

ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ И МАГНИТНЫЕ
СВОЙСТВА

УДК 537.638.5

МАГНИТОКАЛОРИЧЕСКИЙ ЭФФЕКТ В КОМПОЗИТАХ
НА ОСНОВЕ $\text{La}(\text{Fe}, \text{Mn}, \text{Si})_{13}\text{H}_x$: ЭКСПЕРИМЕНТ И ТЕОРИЯ

© 2023 г. А. П. Каманцев^{а, *}, А. А. Амиров^б, Д. М. Юсупов^б, А. В. Головчан^{а, с},
О. Е. Ковалёв^{а, с}, А. С. Комлев^д, А. М. Алиев^б

^аИнститут радиотехники и электроники им. В.А. Котельникова РАН,
ул. Моховая, 11, корп. 7, Москва, 125009 Россия

^бИнститут физики им. Х.И. Амирханова ДФИЦ РАН, ул. М. Ярагского, 94, Махачкала, 367003 Россия
^сДонецкий физико-технический институт им. А.А. Галкина, ул. Р. Люксембург, 72, Донецк, 283048 Россия

^дМосковский государственный университет им. М.В. Ломоносова,
ул. Ленинские горы, 1, стр. 2, Москва, 119991 Россия

*e-mail: kaman4@gmail.com

Поступила в редакцию 17.06.2023 г.

После доработки 11.08.2023 г.

Принята к публикации 17.08.2023 г.

Получены образцы композитов на основе порошков сплава $\text{LaFe}_{11.4}\text{Mn}_{0.3}\text{Si}_{1.3}\text{H}_{1.6}$ (LFMSH) с различной пористостью и шероховатостью поверхности, исследованы их магнитокалорические свойства прямым методом в циклических магнитных полях $\mu_0 H = 1.2$ Тл с частотой 2 Гц. Максимальное значение адиабатического изменения температуры в чистом порошке LFMSH составило $\Delta T = 3$ К при $T_0 = 287$ К в режиме охлаждения, для композитных образцов это значение оказалось примерно в 2 раза ниже, чем в порошке. Методами теории функционала электронной плотности исследовано влияние атомов Mn и H на электронную структуру и локальные магнитные характеристики исходного сплава $\text{La}(\text{Fe}, \text{Si})_{13}$. Замена части атомов Fe на Mn снижает общий магнитный момент и несколько понижает температуру Кюри. Гидрирование, напротив, ведет к росту обменных взаимодействий между атомами Fe, расположенными в вершинах икосаэдра, и повышению температуры Кюри.

Ключевые слова: магнитокалорический эффект, сильные магнитные поля, обменное взаимодействие

DOI: 10.31857/S001532302360106X, EDN: CEEPZW

ВВЕДЕНИЕ

Усилия множества исследовательских групп направлены на разработку технологии магнитного охлаждения на основе твердотельных магнитных материалов. Найдены подходящие для этой цели материалы с магнитными фазовыми переходами (ФП) и созданы прототипы магнитных холодильников, которые из-за ряда факторов, таких как удельная охлаждающая мощность и себестоимость, пока не могут конкурировать с традиционными пароконпресссионными системами [1, 2]. Тем не менее непрерывно ведутся поиски более эффективных и дешевых функциональных материалов, например, одним из перспективных классов материалов являются сплавы на основе LaFeSi [3]. Магнитные интерметаллические сплавы системы $\text{LaFe}_{13-x}\text{Si}_x$ широко исследуют из-за обнаруженного в них значительного магнитокалорического эффекта (МКЭ), который в интервале концентраций $1.0 \leq x \leq 1.8$ наблюдается вблизи комнатной температуры [4]. Достоинством данного семейства

сплавов также является возможность различными способами изменять температуру Кюри в широком диапазоне температур. Исследования сплавов системы $\text{LaFe}_{13-x}\text{Si}_x$ под давлением показали сильную барическую зависимость температуры Кюри $dT_C/dP \approx -0.6$ К/кбар [5]. Легирование этого сплава различными химическими элементами приводит к изменению параметра кристаллической решетки и изменению электронной структуры сплава, что позволяет варьировать температуру Кюри от 180 до 320 К при сохранении значительной величины МКЭ [1, 6]. Легирование атомами Ce, Pr, Nd [7], Cr [8] и Mn [9–11] приводит к наиболее заметному изменению температуры Кюри. Отметим, что только при добавлении Mn возможно снизить температуру Кюри до 19 К [12], что делает данный материал перспективным для использования в качестве рабочего тела для магнитных криокулеров [13]. Проблема поиска оптимального легирования сплавов на основе $\text{LaFe}_{13-x}\text{Si}_x$ при использовании технологии порошковой металлургии связана с по-

лучением кубической кристаллической структуры типа NaZn_{13} [14, 15], для формирования которой необходимо 15-дневный отжиг образцов при ~ 1400 К.

Еще одним из путей изменения температуры магнитного ФП в сплавах на основе $\text{La}(\text{Fe}, \text{Mn}, \text{Si})_{13}$ является гидрирование [10, 11]. Гидрированные соединения $\text{La}(\text{Fe}, \text{Mn}, \text{Si})_{13}\text{H}_x$ имеют температуру Кюри в области комнатных температур и показывают высокие значения МКЭ вблизи этого ФП [11, 16]. Основными недостатками таких соединений являются высокая чувствительность к коррозии и снижение механических характеристик. При гидрировании $\text{La}(\text{Fe}, \text{Mn}, \text{Si})_{13}$ промежуточный атом водорода вызывает увеличение объема элементарной ячейки, что приводит к необходимости в дополнительной обработке полученного порошка для оптимизации его механических свойств и защиты от коррозии.

Другой проблемой на пути создания рабочих тел для магнитных холодильников является изготовление пластинок из $\text{La}(\text{Fe}, \text{Mn}, \text{Si})_{13}\text{H}_x$ малой толщины и модификация поверхности теплообменника для увеличения скорости теплообмена и, как следствие, повышения частоты циклов и мощности магнитного холодильника. Один из простых и доступных путей решения этих проблем — изготовление полимерных композитов на основе микрочастиц с МКЭ, что позволяет как изготовить теплообменник требуемых геометрических форм и размеров, так и защитить материал рабочего тела от коррозии. Возможности изготовления композитов на основе порошков $\text{La}(\text{Fe}, \text{Mn}, \text{Si})_{13}\text{H}_x$ без существенного ухудшения их магнитокалорических свойств были продемонстрированы в работах [11, 16–20], где также приведены различные технологические подходы для изготовления композитов на основе таких порошков. Возможность создания магнитных регенераторов различных геометрических форм с помощью аддитивных технологий продемонстрирована в [21], образцы на основе $\text{La}(\text{Fe}, \text{Si})_{13}$ в форме сетки получены с помощью селективного лазерного плавления в [22–24]. Однако высокие температуры в процессе плавления могут привести к деградации магнитокалорических свойств, а высокие входные требования к монодисперсности порошков, необходимых для спекания — к сложностям получения магнитокалорических материалов с требуемым составом и стабильными механическими свойствами.

Цель настоящей работы — получение композитов с различной шероховатостью поверхности и исследование их магнитокалорических свойств. В качестве основы для изготовления композитов использовали микрочастицы порошка сплава $\text{La}(\text{Fe}, \text{Mn}, \text{Si})_{13}\text{H}_x$ с гигантским МКЭ в области комнатных температур. Прямые экспериментальные результаты были подкреплены теоретическими исследованиями. Методами теории функционала электронной

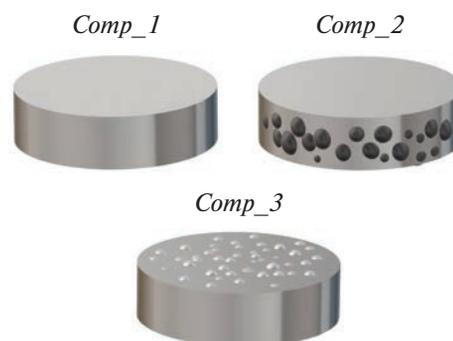


Рис. 1. Модели компоновки композитных образцов на основе LFMSH: классическая (*Comp_1*), пористая в объеме (*Comp_2*), пористая на поверхности (*Comp_3*).

плотности исследовано влияние атомов Mn и H на электронную структуру и локальные магнитные характеристики исходного сплава $\text{La}(\text{Fe}, \text{Si})_{13}$.

