical Society, 1996. Vol. 54, № 16. P. 11169–11186.
  54. Kresse G., Joubert D. From ultrasoft pseudopotentials to the projector augmented-wave method // Phys. Rev. B. American Physical Society, 1999. Vol. 59, № 3. P. 1758–1775.
  55. Fultz B. Vibrational thermodynamics of materials // Progress in Materials Science. 2010. Vol. 55, № 4. P. 247–352.
  56. Stankov S. et al. Vibrational thermodynamics of  $\text{Fe}_{90}\text{Zr}_7\text{B}_3$  nanocrystalline alloy from

- nuclear inelastic scattering // Phys. Rev. B. American Physical Society, 2010. Vol. 82, № 14. P. 144301.
57. Kuz'min M.D., Richter M. Mechanism of the strong magnetic refrigerant performance of  $\text{LaFe}_{13}\text{Si}_x$  // Phys. Rev. B. American Physical Society, 2007. Vol. 76, № 9. P. 092401.
  58. Fujita A., Yako H. Stability of metallic, magnetic and electronic states in NaZn13-type  $\text{La}(\text{Fe}_x\text{Si}_{1-x})_{13}$  magnetocaloric compounds // Scripta Materialia. 2012. Vol. 67, № 6. P. 578–583.
  59. Gruner M.E. et al. Moment-Volume Coupling in  $\text{La}(\text{Fe}_{1-x}\text{Si}_x)_{13}$  // physica status solidi (b). 2018. Vol. 255, № 2. P. 1700465.
  60. Gruner M.E. et al. Element-Resolved Thermodynamics of Magnetocaloric  $\text{LaFe}_{13}\text{Si}_x$  // Phys. Rev. Lett. American Physical Society, 2015. Vol. 114, № 5. P. 057202.
  61. Landers J. et al. Determining the vibrational entropy change in the giant magnetocaloric material  $\text{LaFe}_{11.6}\text{Si}_{1.4}$  by nuclear resonant inelastic x-ray scattering // Phys. Rev. B. American Physical Society, 2018. Vol. 98, № 2. P. 024417.
  62. Pressacco F. et al. Subpicosecond metamagnetic phase transition in FeRh driven by non-equilibrium electron dynamics: 1 // Nat Commun. Nature Publishing Group, 2021. Vol. 12, № 1. P. 5088.
  63. Gràcia-Condal A. et al. Caloric response of  $\text{Fe}_{49}\text{Rh}_{51}$  subjected to uniaxial load and magnetic field // Phys. Rev. Materials. American Physical Society, 2018. Vol. 2, № 8. P. 084413.
  64. Ghosh S., Ghosh S. Giant magnetocaloric effect driven by first-order magnetostructural transition in cosubstituted Ni-Mn-Sb Heusler compounds: Predictions from ab initio and Monte Carlo calculations // Phys. Rev. B. American Physical Society, 2021. Vol. 103, № 5. P. 054101.
  65. Amaral J.S., Gonçalves J.N., Amaral V.S. Thermodynamics of the 2-D Ising Model From a Random Path Sampling Method // IEEE Transactions on Magnetics. 2014. Vol. 50, № 11. P. 1–4.
  66. Bean C.P., Rodbell D.S. Magnetic Disorder as a First-Order Phase Transformation // Phys. Rev. American Physical Society, 1962. Vol. 126, № 1. P. 104–115.
  67. Valiev É.Z. Entropy and magnetocaloric effects in ferromagnets undergoing first- and second-order magnetic phase transitions // J. Exp. Theor. Phys. 2009. Vol. 108, № 2. P. 279–285.
  68. Valiev E.Z. Simulation of the magnetic and magnetocaloric properties of hydrides of the  $\text{La}(\text{Fe}_{0.88}\text{Si}_{0.12})_{13}$  compound by applying a negative pressure // Phys. Solid State. 2014. Vol. 56, № 1. P. 47–50.
  69. Valiev E.Z., Kazantsev V.A. Magnetocaloric effect in  $\text{La}(\text{Fe}_x\text{Si}_{1-x})_{13}$  ferromagnets // J. Exp. Theor. Phys. 2011. Vol. 113, № 6. P. 1000–1005.

