

В.В. Ромака¹, В.А. Ромака², Ю. Стадник³, Л. Ромака³, А. Горинь³, В. Пашкевич²,
П. Гаранюк²

Моделювання властивостей напівпровідникового твердого розчину $\text{Lu}_{1-x}\text{V}_x\text{NiSb}$ за наявності магнітного упорядкування

¹Інститут дослідження твердого тіла ім. Лейбніца, Дрезден, Німеччина, yromaka@gmail.com;

²Національний університет "Львівська політехніка", Львів, Україна, volodymyr.romaka@gmail.com;

³Львівський національний університет ім. І. Франка, Львів, Україна, lyubov.romaka@gmail.com;

Проведено моделювання термодинамічних, структурних, енергетичних та магнітних властивостей напівпровідникового твердого розчину $\text{Lu}_{1-x}\text{V}_x\text{NiSb}$ за умови наявності магнітного моменту на атомах V та виникнення спонтанної намагніченості. Показано, що зміна періоду елементарної комірки $a(x)$ та ентальпії змішування $\Delta H_{\text{mix}}(x)$ мало залежить від наявності або відсутності спонтанного намагнічення. Виконані розрахунки ентальпії змішування $\Delta H_{\text{mix}}(x)$ за наявності та відсутності магнітного моменту на атомах V показують енергетичну доцільність існування сполуки VNiSb зі структурою MgAgAs . Моделювання розподілу густини електронних станів DOS за наявності магнітного моменту на атомах V виявило розщеплення енергетичних станів зі спінами вгору та вниз при збереженні забороненої зони ε_g $\text{Lu}_{1-x}\text{V}_x\text{NiSb}$. Встановлено залежність між концентрацією магнітних атомів V у $\text{Lu}_{1-x}\text{V}_x\text{NiSb}$ та температурою Кюрі T_C , коли спостерігається перехід від спонтанної намагніченості до парамагнітного стану. Напівпровідниковий твердий розчин $\text{Lu}_{1-x}\text{V}_x\text{NiSb}$ за умови наявності спонтанного намагнічення можна розглядати як перспективний магнетокалорик.

Ключові слова: магнітне упорядкування, рівень Фермі, температура Кюрі T_C .

Подано до редакції 2.05.2023; прийнято до друку 18.09. 2023.

Вступ

Напівпровідникові тверді розчини на основі фаз пів-Гейслера (стр. тип MgAgAs , пр. група $F\bar{4}3m$ [1]) є одними з найбільш досліджуваних термоелектричних матеріалів, оскільки володіють високою ефективністю перетворення теплової енергії в електричну [2]. Одним з таких матеріалів є напівпровідниковий твердий розчин $\text{Lu}_{1-x}\text{V}_x\text{NiSb}$, $x = 0-0.10$, отриманий легуванням напівпровідника p - LuNiSb атомами V шляхом заміщення у кристалографічній позиції $4a$ атомів рідкісноземельного металу Lu [3]. *A priori*, однією з особливостей такого легування було те, що атоми V володіють здатністю перебувати у різних валентних станах (від +1 до +5), а це може привести за певних умов до зміни магнітного стану матеріалу.

Комплексне дослідження структурних, електрокінетичних, енергетичних та магнітних властивостей $\text{Lu}_{1-x}\text{V}_x\text{NiSb}$ дозволило авторам [3] виявити складний характер структурних змін, при яких атоми V одночасно займають різні кристалографічні позиції, генеруючи структурні дефекти акцепторної та донорної природи, а в забороненій зоні ε_g з'являються відповідні акцепторні та донорні стани, які визначають механізми провідності. Дослідження також показали, що зразки твердого розчину $\text{Lu}_{1-x}\text{V}_x\text{NiSb}$ є парамагнетиками Паулі, в яких магнітна сприйнятливості визначається виключно електронним газом.