ИЗГОТОВЛЕНИЕ КОМПОЗИТНЫХ ОБРАЗЦОВ

В настоящей работе исследовали четыре серии образцов: исходный микрочастицы порошка гидрированного интерметаллического сплава $\text{LaFe}_{11.4}\text{Mn}_{0.3}\text{Si}_{1.3}\text{H}_{1.6}$ (LFMSH) (Vacuumschmelze GmbH, Германия) и три серии композитов на его основе. Гранулы микрочастицы порошка сплава LFMSH имели случайную форму, их размеры варьировались в диапазоне 200–600 мкм. Модели изготовленных композитов приведены на рис. 1. Выбор различных протоколов компоновки композитов был основан на потребности в сравнении магнитокалорических свойств образцов: без модификации (*Comp_1*), а также, в которых пористость была создана по всему объему образца (*Comp_2*) и на поверхности (*Comp_3*). Для этого композитные образцы из микрочастицы порошка LFMSH изготавливали по трем различным технологическим протоколам. Первая серия композитов (*Comp_1*) была изготовлена по подробно описанной технологии [16]. Наполнитель из исходного микрочастицы порошка LFMSH смешивали со связующим — эпоксидным клеем ЭДП 2, до однородного состояния. Массовая доля связующего (эпоксидная основа + отвердитель) составляла 10% от общей массы состава. Полученную смесь прессовали под давлением 2 ГПа в таблетки диаметром 10 мм. Образцы в виде таблеток затем сушили при комнатной температуре в течение 24 ч.

Вторая серия композитов (*Comp_2*) была изготовлена методом выщелачивания наполнителей, который обычно используется для получения материалов с пористой микроструктурой. Основная идея метода базируется на использовании добавки к наполнителю, которая растворима в среде, инертной к основной матрице (LFMSH + эпокси-

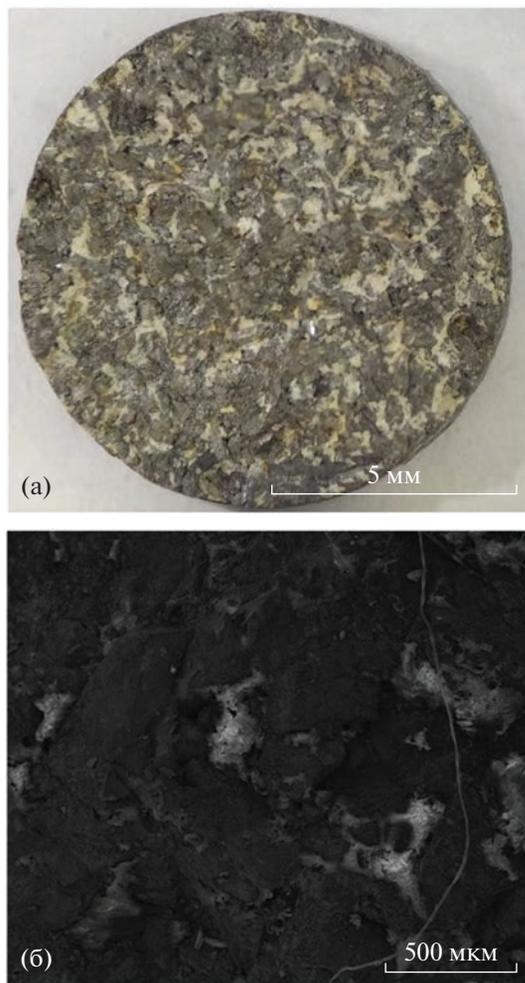


Рис. 2. Снимки поверхности композитного образца *Comp_3*, полученные: (а) оптическим методом и (б) с помощью СЭМ. Темносерые гранулы – наполнитель – порошок LFMSH.

сидная смола). Пористость образца и размер пор в данном методе определяются концентрацией и размерами растворимой добавки. В качестве вымываемой добавки чаще всего используют водорастворимые гранулы, например, NaCl [25]. Поскольку водный раствор NaCl приводит к коррозии LFMSH, то в качестве вымываемой добавки нами был использован пищевой сахар в форме гранул с размерами в диапазоне 500–800 мкм. Далее была применена процедура, аналогичная процедуре получения композитов *Comp_1*, но с добавлением гранул сахара в массовом соотношении 1 : 2 к основной матрице. После затвердевания добавку вымывали путем вымачивания образцов в 100 мл дистиллированной воды в ультразвуковой ванне в течение 1 ч. Для лучшего удаления добавки процедуру повторяли несколько раз с заменой дистиллированной воды. По окончании процедуры образцы сушили в сушильном шкафу при температуре 333 К в течение 24 ч.

Для третьей серии композитов (*Comp_3*) сначала подготавливали основную матрицу по процедуре *Comp_1*, затем отвешивали гранулы сахара в массовом соотношении 1 : 2 к основной матрице и делили на две равные по массе части. Первую часть засыпали в пресс-форму, на нее сверху укладывали готовую композитную смесь, а сверху укладывали вторую часть гранул сахара. Полученная трехслойная структура в форме сэндвича (центр – композитная смесь, верхний и нижние слои – гранулы сахара) прессовали под давлением 2 ГПа. Прессованные таблетки высушивали при комнатной температуре по протоколу *Comp_1*. Затем, с помощью процедуры, описанной для *Comp_2*, из полученной сэндвич-структуры вымывали сахар. Таким образом, полученный образец *Comp_3* представлял собой цельный композит с микроструктурой, схожей с *Comp_1*, но с модифицированной шероховатой поверхностью, повторяющей форму кристаллитов гранул сахара. Отличие образцов *Comp_1* и *Comp_3*, состоит в разной площади поверхности, что важно при проектировании рабочего тела магнитного холодильника.

ПРЯМЫЕ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ

Фотографии поверхности композитного образца *Comp_3*, полученные с помощью оптического микроскопа и сканирующего электронного микроскопа (СЭМ), приведены на рис. 2. Как видно из рисунка, поверхность образца модифицирована по формам и размерам гранул сахара, которые были использованы в качестве растворимых шаблонов. По всей поверхности образца наблюдаются области площадью менее 0.06 мм^2 с остатками клея, который выполняет роль связующего гранул микропорошка LFMSH.

Температура магнитного ФП в микропорошке LFMSH, заявленная производителем, составляет $T_c = 295.9 \text{ К}$. Температурные зависимости намагниченности микропорошка LFMSH были получены на вибрационном магнитометре (Lake Shore 7407 Series) при нагреве и охлаждении образца в магнитном поле $\mu_0 H = 1 \text{ Тл}$, а также в разных полях от 10 мТл до 1.6 Тл в режиме нагрева (рис. 3а). При ФП из ферромагнитного (ФМ) в парамагнитное (ПМ) состояние наблюдается сильное изменение намагниченности образца ($\sim 100 \text{ А м}^2/\text{кг}$), что может свидетельствовать о значительном МКЭ вблизи температур данного ФП. Гистерезис в данной зависимости свидетельствует о том, что в образце происходит магнитоструктурный ФП 1-го рода (рис. 3а).

Полевая зависимость намагниченности микропорошка LFMSH при $T = 270 \text{ К}$ (в ФМ-состоянии) в поле до 1.6 Тл представлена на рис. 3б.

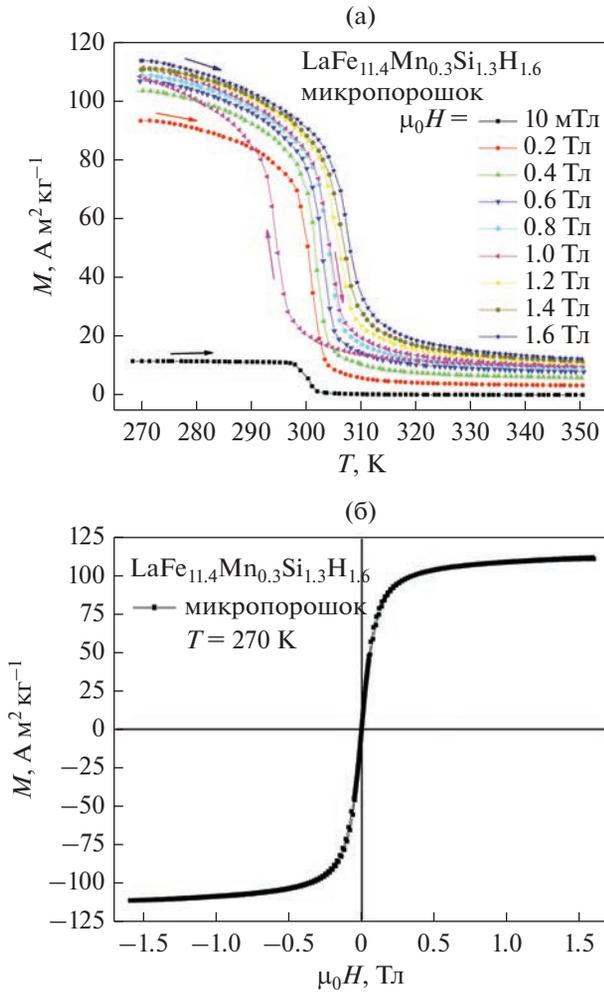


Рис. 3. (а) Температурные зависимости намагниченности микропорошка LFMSH при нагреве и охлаждении в магнитном поле $\mu_0 H = 1$ Тл, и в разных полях от 10 мТл до 1.6 Тл в режиме нагрева. (б) Полевая зависимость намагниченности микропорошка LFMSH при $T = 270$ К.

