

МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
имени М.В. ЛОМОНОСОВА

ФИЗИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ

На правах рукописи



Гимаев Радэль Радикович

**Особенности магнитокалорического эффекта и магнитных свойств
сплавов Fe-Rh в области фазового перехода
антиферромагнетизм – ферромагнетизм**

Специальность 01.04.11 – «Физика магнитных явлений»

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание ученой степени

кандидата физико-математических наук

Научный руководитель:

доктор физико-математических наук

профессор Тишин А.М.

Москва - 2017

Оглавление

Введение	3
ГЛАВА 1. Литературный обзор	11
1.1. Сплавы на основе железа и родия (Fe-Rh): кристаллическая структура, фазовый переход АФМ – ФМ, магнитные и электронные свойства.....	11
1.2. Диаграмма состояния двухкомпонентной системы Fe-Rh	21
1.3. Получение объемных сплавов Fe-Rh. Влияние тепловой обработки на температуру фазового перехода АФМ – ФМ, магнитные свойства сплавов Fe-Rh.....	24
1.4. Фазовый переход первого рода АФМ–ФМ и МКЭ в сплавах Fe-Rh.....	29
1.5. Перспективы использования сплавов на основе Fe-Rh.....	43
ГЛАВА 2. Образцы и методика измерений	45
2.1. Образцы для измерений	45
2.2. Методика изготовления образцов	47
2.3. Экспериментальные методики	48
2.3.1. Рентгенофазовый анализ и нейтронография.	48
2.3.2. Измерение намагниченности	51
2.3.3. Измерение МКЭ	54
ГЛАВА 3. Магнитные и структурные свойства сплавов на основе Fe-Rh	59
3.1. Рентгенофазовый анализ.	59
3.2. Нейтронографические измерения	61
3.3. Измерения намагниченности в сплавах Fe-Rh.....	66
ГЛАВА 4. МКЭ в сплавах на основе Fe-Rh	75
4.1 МКЭ в сплаве Fe _{50,4} Rh _{49,6}	75
4.2 МКЭ в сплавах, легированных палладием Fe _{49,7} Rh _{47,4} Pd _{2,9} и Fe _{48,3} Rh _{46,8} Pd _{4,9}	90
4.3 Теоретическая модель.	102
4.4 Теоретические зависимости величины ΔT и эффекта «невозвращения» в сплаве Fe _{50,4} Rh _{49,6}	104
Основные результаты и выводы	112
Список публикаций	113
Список литературы.....	115

Введение

В последние годы существенно возрос интерес научного сообщества к сплавам на основе Fe-Rh [1–7]. За прошедшее десятилетие исследователями, изучающими данные сплавы, опубликовано более 300 работ в научных журналах, индексируемых системами Scopus и Web of Science, при этом количество публикаций возрастает год от года. Внимание ученых к данным сплавам обусловлено двумя основными причинами: во-первых, фундаментальные исследования данных сплавов интересны для выяснения природы магнитного фазового перехода первого рода, наблюдаемого в данном семействе сплавов и объяснения причины больших значений магнитокалорического эффекта (МКЭ), во-вторых, сплавы на основе Fe-Rh являются перспективными с точки зрения практического применения. Особенности фазового перехода первого рода, который происходит при температурах, близких к температуре человеческого тела, свойства магнитной и кристаллической структур в данных сплавах в сочетании с гигантскими значениями МКЭ делают материалы на основе Fe-Rh перспективными для применения в областях менее чувствительных к стоимости сплава и, в первую очередь, в медицине (например, в технологии контролируемого высвобождения лекарств из имплантируемых устройств [8–10]), в технологии магнитной записи [11].

МКЭ проявляется в изотермическом изменении магнитной части энтропии (ΔS_M) или в адиабатическом изменении температуры (ΔT) магнитного материала при его намагничивании или размагничивании (при изменении напряженности магнитного поля). Величины ΔT и ΔS_M называются магнитокалорическими параметрами (МКП) и являются количественными характеристиками МКЭ.

Близкие к стехиометрическому составу $Fe_{50}Rh_{50}$ сплавы Fe-Rh в равновесном состоянии образуют ОЦК структуру типа CsCl и имеют ферромагнитное (ФМ) упорядочение до температуры Кюри ($T_C = 680$ К) [1]. При последующем охлаждении сплав испытывает магнитный фазовый переход в антиферромагнитное (АФМ) состояние. Этот переход является магнитным фазовым переходом первого рода – переходом, при котором также происходят существенные изменения в кристаллической структуре, поэтому данный переход можно отнести к магнитоструктурному. В сплавах Fe-Rh при переходе не происходит нарушения симметрии кристалла, при этом наблюдается расширение кристаллической решетки с увеличением объема приблизительно на 1 %. Физические свойства сплавов Fe-Rh существенным образом зависят от состава и процедуры приготовления образцов [7]. Так, например, получение сплавов с большими значениями

МКЭ требует точного соблюдения требуемых параметров температурной обработки сплава.

Сплавы Fe-Rh с соотношением атомов железа и родия около 1:1 являются материалами, проявляющими максимальные значения МКП из известных на сегодняшний день материалов. Величины ΔS_M и ΔT достигают значений до 20 Дж кг⁻¹К⁻¹ и 13 К, в магнитных полях 2 Тл, и втрое превышают значения МКП чистого гадолиния. Отметим, что величина МКЭ в сплавах Fe-Rh в 1,5 раза больше, чем в других известных на сегодняшний день сплавах с гигантским МКЭ: Gd₅Si_{4-x}Ge_x [12], La(Fe_xSi_{1-x}) [13], MnFeP(As,Ge) [14]. Важно подчеркнуть, что в данных сплавах гигантские значения МКЭ были обнаружены после открытия МКЭ в сплавах Fe-Rh. Таким образом, можно утверждать, что исследования магнитокалорических свойств сплавов Fe-Rh дали толчок к разворачиванию широких исследований и открытию других сплавов и соединений с фазовыми переходами первого рода, обладающих гигантским МКЭ.

Гигантская величина МКЭ в сплаве Fe-Rh впервые обнаружена на кафедре общей физики и физики конденсированного состояния физического факультета Московского государственного университета им. М. В. Ломоносова в начале 1990-х гг. профессорами С. А. Никитиным и А. М. Тишиным с коллегами [15–18]. Как отмечалось выше, до настоящего момента, данные сплавы имеют максимальную экспериментально обнаруженную величину МКЭ и их, в этом смысле, можно рассматривать в качестве мирового «эталоны» для сравнения.

МКЭ очень чувствителен к магнитным и магнитоструктурным фазовым переходам. Именно поэтому, экспериментальные измерения МКЭ нередко применяются для детального исследования магнитных фазовых переходов и магнитных фазовых диаграмм в различных магнитных материалах. Например, температурные и полевые зависимости МКЭ могут быть использованы для определения температуры фазового перехода в тех случаях, когда другие магнитные или тепловые измерения не дают точных результатов [19]. Для целей изучения особенностей фазового перехода первого рода магнитокалорическим методом наиболее подходящими и интересными материалами являются сплавы Fe-Rh, по этой причине в настоящей работе исследуются сплавы Fe_{50,4}Rh_{49,6}, Fe_{49,7}Rh_{47,4}Pd_{2,9} и Fe_{48,3}Rh_{46,8}Pd_{4,9}.

Расширение области практического применения сплавов на основе Fe-Rh может достигаться их легированием небольшими добавками металлов Pd, Pt, Ni. При этом, на сегодняшний день в литературе отмечается ограниченное количество работ, посвященных

исследованию таких сплавов [20–22]. Известно, что легирование сплавов Fe-Rh металлами позволяет получить смещение температуры фазового перехода сплава и, соответственно, точки максимума МКЭ в широкой области температур. В ходе выполнения настоящей работы были получены и исследованы сплавы $\text{Fe}_{49,7}\text{Rh}_{47,4}\text{Pd}_{2,9}$ и $\text{Fe}_{48,3}\text{Rh}_{46,8}\text{Pd}_{4,9}$, легированные Pd, в которых максимальные значения МКЭ наблюдаются при температурах около комнатных значений и около значений температуры человеческого тела. Такие материалы представляют интерес для практического применения в магнитной записи и медицине. Кроме того, исследование таких сплавов интересно с фундаментальной точки зрения для прояснения механизмов магнитоструктурного фазового перехода первого рода, сопровождающимся гигантским МКЭ.

В настоящее время при исследовании МКЭ применяются экспериментальные методики, основанные как на косвенном определении параметров МКЭ из экспериментальных данных измерений намагниченности и теплоемкости, так и на прямых измерениях адиабатического изменения температуры ΔT . Применение косвенных методов при исследовании МКЭ в материалах с фазовым переходом первого рода позволяет получить менее достоверные экспериментальные результаты, что связано с особенностями перехода, такими как наличие температурного гистерезиса и области сосуществования двух фаз в данных сплавах. Это приводит к возникновению ошибок обработки исходных данных и появлению физически необоснованных аномалий на кривых. Данные недостатки косвенных методов не проявляются при использовании прямых методов измерения. При прямом измерении величина ΔT измеряется напрямую термопарой или датчиком температуры, установленном на исследуемом образце. В дополнение, прямые измерения позволяют получить полевые зависимости ΔT за время одного или нескольких циклов изменения магнитного поля.

Проведение исследований МКЭ в сплавах Fe-Rh как прямыми, так и косвенными методами требует рассмотрения температурного гистерезиса магнитного перехода АФМ – ФМ, который оказывает заметное влияние на воспроизводимость результатов при измерениях МКЭ и, таким образом, приводит к ошибкам определения величины МКЭ. Для исключения влияния температурного гистерезиса прямые измерения МКЭ в сплавах Fe-Rh должны проводиться таким образом, чтобы фазовый переход в течение всего времени измерений осуществлялся только в одном направлении. Для выполнения данного требования в ходе настоящей работы измерения проводились согласно разработанному протоколу измерений, согласно которому перед каждым измерением физической

величины образец переводится в ФМ фазу нагреванием, после которого выполняется медленное охлаждение с постоянной скоростью до требуемой температуры измерения.

Глава 1 настоящей работы содержит обзор литературы, посвященной изучению сплавов на основе Fe-Rh. В главе рассматриваются свойства сплава Fe-Rh, анализируются причины рекордных значений МКЭ, наблюдаемого в материале, а также обсуждаются перспективы практического применения данного сплава в технологии магнитного охлаждения, медицине, электронике, технологии тепловой магнитной записи информации.

В Главе 2 настоящей работы описаны объекты исследований. Описывается метод получения сплавов и способ последующей тепловой обработки образцов. В данной главе также представлены используемые экспериментальные методики и схема проведения измерений МКЭ. Схема проведения измерений МКЭ разработана на основе предварительных тестовых экспериментов на образцах с фазовым переходом первого рода и включает алгоритм измерений при фазовых переходах АФМ – ФМ и ФМ – АФМ в образцах с проявлением температурного гистерезиса.