При експериментальному дослідженні області існування твердого розчину $\text{Lu}_{1-x}\text{V}_x\text{NiSb}$ автори [3] підтвердили результати роботи [4] про відсутність існування сполуки VNiSb (повне заміщення атомів Lu на V) зі структурою MgAgAs [1]. Важливо, що зразки

в роботі [3] та [4] готували шляхом сплавленням шихти компонентів в електродуговій печі з вольфрамовим електродом в атмосфері очищеного аргону на мідному водоохолоджуваному поді. З іншого боку, П. Крип'якевич з колегами [5] при дослідженні кристалічної структури потрійних сполук у системах Ti(V)-Fe(Co, Ni)-Sn(Sb) виявили сполуку VNiSb зі структурою MgAgAs [1]. Зазначимо, що технологія отримання зразків у роботах [3, 4] та [5] була принципово різною. У роботі [5] зразки готувалися шляхом сплавлення шихти компонентів індукційним методом за наявності сильного електромагнітного поля.

Саме ця обставина, а також зважаючи на авторитет авторів [5] та здатність атомів V перебувати у різних валентних станах, дає підстави припускати, що наявність магнітного поля при отриманні зразків могла спричинити отримання сполуки VNiSb зі структурою MgAgAs. При цьому у синтезованих зразках атоми V будуть володіти локальним магнітним моментом, а обмінна взаємодія між електронами зумовить паралельне орієнтування спінів, що приведе до виникнення спонтанної намагніченості у зразках VNiSb. Можемо також припустити, що і в напівпровідниковому твердому розчині $\text{Lu}_{1-x}\text{V}_x\text{NiSb}$ атоми V будуть володіти локальним магнітним моментом, а отримані зразки будуть магнітно упорядкованими.

З іншого боку, якщо під дією магнітного поля змінюється магнітний стан речовини та її внутрішня енергія, то відбувається виділення або поглинання теплоти. За адіабатичних умов, наприклад, при швидкому вмиканні або вимиканні магнітного поля, відбувається зміна температури речовини внаслідок магнетокалоричного ефекту. Це відкриває перспективи використання твердих розчинів на основі фаз пів-Гейслера як магнетокалориків – одного з найважливіших напрямків сучасних наукових досліджень.

Наведені нижче результати моделювання термодинамічних, структурних, енергетичних та магнітних властивостей напівпровідникового твердого розчину $\text{Lu}_{1-x}\text{V}_x\text{NiSb}$ як можливого магнетокалорика за умови наявності магнітного моменту на атомах V є першим кроком у вивченні магнетокалориків з високою ефективністю перетворення теплової енергії за наявності магнітного поля.

I. Методики дослідження

Проведено моделювання термодинамічних, структурних та енергетичних властивостей напівпровідникового твердого розчину $\text{Lu}_{1-x}\text{V}_x\text{NiSb}$ за наявності магнітного моменту на атомах V. Розрахунки розподілу густини електронних станів (DOS), функції локалізації електрона (ELF), ентальпії змішування (ΔH_{mix}), а також оптимізацію параметрів кристалічної структури проводили з використанням методу Корінгі-Кона-Ростокера (KKR) у наближенні когерентного потенціалу (Coherent Potential Approximation – CPA) та локальної густини (Local

Density Approximation – LDA). Моделювання методом KKR проводились з використанням пакету програм AkaiKKR [6] у наближенні локальної густини для обмінно-кореляційного потенціалу з параметризацією Moruzzi, Janak, Williams [7] в напів-релятивістському врахуванні остовного (core) рівня та спин-орбітальної взаємодії. Розрахунки здійснювались для k -сітки $10 \times 10 \times 10$, а зона Бріллюена була розбита на 1000 k -точок, які використовували для розрахунків спектральної функції Блоха (зонного спектру) та густини електронних станів. Ширина енергетичного вікна вибиралась так, щоб захопити напів-остовні (semi-core) стани p -елементів. Точність розрахунків положення рівня Фермі $\epsilon_F \pm 6$ мєВ.