Для оценки изотермического МКЭ изменение магнитной энтропии ΔS было определено из зависимостей $M(T)$ для различных магнитных полей (рис. 4) с использованием соотношений Максвелла в интегральной форме:

$$\Delta S(T)_{\Delta H} = \int_0^H \frac{\partial M(T, H)}{\partial T} \Delta H, \quad (1)$$

согласно известной методике, также использованной в работе [26].

Адиабатический МКЭ в исходном микропорошке LFMSH и композитах на его основе был исследован путем прямого измерения изменения температуры образца ΔT при циклическом приложении магнитного поля в $\mu_0 H = 1.2$ Тл. Для исследований использовали оригинальный метод,

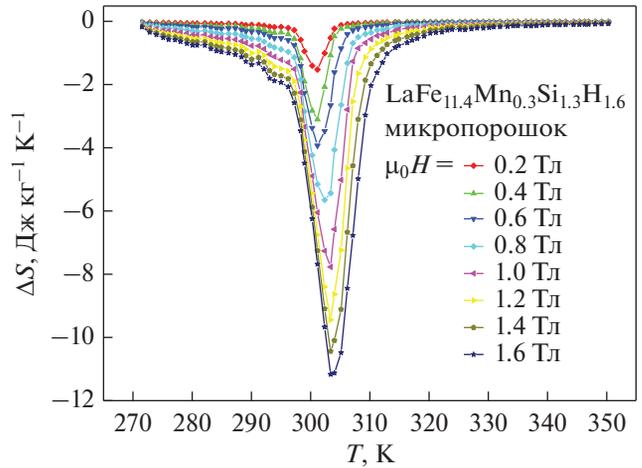


Рис. 4. Температурная зависимость изменения магнитной энтропии ΔS сплава LFMSH вблизи ФП в разных магнитных полях от 0.2 до 1.6 Тл.

подробно описанный в [27], в котором источником магнитного поля является система постоянных магнитов с регулируемой частотой вращения, составившей 2 Гц. Для измерения температуры образцов была использована дифференциальная микротермопара типа Т (медь—константан) с толщиной проводов 40 мкм, точные значения температуры образца устанавливали с помощью термоконтроллера LakeShore Model 335.

Результаты измерений МКЭ в магнитном поле $\mu_0 H = 1.2$ Тл вблизи температуры Кюри в микропорошке LFMSH и композитах на его основе представлены на рис. 5 в режимах нагрева и охлаждения образцов. Максимальные значения адиабатического МКЭ для микропорошка LFMSH составили: $\Delta T = 2.7$ К при $T_0 = 291$ К в режиме нагрева, и $\Delta T = 3$ К при $T_0 = 287$ К в режиме охлаждения образца. Максимальные значения МКЭ для композитных образцов оказались примерно в 2 раза ниже, чем в чистом микропорошке LFMSH (рис. 5).

Обращает на себя внимание тот факт, что деградация МКЭ наблюдается для всех прессованных образцов и, как заметно из рис. 5, величины максимумов ΔT для прессованных образцов существенно не отличаются. Это говорит о том, что преобладающую роль в деградацию магнитокалорических свойств вносят не потери тепла на пассивном клеевом связующем, а механическое давление.

Зависимость величины МКЭ от давления прессовки для образца $\text{LaFe}_{11.6}\text{Si}_{1.4}$ была исследована в работе [17], где авторами были использованы различные давления прессовки до 2 ГПа. Там же было установлено, что для прессованного при 2 ГПа образца наблюдается максимальное значение $\Delta T = 4.5$ К в магнитном поле $\mu_0 H = 1.9$ Тл, в то

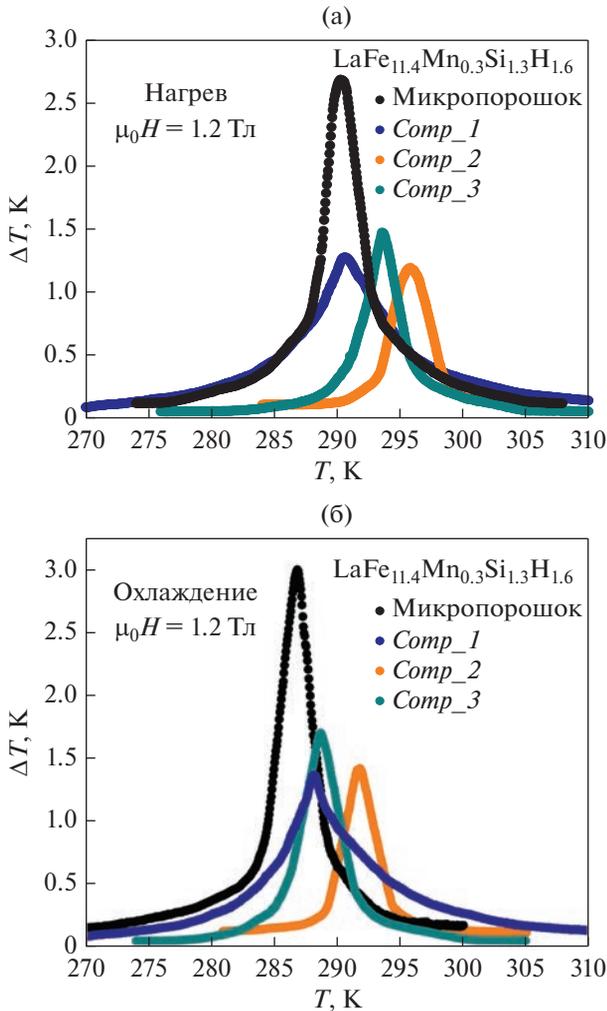


Рис. 5. Температурные зависимости адиабатического изменения температуры ΔT для порошка сплава LFMSh и композитов на его основе, полученные в циклическом магнитном поле $\mu_0 H = 1.2$ Тл с частотой 2 Гц в режимах: (а) нагрева и (б) охлаждения.

время как для порошка в том же поле МКЭ составил $\Delta T = 7.8$ К. Оптимальным протоколом, определенным в [17], является использование крупных гранул с размерами более 0.1 мм и давления прессовки, не превышающего 0.3 ГПа, при котором образец сохраняет магнитокалорические свойства, близкие к исходному порошку. В нашем случае механически стабильную структуру наблюдали при давлении прессовки 2 ГПа, что могло внести основной вклад в деградацию МКЭ.

Следует также отметить, что величина МКЭ для *Comp_2* заметно меньше, чем для остальных образцов, что связано с протоколом его получения, при котором не все гранулы сахара могут быть вымыты при получении пористой структуры. Кроме того, при долговременном и интенсивном использовании воды для растворения шабло-

нов-гранул возрастают риски коррозии, которая также приводит к ухудшению магнитокалорических свойств.

Как упоминали ранее, изменение магнитотепловых свойств возможно за счет текстурирования образца на макроуровне (создание различного рода композитов), или за счет легирования функционального материала. Эксперимент показал, что за счет создания композитной структуры возможно изменить температуру ФП. Далее мы с помощью теоретического расчета изучим вопрос о возможности более точной подстройки температуры Кюри за счет легирования $\text{La}(\text{Fe}, \text{Si})_{13}$ атомами Si, Mn и H.

ЭЛЕКТРОННАЯ СТРУКТУРА И МЕЖАТОМНЫЕ ОБМЕННЫЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ

В представленной работе с помощью полнорелятивистского пакета SPRKKR v8.6 [28, 29] в рамках теории функционала электронной плотности выполнен расчет электронной структуры и проведена оценка параметров межатомных обменных взаимодействий для выбранных сплавов $\text{LaFe}_{13-x}\text{Si}_x$ (табл. 1). Предварительные расчеты показали, что использование GGA-приближения для обменно-корреляционной энергии (в сравнении с LDA-приближением) приводит к чрезмерному завышению “теоретической” температуры Кюри, поэтому в дальнейшем обменно-корреляционную энергию вычисляли в LDA приближении [30]. Для кристаллического потенциала использовали приближение атомных сфер. Расчет электронной структуры сплава проводили в приближении когерентного потенциала для модели неупорядоченного сплава. Сплавы $\text{LaFe}_{13-x}\text{Si}_x$ имеют кубическую кристаллическую структуру типа NaZn_{13} (пространственная группа $Fm\bar{3}c$, рис. 6) [31], в которой атомы Fe занимают два типа позиций $\text{Fe}_I - 8b(0,0,0)$ и $\text{Fe}_{II} - 96i(0,y,z)$. 12 атомов Fe_{II} находятся в вершинах правильного икосаэдра, в центре которого находится Fe_I . Предполагается, что атомы Si равномерно распределены по позициям Fe_{II} [31]. Атомы La занимают позиции типа $8a(1/4,1/4,1/4)$, параметры кристаллической решетки взяты из [31] ($a = 11.461$, $y = 0.179$, $z = 0.1168$ Å). Поскольку параметры кристаллической решетки слабо изменяются в исследуемом диапазоне концентраций Si [31], в дальнейших расчетах эту зависимость учитывать не будем.