В Главе 3 излагаются результаты экспериментального исследования структуры и магнитных свойств сплавов на основе Fe-Rh. Представлены результаты рентгенофазового анализа и нейтронографических исследований. В главе 3 также показаны результаты измерений намагниченности в сплавах $\text{Fe}_{50,4}\text{Rh}_{49,6}$, $\text{Fe}_{49,7}\text{Rh}_{47,4}\text{Pd}_{2,9}$ и $\text{Fe}_{48,3}\text{Rh}_{46,8}\text{Pd}_{4,9}$. Измерения намагниченности проводились с использованием вибрационного магнитометра.

Глава 4 настоящей работы содержит результаты прямых измерений МКЭ в исследуемых сплавах $\text{Fe}_{50,4}\text{Rh}_{49,6}$, $\text{Fe}_{49,7}\text{Rh}_{47,4}\text{Pd}_{2,9}$ и $\text{Fe}_{48,3}\text{Rh}_{46,8}\text{Pd}_{4,9}$. Отмечены особенности магнитного фазового перехода АФМ – ФМ в сплавах на основе Fe-Rh, которые проявляются на температурных и полевых зависимостях адиабатического изменения температуры ΔT в области перехода. Представлены результаты теоретического рассмотрения МКЭ в сплавах $\text{Fe}_{50,4}\text{Rh}_{49,6}$, $\text{Fe}_{49,7}\text{Rh}_{47,4}\text{Pd}_{2,9}$ и $\text{Fe}_{48,3}\text{Rh}_{46,8}\text{Pd}_{4,9}$ в рамках модели неупорядоченных локальных моментов, изложенной в работах [7,23]. Теоретические выводы подтверждают экспериментальные результаты измерений магнитных и магнитотепловых свойств и рентгенофазового анализа.

Цель исследования. Целью диссертационной работы является экспериментальное и теоретическое изучение особенностей поведения МКЭ и магнитных свойств сплавов на основе Fe-Rh в области магнитного фазового перехода первого рода АФМ – ФМ.

Задачи исследования:

1. Разработать алгоритм проведения экспериментальных измерений, позволяющий получать воспроизводимые экспериментальные данные о величине МКЭ при измерении в области магнитного фазового перехода первого рода. Разработать дополнительное необходимое для экспериментальных исследований оборудование и программное обеспечение.
2. Провести измерения температурных и полевых зависимостей намагниченности и динамического магнитокалорического эффекта поликристаллических сплавов на основе Fe-Rh в диапазоне температур 80 – 350 К в квазистационарных магнитных полях до 1,8 Тл при скоростях изменения магнитного поля до 5 Тл/с. Исследовать влияние скорости изменения поля на величину и необратимость МКЭ.
3. Провести нейтронографические исследования сплавов Fe-Rh в диапазоне температур 293 – 350 К, определить типы магнитных структур, образуемых в сплаве.
4. Исследовать характер влияния легирования сплава Fe-Rh палладием на точку расположения температуры фазового перехода АФМ – ФМ и величину МКЭ, а также достигнуть смещение температуры фазового перехода АФМ – ФМ в сплавах на основе Fe-Rh до значений в области комнатных температур при сохранении величины МКЭ и хладоемкости. Определить закономерности изменения МКЭ при магнитном фазовом переходе в сплавах Fe-Rh, легированных палладием.
5. Провести теоретические исследования особенностей поведения МКЭ в сплавах Fe-Rh.

Положения, выносимые на защиту:

1. На защиту выносятся экспериментальные методики проведения воспроизводимых прямых динамических измерений МКЭ в материалах с фазовым переходом первого рода при скоростях изменения величины магнитного поля, близких к условиям эксплуатации рабочих тел в магнитных холодильных машинах.
2. Результаты комплексных исследований МКЭ и намагниченности в сплавах Fe_{50,4}Rh_{49,6}, Fe_{49,7}Rh_{47,4}Pd_{2,9} и Fe_{48,3}Rh_{46,8}Pd_{4,9}: экспериментальные и теоретические

зависимости величины МКЭ от температуры и магнитного поля. В исследуемой группе сплавов при увеличении содержания палладия имеет место смещение температуры фазового перехода АФМ – ФМ в область более низких температур, обусловленное увеличением в кристаллической структуре числа пар ближайших соседей атомов Fe-Fe. Вследствие увеличения температурной области магнитного фазового перехода, легирование сплава Fe-Rh палладием не приводит к существенному изменению хладоемкости.

3. Результаты нейтронографических исследований в температурной области магнитного фазового перехода АФМ – ФМ. Уточненное значение величины увеличения объема элементарной ячейки при фазовом переходе АФМ – ФМ в сплавах Fe-Rh – 0,7 %.
4. При первом цикле намагничивания-размагничивания имеет место особенность гистерезиса, которая заключается в том, что конечная температура образца не возвращается к начальному значению. Данная особенность проявляет несимметричный характер относительно направления магнитного фазового перехода и может быть объяснена наличием дополнительного взаимодействия между подсистемами атомов железа и родия, которое в каждый момент времени зависит от магнитного состояния системы Fe-Rh.

Научная новизна работы.

В ходе работы описана особенность, которая заключается в том, что конечная температура не возвращается к начальному значению после выполнения полного цикла магнитного поля, показанная в исследованных сплавах $\text{Fe}_{50,4}\text{Rh}_{49,6}$, $\text{Fe}_{49,7}\text{Rh}_{47,4}\text{Pd}_{2,9}$ и $\text{Fe}_{48,3}\text{Rh}_{46,8}\text{Pd}_{4,9}$. Показано, что данная особенность имеет несимметричный характер: проявляется при фазовом переходе АФМ – ФМ, и не обнаруживается при обратном фазовом переходе ФМ – АФМ.

Теоретическая модель неупорядоченных локальных моментов [7,23] дополнена предположением о наличии эффекта слабого магнитного отклика в образце.

Впервые проведены нейтронографические измерения и измерения МКЭ динамическим методом для составов $\text{Fe}_{50,4}\text{Rh}_{49,6}$, $\text{Fe}_{49,7}\text{Rh}_{47,4}\text{Pd}_{2,9}$ и $\text{Fe}_{48,3}\text{Rh}_{46,8}\text{Pd}_{4,9}$.

Разработан протокол измерений МКЭ и модернизировано программное обеспечение для установки по измерению МКЭ. Добавлена возможность проведения измерений $\Delta T(H)$ в образцах с фазовыми переходами первого рода, в которых проявляется гистерезис.

Достоверность результатов. Результаты, представленные в диссертации, получены на современном экспериментальном научном оборудовании, обеспечивающем высокую точность. Калибровка установки по измерению МКЭ проводилась с использованием высокочистого образца Gd. Достоверность полученных результатов обеспечивалась набором взаимодополняющих экспериментальных методик и воспроизводимостью получаемых результатов. Результаты исследований опубликованы в реферируемых журналах и апробированы на специализированных международных конференциях.

Практическая значимость работы. Исследования подобного рода интересны с практической точки зрения в связи с перспективой применения сплавов на основе Fe-Rh в медицине и технологии тепловой магнитной записи (HAMR), которая позволяет достичь плотности записи до 7,75 Тбит/см² [24]. При такой плотности записи возможно создание 3,5-дюймовых жестких дисков объемом до 50 Тб. Технология является перспективной и основана на локальном нагреве лазером пленки Fe-Rh на поверхности жесткого диска при перемагничивании битов пленки Fe-Pd. В свою очередь, гигантский отрицательный МКЭ, который проявляется в сплавах Fe-Rh может привести к охлаждению бита при перемагничивании магнитным полем. Таким образом, его температура может быть ниже необходимого значения, что может приводить к ошибкам записи информации и требует более тщательного изучения МКЭ данных сплавов

Кроме того, исследования свойств сплавов Fe-Rh важны для перспективы их использования в медицине, например, в методе контролируемого сброса лекарственных препаратов. Обнаруженные в ходе настоящей работы особенности могут влиять на эффективность охлаждения слоя Fe-Rh в данной технологии.

Получение новых экспериментальных и теоретических данных, характеризующих фазовый переход в сплавах Fe-Rh, а также понимания причин гигантского МКЭ в данных сплавах в перспективе может привести к разработке новых материалов, с высокими магнитокалорическими свойствами, без содержания в своем составе дорогостоящего Rh. Таким образом, эти новые материалы могут быть использованы в будущих магнитных холодильниках.

Апробация работы. Основные результаты диссертационной работы были представлены в виде устных и стендовых докладов на 8 российских и международных

конференциях: Международная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых по фундаментальным наукам «Ломоносов-2010», Физический факультет, МГУ им. М. В. Ломоносова, 2010; Международная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых по фундаментальным наукам «Ломоносов – 2011», Москва, Россия, 2011; Moscow International Symposium on Magnetism MISM, Moscow, Russia, Россия, 2011; 5th IIR/IF International Conference on Magnetic Refrigeration at Room Temperature THERMAG V, Grenoble, Франция, 17-19 сентября 2012; Moscow International Symposium on Magnetism (MISM-2014), Moscow, MSU, Faculty of Physics, Россия, 2014; 7th IIR/IF International Conference on Magnetic Refrigeration at Room Temperature THERMAG VII, Turin, Италия, 11-14 сентября 2016, XXV International Materials Research Congress, Канкун, Мексика, 14-19 августа 2016, Moscow International Symposium on Magnetism (MISM-2017), Moscow, MSU, Faculty of Physics, Россия, 2017.

Публикации. По теме диссертации опубликовано 6 работ в рецензируемых международных журналах, из них 4 индексируются в Web of Science и Scopus. Также опубликованы тезисы докладов в сборниках конференций. Список приведен в конце диссертации.

Личный вклад автора. Основные экспериментальные исследования выполнены лично автором работы. Обсуждения результатов проведены автором при участии научного руководителя. Лично автором разработан протокол измерений и модернизировано программное обеспечение для измерения МКЭ. Теоретические расчеты проведены соавторами публикаций при участии автора.

Нейтроннографические спектры получены и описаны в ОИЯИ, г. Дубна под руководством Сергея Евгеньевича Кичанова. Участие автора заключается в подготовке образцов для измерений и участие в обсуждении результатов нейтроннографических исследований.

Структура и объем диссертации. Диссертация состоит из введения, четырех глав с основными результатами и выводами, списка литературы из 207 наименований. Общий объем работы составляет 128 страниц, содержит 62 рисунка и 4 таблицы.

ГЛАВА 1. Литературный обзор

1.1. Сплавы на основе железа и родия (Fe-Rh): кристаллическая структура, фазовый переход АФМ – ФМ, магнитные и электронные свойства

В 1938 году М. Fallot [1,25] впервые показал, что при повышении температуры упорядоченный магнитомягкий сплав $\text{Fe}_{0.5}\text{Rh}_{0.5}$ испытывает фазовый переход первого рода из антиферромагнитной (АФМ) фазы в ферромагнитную фазу (ФМ). Этот переход происходит при температуре $T_{\text{tr}} \sim 320$ К и сопровождается увеличением объема примерно на 1% [26–28]. Фазовый переход проявляет температурный гистерезис и температурную область сосуществования двух фаз: АФМ и ФМ [29]. Рентгенографические исследования показали, что переход АФМ — ФМ является изоструктурным [30]. Как при переходе АФМ – ФМ при нагревании, так и обратном переходе ФМ – АФМ при охлаждении сплавы FeRh проявляют эффект памяти температуры [31].

