

Разработка феноменологической модели метамагнитного фазового перехода в соединениях $\text{La}(\text{Fe},\text{Si})_{13}$

Р. А. Макарьин^{1,*}, М. В. Железный^{2,3,†}, Д. Ю. Карпенков^{1,2,‡}

¹Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова, физический факультет, кафедра магнетизма
Россия, 119991, Москва, Ленинские горы, д. 1, стр. 2

²Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС»
Россия, 119049, Москва, Ленинский пр-кт., д. 4, стр. 1

³Институт металлургии и материаловедения РАН им. А.А.Байкова
Россия, 119334, Москва, Ленинский пр-кт., д. 49

(Поступила в редакцию 13.05.2022; подписана в печать 30.05.2022)

В работе представлена феноменологическая модель, предсказывающая поведение магнитного материала вблизи фазового перехода первого рода при одновременном воздействии нескольких обобщенных сил: магнитного поля, температуры и внешнего давления. На сегодняшний день существует огромное разнообразие такого рода моделей, основывающихся на классическом термодинамическом подходе Бина и Родбелла 1962 г. Одним из основных недостатков этих моделей является использование линейной зависимости температуры Кюри от изменения объема кристаллической решетки, что ограничивает их применимость узким интервалом температур и давлений. Согласно возникшей парадигме при создании принципиально нового поколения магнитных рефрижераторов предполагается настраивать температуру фазового перехода рабочего тела в широком интервале температур вплоть до криогенных. Последнее требует приложения больших давлений до 1 ГПа. Предсказание поведения материала при таких экстремальных условиях потребовало уточнения построенных моделей: учета фононного вклада в потенциал Гиббса системы и переработки влияния внешнего давления на поведение материал. Построенная модель позволила предсказать изменения температуры Кюри под действием внешнего давления и магнитного поля, оценить величину внутреннего гистерезиса, а также определить необходимую величину внешнего давления для минимизации полевого гистерезиса при изотермическом процессе намагничивание–размагничивание.

PACS: 75.40.Mg

УДК: 537.638.

Ключевые слова: магнитокалорический эффект, феноменологическая модель, магнитная энтропия.

ВВЕДЕНИЕ

Широкое практическое применение материалов с фазовым переходом первого рода (ФППР) ограничено недостаточной напряженностью магнитного поля в системах на основе постоянных магнитов ($\mu_0 H \leq 1$ Т), которые служат источником магнитного поля в магнитокалорических холодильниках. В связи с этим исследователи пытаются найти пути повышения холодопроизводительности, используя разнообразные сочетания магнито-, баро- и эластокалорического эффектов и снижения отрицательного влияния теплового и полевого гистерезиса рабочих тел магнитных тепловых насосов. Для уменьшения гистерезисных потерь в процессе намагничивания и размагничивания было предложено применять давление для смещения точки Кюри вниз по температуре, замыкая петли гистерезиса [1, 2]. Более того, в [3] показано, что приложение внешнего давления может не только смещать точку Кюри, но и увеличивать резкость фазового перехода, что приводит к улучшению магнитотепловых свойств.

Согласно возникшей парадигме при создании принципиально нового поколения магнитных рефрижераторов предполагается настраивать температуру фазового

перехода рабочего тела в широком интервале температур вплоть до криогенных. Последнее потребует приложения больших давлений до 1 ГПа [4]. Предсказание поведения материала при таких экстремальных условиях требует уточнения и расширения построенных феноменологических моделей [5–7], учета вклада от кристаллической решетки и изменения внешнего давления в общем потенциале Гиббса.

В нашем частном случае существование гигантского магнитокалорического эффекта, наблюдаемого в соединениях системы $\text{La}(\text{Fe},\text{Si})_{13}$, связано с наличием в нем метамагнитного фазового перехода первого рода. Для такого типа магнитоупругих переходов ферромагнитное обменное взаимодействие сильно зависит от межатомных расстояний. Это означает, что даже незначительное воздействие на параметры решетки (например, гидростатическое давление) может привести к резкому переходу ферромагнетик–парамагнетик, сопровождающемуся резким уменьшением объема образца (1%). В тоже время изменение магнитного состояния из парамагнитного в ферромагнитное моментально приводит к изменению объема образца за счет обменной магнитострикции (магнитообъемный эффект).