70. Piazzzi M. et al. Modeling specific heat and entropy change in  $\text{La}(\text{Fe-Mn-Si})_{13-\text{H}}$  compounds // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. 2016. Vol. 400. P. 349–355.
71. Basso V. et al. Hysteresis and Phase Transition Kinetics in Magnetocaloric Materials // *physica status solidi (b)*. 2018. Vol. 255, № 2. P. 1700278.
72. Basso V. The magnetocaloric effect at the first-order magneto-elastic phase transition // *J. Phys.: Condens. Matter*. IOP Publishing, 2011. Vol. 23, № 22. P. 226004.
73. de Oliveira N.A., von Ranke P.J. Theoretical aspects of the magnetocaloric effect // *Physics Reports*. 2010. Vol. 489, № 4. P. 89–159.
74. Ranke P.J. von et al. Analytical model to understand the colossal magnetocaloric effect // *Phys. Rev. B*. American Physical Society, 2005. Vol. 71, № 5. P. 054410.
75. Romero-Muñiz C., Franco V., Conde A. Two different critical regimes enclosed in the Bean–Rodbell model and their implications for the field dependence and universal scaling of the magnetocaloric effect // *Phys. Chem. Chem. Phys.* The Royal Society of Chemistry, 2017. Vol. 19, № 5. P. 3582–3595.
76. Yako H. et al. Pressure effect on the Curie temperature of  $\text{La}(\text{Fe}_{0.88}\text{Si}_{0.12})_{13}$  compounds // *J. Phys.: Conf. Ser.* IOP Publishing, 2011. Vol. 266. P. 012023.
77. Sun Y. et al. Pressure enhancement of the giant magnetocaloric effect in  $\text{LaFe}_{11.6}\text{Si}_{1.4}$  // *Appl. Phys. Lett.* American Institute of Physics, 2006. Vol. 89, № 17. P. 172513.
78. Fujita A. et al. Itinerant-electron metamagnetic transition and large magnetovolume effects in  $\text{La}(\text{Fe}_x\text{Si}_{1-x})_{13}$  compounds // *Phys. Rev. B*. American Physical Society, 2001. Vol. 65, № 1. P. 014410.
79. Fujita A. et al. Pressure-induced anomalies in itinerant-electron metamagnetic properties around the critical end point in  $\text{La}(\text{Fe}_{0.89}\text{Si}_{0.11})_{13}$  // *Phys. Rev. B*. American Physical Society, 2006. Vol. 73, № 10. P. 104420.
80. Pfleiderer C. et al. Magnetic quantum phase transition in  $\text{MnSi}$  under hydrostatic pressure // *Phys. Rev. B*. American Physical Society, 1997. Vol. 55, № 13. P. 8330–8338.
81. Pfleiderer C. et al. Partial order in the non-Fermi-liquid phase of  $\text{MnSi}$ : 6971 // *Nature*. Nature Publishing Group, 2004. Vol. 427, № 6971. P. 227–231.
82. Karpenkov D. et al. Pressure Dependence of Magnetic Properties in  $\text{La}(\text{Fe}, \text{Si})_{13}$ : Multistimulus Responsiveness of Caloric Effects by Modeling and Experiment // *Physical Review Applied*. 2020. Vol. 13.