Сплав $\text{Fe}_{0.5}\text{Rh}_{0.5}$ имеет кристаллическую структуру B2 (тип CsCl, объемноцентрированная кубическая) [25,30]: каждый атом Rh расположен в центре куба, на восьми вершинах которого находятся атомы Fe. Из нейтронографических исследований и Мёссбауэровской спектроскопии известно, что в ферромагнитной фазе присутствует коллинеарное упорядочение магнитных моментов (Рис. 1, правый) атомов Fe ($3,2 \mu\text{B}/\text{атом}$) и Rh ($0,9 \mu\text{B}/\text{атом}$) [32,33]. При более низкой температуре (ниже 320 К) наблюдается АФМ структура, в которой атомами Fe образуются две магнитные подрешетки с противоположными направлениями магнитных моментов (Рис. 1, левый). Магнитные моменты атомов Fe в АФМ фазе составляют $3,3 \mu\text{B}$ [34], а атомы Rh имеют нулевые значения магнитного момента [35,36]. Данное поведение магнитной структуры показано также из теоретических рассмотрений, основанных на первых принципах [37].

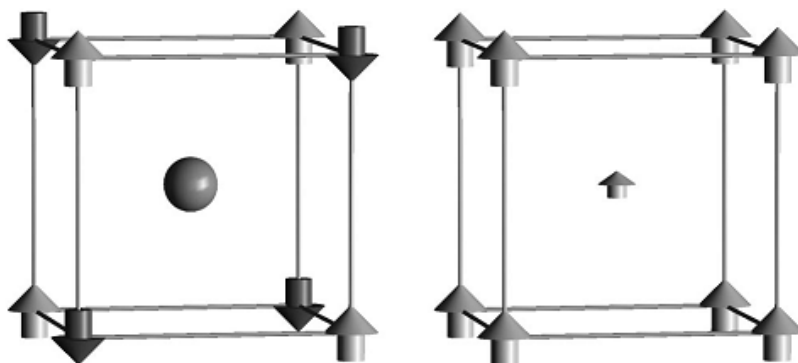


Рис. 1. Структура $\text{Fe}_{0.5}\text{Rh}_{0.5}$ в АФМ (слева) и ФМ (справа) состоянии (на схеме атомы Fe в вершинах куба, атомы Rh – в центре) [38].

При температуре около $T_C = 675$ К (температура Кюри) сплавы FeRh испытывают фазовый переход второго рода в парамагнитную (ПМ) фазу, приложение гидростатического давления (до 60 кбар) смещает этот переход в сторону высоких температур [27,39].

Важно отметить, что авторами недавней работы [40] показано, что в АФМ фазе кубическая B2 структура не является стабильной. Стабильной структурой в АФМ фазе является орторомбическая (Рис. 2), энергия которой всего на несколько мэВ/атом меньше, чем энергия кубической B2 структуры.

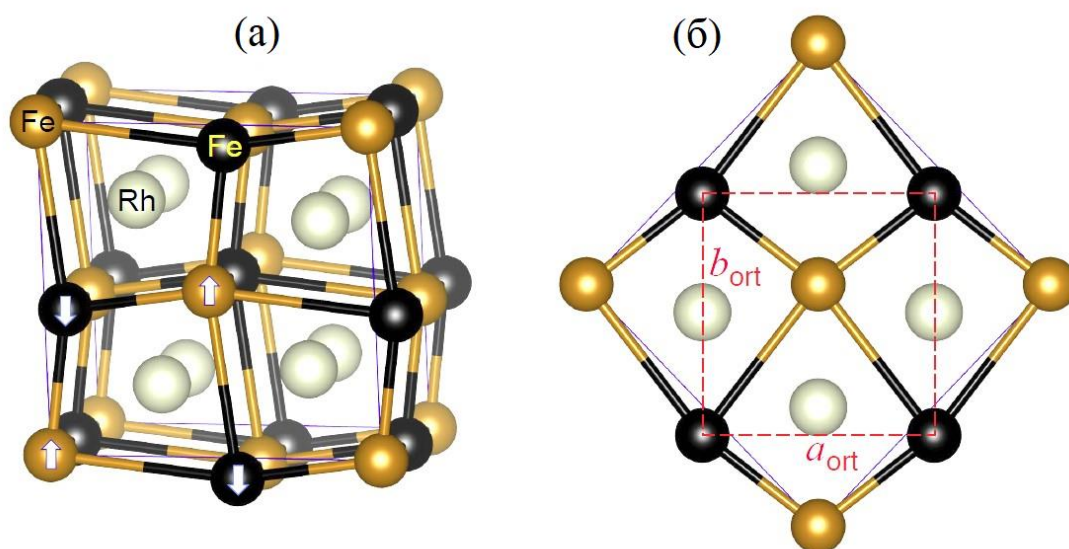


Рис. 2. Орторомбическая структура АФМ фазы сплава Fe-Rh (а), показанная в работе [40] и ее проекция на плоскость 001 (б).

В области фазового перехода первого рода сплавы $Fe_{1-x}Rh_x$ ($0,46 < x < 0,52$) проявляют интересные функциональные свойства, такие как гигантская магнитострикция (величина объемной магнитострикции $\omega = 8,2 \times 10^{-3}$) [41], значительное уменьшение сопротивления [39], что приводит к гигантскому магнитосопротивлению при комнатных температурах во время перехода АФМ – ФМ, вызванного магнитным полем (изменение сопротивления $\Delta R/R \sim 50\%$) [42]. При приближении из ФМ области к точке фазового перехода АФМ – ФМ происходит увеличение коэрцитивной силы сплава FeRh до бесконечного значения [43]. В сплавах, легированных третьим металлом наблюдается также резкое падение удельного сопротивления до 43 % при температуре фазового перехода АФМ – ФМ [44]. Кроме того, в сплавах $Fe_{1-x}Rh_x$ ($0,46 < x < 0,52$) при изменении магнитного поля показаны большие значения изотермического изменения энтропии ΔS ($\Delta S = 12,58$ J/kg К) [15], что вызывает гигантский МКЭ. Авторы работы [45] на основе

измерений намагниченности делают вывод о том, что магнитоструктурный фазовый переход происходит не за 1 шаг, а в результате многошагового процесса, в котором проявляются различные механизмы зарождения и роста новой ФМ фазы.

В работе [38] на основе теоретических рассмотрений из первых принципов делается вывод, что причиной метамагнитного перехода в FeRh является существование двух магнитных состояний атомов Rh, связанных с конкурирующими ферромагнитным Fe – Rh и антиферромагнитным Fe – Fe обменными взаимодействиями.

Известно, что температура фазового перехода в FeRh зависит от величины магнитного поля [46]. Зависимость величины критического поля, необходимого для перехода, от температуры экспериментально определялась авторами работ [47,48]. При этом, ими получены различные результаты: квадратичная зависимость против линейной. Причина несовпадения результатов не ясна. Позже, в работе [46] из теоретических соображений получена квадратичная температурная зависимость критического поля АФМ – ФМ перехода в FeRh, а в работе [49] с помощью измерений в постоянных магнитных полях получена почти линейная зависимость критического поля от температуры. Авторы отмечают, что линейный характер температурной зависимости критического поля позволяет предположить вклад кристаллической решетки в изменение энтропии наряду с электронным вкладом. Таким образом, дискуссия о влиянии решетки на фазовый переход АФМ – ФМ в сплавах FeRh началась в 1960-х годах, после предположения Киттеля о том, что увеличение параметра решетки при переходе АФМ - ФМ связано с инверсией обменной энергии при определенном значении параметра решетки [50]. Модель Киттеля предполагает строгую зависимость обменного интеграла от параметра решетки и, соответственно, теплового расширения и давления, и данная модель не могла объяснить сильное изменение энтропии при переходе в FeRh. В теории, предложенной в работе [51] предполагается, что обменный интеграл не имеет строгую зависимость от параметра решетки и остается постоянной вплоть до температур Кюри и Нееля. Авторы отмечают, что данная модель позволяет получить значение изменения энтропии, а также изменение критического поля с температурой. Теоретические и экспериментальные рассмотрения магнитных фазовых переходов первого рода типа порядок-порядок и порядок-беспорядок представлены в обзорной работе [52].

В работе [5] представлена эмпирическая модель для FeRh, в которой рассматриваются продольные и поперечные флуктуации моментов атомов Rh и Fe. С использованием разработанной модели показано, что важную роль в фазовом переходе АФМ – ФМ в FeRh играют магнитные и объемные флуктуации.

Фазовые переходы первого рода сопровождаются поглощением или выделением скрытой теплоты [53] перехода. Фазовый переход АФМ – ФМ в сплавах FeRh, при росте температуры или внешнего магнитного поля сопровождается поглощением теплоты. Обратный переход ФМ – АФМ, вызванный понижением температуры или магнитного поля, происходит с выделением теплоты [54]. Величина скрытой теплоты перехода первого рода в сплавах FeRh зависит от магнитного поля. В работе [55] исследовались тепловые эффекты при переходе в сплаве FeRh сильных магнитных полях до 14 Тл. Авторами показано уменьшение скрытой теплоты перехода при увеличении магнитного поля как при нагревании (переход АФМ - ФМ), так и при охлаждении (переход ФМ - АФМ). Так же, в работе [55] продемонстрирован переход АФМ – ФМ – АФМ, вызванный возрастанием/уменьшением поля при зафиксированной температуре в 280 К в Fe₄₈Rh₅₂. Показан, что такой переход при данной температуре происходит при росте магнитного поля до 12 Тл.

В работе [56] экспериментально показано, что при одинаковых температурах предельное поле, необходимое для адиабатического фазового перехода АФМ – ФМ во всем объеме сплава FeRh значительно выше критического поля, необходимого для изотермического фазового перехода АФМ – ФМ в том же сплаве. Когда магнитное поле прикладывается к сплаву FeRh изотермически при температуре ниже температуры фазового перехода АФМ – ФМ, сплав поглощает энергию из окружающей среды в виде скрытой теплоты перехода. Когда же магнитное поле прикладывается к образцу адиабатически при тех же условиях, фазовый переход в FeRh происходит только за счет энергии магнитного поля.

Авторы работы [57] отмечают, что из известных на сегодняшний день материалов, только химически упорядоченный FeRh претерпевает фазовый переход АФМ – ФМ при температурах, близких к комнатным. Тем не менее, стоит упомянуть сплавы Гейслера [58,59], в которых фазовый переход (в том числе и первого рода) может происходить при температурах, близких к комнатным и сопровождаться большими значениями МКЭ. В работе [57] был получен многослойный материал, включающий чередующиеся слои Co/Ru/Co и CoNi/Pd, в котором есть переход из состояния с антипараллельным направлением магнитных моментов с нулевой остаточной намагниченностью в состояние с параллельными направлениями магнитных моментов с высоким значением остаточной намагниченности. При этом, может быть подобрана температуры такого перехода в многослойном материале. С точки зрения температурной зависимости остаточной намагниченности это поведение имитирует фазовый переход АФМ – ФМ в сплавах FeRh. Измерения МКЭ в таком материале авторами не проводились.