II. Моделювання термодинамічних та структурних властивостей $\text{Lu}_{1-x}\text{V}_x\text{NiSb}$ за наявності магнітного упорядкування

Для визначення області розчинності атомів V у структурі сполуки LuNiSb (області існування твердого розчину заміщення $\text{Lu}_{1-x}\text{V}_x\text{NiSb}$) проведено моделювання термодинамічних характеристик, зокрема, ентальпії змішування $\Delta H_{mix}(x)$ у концентраційному діапазоні $x = 0-1.0$ для двох випадків: за наявності магнітного моменту на атомах V та його відсутності (рис. 1).

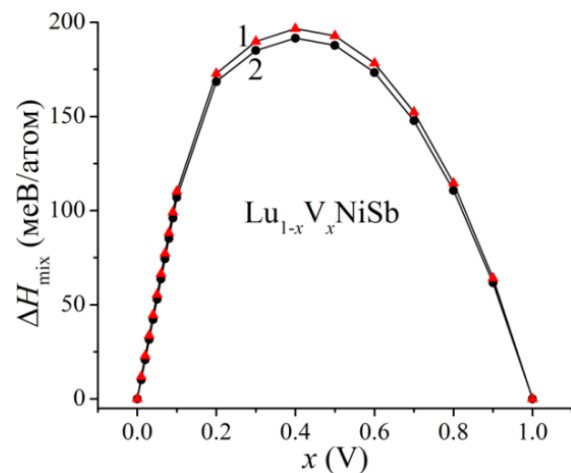


Рис. 1. Моделювання зміни значень ентальпії змішування ΔH_{mix} $\text{Lu}_{1-x}\text{V}_x\text{NiSb}$ за наявності (1) та відсутності (2) магнітного моменту на атомах V.

Як видно з результатів моделювання, наявність або відсутність магнітного моменту на атомах V мало впливає на характер поведінки ентальпії змішування $\Delta H_{mix}(x)$. Високі додатні значення ентальпії змішування $\Delta H_{mix}(x)$ вказують на відсутність розчинності атомів V у структурі сполуки LuNiSb. Однак за концентрацій атомів V $x = 0-0.10$ та $x = 0.9-1.0$ (в околі невисоких значень $\Delta H_{mix}(x)$) існує енергетична доцільність існування твердого розчину заміщення $\text{Lu}_{1-x}\text{V}_x\text{NiSb}$, а також існування сполуки VNiSb (повне заміщення атомів Lu на атоми V) зі структурою MgAgAs.

З іншого боку, рентгенівський фазовий та

рентгеноструктурний аналізи показали, що твердий розчин заміщення $\text{Lu}_{1-x}\text{V}_x\text{NiSb}$ існує за концентрацій $x = 0 - 0.10$ [3]. Зокрема, на дифрактограмах зразків $\text{Lu}_{1-x}\text{V}_x\text{NiSb}$, $x = 0 - 0.10$, відсутні сліди домішкових фаз, крім основної фази, яка індексується у структурному типі MgAgAs [1], а мікросондовий аналіз концентрації атомів на поверхні зразків показав їхню відповідність вихідним складам шихти. За більших концентрацій V , $x > 0.10$, відбувається розширення (спіноідальний розпад фази), а сполуку VNiSb зі структурою MgAgAs не виявлено.

Отже, порівнюючи отримані результати моделювання ентальпії змішування $\Delta H_{\text{mix}}(x)$ $\text{Lu}_{1-x}\text{V}_x\text{NiSb}$ за наявності магнітного моменту на атомах V та його відсутності з даними структурних досліджень [3] знаходимо певну суперечність. Так, якщо у випадку незначних концентрацій атомів V ($x = 0 - 0.10$) результати моделювання та експерименту узгоджуються, то за високих концентрацій ($x = 0.9 - 1.0$) має місце невідповідність. Адже результати моделювання ентальпії змішування $\Delta H_{\text{mix}}(x)$ за наявності та відсутності магнітного моменту на атомах V показують енергетичну доцільність існування сполуки VNiSb зі структурою MgAgAs , однак в експериментальних роботах [3, 4] вона не виявлена.