Межатомные обменные интегралы рассчитывали по методике [32, 33], основанной на расчете второй производной функционала полной энергии по отклонениям избранной пары спинов от положения равновесия. В качестве основной для расчета обменных интегралов выбрана ФМ-конфигурация спинов. Используемая методика так-

Таблица 1. Зависимость основных межатомных обменных интегралов от концентрации Si (J_{ij} в мЭВ)

Тип обмена	Fe _{II} –Fe _{II}	Fe _I –Fe _{II}	Fe _{II} –Fe _{II}	Fe _{II} –Fe _{II}	Fe _{II} –Fe _{II}	La–Fe _{II}	Fe _{II} –Fe _{II}	Fe _I –Fe _{II}
Обозначение	J_1	J_2	J_3	J_4	J_5	J_6	J_7	J_8
R_{ij}/a	0.213	0.214	0.218	0.223	0.234	0.292	0.302	0.342
LaFe ₁₃	20.3	6.5	22.9	20.2	7	1.8	–1.6	4
LaFe ₁₂ Si	16.8	5.6	19.1	15	4.5	0.5	0.5	3.2
LaFe _{11.8} Si _{1.2}	17.0	5.8	18.5	14.8	4.1	0.5	0.9	3.1
LaFe _{11.5} Si _{1.5}	17.1	6	18	14.4	3.9	0.5	1.3	3
LaFe ₁₁ Si ₂	17.9	6.1	16.9	13.6	3.5	0.5	2	2.5
LaFe ₁₀ Si ₃	18.6	6.5	15.6	12.5	2.6	0.4	2.5	1.6

же позволяет рассчитывать параметры взаимодействия Дзялошинского–Мория [34]. Таким образом, система коллективизированных электронов заменяется эффективным спиновым гамма-тоннианом вида

$$H = -\frac{1}{2} \sum_{i \neq j} (J_{ij}^{\alpha\beta} e_i^\alpha e_j^\beta + \bar{D}_{ij} \bar{e}_i \times \bar{e}_j), \quad (2)$$

где \bar{e}_i – единичный вектор, указывающий направление магнитного момента на узле i , $J_{ij}^{\alpha\beta}$ – коэффициенты матрицы обменного взаимодействия, $\alpha, \beta = x, y$, \bar{D}_{ij} – параметры описывающие взаимодействие Дзялошинского–Мория. В исследуемой системе \bar{D}_{ij} и недиагональные члены J_{ij}^{xy}, J_{ij}^{yx} не превышают 0.3 мЭВ, поэтому в дальнейших расчетах не учитываются.

Согласно проведенным расчетам, в ФМ-фазе LaFe_{13-x}Si_x магнитный момент элементарной ячейки, содержащей 28 атомов, изменяется от 37.2 μ_B для LaFe_{10.0}Si_{3.0} до 51.3 μ_B для LaFe_{12.0}Si_{1.0}. Магнитные моменты атомов изменяются от –0.29 до –0.37 μ_B для La, от 1.574 до 1.915 μ_B для железа в позиции Fe_I, от 1.964 до 2.12 μ_B для железа в позиции Fe_{II}, и от –0.119 до –0.17 μ_B для Si, что согласуется как с данными расчета методом FLAPW [35] для LaFe_{11.31}Si_{1.69} ($M(\text{Fe}_I) = 2.07 \mu_B$, $M(\text{Fe}_{II}) = 2.42 \mu_B$), так и с результатами нейтронографии [36] для LaFe_{11.4}Si_{1.6} ($M(\text{Fe}_I) = 1.59 \mu_B$, $M(\text{Fe}_{II}) = 2.12 \mu_B$).

Типичные зависимости основных обменных интегралов от межатомного расстояния для LaFe_{13-x}Si_x показаны на рис. 7. Как видно из рисунка, обменные интегралы достаточно быстро уменьшаются с увеличением межатомного расстояния и не превышают 1 мЭВ уже на расстоянии $0.5a$. Наиболее значимыми являются обменные взаимодействия между атомами Fe_{II} (~18 мЭВ). Взаимодействие Fe_{II}–Fe_I (между оболочкой икосаэдра и его центром) примерно в три раза меньше (~6 мЭВ). Анализ позволил выделить четыре

наиболее значимых обменных взаимодействия в исследуемой системе (см. также рис. 6).

Увеличение концентрации Si в диапазоне $x = 1-3$ приводит к разнонаправленному изменению J_{ij} (табл. 1). Обменные интегралы J_1 и J_3 соответствуют взаимодействию атомов Fe_{II} из соседних икосаэдров и при увеличении содержания кремния ведут себя по-разному: J_1 – немонотонно зависит от концентрации Si, J_3 – убывает. Обменные интегралы, соответствующие взаимодействию атомов Fe_{II}, находящихся в вершинах икосаэдра – J_4, J_5 , ведут себя ожидаемо – убывают при увеличении содержания Si. Аналогичное поведение показывает и J_2 , характеризующий взаимодействие между Fe_I, находящимся в центре, и атомами Fe_{II}, расположенными в вершинах икосаэдра. Отметим, что случай малых концентраций Si требует отдельного рассмотрения в буду-

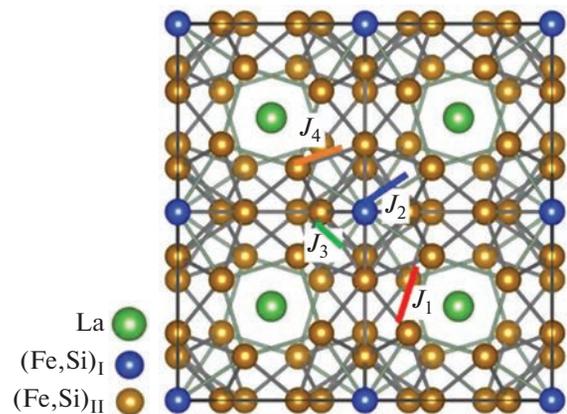


Рис. 6. Кристаллическая структура LaFe_{13-x}Si_x и основные межатомные обменные интегралы, где J_1 – обменный интеграл между Fe_{II}–Fe_{II} из соседних икосаэдров, J_2 – обменный интеграл между Fe_I–Fe_{II} (между оболочкой икосаэдра и его центром), J_3 – это обменный интеграл между Fe_{II}–Fe_{II} из соседних икосаэдров, J_4 – обменный интеграл между Fe_{II}–Fe_{II}.