В пленках FeRh при фазовом переходе АФМ – ФМ, вызванном магнитным полем, проявляется гигантское отрицательное магнитосопротивление, величина которого $\Delta R/R \sim 45\% - 60\%$ [42,60–64] близка к значениям для объемных сплавов FeRh [42]. Гигантское магнитосопротивление должно наблюдаться также и в многослойных структурах FeRh, состоящих из чередующихся слоев с магнитными и немагнитными атомами [64]. Эффект гигантского магнитосопротивления в области перехода АФМ – ФМ может быть использован для производства датчиков магнитного поля [61]. Значительное уменьшение сопротивления пленки FeRh при фазовом переходе АФМ – ФМ интересно для создания компонент электроники на основе железо-родиевых многослойных структур. Пленки FeRh в области фазового перехода имеют большой скачок намагниченности, следовательно, имеют большую величину МКЭ. С другой стороны, из-за гигантского магнитосопротивления плотность тока (как величина, обратная сопротивлению) через пленку Fe-Rh чувствительна к переходу АФМ – ФМ. Управление величиной плотности тока в такой системе может производиться также внешним магнитным полем посредством МКЭ в пленках Fe-Rh.

Стоит отметить, что проявление гигантской магнитострикции в сплавах FeRh [41] должно учитываться при конструировании магнитных холодильников. Необходимо учитывать тот факт, что изготовление рабочего тела, например, в виде фольги или пластин с зажатыми концами может приводить не только к их изгибу и перекрытию каналов теплоотвода, но и возможному разрушению при длительной эксплуатации.

Расчеты, основанные на первых принципах, показывают существование существенных изменений, происходящих в электронной структуре [65–72]. При этом, теоретические расчеты подтверждаются экспериментальными исследованиями [4,6,73,74]. Более того, высказываются предположения, что магнитные фазовые переходы в сплавах на основе FeRh имеют электронную природу [75], а причиной резкого АФМ – ФМ перехода в сплавах FeRh является изменение электронной части энтропии [76–78], которое происходит вследствие изменения плотности состояний на поверхности Ферми из-за изменений в зонной структуре при переходе АФМ – ФМ в FeRh [79]. Проведено также теоретическое изучение оптического поглощения в фазах АФМ, ФМ и ПМ сплавов FeRh [80], в результате которого показано, что каждой магнитной фазе соответствуют свои характерные пики на оптических спектрах поглощения. Такие эффекты, как гигантское магнитосопротивление, изменение электронной части теплоемкости при переходе АФМ – ФМ, связаны с особенностями зонной структуры сплава при переходе, поэтому исследование электронных свойств сплавов FeRh может быть важно для выяснения физики магнитного перехода.

В работе [66] приводятся результаты расчетов зонной структуры из первых принципов на основе метода присоединенных сферических волн, которые проводились для выяснения зависимости полной энергии и магнитного момента упорядоченного сплава FeRh от объема кристаллической решетки. Авторами показано сосуществование решений, соответствующих АФМ и ФМ состояниям, в широком диапазоне объемов. При этом обнаружено, что равновесное состояние при нулевом давлении и комнатной температуре является АФМ. Метастабильное ФМ состояние по энергии находится немного выше чем АФМ состояние и имеет минимум энергии при увеличении параметра решетки на 0,5 %. Отсюда, ФМ состояние может быть достигнуто путем создания магнитных или тепловых возбуждений.

Электронные свойства в FeRh были рассмотрены авторами в работах [67,68,71,73,76,81–93]. Феноменологическое толкование АФМ – ФМ перехода в сплавах FeRh с точки зрения увеличения плотности состояний в результате гигантского объемного расширения представлено в работе [85]. Авторами было пересмотрено соотношение между плотностью состояний на уровне Ферми и знаком косвенного взаимодействия в рамках простой теоретической модели. В результате показано, что высокая плотность состояний стремится к ФМ структурам. В работе [67] из теоретических расчетов получено, что переход АФМ – ФМ в FeRh вызван магнотонными возмущениями.

Рассмотрения электронных свойств сплавов Fe-Rh в ПМ состоянии представлены в работе [81]. Показаны зонная структура и плотность состояний парамагнитного FeRh, полученные авторами работы [81] в результате вычислений с использованием линеаризованного метода Корринги – Кона – Ростокера.

Зонная структура FeRh состоит из двух гибридизированных систем d-зон. Нижняя система d-зон заполнена полностью, в то время как более высокие d-зоны атомов заполнены чуть более, чем наполовину. Несмотря на сильную гибридизацию между d-состояниями Fe и Rh, более низкая система d-зон состоит в основном из состояний электронов Rh, в то время как более высокие d-зоны связаны с локализованными состояниями Fe. Соответственно, получены [81] следующие значения частных плотностей состояний (в единицах состояний на Ридберг на ячейку) при энергии Ферми E_F : $N(E_F)^{Fe} = 37,2$; $N(E_F)^{Rh} = 20,4$.

В работе [94] на основе разработанной модели для зонной структуры АФМ Fe₅₀Rh₅₀ изучено влияние замещающих примесей на электронные и магнитные свойства. Установлено, что примеси Fe, замещающие Rh приводят к возмущениям, распространяющимся по крайней мере на ближайшие соседи примеси. Увеличивается ФМ момент до значения около 3,5 мв. Такое замещение приводит к зарождению ФМ областей

в АФМ матрице, и может быть движущей силой перехода АФМ – ФМ в сплавах FeRh. Замещение атомов Fe примесями Rh приводит к менее выраженному и более локализованному эффекту. Влияние изолированных примесей Fe на электронную структуру и магнитные свойства кубической АФМ ячейки FeRh исследовано также в работе [95]. Предложен возможный механизм перехода от АФМ в ФМ состояние, вызванный увеличением концентрации Fe.

Спиновые и орбитальные моменты атомов Fe и Rh пленки FeRh могут быть получены из рентгенографических измерений методом XMCD (x-ray magnetic circular dichroism). В работе [83] на основе данных, полученных методом XMCD показано, что магнитные моменты отдельных атомов железа и родия возрастают при росте температуры в области перехода, в то время как отношение этих моментов остается постоянным. Данное поведение объясняется неоднородным состоянием в области сосуществования ФМ и АФМ фаз, в которых образовавшиеся ФМ домены существуют вместе с оставшимися областями антиферромагнетизма.

Фазовый переход в пленках FeRh характеризуется большей шириной и большим температурным гистерезисом относительно объемных образцов FeRh [96]. В работе [97] в результате исследований электрического сопротивления пленок Fe_{49.7}Rh_{50.3} и Fe_{48.9}Rh_{51.1} показан очень резкий переход на обеих исследованных пленках. При этом пленка Fe_{49.7}Rh_{50.3} имеет слабый температурный гистерезис шириной около 20 К. Данное значение лишь в 2 раза превышает гистерезис объемных сплавов. На ширину гистерезиса также может оказывать влияние температура отжига [98]. Представленные в [97] результаты показывают, что способ строгого контроля эквиатомного состава при изготовлении пленки может быть эффективен для получения пленок FeRh с резкими магнитными фазовыми переходами при низких температурах. При этом время отжига может быть минимальным, что важно для перспективы массового изготовления.

Ширина фазового перехода АФМ – ФМ в пленках FeRh и температура перехода могут регулироваться облучением пленки потоком ионов. В частности, в работе [99] показано уширение перехода и понижение температуры перехода при увеличении интенсивности потока ионов Ne⁺.

Исследование свойств сплавов FeRh, имеющих объемноцентрированную кубическую решетку (ОЦК) и гранцентрированную кубическую решетку (ГЦК) проведено авторами работы [100]. ОЦК сплав FeRh был изготовлен методом, получившим название melt spinning (расплав попадает на холодный вращающийся диск), в то время как ГЦК сплав получен в шаровой мельнице. В результате спектроскопических измерений получено, что ОЦК фаза, полученная из ГЦК фазы менее упорядочена, чем ОЦК фаза,

полученная в результате melt spinning. В первом случае в ОЦК структуре имеются около 40 % атомов Fe, около которых из 8 атомов Rh один заменяется на атом Fe (нарушение порядка ОЦК структуры).

ГЦК структура нанокристаллических сплавов FeRh, полученных в шаровой мельнице, рассматривается также в работах [101–107]. Отмечается, что нанокристаллическая ГЦК фаза является парамагнитной при комнатных температурах. Проводились измерения намагниченности и восприимчивости составов $\text{Fe}_x\text{Rh}_{100-x}$ ($26 < x < 65$). Отмечено, что в изготовленных образцах наблюдается прямая зависимость среднего размера кристаллитов от содержания Rh: средний размер кристаллитов растет от 9 нм до 17 нм при увеличении Rh в сплаве от 35 до 74. Это поведение хорошо согласуется с тем, что нижний предел размера кристаллитов растет при увеличении пластичности материала, которая возрастает с увеличением содержания родия в сплаве. Измерения ас-восприимчивости и восприимчивости в режиме ZFC (zero-field cooling) показали, что температура максимума T_{\max} на температурных кривых слабо зависит от приложенного поля и его частоты, что может объясняться постепенной блокировкой моментов кристаллитов при понижении температуры в сторону T_{\max} , при достижении которой происходит их коллективное «замораживание» в случайных направлениях. При низкой температуре обмен между некомпенсированными моментами кристаллитов проводится через замороженные моменты границ кристаллитов – поведение, свойственное кластерному стеклу. Повышение температуры до точки замораживания границ приводит к тому, что кристаллиты становятся не связанными (обмен разрушается), и восприимчивость достигает максимума. Ненулевая остаточная намагниченность сохраняется до температур, значительно превышающих T_{\max} , что показывает, что моменты кристаллитов сосуществуют в суперпарамагнитной области, блокируя состояния выше температуры T_{\max} . Увеличение размеров кристаллитов приводит к сдвигу точки T_{\max} , т.е. уменьшение структурной упорядоченности ведет к уменьшению спинового порядка.

Теоретические расчеты из первых принципов магнитных свойств сплавов Fe-Rh проводились авторами работ [69,108–111]. Результаты показывают, что в упорядоченном FeRh наблюдаются постоянные значения магнитных моментов атомов Fe и Rh для широкого диапазона значений параметра кристаллической решетки. При уменьшении решетки происходит разрушение магнитных моментов как в ФМ, так и в АФМ фазах. Показана сильная зависимость сверхтонкого магнитного поля на атоме Fe от атомной конфигурации его окружения. Добавление атомов Rh в непосредственной близости от атомов Fe приводит к потере магнитной связи.