Можливо, невідповідність буде знята при іншому, ніж у роботі [3], методі синтезу зразків $\text{Lu}_{1-x}\text{V}_x\text{NiSb}$, зокрема, за наявності зовнішнього магнітного поля, як у роботі [5].

Моделювання зміни значень періоду елементарної комірки $a(x)$ $\text{Lu}_{1-x}\text{V}_x\text{NiSb}$ проведено для упорядкованого варіанту кристалічної структури та 100% розчинності атомів V у структурі сполуки LuNiSb за наявності та відсутності магнітного моменту на атомах V (рис. 2). За таких умов усі кристалографічні позиції $\text{Lu}_{1-x}\text{V}_x\text{NiSb}$ зайняті атомами у відповідності до структурного типу MgAgAs [1], а домішкові атоми V заміщають атоми Lu у позиції $4a$. З рис. 2 можемо бачити, що наявність або відсутність магнітного моменту на атомах V мало впливає на характер поведінки залежностей $a(x)$ $\text{Lu}_{1-x}\text{V}_x\text{NiSb}$ для обох випадків моделювання, а самі залежності демонструють монотонне зменшення значень. Така поведінка залежностей $a(x)$ $\text{Lu}_{1-x}\text{V}_x\text{NiSb}$, $x = 0 - 1.0$, для упорядкованого варіанту структури є прогнозованою, оскільки заміщення у позиції $4a$ атомів великого розміру Lu ($r_{\text{Lu}} = 0.173$ нм) на атоми меншого розміру V ($r_{\text{V}} = 0.134$ нм) неодмінно приведе до зменшення значень періоду елементарної комірки. Враховуючи, що атоми V ($3d^34s^2$) володіють більшою кількістю d -електронів, ніж атоми Lu ($5d^16s^2$), то заміщення у позиції $4a$ атомів Lu на атоми V зумовить появу у структурі $\text{Lu}_{1-x}\text{V}_x\text{NiSb}$ дефектів донорної природи, а в забороненій зоні ϵ_g будуть генеровані домішкові донорні стани, які визначатимуть провідність напівпровідника [8].

Отже, результати моделювання зміни періоду елементарної комірки $a(x)$ $\text{Lu}_{1-x}\text{V}_x\text{NiSb}$ за наявності та відсутності магнітного моменту на атомах V є близькими за поведінкою та характером зміни значень. Іншими словами, можливе магнітне упорядкування $\text{Lu}_{1-x}\text{V}_x\text{NiSb}$ виявити структурними

дослідженнями неможливо.

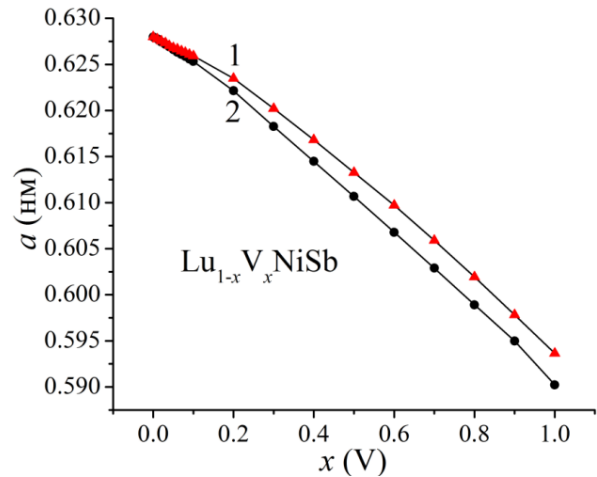


Рис. 2. Моделювання зміни значень періоду елементарної комірки $a(x)$ $\text{Lu}_{1-x}\text{V}_x\text{NiSb}$ за наявності (1) та відсутності (2) магнітного моменту на атомах V .