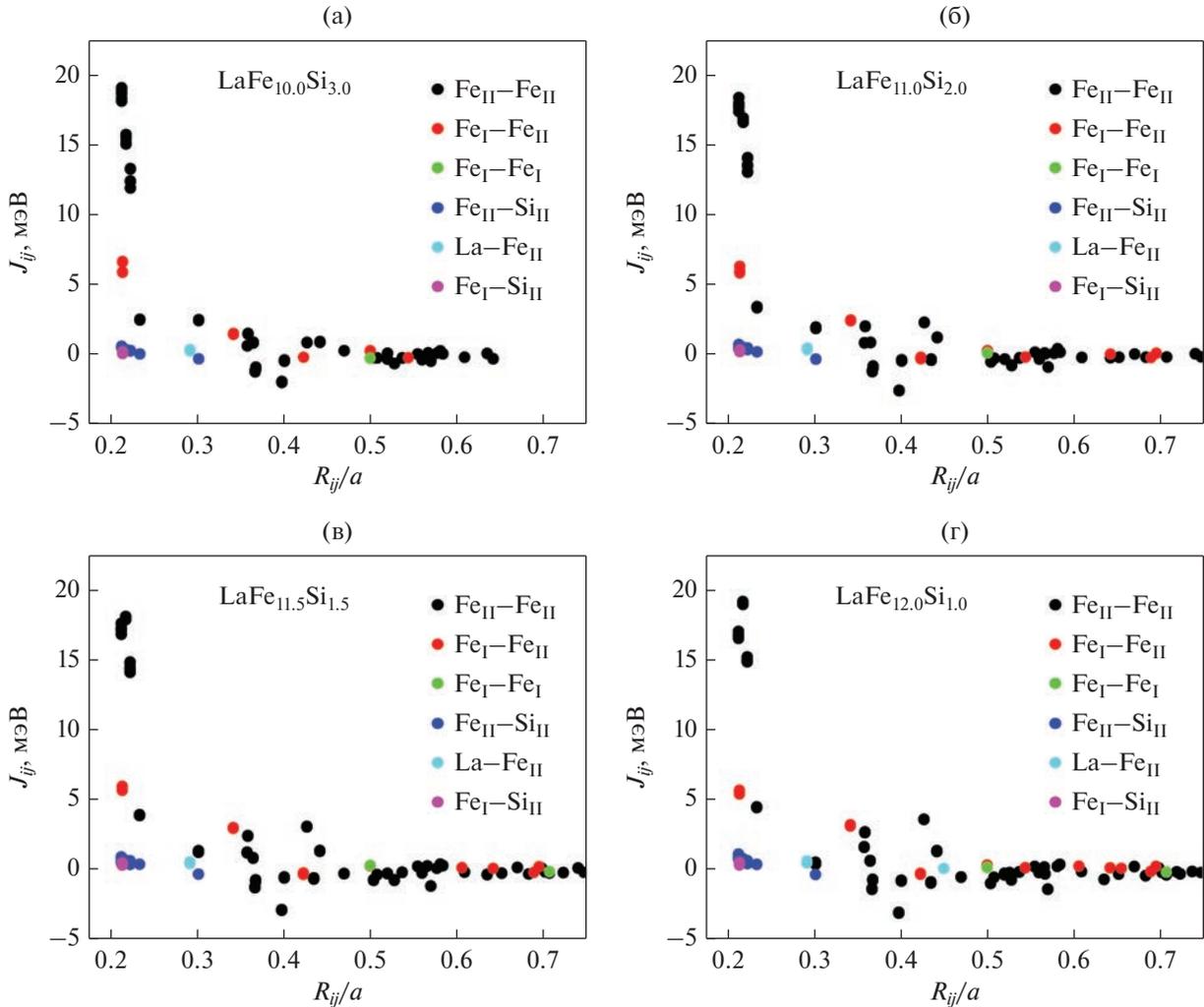


Рис. 7. Зависимости величин межатомных обменных интегралов в сплавах $\text{LaFe}_{13-x}\text{Si}_x$ от межатомного расстояния (в единицах постоянной решетки a).

шем, поскольку обменные интегралы, рассчитанные для гипотетического ФМ LaFe_{13} , выбиваются из вышеприведенной тенденции.

На основе рассчитанных обменных интегралов в рамках классической модели Гейзенберга методом Монте-Карло (МК) [37] рассчитан температурный ход намагниченности и оценено влияние Si на температуру Кюри исследуемых сплавов (рис. 8). Вычислительная ячейка содержала $12 \times 12 \times 12$ элементарных ячеек и 48384 атомов. Для достижения термодинамического равновесия выполняли 5000 МК-шагов, после чего проводили усреднение по 10000 МК-шкагам. Каждый МК-шаг соответствует перевороту одного спина. Отметим что оцененные из рис. 8 температуры Кюри значительно отличаются от экспериментальных $T_C = 610$ К (теория) против 192 К (эксперимент) для $\text{LaFe}_{11.8}\text{Si}_{1.2}$, и $T_C = 660$ К (теория) против 229 К (эксперимент) для $\text{LaFe}_{11.0}\text{Si}_{2.0}$ [36]. Однако

более важным результатом является тот факт, что из приведенных вычислений смогли корректно оценить изменение температуры ФП при увеличении концентрации Si.

Для выяснения причины такого значительно расхождения в абсолютных значениях температуры Кюри между теорией и экспериментом нами было проведено исследование влияния распределения атомов Si по позициям Fe на величину обменных взаимодействий и температурную зависимость $M(T)$. Расчеты выполнены для серии сплавов $\text{La}(\text{Fe}_{1-\delta}\text{Si}_\delta)_1(\text{Fe}_{10.8+\delta}\text{Si}_{1.2-\delta})_{11}$, где δ – доля атомов Si в позиции Fe_1 (типа $8b$).

Рассчитанные методом Монте-Карло температурные зависимости намагниченности при различных δ представлены на рис. 9. Как видно из рисунка, переход Si в центр икосаэдра приводит к сильному (в три раза) снижению температуры ФП из ФМ в ПМ-фазу, приближая ее к экспери-

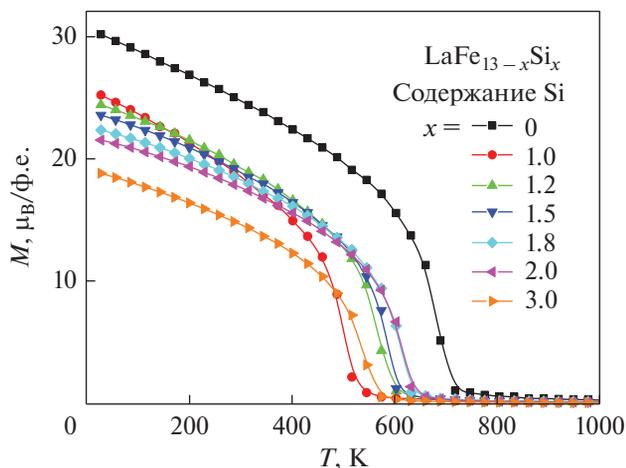


Рис. 8. Влияние содержания атомов Si на температурные зависимости намагниченности для сплавов $\text{LaFe}_{13-x}\text{Si}_x$.

ментальной (~180 K). Причиной этого является уменьшение обменного взаимодействия между соседними икосаэдрами (табл. 2, J_1, J_2) при перераспределении атомов Si по позициям. Кроме того, такое перераспределение Si сопровождается значительным уменьшением полной энергии элементарной ячейки (врезка на рис. 9). Тем самым становится очевидно, что в дальнейшем необходимо более тщательно выбирать позиции замещения в кристаллической решетке при выполнении расчетов из первых принципов.

Для изучения влияния гидрирования и легирования Mn на локальные магнитные характеристики $\text{La}(\text{Fe},\text{Si})_{13}$ в пакете SPRKKR v8.6 был выполнен расчет электронной структуры и проведена оценка параметров межатомных обменных взаимодействий для $\text{LaFe}_{11.4}\text{Mn}_{0.3}\text{Si}_{1.3}$ и $\text{LaFe}_{11.4}\text{Mn}_{0.3}\text{Si}_{1.3}\text{H}_{1.6}$. Параметры кристаллической решетки соответствуют экспериментальным данным для синтезированного соединения $\text{LaFe}_{11.4}\text{Mn}_{0.3}\text{Si}_{1.3}\text{H}_{1.6}$ ($a = 11.57$, $y = 0.179$, $z = 0.1168$ Å). Атомы H занимают междоузельные позиции с симметрией $24d(0,1/4,1/4)$. При расчете предполагали, что атомы Fe, Mn, Si равномерно распределены по позициям типа $8b$ и $96i$.

Полученная в результате расчетов электронная структура приведена на рис. 10. Гидрирование приводит к небольшому перераспределению d -электронов и смещает всю плотность электронных состояний вверх по энергии. Локальные магнитные моменты в $\text{LaFe}_{11.4}\text{Mn}_{0.3}\text{Si}_{1.3}$ составляют $M(\text{La}) = -0.38\mu_B$, $M(\text{Fe}_I) = 1.97\mu_B$, $M(\text{Fe}_{II}) = 2.22\mu_B$, $M(\text{Mn}_I) = -1.66\mu_B$, $M(\text{Mn}_{II}) = 1.39\mu_B$, $M(\text{Si}_I) = -0.19\mu_B$, $M(\text{Si}_{II}) = -0.16\mu_B$. Полный магнитный момент элементарной ячейки составляет $M_{\text{tot}} = 24.86\mu_B$. Добавление водорода приводит к увеличению локальных магнитных моментов La, Fe_I ,

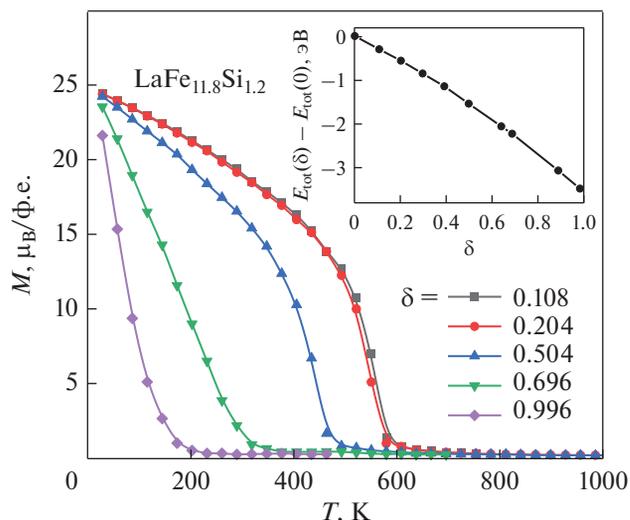


Рис. 9. Влияние перераспределения Si по позициям $\text{Fe}_I, \text{Fe}_{II}$ на температурный ход намагниченности M для $\text{LaFe}_{11.8}\text{Si}_{1.2}$; δ – доля атомов Si в позиции Fe_I . На врезке: зависимость полной энергии E_{tot} от δ .

Mn_{II} : $M(\text{La}) = -0.41\mu_B$, $M(\text{Fe}_I) = 2.02\mu_B$, $M(\text{Fe}_{II}) = 2.09\mu_B$, $M(\text{Mn}_I) = -1.32\mu_B$, $M(\text{Mn}_{II}) = 1.43\mu_B$, $M(\text{Si}_I) = -0.19\mu_B$, $M(\text{Si}_{II}) = -0.14\mu_B$.