Теоретические рассмотрения из первых принципов в работе [69] показывают, что очень слабые изменения в стехиометрии Fe-Rh оказывают сильное влияние на фазовый переход. В частности, рассматривалось наличие небольшого процента замещений атомов Rh атомами Fe в сплаве и наоборот, которое наблюдается в реальных материалах. Переход в FeRh проявляется в результате тонкого баланса конкурирующих электронных взаимодействий, которые нарушаются при малейших изменениях в составе. Например, авторы отмечают, что замещение всего 2% атомов Rh атомами Fe приводит к изменению температуры перехода на 200 К. В работе делается пессимистичное предположение о том, что по причине гиперчувствительности к таким нарушениям в стехиометрии, сплав Fe-Rh вероятно не может быть технологически полезным магнитным материалом. В работе также приведены результаты расчетов изотермического изменения энтропии $|\Delta S| = 21.1$ Дж/К кг в поле 2 Тл при переходе АФМ – ФМ и отмечен большой электронный вклад в 40% в эту величину.

Магнитооптические свойства пленок Fe-Rh начали исследоваться сравнительно недавно [112–115]. Величина эффекта Керра на пленках Fe-Rh увеличивается при температуре фазового перехода АФМ – ФМ и максимум пика (пик имеет отрицательное значение) наблюдается при энергии фотона около 3,8 эВ, когда пленка Fe-Rh переходит в ФМ состояние [112,113]. На пленках FeRh_{100-x}Pt_x (легированных платиной) наблюдаются два отрицательных пика: больший пик при энергии фотона в 3,8 эВ и более малый пик при энергии 4,7 эВ [114,115].

В работе [116] представлены результаты исследований пленки Fe-Rh на основе ферромагнитного резонанса около температуры фазового перехода АФМ – ФМ. Были определены перпендикулярные и параллельные константы одноосной и четырехкратной анизотропии $K_U^\perp = (5,2 \pm 0,1) \times 10^5$ Дж/м⁻³, $K_1^\perp = (0,23 \pm 0,8)$ Дж/м⁻³, $K_U^\parallel = (7,3 \pm 1,6) \times 10^2$ Дж/м⁻³, $K_1^\parallel = (6,4 \pm 0,8) \times 10^3$ Дж/м⁻³ и отмечена слабо выраженная анизотропия в пленке FeRh. Получено значение g-фактора $2,05 \pm 0,06$, близкое по значению к величине g-фактора электрона, что отражает слабое спин-орбитальное взаимодействие в Fe-Rh. Существование перпендикулярной магнитокристаллической анизотропии в пленке Fe-Rh на подложке MgO показано также в работе [117].

Магнитные переходы в сплавах Fe-Rh могут регулироваться путем изменения параметра решетки. Одним из способов изменения параметра решетки является приложение высокого давления. В работе [118] показаны результаты исследования структуры сплава Fe₅₀Rh₅₀ при высоких давлениях. При давлениях выше 10 ГПа обнаружен частичный переход с изменением структуры из ОЦК в ГЦК, после которого эти структуры сосуществуют в сплаве. Во время этого перехода наблюдалось уменьшение

параметра решетки ОЦК фазы примерно на 1,5 %, при этом новая ГЦК фаза при давлениях выше 10 ГПа имеет сильно сжатую решетку. Такое поведение параметра решетки при приложении давления может приводить к интересным магнитным свойствам обеих сосуществующих фаз.

Изменение магнитного состояния в сплавах на основе Fe-Rh при приложении давления 10 кбар также описано авторами работы [119]. Изменение магнитной структуры исследовалось также при частичном замещении атомов родия палладием. Авторы отмечают, что как приложение давления, так и частичное замещение атомов Rh приводит к возникновению особенностей электронной плотности состояний на уровне Ферми сплава. Исследования фазового перехода при высоких давлениях проводились также авторами работы [120].

В структуре сплавов Fe-Rh при нарушении режимов их изготовления могут возникать различные дефекты, которые оказывают влияние на свойства материала. Например, дефекты могут приводить к стабилизации низкотемпературной ФМ структуры в объемных Fe-Rh [121]. Большое количество дефектов может быть получено в результате высокоскоростной деформации. В ряде работ [122–124] проведено исследование изменений в кристаллической и магнитной структурах сплавов Fe-Rh при высокоскоростной деформации. В работах [122,123] рассматривается возникновение дефектов типа вакансии при фазовом переходе, вызванном высокоскоростной деформацией сжатия в Fe-Rh. Исследования структуры методами рентгеновской дифракции и просвечивающей электронной микроскопии показывают, что в результате возникновения этих дефектов структура B2 (ОЦК) изменяется на две смешанные фазы со структурами L1₀ (ГЦК, в котором в узлах и на двух противоположных гранях атомы Fe, на остальных четырех гранях атомы Rh) и A1 (ГЦК, в котором присутствуют только атомы Fe).

Влияние сильных деформаций решетки на АФМ структуру сплава Fe-Rh рассмотрено в работе [125]. Показано, что сильные деформации приводят к переходу в ПМ ГЦК фазу. Авторы приводят также изменение энтропии при переходе АФМ – ФМ, вызванном давлением $\Delta S_{\text{АФМ-ФМ}} = 1,2$ Дж г/атом К.

1.2. Диаграмма состояния двухкомпонентной системы Fe-Rh

Фазовые структурные и магнитные превращения в системе сплавов Fe-Rh исследовались в работах [28,37,37,126–133]. На Рис. 3 представлена фазовая диаграмма системы [126].

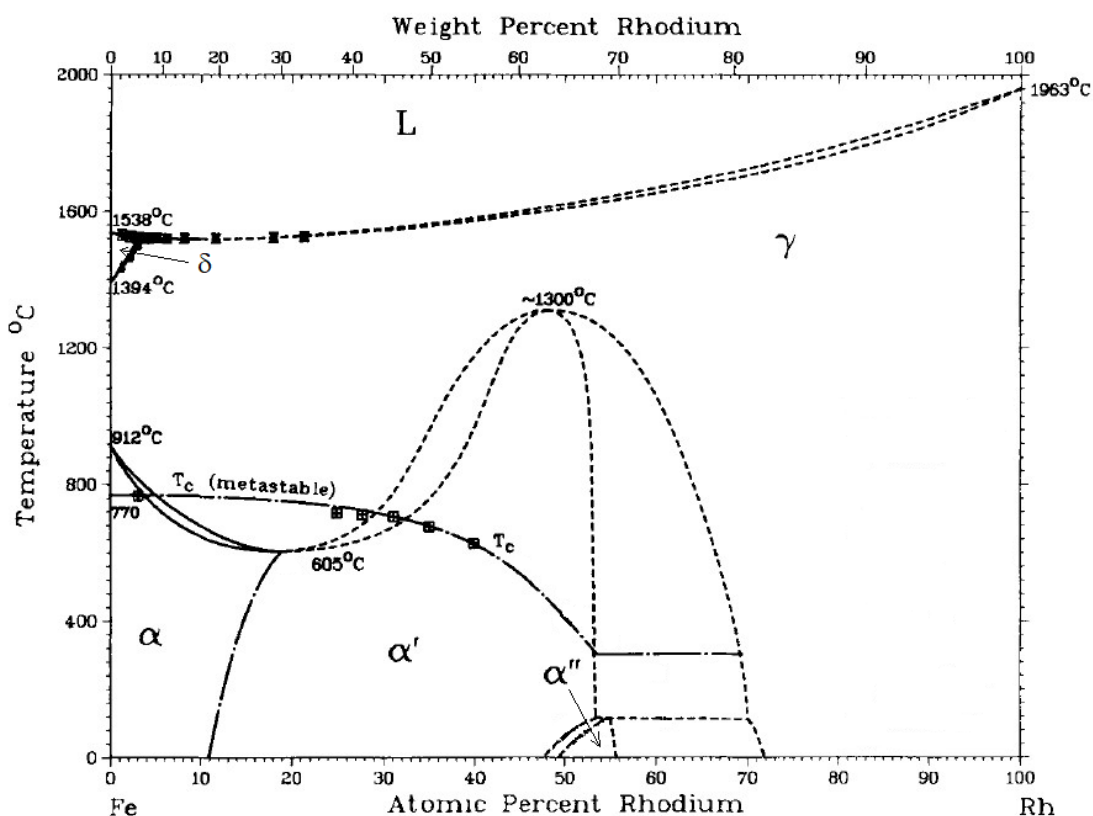


Рис. 3. Фазовая диаграмма системы Fe – Rh [126].

В системе Fe-Rh присутствуют следующие равновесные фазы, показанные на фазовой диаграмме (Рис. 3):

- жидкая фаза (область L на фазовой диаграмме), которая сохраняется при температурах более 1550 °C;
- ПМ фаза с гранцентрированной кубической (ГЦК) решеткой (область γ на фазовой диаграмме);
- высокотемпературная ПМ фаза с ОЦК решеткой (область δ на фазовой диаграмме), которая стабильна в узком диапазоне содержания Rh (до 3 ат.%) в области температур 1394 – 1538 °C;
- низкотемпературная ФМ фаза с ОЦК решеткой (область α на фазовой диаграмме);
- химически упорядоченная фаза с кристаллической структурой B2 типа CsCl (область α' на фазовой диаграмме);

- химически упорядоченная АФМ фаза с кристаллической структурой B2 типа CsCl, которая образуется из фазы α' при фазовом переходе ФМ – АФМ при охлаждении (область α'' на фазовой диаграмме).

Зависимости точки Кюри и температуры перехода первого рода АФМ – ФМ от состава пленки FeRh показаны на Рис. 4 [61]. Отдаление от экваторного состава при увеличении содержания родия от 51% до 62% приводит к уширению гистерезиса и уменьшению скачка намагниченности [134].

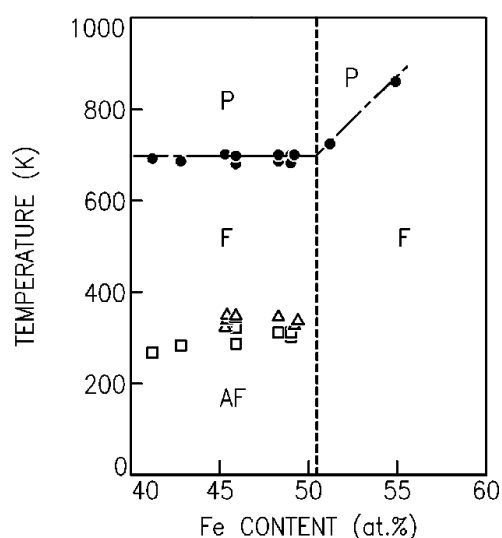


Рис. 4. Зависимость температуры Кюри (закрытые круги) и температуры перехода АФМ (α'') – ФМ (α') (открытые квадраты и треугольники) от состава пленки FeRh.

Пунктирная линия отражает границу между фазами α' и γ [61].

В настоящей работе исследуются сплавы Fe-Rh, находящихся в фазах α' и α'' . Следует отметить, что в тексте данной работы фаза α' обозначается как ФМ фаза, фаза α'' – как АФМ фаза.

Добавление в сплав третьего металла может реализовать другую некубическую кристаллическую структуру. Например, в работе [44] исследованы сплавы $\text{FeRh}_{1-x}\text{Pt}_x$, имеющие объемноцентрированную тетрагональную (ОЦТ) структуру.

В работе [131] рассчитаны возможные магнитные структуры сплавов Fe-(Rh, Ru, Pd) с помощью метода присоединённых сферических волн. Было показано, что в сплаве FePd должна реализовываться АФМ структура, приведённая на Рис. 5а, а в сплаве FeRh – структура, показанная на Рис. 5б.