III. Моделювання енергетичних та магнітних властивостей $\text{Lu}_{1-x}\text{V}_x\text{NiSb}$ за наявності магнітного упорядкування

Результати моделювання розподілу густини електронних станів (DOS), поведінки рівня Фермі ϵ_F та ширини забороненої зони ϵ_g $\text{Lu}_{1-x}\text{V}_x\text{NiSb}$ для упорядкованого варіанту кристалічної структури за наявності магнітного упорядкування наведено на рис. 3. Для розуміння та порівняння впливу на електронну структуру $\text{Lu}_{1-x}\text{V}_x\text{NiSb}$ магнітного моменту на атомах V на рис. 4 показано розрахунок DOS за відсутності магнітного упорядкування. Можемо бачити, що наявність магнітного моменту на атомах V приводить до магнітного упорядкування $\text{Lu}_{1-x}\text{V}_x\text{NiSb}$ та розщеплення енергетичних станів з протилежними спінами (рис. 3). Додавання найменшої у моделюванні концентрації атомів V ($x = 0.01$) формує у забороненій зоні ϵ_g $\text{Lu}_{1-x}\text{V}_x\text{NiSb}$ поблизу зони провідності ϵ_C на станах зі спіном вгору смугу донорних станів $\epsilon_{\text{V}_D}^{\text{V}}$ (домішкову донорну зону), на яких локалізований рівень Фермі ϵ_F . Це характерно для напівпровідників електронного типу провідності, в яких електрони є основними носіями струму [8]. Натомість стани зі спіном вниз не зазнають жодних змін. За більших концентрацій атомів V , наприклад, $x = 0.03$ та $x = 0.05$, суттєво зростає концентрація домішкових донорних станів $\epsilon_{\text{V}_D}^{\text{V}}$, які за $x > 0.05$ перетинаються з дном зони провідності ϵ_C : відбувається перехід електропровідності діелектрик-метал, що є переходом Андерсона [9].

Перетин рівнем Фермі ϵ_F краю зони провідності ϵ_C змінить тип провідності напівпровідника з активаційної (для $x < 0.05$) на металічну (для $x > 0.05$) [8]: на температурних залежностях питомого опору $\ln(\rho(1/T))$ зникнуть активаційні ділянки, а значення опору ρ будуть рости з температурою [10].

Характер зміни значень розподілу густини електронних станів DOS $\text{Lu}_{1-x}\text{V}_x\text{NiSb}$ за наявності