Рассчитанные по методике [32, 33] межатомные обменные интегралы представлены на рис. 11. При замене части атомов Fe на Mn обменное взаимодействие между атомами Fe_{II} , расположенными в вершинах икосаэдра, увеличивается, также возрастает обмен между Fe_{II} и атомами Fe_I , расположенными в центре икосаэдра. В сумме это должно было бы привести к росту температуры Кюри, однако ситуацию меняет наличие атомов Mn. Магнитные моменты атомов Mn, находящихся в центре икосаэдра и в его вершинах, ориентированы антипараллельно, что сильно меняет общую

Таблица 2. Зависимость основных межатомных обменных интегралов в сплаве $\text{LaFe}_{11.8}\text{Si}_{1.2}$ от δ – доли атомов Si в позиции Fe_I (J_{ij} в мэВ)

Тип обмена	$\text{Fe}_{II}-\text{Fe}_{II}$	$\text{Fe}_I-\text{Fe}_{II}$	$\text{Fe}_{II}-\text{Fe}_{II}$	$\text{Fe}_{II}-\text{Fe}_{II}$	$\text{Fe}_{II}-\text{Fe}_{II}$
Обозначение	J_1	J_2	J_3	J_4	J_5
R_{ij}/a	0.213	0.214	0.218	0.223	0.234
$\delta = 0.108$	16.3	5.6	17.8	15.5	5.1
$\delta = 0.204$	15.6	5.5	16.9	16.0	6
$\delta = 0.504$	13.75	5.3	13.7	17.4	8.9
$\delta = 0.696$	12.6	5.1	11.5	17.9	11
$\delta = 0.9$	11.1	5.15	8.55	18.1	13.4
$\delta = 0.996$	10.4	5.2	7.1	18.1	14.6

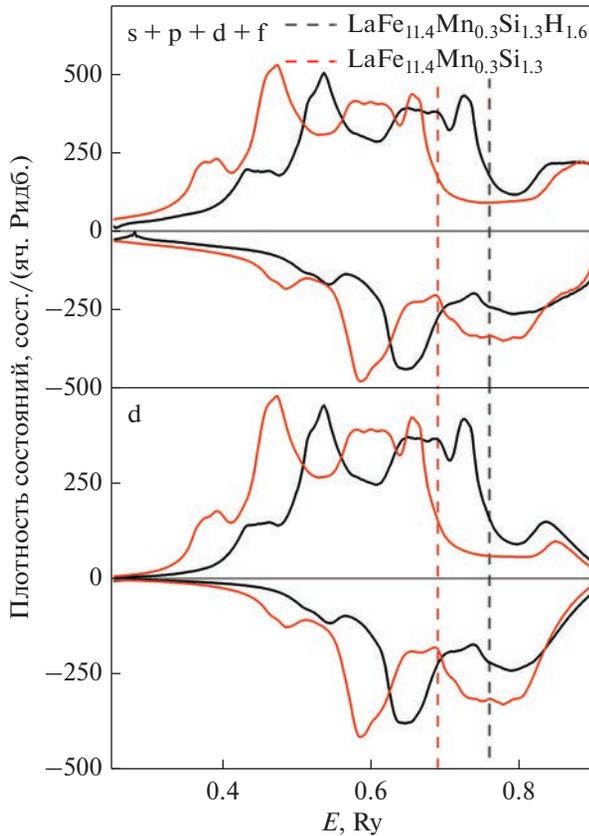


Рис. 10. Влияние водорода на плотность электронных состояний в $\text{LaFe}_{11.4}\text{Mn}_{0.3}\text{Si}_{1.3}\text{H}_{1.6}$ (черная кривая) и $\text{LaFe}_{11.4}\text{Mn}_{0.3}\text{Si}_{1.3}$ (красная кривая). Верхний рисунок соответствует поведению электронной плотности для всей оболочки, нижний рисунок отражает поведение электронов на d подоболочке.

картину распределения обменных взаимодействий.

С одной стороны, обменное взаимодействие между ближайшими $\text{Mn}_I\text{--Mn}_{II}$ положительно, составляет ~ 15 мэВ и превосходит в 2 раза аналогичное взаимодействие $\text{Fe}_I\text{--Fe}_{II}$. С другой стороны, взаимодействие между ближайшими атомами Mn в вершинах икосаэдра отрицательно (-27 мэВ) и превосходит по величине аналогичное взаимодействие между атомами Fe ($+18$ мэВ). Отметим также возникновение существенной анизотропии обменного взаимодействия $\text{Fe}_{II}\text{--Mn}_{II}$ и $\text{Mn}_{II}\text{--Mn}_{II}$ (см. для сравнения рис. 7 и рис. 11). В итоге, с учетом вышеизложенного, добавление марганца создает конкуренцию между обменными взаимодействиями в $\text{La}(\text{Fe},\text{Mn},\text{Si})_{13}$, снижает температуру Кюри и склоняет систему к образованию сложных магнитных структур.

Из всех химических элементов атом водорода имеет наименьший ионный радиус и способен заполнять пустоты в кристаллической структуре. Симметричный анализ и экспериментальные дан-

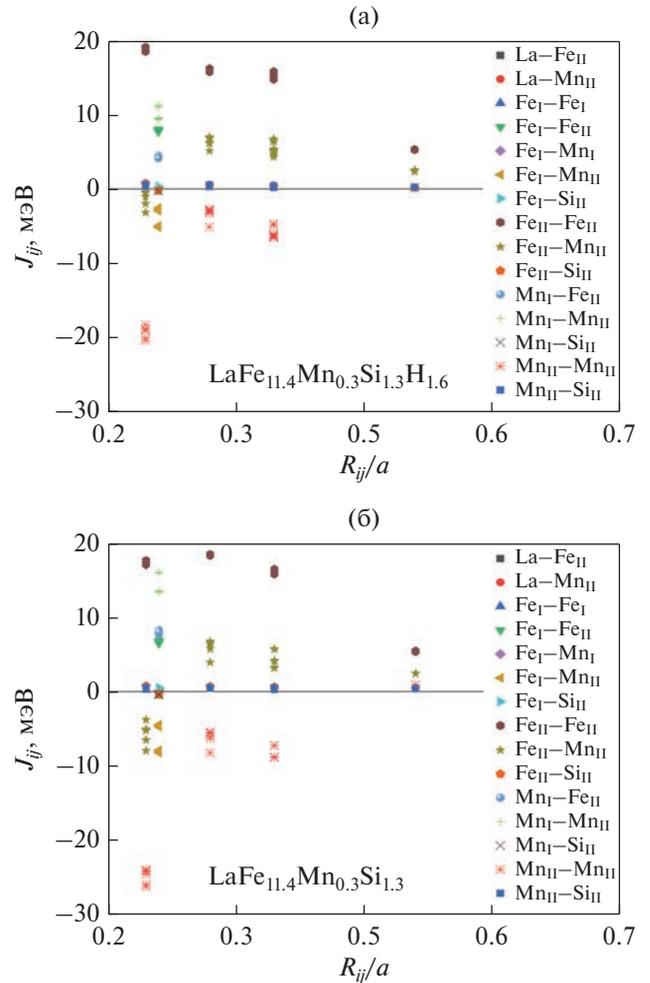


Рис. 11. Зависимость величин межатомных обменных интегралов в сплавах (а) $\text{LaFe}_{11.4}\text{Mn}_{0.3}\text{Si}_{1.3}\text{H}_{1.6}$ и (б) $\text{LaFe}_{11.4}\text{Mn}_{0.3}\text{Si}_{1.3}$ от межатомного расстояния (в единицах постоянной решетки a).

ные показывают, что водород в структуре NaZn_{13} занимает кристаллографические позиции типа $24d$ и увеличивает постоянную кристаллической решетки. В нашей модели при исследовании влияния гидрирования на $\text{La}(\text{Fe},\text{Mn},\text{Si})_{13}$ параметры решетки считали неизменными.

Согласно результатам расчета (рис. 11), гидрирование приводит к возрастанию обменных взаимодействий между атомами $\text{Fe}_{II}\text{--Fe}_{II}$ и уменьшению отрицательного обмена $\text{Fe}_{II}\text{--Mn}_{II}$ и $\text{Mn}_{II}\text{--Mn}_{II}$, что в итоге снижает конкуренцию обменных взаимодействий и должно приводить к возрастанию температуры Кюри. Последующий расчет температуры Кюри зависимости намагниченности методом Монте-Карло (рис. 12) показал возрастание температуры Кюри на 140 К. Согласно опубликованным экспериментальным данным, гидрирование сплава $\text{La}(\text{Fe},\text{Mn},\text{Si})_{13}$ приводит к увеличению температуры Кюри от 160 до 300 К, что составляет

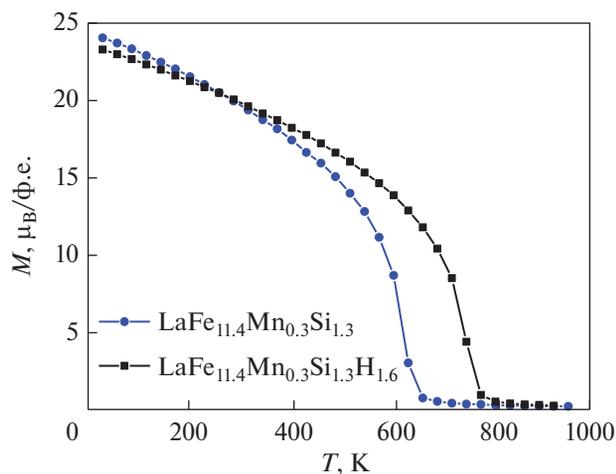


Рис. 12. Влияние гидрирования на температурную зависимость намагниченности $M(T)$ в сплавах на основе $\text{LaFe}_{11.4}\text{Mn}_{0.3}\text{Si}_{1.3}$.