В данной работе представлена феноменологическая модель, предсказывающая поведение магнитного материала вблизи фазового перехода первого рода при одновременном воздействии трех обобщенных сил: магнитного поля, температуры и внешнего давления.

* makarin.ra16@physics.msu.ru

† markiron@mail.ru

‡ karpenkov.dy@misis.ru

1. ПОСТРОЕНИЕ ФЕНОМЕНОЛОГИЧЕСКОЙ МОДЕЛИ МЕТАМАГНИТНОГО ФАЗОВОГО ПЕРЕХОДА

Построение модели метамагнитного ФППР для сплава $\text{La}(\text{Fe},\text{Si})_{13}$ проводилось на основе классической модели Бина-Родбелла [5]. Для системы записывался нормированный на объем $V(T=0, p=0, H=0, M=0) = V_0$ термодинамический потенциал Гиббса $\tilde{G} = \frac{G}{V_0} = [\text{Дж}/\text{м}^3]$:

$$\tilde{G} = \underbrace{\tilde{F}_{mag} + \tilde{F}_{ph} + \tilde{F}_{el}}_{\tilde{F}_{total}} + p\omega.$$

В рассматриваемой системе, в отличие от модели Бина-Родбелла, некорректно использовать приближе-

ние локализованных на атомах магнитных моментов, так как соединения $\text{La}(\text{Fe},\text{Si})_{13}$ — магнетики с коллективизированными неспаренными 3d электронами. В таком случае спонтанная намагниченность является результатом спинового расщепления гибридных электронов 3d-4s уровней за счет обменного взаимодействия. 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 со спином $S = 1/2$ равно $N^* = N^+ - N^-$, следовательно, полный магнитный момент J на атом совпадает с рассмотренным в модели Бина-Родбелла ($J = 1/2$).

Представим термодинамический потенциал Гиббса в следующем виде:

$$\tilde{G}(T, p, H, \omega, m) = -\mu_0 H M_0 m - \frac{1}{2} n_0 k_B T_C(p, \omega) m^2 - n_0 k_B T \left[\ln(2) - \frac{1}{2} \ln(1 - m^2) - m \tanh^{-1} m \right] + p\omega + \frac{\omega^2}{2k} - T S_{ph} - T S_{el}.$$

В данном уравнении сделана замена $M = \frac{M}{M_0} M_0 = m M_0$, где $M_0 = n_0 \mu_B g J$ — намагниченность насыщения при нулевой температуре, $\omega = \frac{V(T) - V_0}{V_0} \ddot{E}$ — относительное изменение объема, а V_0 — объем при нулевой температуре и магнитном поле в отсутствие обменной энергии.

1.1 Учет вклада от кристаллической решетки

Так как новизной данной работы является учет вклада от свободной энергии Гельмгольца кристаллической подрешетки в общий потенциал Гиббса, то подробнее остановимся на выводе фоновой энтропии S_{ph} .

Для этого запишем энергию гармонического осциллятора в энергетической яме

$$E_{ph,g}(\nu, j) = \hbar_p \nu \left(j + \frac{1}{2} \right).$$

В гармоническом приближении в случае малых колебаний они могут быть представлены как набор независимых одномерных гармонических колебаний. Если в моле вещества содержится N атомов, то существует $3N$ независимых мод. В таком случае молекулярная статистическая сумма по энергетическим состояниям фонона записывает в виде:

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

где g_j — статистический вес энергетического состояния (степень вырождения энергетических уровней). Большая статистическая сумма может быть выражена как:

$$Z_{ph,g}(\nu, T) = Q_{ph,g}^{3N} = \left[\sum_{j=0}^{+\infty} \exp\left(-\frac{\hbar_p \nu \left(j + \frac{1}{2}\right)}{k_B T}\right) \right]^{3N} = \left[\frac{\exp\left(-\frac{\hbar_p \nu}{2k_B T}\right)}{1 - \exp\left(-\frac{\hbar_p \nu}{k_B T}\right)} \right]^{3N}.$$