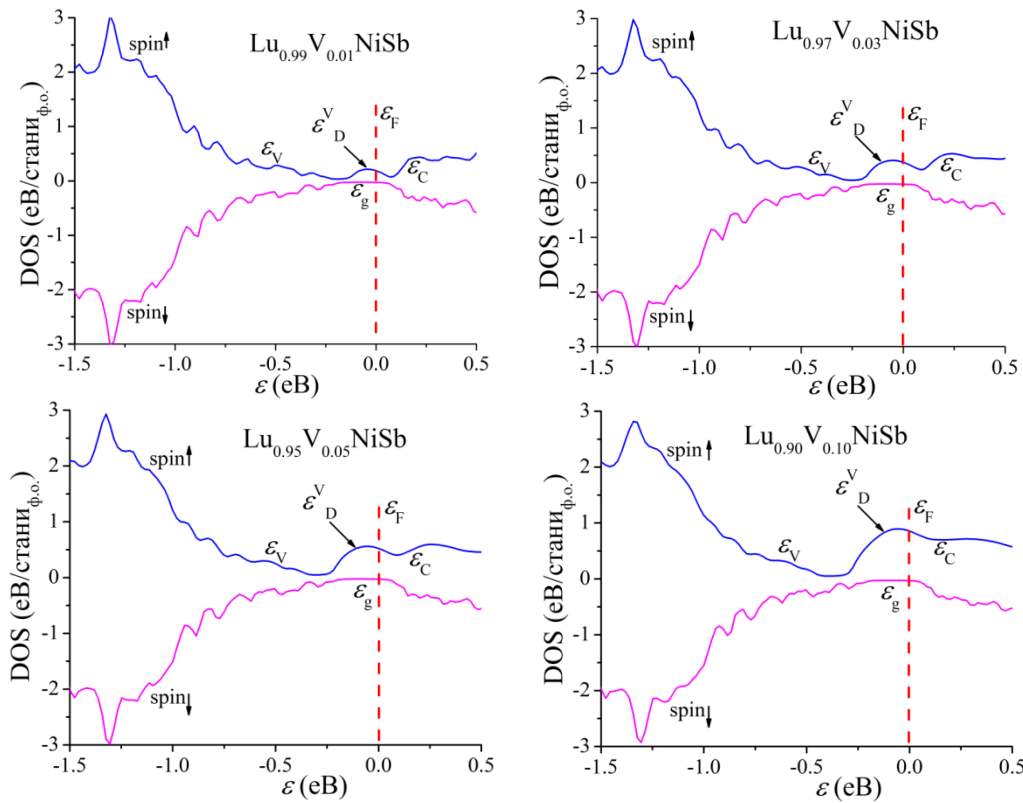


Рис. 3. Моделювання розподілу густини електронних станів DOS $\text{Lu}_{1-x}\text{V}_x\text{NiSb}$ за наявності магнітного упорядкування.

(рис. 3) та відсутності (рис. 4) магнітного упорядкування є практично однаковими для станів зі спінами вгору. Можемо прогнозувати, що поведінка кінетичних властивостей напівпровідникового твердого розчину $\text{Lu}_{1-x}\text{V}_x\text{NiSb}$ за наявності та відсутності магнітного упорядкування буде подібною за температур, вищих температури Кюрі (T_C), коли зникне магнітне упорядкування. За температури фазового переходу другого роду, якою є температура Кюрі T_C , коли руйнується спонтанна намагніченість під дією теплового руху атомів, буде мати місце стрибкоподібна зміна властивостей речовини, зокрема, магнітних та кінетичних.

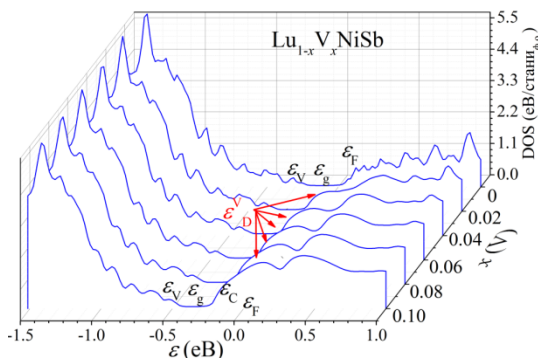


Рис. 4. Моделювання розподілу густини електронних станів DOS $\text{Lu}_{1-x}\text{V}_x\text{NiSb}$ за відсутності магнітного упорядкування.

На рис. 5 представлено результати моделювання поведінки температури Кюрі T_C напівпровідникового

твердого розчину $\text{Lu}_{1-x}\text{V}_x\text{NiSb}$ за умови наявності магнітного моменту на атомах V, що супроводжується магнітним упорядкуванням. Можемо бачити, що існує близька до лінійної залежність температури Кюрі T_C $\text{Lu}_{1-x}\text{V}_x\text{NiSb}$ від концентрації домішкових атомів V.

Отриманий результат є зрозумілим, адже чим більшою є концентрація атомів V, тим сильнішою буде обмінна взаємодія між електронами і тим важче тепловому руху атомів зруйнувати (розорієнтувати) спонтанну намагніченість.