как раз 140 К [38]. Поэтому использование предложенного подхода для численной оценки температурной зависимости намагниченности позволило с достаточно неплохой точностью определить относительное увеличение температуры Кюри. Различие в абсолютных значениях экспериментально и теоретически определенной температуры Кюри связано с ограниченностью используемых вычислительных мощностей, которые позволяют взять в рассмотрение лишь ограниченное количество атомов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Получены образцы композитов на основе порошков сплава $\text{LaFe}_{11.4}\text{Mn}_{0.3}\text{Si}_{1.3}\text{H}_{1.6}$ с различной пористостью и шероховатостью поверхности и исследованы их магнитокалорические свойства прямым методом в циклических магнитных полях 1.2 Тл. Максимум адиабатического изменения температуры в чистом порошке LFMSH составил $\Delta T = 3$ К при $T_0 = 287$ К в режиме охлаждения образца. Максимальные значения МКЭ для композитных образцов примерно в 2 раза ниже, чем в чистом порошке LFMSH. Однако было показано, что за счет создания композитной структуры возможно изменять температуру Кюри образца.

Теоретически рассмотрено влияние Si на магнитные свойства магнитокалорических сплавов семейства $\text{LaFe}_{13-x}\text{Si}_x$. В рамках теории функционала электронной плотности рассчитаны межатомные обменные интегралы, и в рамках классической модели Гейзенберга методом Монте-Карло рассчитаны температурные зависимости намагниченности исследуемых сплавов.

Показано, что стандартная структурная модель исследуемых сплавов [32, 33], предполагающая распределение атомов Si только по вершинам правильного икосаэдра (позиции типа Fe_{11}) дает значения температуры Кюри исследуемых сплавов, в 2–3 раза превышающие экспериментальные. Переход части атомов Si в центр икосаэдра (позиции Fe_1) приближает теоретическую температуру Кюри к экспериментальной. Такой переход является энергетически выгодным, а расхождение со стандартной структурной моделью исследуемых сплавов требует детального анализа экспериментальных данных и дальнейших расчетов.

Методами теории функционала электронной плотности исследовано влияние атомов Mn и H на электронную структуру и локальные магнитные характеристики сплава $\text{La}(\text{Fe},\text{Si})_{13}$. Замена части атомов Fe на Mn снижает общий магнитный момент и несколько понижает температуру Кюри. Гидрирование, напротив, приводит к росту обменных взаимодействий между атомами Fe, расположенными в вершинах икосаэдра, и повышению температуры Кюри. Тем самым было показано, что с помощью изменения структуры образца на макро- и микроуровне возможно изменение температуры Кюри в желаемом диапазоне температур.

ФИНАНСИРОВАНИЕ

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (проект № 22-29-01201, <https://rscf.ru/project/22-29-01201/>, ФГБУН Институт радиотехники и электроники им. В.А.Котельникова Российской академии наук, г. Москва).

Измерения намагниченности проводились на оборудовании, полученном по Программе развития МГУ им. М.В. Ломоносова.

Нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Franco V., Blázquez J.S., Ipus J.J., Law J.Y., Moreno-Ramírez L.M., Conde A. Magnetocaloric effect: From materials research to refrigeration devices // Prog. Mater. Sci. 2018. V. 93. P. 112–232.
2. Кошкидько Ю.С., Дильмиева Э.Т., Каманцев А.П., Маширов А.В., Цвик Я., Кольчугина Н.Б., Коледов В.В., Шавров В.Г. Магнито-калорические материалы для низкотемпературного магнитного охлаждения // Радиотехника и электроника. 2023. Т. 68. № 4. С. 315–325.
3. Gottschall T., Skokov K.P., Fries M., Taubel A., Radulov I., Scheibel F., Benke D., Riegg S. Gutfleisch O. Making a cool choice: the materials library of magnetic refrigeration // Adv. Energ. Mater. 2019. V. 9. № 34. P. 1901322.
4. Fujieda S., Fujita A., Fukamichi K. Large magnetocaloric effect in $\text{La}(\text{Fe}_x\text{Si}_{1-x})_{13}$ itinerant-electron meta-