Таким образом, вклад от каждой моды в интервале частот $[\nu, \nu + d\nu]$ в общее значение свободной энергии в рамках гармонического приближения запишется в виде:

$$f_{ph,g}(\nu, T) = -k_B T \ln(Z_{ph,g}(\nu, T)) = -k_B T \ln \left(\left[\frac{\exp\left(-\frac{h_p \nu}{2k_B T}\right)}{1 - \exp\left(-\frac{h_p \nu}{k_B T}\right)} \right]^{3N} \right) = \\ = \frac{3}{2} N h_p \nu + 3 N k_B T \ln \left(1 - \exp\left(-\frac{h_p \nu}{k_B T}\right) \right)$$

Чтобы получить общую энергию тепловых колебаний необходимо проинтегрировать энергию фононов по всему спектру:

$$\tilde{F}_{ph,g} = \frac{3}{2} N_0 h_p \int_0^{+\infty} \nu g_{ph,g}(\nu) d\nu + 3 N_0 k_B T \int_0^{+\infty} \ln \left(1 - \exp\left(-\frac{h_p \nu}{k_B T}\right) \right) g_{ph,g}(\nu) d\nu.$$

В данном случае $N_0 = N/V_0$, а $g_{ph,g}$ — плотность фоновых состояний. Нормировка плотности состояний была выбрана в следующем виде: $\int_0^{+\infty} g(\nu) d\nu = 1$.

Первый интеграл рассчитывался в приближении модели Дебая, а второй — с использованием интегральной теоремы о среднем, где вводился дополнительный параметр ν_s . После нахождения интегралов общая энергия фоновых колебаний равна:

$$\tilde{F} = \frac{9}{8} N_0 k_B T_D + 3 N_0 k_B T \ln \left(1 - \exp\left(-\frac{h_p \nu_s}{k_B T}\right) \right).$$

Учет в нашей модели теплового расширения кристаллической решетки был введен посредством рассмотрения ангармонизма колебания атомов. Воспользуемся определением параметра Грюнрайзена для модели Дебая:

$$\gamma(V) = - \left(\frac{\partial \ln(\nu_D(V))}{\partial \ln(V)} \right)_S = - \left(\frac{\left(\frac{\partial \nu_D(V)}{\nu_D(V)} \right)}{\left(\frac{\partial V}{V} \right)} \right)_S = - \left(\frac{\left(\frac{\partial T_D(V)}{T_D(V)} \right)}{\left(\frac{\partial V}{V} \right)} \right)_S = - \left(\frac{\partial \ln(T_D(V))}{\partial \ln(V)} \right)_S \approx \gamma = \text{const}$$

Положим, что параметр Грюнрайзена в интересующем нас диапазоне температур не зависит от объема и температуры.

Из решения данного дифференциального уравнения найдем зависимость температуры Дебая от объема:

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

Делая следующую замену $\frac{h_p \nu_s(T)}{k_B} = T_s(T)$ и принимая во внимание схожесть математического аппарата подходов модели Дебая и теоремы о среднем, получаем следующую зависимость для T_s от объема:

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

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

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

В ходе расчета второго слагаемого свободной фоновой энергии после применения теоремы о среднем появилась величина $T_{s,0}$, которую необходимо оценить. Это можно сделать, исходя из двух различных подходов: с использованием модели Дебая или с помощью численного интегрирования функций плотностей состояний.

Воспользуемся первым из предложенных подходов. Для оценки параметра ν_s запишем выражения после и до использования теоремы о среднем:

$$\exp\left(-\frac{h_p \nu_s(T)}{k_B T} l\right) = \frac{\int_0^{+\infty} \exp\left(-\frac{h_p \nu}{k_B T}\right) g_{h,g}(\nu) d\nu}{\underbrace{\int_0^{+\infty} g_{h,g}(\nu) d\nu}_1} = \int_0^{+\infty} \exp\left(-\frac{h_p \nu}{k_B T}\right) g_{h,g}(\nu) d\nu.$$