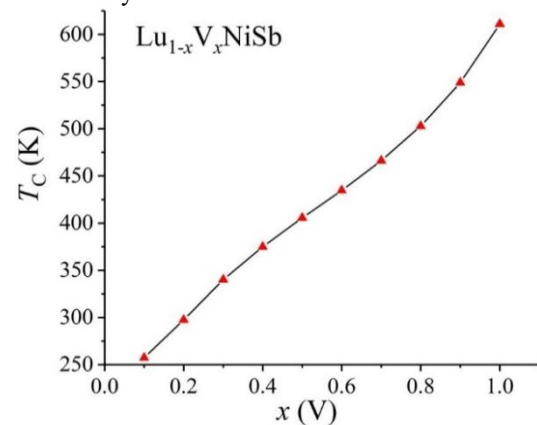


Рис. 5. Моделювання зміни значень температури Кюрі T_C $\text{Lu}_{1-x}\text{V}_x\text{NiSb}$ за наявності магнітного упорядкування

Висновки

Проведено моделювання термодинамічних, структурних, енергетичних та магнітних властивостей напівпровідникового твердого розчину $\text{Lu}_{1-x}\text{V}_x\text{NiSb}$ за

умови наявності магнітного моменту на атомах V та виникнення спонтанної намагніченості. Показано, що зміна періоду елементарної комірки $a(x)$ та ентальпії змішування $\Delta H_{\text{mix}}(x)$ мало залежить від наявності або відсутності спонтанного намагнічення. Виконані розрахунки ентальпії змішування $\Delta H_{\text{mix}}(x)$ за наявності та відсутності магнітного моменту на атомах V показують енергетичну доцільність існування сполуки VNiSb зі структурою MgAgAs . Моделювання розподілу густини електронних станів DOS за наявності магнітного моменту на атомах V виявило розщеплення енергетичних станів зі спінами вгору та вниз при збереженні забороненої зони ε_g $\text{Lu}_{1-x}\text{V}_x\text{NiSb}$. Встановлено залежність між концентрацією магнітних атомів V у $\text{Lu}_{1-x}\text{V}_x\text{NiSb}$ та температурою Кюрі T_C , коли спостерігається перехід від спонтанної намагніченості до парамагнітного стану. Напівпровідниковий твердий розчин $\text{Lu}_{1-x}\text{V}_x\text{NiSb}$ за умови наявності спонтанного намагнічення можна розглядати як перспективний магнетокалорик.

Робота виконана у рамках гранту МОН України № 0121U109766.

Ромака В. В. – д.т.н., к.х.н., доктор фізики Інституту дослідження твердого тіла ім. Лейбніца;

Ромака В. А. – д.т.н., к.ф.-м.н., професор Національного університету “Львівська політехніка”;

Стадник Ю. В. – к.х.н., провідний науковий співробітник Львівського Національного університету ім. І. Франка;

Ромака Л. П. – к.х.н., провідний науковий співробітник Львівського Національного університету ім. І. Франка;

Горинь А. М. – к.х.н., старший науковий співробітник Львівського Національного університету ім. І. Франка;

Пашкевич В. З. – к.т.н., доцент Національного університету “Львівська політехніка”;

Гаранюк П. І. – к.т.н., доцент Національного університету “Львівська політехніка”.