- magnetic compounds // *Appl. Phys. Lett.* 2002. V. 81. № 7. P. 1276–1278.
5. *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.* Volume dependence of magnetic coupling in $\text{LaFe}_{13-x}\text{Si}_x$ based compounds // *Appl. Phys. Lett.* 2008. V. 92. P. 101904.
 6. *Jia L., Sun J.R., Shen J., Dong Q.Y., Zou J.D., Gao B., Zhao T.Y., Zhang H.W., Hu F.X., Shen B.G.* Magnetocaloric effect in the $\text{La}(\text{Fe},\text{Si})_{13}$ intermetallics doped by different elements // *J. Appl. Phys.* 2009. V. 105. P. 07A924.
 7. *Jia L.* Magnetic coupling between rare-earth and iron atoms in the $\text{La}_{1-x}\text{R}_x\text{Fe}_{11.5}\text{Si}_{1.5}$ (R = Ce, Pr and Nd) intermetallics // *Appl. Phys. Lett.* 2008. V. 92. P. 182503.
 8. *Moreno-Ramirez L.M., Romero-Muniz C., Law J.Y., Franco V., Conde A., Radulov I.A., Maccari F., Skokov K.P., Gutfleisch O.* Tunable first order transition in $\text{La}(\text{Fe},\text{Cr},\text{Si})_{13}$ compounds: retaining magnetocaloric response despite a magnetic moment reduction // *Acta Mater.* 2019. V. 175. P. 406–414.
 9. *Krautz M., Skokov K., Gottschall T., Teixeira C.S., Waske A., Liu J., Gutfleisch O.* Systematic investigation of Mn substituted $\text{La}(\text{Fe},\text{Si})_{13}$ alloys and their hydrides for room-temperature magnetocaloric application // *J. Alloy. Comp.* 2014. V. 598. P. 27–32.
 10. *Lovell E., Bez H.N., Boldrin D.C., Nielsen K.K., Smith A., Bahl C.R.H., Cohen L.F.* The $\text{La}(\text{Fe},\text{Mn},\text{Si})_{13}\text{H}_2$ magnetic phase transition under pressure // *Phys. Stat. Solidi.* 2017. V. 11. P. 1700143.
 11. *Radulov I.A., Karpenkov D.Yu., Skokov K.P., Karpenkov A.Yu., Braun T., Brabänder V., Gottschall T., Pabst M., Stoll B., Gutfleisch O.* Production and properties of metal-bonded $\text{La}(\text{Fe},\text{Mn},\text{Si})_{13}\text{H}_x$ composite material // *Acta Mater.* 2017. V. 127. P. 389–399.
 12. *Fujieda S., Fujita A., Kawamoto N., Fukamichi K.* Strong magnetocaloric effects in $\text{La}_{1-z}\text{Ce}_z(\text{Fe}_{x-y}\text{Mn}_y\text{Si}_{1-x})_{13}$ at low temperatures // *Appl. Phys. Lett.* 2006. V. 89. № 6. P. 062504.
 13. *Suslov D.A., Shavrov V.G., Koledov V.V., Mashirov A.V., Terentyev Y.A., Petrov A.O., Kamantsev A.P., Samvelov A.V., Yasev S.G., Taskaev S.V., Kolesov K.A.* Comparison of thermodynamic efficiency of cryogenic gas and solid-state magnetocaloric cycles // *Chelyabinsk Phys. Math. J.* 2020. V. 5. P. 612–617.
 14. *Liu J.J., Zhang Y., Xia W.X., Du J., Yan A.R.* Systematic study of the microstructure and magnetocaloric effect of bulk and melt-spun ribbons of La-Pr-Fe-Si compounds *JMMM.* 2014. V. 350. P. 94–99.
 15. *Zong S.T., Wang C.L., Long Y., Fu B., Shi J.M., Han J., Zhao Y.Y.* Solid solubility in 1:13 phase of doping element for $\text{La}(\text{Fe},\text{Si})_{13}$ alloys // *AIP Adv.* 2016. V. 6. P. 056223.
 16. *Moreno-Ramirez L.M., Law J.Y., Borrego J.M., Barcza A., Greneche J.M., Franco V.* First order phase transition in high-performance $\text{La}(\text{Fe},\text{Mn},\text{Si})_{13}\text{H}$ despite negligible hysteresis // *J. Alloy Comp.* 2023. P. 169883.
 17. *Skokov K.P., Karpenkov D.Yu., Kuz'min M.D., Radulov I.A., Gottschall T., Kaeswurm B., Fries M., Gutfleisch O.* Heat exchangers made of polymer-bonded $\text{La}(\text{Fe},\text{Si})_{13}$ // *J. Appl. Phys.* 2014. V. 115. № 17. P. 17A941.
 18. *Radulov I.A., Skokov K.P., Karpenkov D.Yu., Braun T., Gutfleisch O.* Polymer-bonded $\text{La}(\text{Fe},\text{Mn},\text{Si})_{13}\text{H}_x$ plates for heat exchangers // *IEEE Trans. Magn.* 2015. V. 51. № 11. P. 2501204.
 19. *Radulov I.A., Skokov K.P., Karpenkov D.Yu., Gottschall T., Gutfleisch O.* On the preparation of $\text{La}(\text{Fe},\text{Mn},\text{Si})_{13}\text{H}_x$ polymer-composites with optimized magnetocaloric properties // *JMMM.* 2015. V. 396. P. 228–236.
 20. *Radulov I.A., Karpenkov D.Yu., Specht M., Braun T., Karpenkov A.Yu., Skokov K.P., Gutfleisch O.* Heat exchangers from metal-bonded $\text{La}(\text{Fe},\text{Mn},\text{Si})_{13}\text{H}_x$ powder // *IEEE Trans. Magn.* 2017. V. 53. № 11. P. 2502907.
 21. *Tušek J., Kitanovski A., Poredoš A.* Geometrical optimization of packed-bed and parallel-plate active magnetic regenerators // *Int. J. Refrig.* 2013. V. 36. № 5. P. 1456–1464.
 22. *Moore J.D., Klemm D., Lindackers D., Grasemann S., Träger R., Eckert J., Löber L., Scudino S., Katter M., Barcza A., Skokov K.P., Gutfleisch O.* Selective laser melting of $\text{La}(\text{Fe},\text{Co},\text{Si})_{13}$ geometries for magnetic refrigeration // *J. Appl. Phys.* 2013. V. 114. № 4. P. 043907.
 23. *Kagathara J., Wieland S., Gärtner E., Uhlenwinkel V., Steinbacher M.* Heat treatment and formation of magnetocaloric 1:13 phase in $\text{LaFe}_{11.4}\text{Si}_{1.2}\text{Co}_{0.4}$ processed by laser beam melting // *Materials.* 2020. V. 13. № 3. P. 773.
 24. *Navickaitė K., Liang J., Bahl C., Wieland S., Buchenau T., Engelbrecht K.* Experimental characterization of active magnetic regenerators constructed using laser beam melting technique // *Appl. Therm. Eng.* 2020. V. 174. P. 115297.
 25. *Polonsky L., Lipson S., Markus H.* Light weight cellular metal // *Mod. Cast.* 1961. V. 39. № 4.
 26. *Kamantsev A.P., Amirov A.A., Zaporozhets V.D., Gribanov I.F., Golovchan A.V., Valkov V.I., Pavlukhina O.O., Sokolovskiy V.V., Buchelnikov V.D., Aliev A.M., Koledov V.V.* Effect of Magnetic Field and Hydrostatic Pressure on Metamagnetic Isostructural Phase Transition and Multicaloric Response of $\text{Fe}_{49}\text{Rh}_{51}$ Alloy // *Metals.* 2023. V. 13. № 5. P. 956.
 27. *Abdulkadirova N.Z., Gamzatov A.G., Kamilov K.I., Kadirbardeev A.T., Aliev A.M., Popov Y.F., Vorob'ev G.P., Gebara P.* Magnetostriction and magnetocaloric properties of $\text{LaFe}_{11.1}\text{Mn}_{0.1}\text{Co}_{0.7}\text{Si}_{1.1}$ alloy: Direct and indirect measurements // *J. Alloy. Comp.* 2022. V. 929. P. 167348.
 28. *Ebert H. et al.* The Munich SPR-KKR package, version 8.6. <https://www.ebert.cup.uni-muenchen.de/index.php/de/software/13-sprkrk>.
 29. *Ebert H., Ködderitzsch D., Minár J.* Calculating condensed matter properties using the KKR-Green's function method – recent developments and applications // *Rep. Prog. Phys.* 2011. V. 74. P. 096501.
 30. *Vosko S.H., Wilk L.* Influence of an improved local-spin-density correlation-energy functional on the cohesive energy of alkali metals // *Phys. Rev. B.* 1980. V. 22. P. 3812–3815.
 31. *Liu X.B., Altounian Z., Ryan D.H.* Structure and magnetic transition of $\text{LaFe}_{13-x}\text{Si}_x$ compounds // *J. Phys.: Cond. Matt.* 2003. V. 15. P. 7385–7394.

32. *Liechtenstein A.I., Katsnelson M.I., Antropov V.P., Gubanov V.A.* Local spin density functional approach to the theory of exchange interactions in ferromagnetic metals and alloys // *JMMM*. 1987. V. 67. P. 65–74.
33. *Mendive Tapia E., Patrick C.E., Hickel T., Neugebauer J., Staunton J.B.* Quantification of electronic and magnetoelastic mechanisms of first-order magnetic phase transitions from first principles: application to caloric effects in $\text{La}(\text{Fe}_x\text{Si}_{1-x})_{13}$ // *arXiv e-prints*. 2023. P. arXiv:2302.06484. <https://arxiv.org/abs/2302.06484>
34. *Mankovsky S., Ebert H.* Accurate scheme to calculate the interatomic Dzyaloshinskii–Moriya interaction parameters // *Phys. Rev. B*. 2017. V. 96. P. 104416.
35. *Boutahar A., Hlil E.K., Lassri A., Fruchart D.* Magnetic and electronic studies of $\text{LaFe}_{13-x}\text{Si}_x$ compounds with $1.3 \leq x \leq 1.69$ // *JMMM*. 2013. V. 347. P. 161–164.
36. *Wang F., Wang G.-J., Hu F.-X., Kurbakov A., Shen B.-G., Cheng Z.-H.* Strong interplay between structure and magnetism in the giant magnetocaloric intermetallic compound $\text{LaFe}_{11.4}\text{Si}_{1.6}$: a neutron diffraction study // *J. Phys.: Cond. Matt.* 2003. V. 15. P. 5269–5278.
37. *Landau L.D., Binder K.* A guide to Monte-Carlo simulation in statistical physics. Second edition. Cambridge University Press, UK, 2005. 432 p.
38. *Krautz M., Beyer M., Jäschke C., Schinke L., Waske A., Seifert J.* A magnetocaloric booster unit for energy-efficient air-conditioning // *Crystals*. 2019. V. 9. № 2. P. 76.

The Magnetocaloric Effect in $\text{La}(\text{Fe},\text{Mn},\text{Si})_{13}\text{H}_x$ Based Composites: Experiment and Theory

A. P. Kamantsev^{1, *}, A. A. Amirov², D. M. Yusupov², A. V. Golovchan^{1, 3}, O. E. Kovalev^{1, 3}, A. S. Komlev⁴, and A. M. Aliev²

¹ *Kotelnikov Institute of Radioengineering and Electronics, Russian Academy of Sciences, Moscow, 125009 Russia*

² *Amirkhanov Institute of Physics DFRC RAS, Makhachkala, Republic of Dagestan, 367003 Russia*

³ *Galkin Donetsk Institute for Physics and Engineering, Donetsk, 283048 Russia*

⁴ *Lomonosov Moscow State University, Moscow, 119991 Russia*

*e-mail: kaman4@gmail.com

Abstract—Samples of composites with different porosity and surface roughness based on $\text{LaFe}_{11.4}\text{Mn}_{0.3}\text{Si}_{1.3}\text{H}_{1.6}$ (LFMSH) alloy powders were obtained, their magnetocaloric properties were studied by a direct method in cyclic magnetic fields $\mu_0 H = 1.2$ T at a frequency of 2 Hz. The maximum value of the adiabatic temperature change in pure LFMSH powder was $\Delta T = 3$ K at $T_0 = 287$ K in the sample cooling mode; for composite samples, this value turned out to be approximately 2 times lower than in the powder. The effect of Mn and H atoms on the electronic structure and local magnetic characteristics of the initial $\text{La}(\text{Fe},\text{Si})_{13}$ alloy has been studied by the methods of the electron density functional theory. Replacing some of the Fe atoms with Mn reduces the total magnetic moment and slightly lowers the Curie temperature. Hydrogenation, on the contrary, leads to an increase in exchange interactions between Fe atoms located at the vertices of the icosahedron and an increase in the Curie temperature.

Keywords: magnetocaloric effect, high magnetic fields, exchange interaction