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

$$\exp\left(-\frac{T_{s,0}f_s(\omega)}{T}\right) = \int_0^{\nu_D} \exp\left(-\frac{h_p\nu}{k_B T}\right) g_D(\nu) d\nu = \frac{3}{\nu_D^3} \int_0^{\nu_D} \nu^2 \exp\left(-\frac{h_p\nu}{k_B T}\right) d\nu. \quad (1)$$

Проводя замену $y_{ph} = \frac{h_p\nu}{k_B T} = \frac{\nu}{\nu_T}$, откуда следует, что $d\nu = \nu_T dy_{ph}$, и $\nu_D = y_D \nu_T$ (откуда $y_D = \frac{\nu_D}{\nu_T} = \frac{T_D}{T}$), получаем:

$$\frac{3}{\nu_D^3} \int_0^{\nu_D} \nu^2 \exp\left(-\frac{h_p\nu}{k_B T}\right) d\nu = \frac{3}{\nu_D^3} \int_0^{\nu_D} \nu_T^2 y_{ph}^2 \exp(-y_{ph}) \nu_T dy_{ph} = 3 \underbrace{\left(\frac{\nu_T}{\nu_D}\right)^3}_{T/T_D} \int_0^{\nu_D} y_{ph}^{3-1} \exp(-y_{ph}) dy_{ph}.$$

Воспользуемся определением нижней неполной гамма функции:

$$3 \left(\frac{T}{T_D}\right)^3 \int_0^{\nu_D} y_{ph}^{3-1} \exp(-y_{ph}) dy_{ph} = 3 \left(\frac{T}{T_D}\right)^3 \Gamma\left(3; 0; \left(\frac{T_D}{T}\right)\right).$$

Следовательно, возвращаясь к формуле (1) получаем:

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

Оценивая $T_{s,0}$, устремим относительное изменение объема к нулю ($\omega \rightarrow 0$). Такая подстановка оправдана, так как максимальное относительное изменение объема кристаллической решетки для соединений $\text{La}(\text{Fe},\text{Si})_{13}$ при переходе из ферромагнитного в парамагнитное состояние составляет порядка $\sim 1\%$ и равно $\omega = 0.011$.

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

Выражая отсюда $T_{s,0}(T)$, получим

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

Для удобства сравнения пронормируем $T_{s,0}(t)$ на температуру Кюри.

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

Для интересующего нас диапазона температур значение $\theta_{s,0} = \theta_s \approx 1.31$, а $T_{s,0} \approx 257$ К. В дальнейшем рассмотрении эти значения будут постоянными.

Найдем выражение для энтропии фононной подсистемы как производную по температуры по соответствующей энергии Гельмгольца:

$$\tilde{S}_{ph,g+a}(T, \omega) = - \left(\frac{\partial \tilde{F}_{ph,g+a}}{\partial T} \right)_{V,H,M,p} = 3N_0 k_B \left\{ \frac{\frac{T_{s,0}}{T} f_s(\omega)}{\left[\exp\left(\frac{T_{s,0}}{T} f_s(\omega)\right) - 1 \right]} - \ln\left(1 - \exp\left(-\frac{T_{s,0}}{T} f_s(\omega)\right)\right) \right\}$$

Сделаем следующую замену: $\frac{T_{s,0}f_s(\omega)}{T} = \frac{T_{s,0}}{T_{C,0}} \frac{T_{C,0}}{T} f_s(\omega) = \frac{\theta_s}{t} f_s(\omega)$. Таким образом, с учетом ангармонического приближения вклад в общую энтропию от кристаллической решетки может быть записан в виде:

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

1.2 Вывод аналитических выражений для изменения объема и намагниченности

Как известно, термодинамический потенциал Гиббса $G(T, p, H, w, m)$ — функция состояния, а значит в равновесном состоянии $dG(T, p, H, w, m) = 0$. Согласно свойству инвариантности первого дифференциала можно перейти от частных производных $\frac{\partial}{\partial T}, \frac{\partial}{\partial H}, \frac{\partial}{\partial p}$ к частным производным по $\frac{\partial}{\partial \omega}, \frac{\partial}{\partial m}$.