- [1] K. Hartjes, W. Jeitschko, *Crystal structure and magnetic properties of the lanthanoid nickel antimonides LnNiSb ($\text{Ln}=\text{La}-\text{Nd}, \text{Sm}, \text{Gd}-\text{Tm}, \text{Lu}$)*, J. Alloys Compd. 226, 81 (1995); [https://doi.org/10.1016/0925-8388\(95\)01573-6](https://doi.org/10.1016/0925-8388(95)01573-6).
- [2] V.A. Romaka, Yu.V. Stadnyk, V.Ya. Krayovskyy, L.P. Romaka, O.P. Guk, V.V. Romaka, M.M. Mykyuchuk, A.M. Horyn, *The latest heat-sensitive materials and temperature transducers*, Lviv Polytechnic Publishing House, Lviv (2020). <https://opac.lpnu.ua/bib/1131184>. [in Ukrainian].
- [3] V.A. Romaka, Yu. Stadnyk, L. Romaka, P. Demchenko, A. Horyn, V. Pashkevych, P. Haranyuk, *Peculiarities of structural, electrokinetic, energetic, and magnetic properties semiconductive solid solution $\text{Lu}_{1-x}\text{V}_x\text{NiSb}$* , J. Phys. Chem. Sol. State 24, 1 (2023); <https://doi.org/10.15330/pcss.24.1>.
- [4] [Ya.F. Lomnytska, O.P. Pavliv, *Phase equilibria in the V-Ni-Sb system*, Inorganic Materials 43, 608 (2007); <https://doi.org/10.1134/S0020168507060106>.
- [5] P.I. Kripyakevich, V.Ya. Markiv, *Crystal Structures of Ternary Compounds in the Systems $\text{Ti(V)-Fe(Co,Ni)-Sn(Sb)}$* , Dopov. Akad. Nauk Ukr. RSR, 1606 (1963). [in Ukrainian].
- [6] M. Schruter, H. Ebert, H. Akai, P. Entel, E. Hoffmann, G.G. Reddy, *First-principles investigations of atomic disorder effects on magnetic and structural instabilities in transition-metal alloys*, Phys. Rev. B, 52, 188 (1995); <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.52.188>.
- [7] V.L. Moruzzi, J.F. Janak, A.R. Williams, *Calculated Electronic Properties of Metals*, Pergamon Press, NY 1978.
- [8] B.I. Shklovskii and A.L. Efros, *Electronic properties of doped semiconductors*, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg (1984); <https://doi.org/10.1007/978-3-662-02403-4>.
- [9] N.F. Mott and E.A. Davis. *Electron processes in non-crystalline materials*. Clarendon Press, Oxford 1979; <https://doi.org/10.1002/crat.19720070420>.
- [10] V.A. Romaka, Yu.V. Stadnyk, L.P. Romaka, V.Z. Pashkevych, V.V. Romaka, A.M. Horyn, P.Yu. Demchenko, *Study of structural, thermodynamic, energy, kinetic and magnetic properties of thermoelectric material $\text{Lu}_{1-x}\text{Zr}_x\text{NiSb}$* , J. Thermoelectricity 1, 32 (2021); http://jt.inst.cv.ua/jt/jt_2021_01_en.pdf.

V.V. Romaka¹, V.A. Romaka², Yu. Stadnyk³, L. Romaka³, A. Horyn³, V. Pashkevych²,
P. Haraniuk²

Modeling of the properties of the semiconductor solid solution $\text{Lu}_{1-x}\text{V}_x\text{NiSb}$ in the presence of magnetic ordering

¹Leibniz Institute for Solid State and Materials Research, IFW-Dresden, Dresden, Germany, vromaka@gmail.com;

²National University "Lvivska Politechnika", Lviv, Ukraine, volodymyr.romaka@gmail.com;

³Ivan Franko National University of Lviv, Lviv, Ukraine, lyubov.romaka@gmail.com;

Modeling of the thermodynamic, structural, energetic and magnetic properties of the semiconductor solid solution $\text{Lu}_{1-x}\text{V}_x\text{NiSb}$ was carried out under the condition of the presence of a magnetic moment on the V atoms and the occurrence of spontaneous magnetization. It is shown that the change in the unit cell parameter $a(x)$ and the mixing enthalpy $\Delta H_{mix}(x)$ depends little on the presence or absence of spontaneous magnetization. Modeling of the distribution of the density of electronic states DOS in the presence of a magnetic moment on V atoms revealed the splitting of energy states with spins up and down while preserving the band gap ε_g of $\text{Lu}_{1-x}\text{V}_x\text{NiSb}$. The relationship between the concentration of magnetic V atoms in $\text{Lu}_{1-x}\text{V}_x\text{NiSb}$ and the Curie temperature T_C , when spontaneous magnetization is destroyed and the substance becomes paramagnetic, is established. The solid solution semiconductor $\text{Lu}_{1-x}\text{V}_x\text{NiSb}$, provided spontaneous magnetization is present, can be considered as a promising magnetocaloric.