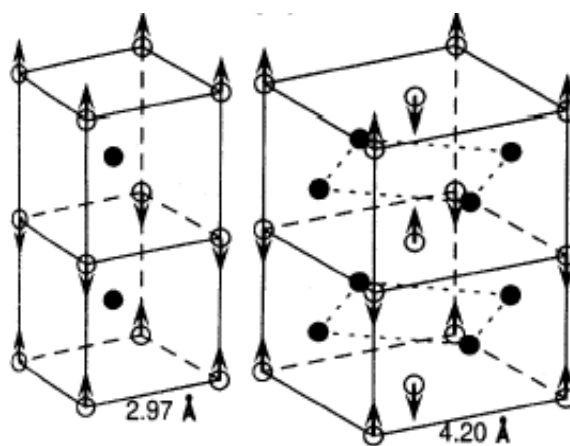


Рис. 5. Спиновые структуры в сплавах Fe – (Rh, Ru, Pd): а (слева) – АФМ структура, реализующаяся в Fe–Pd; б (справа) – АФМ структура, реализующаяся в Fe–Rh [131].

1.3. Получение объемных сплавов Fe-Rh. Влияние тепловой обработки на температуру фазового перехода АФМ – ФМ, магнитные сплавы Fe-Rh.

Для всех систем «элементы группы железа» – «элементы платиновой группы» существует наиболее распространенный метод синтеза: дуговая плавка в атмосфере аргона с двух-трехкратной повторной переплавкой для гомогенизации и последующим длительным (до нескольких суток) отжигом.

В качестве исходных компонентов используются слитки или порошки благородных металлов чистотой 99,8 ат.% и выше. Элементы подгруппы железа берутся в виде порошков, слитков или пластин с чистотой 99,9 - 99,99 ат.%.

Шихта для плавки готовится двумя способами во всем интервале концентраций:

1. Порошки исходных металлов взвешиваются в расчетном количестве, перемешиваются, прессуются под давлением 4 - 6 т/см², спекаются в вакуумной печи (10⁻³ мм рт. ст.) при температурах 1300 - 1500 °С с последующей плавкой.

2. Порошки металлов или в виде стружки металлов предварительно сплавляются в вакууме для дегазации. Полученные слитки используются для приготовления путем сплавления лигатуры промежуточного состава.

Плавка лигатуры и сплавов проводится в дуговой вакуумной печи в атмосфере очищенного аргона при давлении 300 - 400 мм рт. ст. Для улучшения однородности состава сплавы подвергаются многократной переплавке. Состав сплавов проверяется методом контрольного взвешивания, химическим и рентгенофазовым анализом.

Образцы могут также подвергаться дополнительной термообработке – отжигу или закалке. Отжиг проводится с целью гомогенизации сплава и упорядочивания его структуры – для систем Fe – (Rh, Pt, Pd) при температурах от 350 до ~ 1000 °С в течение нескольких суток. Закалку проводят в воду с температуры ~ 1000 °С [16,20,41,135,136], в результате чего в нем возникает неравновесная структура, что может заметно отражаться на свойствах сплава.

В качестве альтернативного способа изготовления образцов Fe-Rh используется также метод механохимии, который заключается в образовании сплава в результате механического воздействия на порошки исходных материалов. Данная процедура проводится в высокоэнергетических шаровых мельницах. Суть этого метода, а также его особенности, подробно изложены в работе [137]. В работе [138] исследованы магнитные и магнитоупругие свойства сплава Fe-Rh полученные в вибрационной шаровой мельнице. Механическое воздействие на порошки оказывалось в течение около 600 часов. Далее проводился размол в течение еще 72 часов вместе с силикагелем, что позволило добиться

уменьшения размера частиц до 1 мкм. Авторы сообщают, что Fe-Rh полученный описанным методом и отожженный при температуре 923 К проявляет магнитные и магнитоупругие свойства, похожие на свойства объемных Fe-Rh, изготовленных методом дуговой плавки.

Влияние отжига на структуру и свойства а также их эволюция при отжиге сплава Fe-Rh рассмотрены в работах [136,139]. Авторы проводили измерения намагниченности сплава Fe-Rh при температуре 510 К, после трех этапов отжига. На первом этапе изначально неупорядоченная ГЦК структура переходит в сильноупорядоченную ОЦК структуру типа CsCl, намагниченность на первом этапе возрастает с постоянной времени 10 мин, сплав остается ФМ вплоть до низких температур. На втором этапе скорость возрастания намагниченности уменьшается (постоянная времени 400 мин), в сплаве постепенно возникает фазовый переход первого рода при низких температурах. На третьем этапе рост намагниченности прекращается, но продолжается усиление фазового перехода. Авторы отмечают, что возникновение фазового перехода первого рода при отжиге связано либо с постепенным достижением высокой степени дальнего порядка, либо с тем, что при отжиге уменьшается количество дефектов, возникших при пластической деформации. В работе [139] отмечено, что на образцах, отожженных при температуре 1270 К в течение 10 ч не наблюдался гистерезис.

Впервые значительные различия свойств в отожженных и закаленных сплавах $Fe_{0,49}Rh_{0,51}$ были показаны в работах [15,16]. Авторами представлены температурные кривые магнитной проницаемости, удельной теплоемкости и адиабатического изменения температуры ΔT как отожженных, так и закаленных сплавов $Fe_{0,49}Rh_{0,51}$. Магнитная проницаемость определялась как функция отношения L/L_0 , где L – индуктивность катушки, внутри которого находится образец исследуемого сплава, L_0 – индуктивность катушки без образца. Измерения удельной теплоемкости сплавов проводились в адиабатическом калориметре традиционным методом, который заключается в том, что на образец импульсно подается известное количество теплоты, и фиксируется соответствующий рост температуры образца. Измерения МКЭ проводились прямым методом. При этом, для исключения влияния температурного гистерезиса на данные магнитокалорических измерений перед каждым измерением образец переводился в АФМ фазу путем охлаждения до температуры существенно ниже 293 К. Затем образец нагревался до требуемой температуры и проводились измерения ΔT . На Рис. 6 показаны температурные зависимости магнитной проницаемости отожженных и закаленных сплавов $Fe_{0,49}Rh_{0,51}$ [15,16]. Стрелками указано направление изменения температуры в процессе проведения измерений. Можно заметить, что кривые для образцов,

изготовленных в различных условиях не совпадают. Температурные диапазоны фазового перехода АФМ — ФМ в случаях отожженного и закаленного образцов значительно отличаются и равны 298 К — 374 К для отожженного образца и 293 К — 321 К для закаленного образца. В случае проведения измерений при нагреве образцов наиболее резкое изменение магнитной проницаемости происходит при температуре около 342 К для отожженного образца и 313 К для закаленного образца (разница 29 К между закаленным и отожженным образцами). Также, есть различие в ширине температурного гистерезиса АФМ — ФМ перехода: 10,5 К для отожженного образца и 8,5 К для закаленного образца.

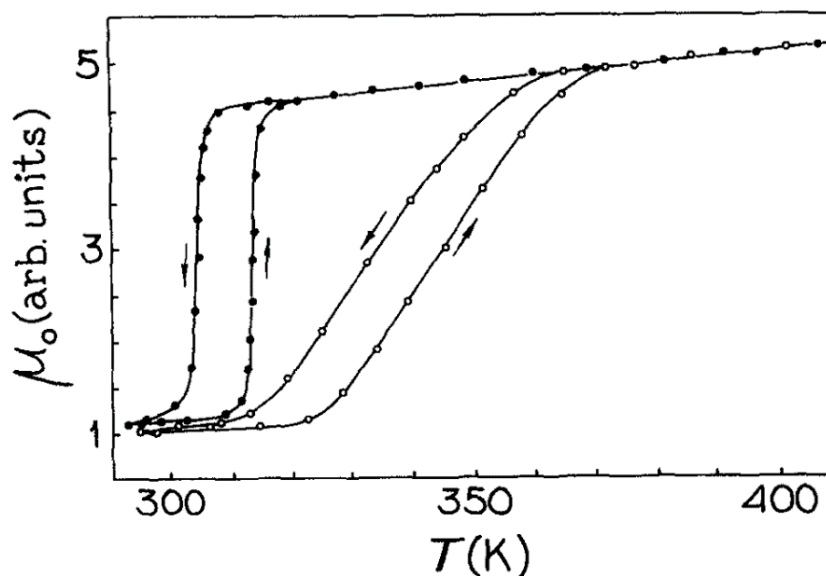


Рис. 6. Температурная зависимость магнитной проницаемости сплавов $\text{Fe}_{0,49}\text{Rh}_{0,51}$, представленная в [15,16]: символы (○) соответствуют отожженному образцу; символы (●) соответствуют закаленному образцу.

Сильные расхождения в области перехода АФМ — ФМ наблюдались также на температурной зависимости удельной теплоемкости (Рис. 7) в случае отожженных и закаленных образцов.

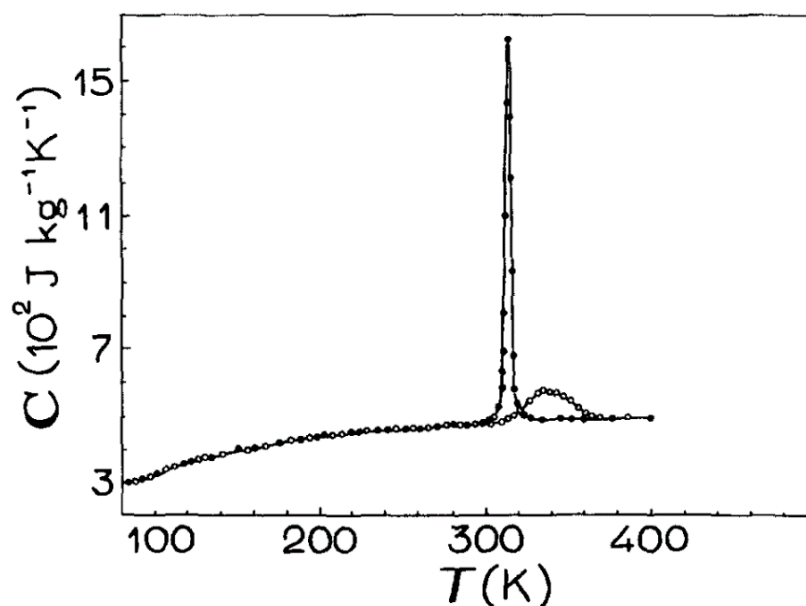


Рис. 7. Температурная зависимость удельной теплоемкости сплавов $\text{Fe}_{0,49}\text{Rh}_{0,51}$, представленная в работе [16]: символы (\circ) соответствуют отожженному образцу; символы (\bullet) соответствуют закаленному образцу.