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

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

В классическом подходе Бина–Родбелла [5] использовалось линейное приближение для описания зависимости температуры фазового перехода (температуры Кюри) от объема в следующем виде:

$$T_C = T_{C,0} (1 + \beta\omega),$$

где $T_{C,0}$ — температура Кюри в отсутствии решеточной деформации (при значении $\beta = 0$), β — безразмерный параметр, описывающий чувствительность обменного взаимодействия к изменению объема, ω — относительное изменение объема (изменение объема кристаллической решетки).

В работе [6] была предпринята попытка рассмотреть разложение до квадрата относительного изменения объема, коэффициенты в котором находились из фитинга эксперимента.

В нашем же подходе мы ушли от линейного приближения и обобщили зависимость на больший диапазон объемов, который представлен на рис. 1. Этим мы исключили недостаток макроскопических термодинамических моделей.

Нами был выбран степенной закон приближения, где показателем степени выступает коэффициент $\beta = \beta(p)$, аналогичный представленному в работе [4].

$$T_C(p, \omega) = T_{C,0} (1 + \omega)^{\beta(p)},$$

где $\beta = \beta(p) = \frac{\beta^*}{2kT_{C,0}\sqrt{p_C - p}}$.

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

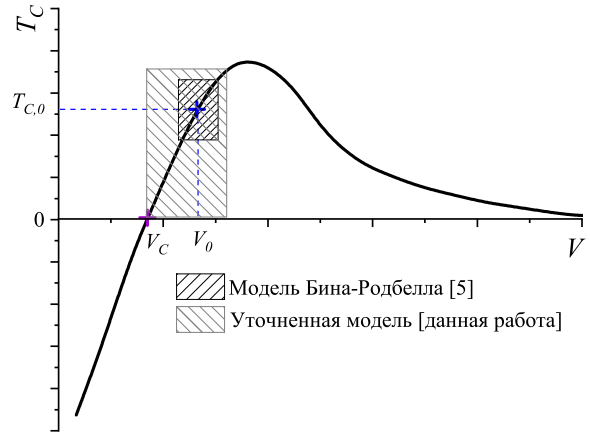


Рис. 1. Зависимость температуры Кюри от объема. Определение области применимости модели Бина–Родбелла и модели, построенной в данной работе

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

$$\begin{aligned} \tilde{G}(T, p, H, m, \omega) = & -\mu_0 H M_0 m - \frac{1}{2} n_0 k_B T_{C,0} (1 + \omega)^{\beta(p)} m^2 - \\ & - n_0 k_B T \left[\ln(2) - \frac{1}{2} \ln(1 - m^2) - m \tanh^{-1} m \right] + \\ & + p\omega + \frac{\omega^2}{2k} - T S_{ph} - T S_{el} \end{aligned}$$

Электронный вклад в энтропию S_{el} согласно [8] выражается следующим образом:

$$S_{el} = \frac{1}{3} \pi^2 k_B^2 \rho(\epsilon_F) T = \gamma_{el} T.$$

Здесь γ_{el} — коэффициент Зоммерфельда (электронный коэффициент теплоемкости), $\rho(\epsilon_F)$ — плотность электронных состояний на уровне Ферми. Из этой зависимости видно, что S_{el} явным образом не зависит ни от m , ни от ω , поэтому:

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

Рассмотрим теперь производную от термодинамического потенциала Гиббса по объему:

$$\left(\frac{\partial \tilde{G}(T, p, H, m, \omega)}{\partial \omega}\right)_{m, T, p, H} = -\frac{1}{2} n_0 k_B T_{C,0} \underbrace{\beta (1 + \omega)^{\beta-1}}_{\substack{\text{В ряд при } \omega \rightarrow 0 \\ \beta + \beta(\beta - 1)\omega}} m^2 + p + \frac{1}{k_0} \omega -$$

$$- T \left[3N_0 k_B \gamma \left(\frac{\theta_s}{t}\right)^2 \frac{1}{(1 + \omega)^{2\gamma+1}} \frac{1}{4sh^2\left(\frac{\theta_s}{2t} f_s(\omega)\right)} \right]_{\Phi(t, \omega)}.$$

Для получения аналитического выражения для относительного изменения объема ω необходимо разложить в ряд $\Phi(t, \omega) \approx \Phi_0(t, 0) + \Phi_1(t, 0)\omega$.