83. Gutfleisch O. et al. Mastering hysteresis in magnetocaloric materials // Philosophical Transactions of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences. Royal Society, 2016. Vol. 374, № 2074. P. 20150308.
84. Amaral J.S., Amaral V.S. Disorder effects in giant magnetocaloric materials // *physica status solidi (a)*. 2014. Vol. 211, № 5. P. 971–974.
85. Bez H.N. et al. Magneto-elastic coupling in La(Fe, Mn, Si)<sub>13</sub>Hy within the Bean-Rodbell model // *AIP Advances*. American Institute of Physics, 2016. Vol. 6, № 5. P. 056217.
86. Lovell E. et al. Dynamics of the First-Order Metamagnetic Transition in Magnetocaloric La(Fe,Si)<sub>13</sub>: Reducing Hysteresis // *Advanced Energy Materials*. 2015. Vol. 5, № 6. P. 1401639.
87. Waske A. et al. The impact of surface morphology on the magnetovolume transition in magnetocaloric LaFe<sub>11.8</sub>Si<sub>1.2</sub> // *APL Materials*. American Institute of Physics, 2016. Vol. 4, № 10. P. 106101.
88. Brey W., Nellis G., Klein S. Thermodynamic modeling of magnetic hysteresis in AMRR cycles // *International Journal of Refrigeration*. 2014. Vol. 47. P. 85–97.
89. Zhang H. et al. Thermally activated itinerant metamagnetic transition in  $\text{La}_{11.7}\text{Fe}_{1.3}\text{Si}$  // *Phys. Rev. B*. American Physical Society, 2004. Vol. 70, № 21. P. 212402.
90. Yako H. et al. Influence of Demagnetization Effect on the Kinetics of the Itinerant Electron Metamagnetic Transition in Magnetic Refrigerant  $\text{La}_{0.88}\text{Fe}_{0.12}\text{Si}_{13}$  // *IEEE Transactions on Magnetics*. 2011. Vol. 47, № 10. P. 2482–2485.
91. Moreno-Ramírez L.M. et al. Combined kinetic and Bean–Rodbell approach for describing field-induced transitions in  $\text{La}_{11.6}\text{Si}_{1.4}\text{Fe}_{1.4}$  alloys // *J. Phys. D: Appl. Phys.* IOP Publishing, 2021. Vol. 54, № 13. P. 135003.
92. Davarpanah A. et al. The impact of Pr and Nd substitution on structure, hysteresis and magnetocaloric properties of  $\text{La}_{1-x}(\text{Pr,Nd})_x\text{Fe}_{11.6}\text{Si}_{1.4}$  // *J. Phys. D: Appl. Phys.* IOP Publishing, 2021. Vol. 54, № 22. P. 225001.
93. Gopal E.S.R. Specific Heats at Low Temperatures [Electronic resource]. Springer US, 1966.
94. Zarkevich N.A., Zverev V.I. Viable Materials with a Giant Magnetocaloric Effect: 9 // *Crystals*. Multidisciplinary Digital Publishing Institute, 2020. Vol. 10, № 9. P. 815.
95. Tishin A., Spichkin Y.I. The magnetocaloric effect and its applications // *The Magnetocaloric Effect and its Applications*. 2016. P. 4751 p.
96. Wang W. et al. Zero thermal expansion in NaZn<sub>13</sub>-type La(Fe,Si)<sub>13</sub> compounds // *Phys. Chem. Chem. Phys.* The Royal Society of Chemistry, 2014. Vol. 17, № 4. P. 2352–2356.

## Благодарности

Выражаю огромную благодарность научному руководителю Карпенкову Дмитрию Юрьевичу за всестороннюю поддержку, помощь в изготовлении образцов, наставничество и за вложенную в меня и в эту диссертацию сил и времени.

Глубокую признательность выражаю заведующему кафедрой магнетизма Перову Николаю Сергеевичу за неоценимую помощь в работе, неустанный контроль и возможность участия в научной и не только жизни лаборатории.

Особую благодарность выражаю Железному Марку Владимировичу за познавательные лекции и скрупулезное объяснение чудес происходящих в мире теоретических выкладок.

Искреннюю благодарность выражаю Карпенкову Алексею Юрьевичу за проведенные прямые измерения магнитокалорического эффекта, Коротницкому Андрею Викторовичу за проведенные механические измерения.

Отдельную благодарность Панкратову Николаю Юрьевичу за время и внимание, уделенное работе, ценные уточнения и замечания.

Я безмерно признателен всем сотрудникам, преподавателям и студентам кафедры магнетизма за внимательное отношение, всевозможное содействие и теплую, дружескую атмосферу.

Автор выражает благодарность фонду РФФИ (проект №22-22-00291 и проект №21-72-10147), Министерству науки и образования (проект № 075-15-2021-1353) за финансовую поддержку проведенных исследований.