В АФМ фазе поведение кривых для двух сплавов совпадает (при температуре около температуры перехода, в АФМ состоянии $460 \text{ Дж К}^{-1}\text{кг}^{-1}$ для отожженного и $470 \text{ Дж К}^{-1}\text{кг}^{-1}$ для закаленного образцов), но значения максимумов теплоемкости значительно отличаются (ок. $600 \text{ Дж К}^{-1}\text{кг}^{-1}$ для отожженного и $1630 \text{ Дж К}^{-1}\text{кг}^{-1}$ для закаленного образцов). Пик теплоемкости закаленного образца является более узким с максимумом при температуре 313 К , в то время как для отожженного образца пик шире с максимумом при температуре 334 К . Данные значения имеют хорошее согласие с результатами измерения магнитной проницаемости (Рис. 6).

Влияние тепловой обработки на поведение фазового перехода АФМ – ФМ в образцах Fe-Rh исследовалось также в работе [133] с использованием методов измерения электрического сопротивления и просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ). Температурные зависимости сопротивления в области перехода АФМ – ФМ показали (1) значительно более резкий переход для закаленных образцов по сравнению с отожженными; (2) температура перехода в закаленных образцах возрастает при увеличении длительности отжига (см. Рис. 8) (3) ширина фазового перехода резко возрастает при определенных значениях длительности отжига при температуре 1070 К (см. Рис. 8 (б)), причем для образцов, отожженных при температуре 970 К , такого поведения не наблюдалось. В работе [140] отмечено, что увеличение температуры отжига в сплавах Fe-Rh, легированных Pd приводит к понижению температуры перехода АФМ – ФМ. Представленные результаты

показывают, что при изготовлении образцов крайне важно соблюдение условий их тепловой обработки.

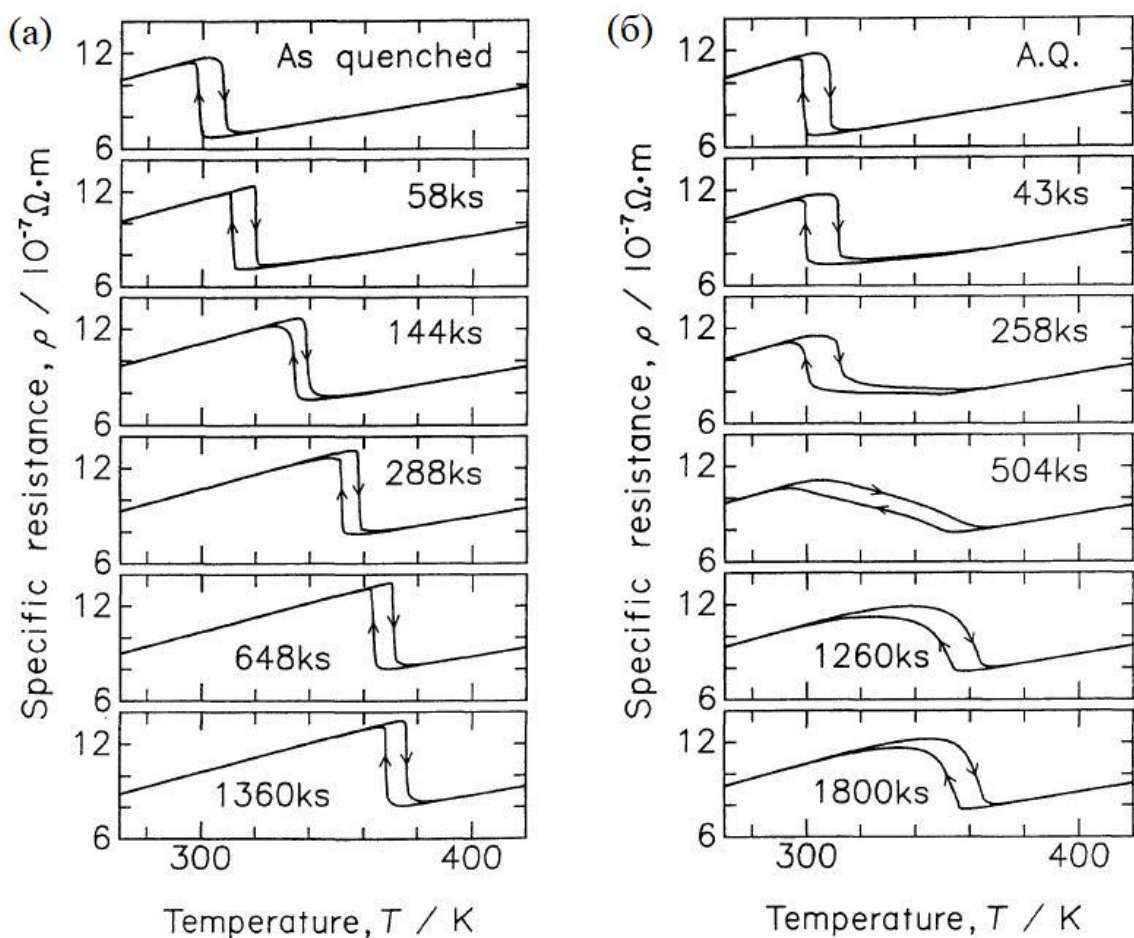


Рис. 8. Изменение профиля температурных кривых сопротивления сплавов Fe_{50.5}Rh_{49.5} при увеличении длительности отжига при температурах отжига: (а) 970 К и (б) 1070 К [133].

1.4. Фазовый переход первого рода АФМ–ФМ и МКЭ в сплавах Fe-Rh

Сплавы Fe-Rh с составами, близкими к эквипомольным, характеризуются одними из самых высоких значений магнитокалорических параметров среди всех известных на сегодняшний день материалов (см. Таблицу 1). В соответствии с имеющимися литературными данными, в системе сплавов Fe-Rh с содержанием Rh в интервале концентраций 47 – 53 % при охлаждении наблюдается магнитный фазовый переход первого рода из ФМ (ФМ упорядочение возникает перед этим в точке Кюри, лежащей в области высоких температур – для Fe₄₉Rh₅₁ $T_C = 633$ К [16]) в АФМ фазу [27,39]. Величина отношения $\Delta T/\Delta H$ для закаленного сплава Fe₄₉Rh₅₁ находится в диапазоне -6,6 К/Тл – -8,3 К/Тл, для отожженного сплава данное отношение составляет около -1,9 К/Тл [141].

Наиболее ранние косвенные измерения изменения энтропии ΔS при фазовом переходе первого рода в сплаве Fe-Rh, а также сплавов Fe-Rh, допированных Pd, Pt и Ir проведены авторами [26,39]. Был отмечен большой вклад изменения магнитной части энтропии (около 10 Дж/К кг) в изменение полной энтропии ΔS (около 14 Дж/К кг) при переходе.

Первые прямые измерения МКЭ в этих материалах были выполнены на Физическом факультете МГУ им. М. В. Ломоносова на Кафедре общей физики и физики конденсированного состояния [15,16,142,143] с использованием образцов сплава Fe₄₉Rh₅₁. Полученные авторами результаты заложили новое направление в изучении МКЭ и впервые показали, что наличие магнитного фазового перехода первого рода приводит к возникновению гигантского МКЭ. Образцы, полученные в индукционной печи, отжигались в вакууме в течение 72 часов при температуре 1300 К. После отжига образцы закаливались от температуры 1300 К до 278 К. Затем прямым методом измерялся индуцированный полем МКЭ. В отожженных образцах величина адиабатического изменения температуры составила 3,8 К, а в закалённом образце – 12,9 К в поле величиной 1,95 Тл – см. Рис. 10.

Таблица 1. Параметры материалов, характеризующихся высокими значениями магнитокалорических параметров: температура магнитного фазового перехода T_{pt} или максимума на кривых $\Delta S_M(T)$ или $\Delta T(T)$, удельная максимальная холодильная ёмкость $((\Delta S_M \Delta T_{cyc})_{max}/H)$, максимальные величины $\Delta S_M/\Delta H$ и $\Delta T/\Delta H$, удельная относительная холодильная ёмкость по магнитной энтропии $(RCP(S)/\Delta H)$ и по адиабатическому изменению температуры $(RCP(T)/\Delta H)$. Таблица представлена в работе [141]

Вещество	T_{pt} или T_{max} , К	$\frac{(\Delta S_M \Delta T_{cyc})_{max}}{H}$, Дж/моль·КЭ (мДж/см ³ ·КЭ)	$-\frac{\Delta S_M}{\Delta H}$, мДж/моль·К·КЭ (мДж/см ³ ·К·КЭ)	$-\frac{RCP(S)}{\Delta H}$, Дж/моль·КЭ (мДж/см ³ ·КЭ)	$\frac{\Delta T}{\Delta H}$, К/КЭ	$\frac{RCP(T)}{\Delta H}$, К ² /КЭ	ΔH , КЭ
Гипотетический магнитный материал	300 [144]	-	-	-	1,8 [144]	-	10
Gd	294 [145]	0,86 [146] (43,2) [146]	(1,54) [147] - - (3,24) [148]	(111) [147] - - -	0,207 [147] - 0,29 [145] -	16,12 [147] - - -	60 60 20 12
Fe _{0,49} Rh _{0,51} (закалённый)	313 [16,149]	(44,49) [16] 1,04 [16]	(-11,48) [16] -183,72 [16] -401 [16]	(-212,46) -3,4 -6,4	-0,662 [16]	-6,62 - -4,04	19,5 19,5 6,5
La _{0,8} Ca _{0,2} MnO ₃	230 [150]	-	(2,18) [151] 81,3 [150]	(28,3) [151]	- -	- -	15 15
Gd ₅ Si ₂ Ge ₂	276 [147]	-	(2,8) [147] 365,4 [152]	(67,2) [147]	0,3 [147] -	6,3 [147]	50 50
MnFeP _{0,65} As _{0,35}	212 [153]	-	103,7 [153] (4,5) [153]	1,46 (63,4)	- -	- -	50 50
MnFeP _{0,5} As _{0,5}	287 [153]	-	65,5 [153] (2,7) [153]	1,842 (76,7)	- -	- -	50 50
MnFeP _{0,35} As _{0,65}	332 [153]	-	51,1 [153] (2,1) [153]	1,35 (54,4)	- -	- -	50 50
MnAs	318 [154]	-	83,1 [155] (4,1) [155]	1,44 (70,5)	0,26 [155] -	6,35 -	50 50
Ni _{0,526} Mn _{0,231} Ga _{0,243}	297 [156]	-	94,3 [156] (2,9) [156]	0,141 (4,4)	- -	- -	50 50
Ni _{0,501} Mn _{0,207} Ga _{0,296}	219 [157]	-	-222,5 [157] (-6,1) [157]	-0,359 (-9,1)	- -	- -	8 8
LaFe _{11,4} Si _{1,6}	208 [156]	-	318,4 [156] (2,82) 586,7 [156] (5,19)	7,9 (70) 7,1 (62,9)	- - - -	- - - -	50 50 20 20
LaFe _{11,7} Si _{1,3}	188 [158]	-	480,8 [158] (4,22) 1036,1 [158]	10,63 (93,2) 10,67	- - -	- - -	50 50 20

Необходимо отметить, что МКЭ в сплавах FeRh является отрицательным, то есть образец охлаждается при приложении поля. Для сравнения, образец Gd нагревается при намагничивании и охлаждается при размагничивании. Величины МКЭ закаленного образца $\text{Fe}_{49}\text{Rh}_{51}$ являются максимальными среди известных на сегодня материалов. Изменение магнитной части энтропии было определено на основе данных по адиабатическому изменению температуры и теплоёмкости – см. Рис. 9, где приведены зависимости $\Delta S_M(T)$ для $\text{Fe}_{0,49}\text{Rh}_{0,51}$ в полях 0,65 и 1,95 Тл.