Таким образом, значение производной фононной энтропии по ω будет равно:

$$\frac{\partial \tilde{S}_{ph, g+a}(T, \omega)}{\partial \omega} = 3N_0 k_B \gamma \left(\frac{\theta_s}{t}\right)^2 \frac{1}{4sh^2\left(\frac{\theta_s}{2t}\right)} \left\{ 1 - \omega \left[1 + 2\gamma \left(1 - \left(\frac{\theta_s}{2t}\right) \text{cth}\left(\frac{\theta_s}{2t}\right) \right) \right] \right\}.$$

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

$$\left(\frac{\partial \tilde{G}(T, p, H, \omega, m)}{\partial \omega}\right)_{m, T, p, H} = -\frac{1}{2} n_0 k_B k T_{C,0} \beta m^2 - \frac{1}{2} n_0 k_B k T_{C,0} \beta (\beta - 1) m^2 + \underbrace{pk}_{\chi\rho, \chi=\text{const}} +$$

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

Введем следующие замены:

$$\xi = \frac{1}{2} n_0 k_B k T_{C,0}, \quad \chi = p c k, \quad \rho = \frac{p}{p_c}, \quad \alpha_0 = 3N_0 k_B k \gamma,$$

$$T \left(\frac{\theta_s}{t}\right)^2 = T_{C,0} \theta_s \left(\frac{\theta_s}{t}\right),$$

$$\theta_s \left(\frac{\theta_s}{t}\right) \frac{1}{4sh^2\left(\frac{\theta_s}{t}\right)} = \theta_s \left(\frac{\theta_s}{t}\right) \frac{1}{2 \left[\text{ch}\left(\frac{\theta_s}{t}\right) - 1 \right]} = \Psi(t),$$

$$\phi_0 \Psi(t) = \phi(t).$$

Итоговое аналитическое выражение для нахождения полевых и температурных зависимостей изменения

объема при разных значениях внешнего давления:

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

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

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

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

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

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

Проведем перегруппировку:

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

Конечное значение для неявной зависимости намагниченности от магнитного поля может быть записано в следующем виде:

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

2. ЧИСЛЕННОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ В РАМКАХ ПОСТРОЕННОЙ МОДЕЛИ

В этой части работы проводилась верификация разработанной модели, в частности было проведено численное моделирование поведения соединения $\text{LaFe}_{11.6}\text{Si}_{1.4}$ вблизи метамагнитного фазового перехода первого рода. Одним из главных аспектов правильности работы каждой феноменологической модели является корректный выбор значений параметров.

Все параметры модели представлены в таблице.

Результаты моделирования представлены на рис. 2–4.

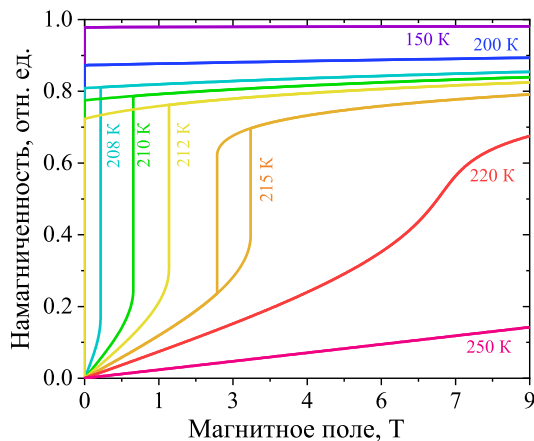


Рис. 2. Рассчитанные полевые зависимости намагниченности

Графики полевых зависимостей относительной намагниченности при различных температурах представлены на рис. 2. Полученные результаты моделирования сравнивались с экспериментальными данными, полученными для образцов соединения $\text{LaFe}_{11.6}\text{Si}_{1.4}$ в работе [4]. Было установлено, что предсказания предложенной феноменологической модели с достаточной точностью совпадают с экспериментальными результатами, а значит, правильно описывают процессы, происходящие при метамагнитном ФППР. 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 термодинамическая феноменологическая теория дает лишь верхнюю оценку. В дальнейшем данную модель планируется уточнить путем рассмотрения влияния кинетики фазового перехода.

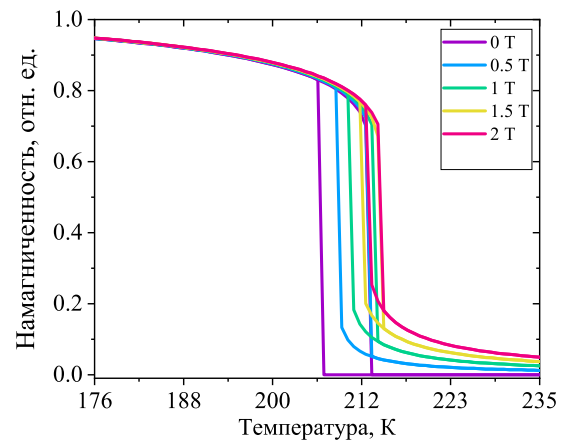


Рис. 3. Рассчитанные температурные зависимости намагниченности

Рассчитанные температурные зависимости изменения намагниченности в различных магнитных полях представлены на рис. 3. Общий вид температурных зависимостей совпадает с экспериментальными, но также, как и в случае с полевыми зависимостями, наблюдалась тенденция к переоценке значения величины гистерезиса.

Улучшенная феноменологическая модель метамагнитного фазового перехода позволяет оценить значения внешнего давления, необходимого для минимизации полевого гистерезиса при намагничивании и размагничивании образца в изотермических условиях. Численное моделирование, представленное на рис. 4, показало, что для уменьшения гистерезиса достаточно внешнего давления равного 39 МПа, что согласуется

Таблица. Значения параметров, используемых при численном моделировании

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

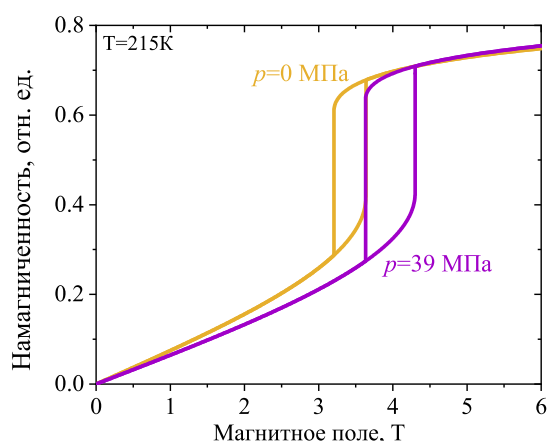


Рис. 4. Полевые зависимости намагниченности, рассчитанные при нулевом давлении и давлении 39 МПа

по порядку величины с экспериментальными результатами, представленными в работе [9].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В данной работе была построена феноменологическая модель для описания поведения магнитного мате-

риала вблизи метамагнитного фазового перехода первого рода при одновременном воздействии нескольких обобщенных сил. В данной модели был учтен нелинейный характер зависимости обменной энергии от объема, а также добавлен вклад от свободной энергии Гельмгольца, связанной с кристаллической решеткой, в общий потенциал Гиббса системы с учетом ангармонического приближения. В рамках разработанной феноменологической модели и проведенного численного моделирования поведения соединения $\text{LaFe}_{11.6}\text{Si}_{1.4}$ при одновременном воздействии нескольких обобщенных сил, в частности, была дана теоретическая оценка верхнего предела ширины полевого и температурного гистерезисов для данного материала и определена величина внешнего давления для минимизации полевого гистерезиса в процессе изотермического намагничивания и размагничивания.

В дальнейшем разработанную модель планируется дополнительно уточнить путем учета кинетики фазового перехода, таким образом приближая данную модель к симуляции реальных условий работы при адиабатическом намагничивании материала.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (грант № 21-72-10147)

-
- [1] Gutfleisch O., Gottschall T., Fries M., Benke D., Radulov I., Skokov K. P., Wende H., Gruner M., Acet M., Entel P. et al. // Phil. Trans. R. Soc. A 2016. **374**: 20150308.
 - [2] Liu J., Gottschall T., Skokov K.P., Moore J.D., Gutfleisch O. // Nat. Mater. 2012. **11**, P. 620.
 - [3] Jia L., Sun J.R., Wang F.W., Zhao T.Y., Zhang H.W., Shen B.G., Li D. X., Nimori S., Ren Y., Zeng Q.S. // Appl. Phys. Lett. 2008. **92**, 101904
 - [4] Karpenkov D.Yu., Karpenkov A.Yu., Skokov K.P., Radulov I.A., Zheleznyi M., Faske T., Gutfleisch O. // Physical Review Applied. 2020. **13**. 034014.
 - [5] Bean C.P., Rodbell D.S. // Phys. Rev. 1962. **126**, № 1. P. 104.
 - [6] Valiev E.Z., Kazantsev V.A. // J. Exp. Theor. Phys. 2011. **113**, № 6. P. 1000.
 - [7] Basso V. // J. Condens. Matter Phys. 2011. **23**, № 22. P. 226004.
 - [8] Zarkevich N.A., Zverev V.I. // Crystals2020. **10**, № 9. P. 815.
 - [9] Lovell E., Bez H.N., Boldrin D.C., Nielsen K.K., Smith A., Bahl C.R.H., Cohen L.F. // Phys. Status Solidi RRL. 2017. **11**. P. 1700143.

Development of the phenomenological model of metamagnetic phase transition in $\text{La}(\text{Fe,Si})_{13}$ compounds

R.A. Makarin^{1,a}, M.V. Zheleznyi^{2,3,b}, D.Yu. Karpenkov^{1,2,c}

¹*Department of magnetism, Faculty of Physics, Lomonosov Moscow State University
Moscow 119991, Russia*

²*National University of Science and Technology «MISIS». Moscow 119049, Russia*

³*Institute of Metallurgy and Materials Science of the Russian Academy of Sciences. A.A. Baikova
Moscow, 119334, Russia*

E-mail: ^amakarin.ra16@physics.msu.ru, ^bmarkiron@mail.ru, ^ckarpenkov.dy@misis.ru

The phenomenological model that predicts the behavior of a magnetic material near a first-order phase transition under the simultaneous action of several generalized forces: magnetic field, temperature, and external pressure, is presented in this article. Today, there is a variety of such models, based on the classical thermodynamic approach developed by Bean and Rodbell in 1962. One of their main disadvantages is the use of a linear approximation of the Curie temperature dependence on the crystal lattice volume the change. As consequence, this limits applicability of the previous models in a narrow range of temperatures and external pressures. According to the emerging paradigm, when creating a basically new generation of magnetic refrigerators, it is supposed to adjust the phase transition temperature of the working bodies in a wide temperature range down to cryogenic. The latter will require the application of high pressures up to 1 GPa. The prediction of material behavior under such extreme conditions required refinement of the constructed models: taking into account the phonon contribution to the Gibbs potential of the system, and processing the influence of external pressure on the behavior of the material.

The constructed model made it possible to predict changes in the Curie temperature under the simultaneous applying of external pressure and magnetic field, to estimate the value of internal hysteresis within phase transition, and to determine the required value of external pressure to minimize the field hysteresis during the isothermal process of magnetization–demagnetization.

PACS: 75.40.Mg

Keywords: magnetocaloric effect, phenomenological model, magnetic entropy.

Received 13 May 2022.

Сведения об авторах

1. Макарынь Родион Алексеевич — мл. науч. сотрудник; тел.: (495) 939-18-47, e-mail: makarin.ra16@physics.msu.ru.
2. Железный Марк Владимирович — ассистент; тел.: (499) 237-22-26, e-mail: markiron@mail.ru.
3. Карпенков Дмитрий Юрьевич — канд. физ.-мат. наук, ст. науч. сотрудник; тел.: (499) 237-22-26, e-mail: karpenkov.dy@misis.ru.