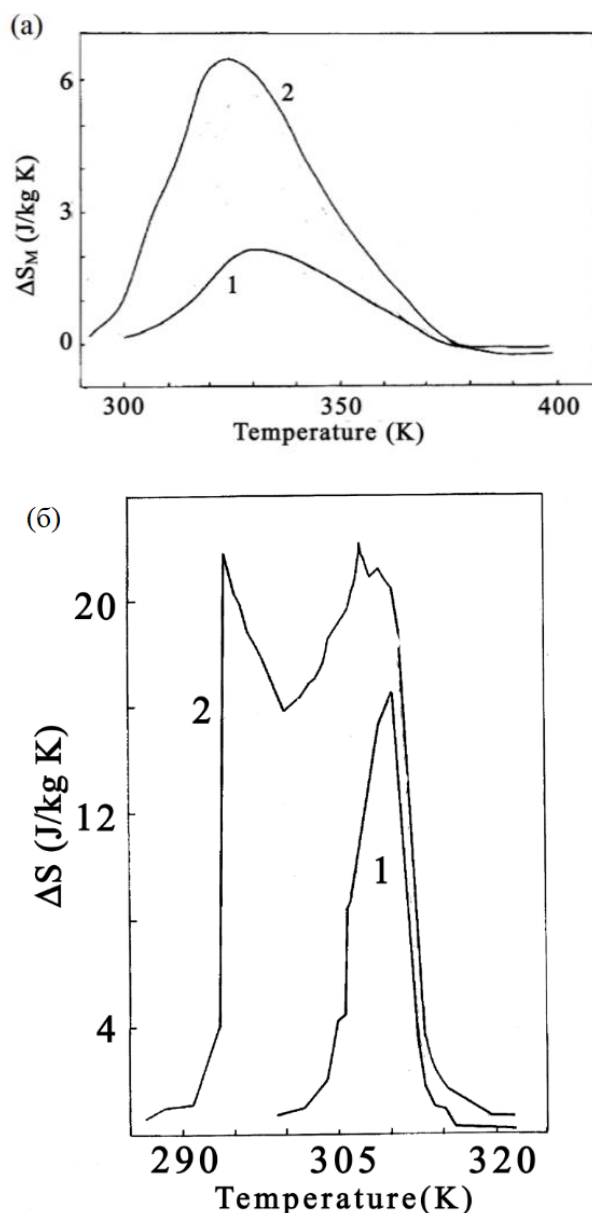


Рис. 9. Температурные зависимости изменения магнитной части энтропии для закалённого (а) и отожжённого (б) образцов сплава $\text{Fe}_{49}\text{Rh}_{51}$ для различных величин $\Delta H = 0,65$ Тл (1) и 1,95 Тл (2) [16].

На Рис. 10 представлены результаты измерения адиабатического изменения температуры ΔT , вызванного МКЭ. На сплавах $\text{Fe}_{0,49}\text{Rh}_{0,51}$ наблюдается отрицательный МКЭ. Как и в случае измерений магнитной проницаемости и удельной теплоемкости, представленные данные демонстрируют значительное различие значений максимумов МКЭ. Температурные пики, соответствующие закаленному образцу, являются более узкими и по абсолютной величине их максимумы имеют большие значения (-12,9 К для закаленного и -3,5 К для отожженного образцов в магнитном поле 1,95 Тл).

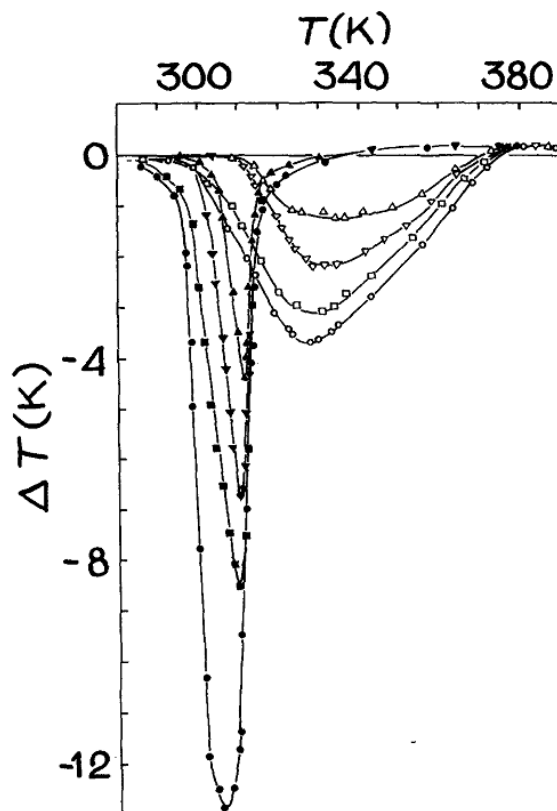


Рис. 10. Температурные зависимости адиабатического изменения температуры ΔT сплавов $\text{Fe}_{0,49}\text{Rh}_{0,51}$ в магнитных полях 0,65 Тл, 1,25 Тл, 1,7 Тл и 1,95 Тл, представленные в работе [16]: символы (○) соответствуют отожженному образцу; символы (●) соответствуют закаленному образцу.

Основные вклады в МКЭ в области фазового перехода первого рода АФМ – ФМ в сплавах Fe-Rh могут быть рассчитаны в рамках термодинамической модели. В работах [159,160] представлены результаты таких расчетов для вкладов обменной энергии, магнитоупругой энергии, энергии анизотропии и магнитной энергии.

В результате расчетов обнаружено, что магнитная энергия почти не вносит вклада в ΔS_M , т.к. изменение намагниченности ΔM не меняется с температурой около точки перехода первого рода. Так как сплавы Fe-Rh характеризуются слабой магнитной

анизотропией, то вклад энергии магнитной анизотропии предполагается незначительным [159]. Основной вклад в ΔS_M вносится изменением обменной энергии.

В магнитных холодильниках на рабочее тело действует циклично изменяющееся магнитное поле. В работе [161] в результате измерений показано, что при многократных циклах изменения магнитного поля величина МКЭ в сплаве $Fe_{48}Rh_{52}$ уменьшается. На Рис. 11 показана, деградация величины МКЭ после выполнения 1000 и 3000 циклов магнитного поля.

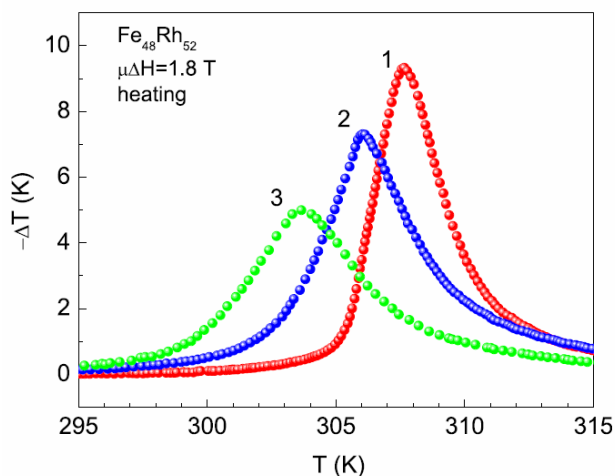


Рис. 11. Деградация параметров МКЭ при многократных циклах включения/выключения магнитного поля: (1) первоначальное намагничивание, (2) после 1000 циклов изменения магнитного поля, (3) после 3000 циклов изменения магнитного поля [161].

Также, в работах [162,163] показано уменьшение эффективности охлаждения сплавов Fe-Rh, LaFeSi при циклическом изменении магнитного поля. Авторами показано, что это обусловлено наличием области сосуществования двух фаз, в которой объемная доля каждой фазы зависит от тепловой и магнитной истории.

МКЭ в тонких пленках сплава $Fe_{50}Rh_{50}$ был изучен в работе [164]. Авторами статьи изучались структурные и магнитотепловые свойства эпитаксиальных тонких пленок эквивалентного состава толщиной 100 нм, полученных на подложке из оксида магния. Пленки были изготовлены методом магнетронного распыления объемной мишени сплава Fe-Rh в атмосфере аргона. В результате математической обработки данных намагниченности авторами были получены значения изменения магнитной части энтропии для пленок Fe-Rh, а также для пленок, легированных палладием. Результаты представлены на Рис. 12.

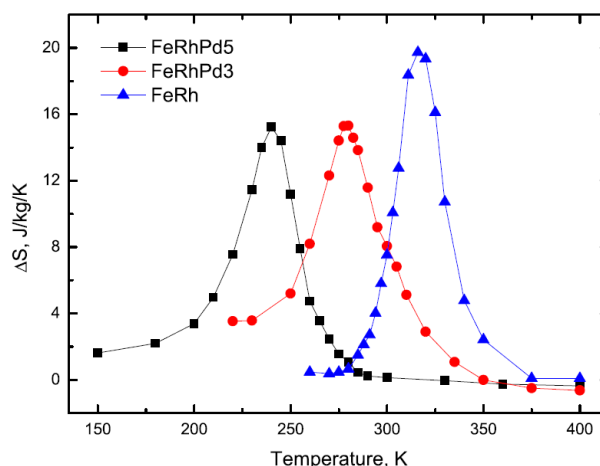


Рис. 12. Изменения магнитной части энтропии для пленок $\text{Fe}_{50}\text{Rh}_{50}$, FeRhPd_3 , FeRhPd_5 при $\Delta H = 5$ Тл [164].

Величина изменения магнитной части энтропии в беспримесном сплаве достигает 20 Дж/кг*К при температуре 320 К, что несколько превышает соответствующее значение, наблюдаемое в LaFeSiH при аналогичном изменении внешнего магнитного поля. Небольшие добавки палладия (3 и 5 %) соответственно смещают температуру фазового перехода и уменьшают величину, при этом уширяя пик, что свидетельствует о неравномерном распределении палладия в пленке. При этом уширение пика позволяет говорить об увеличении относительной мощности охлаждения (RCP). В заключение авторы сравнивают результаты косвенных измерений МКЭ в тонких пленках и объемных образцах, делая вывод о том, что для изменения поля 5 Тл величина RCP и потери, связанные с гистерезисом, в тонких пленках немного больше, чем в объемных образцах.

В работе [165] показаны результаты исследования структурных и магнитных свойств пленок $\text{Fe}_{100-x}\text{Rh}_x$ в зависимости от состава, температуры и магнитного поля. Исследовались составы с содержанием Rh в диапазоне $51 \leq x \leq 60$. Из представленных результатов можно отметить, что изменение магнитной части энтропии ΔS_M уменьшается при увеличении в составе сплава Rh и становится равным 0 при $x = 62$ (Рис. 13). Можно предложить, что максимальное значение ΔS_M наблюдается для состава 50 – 50 или 51 – 49.

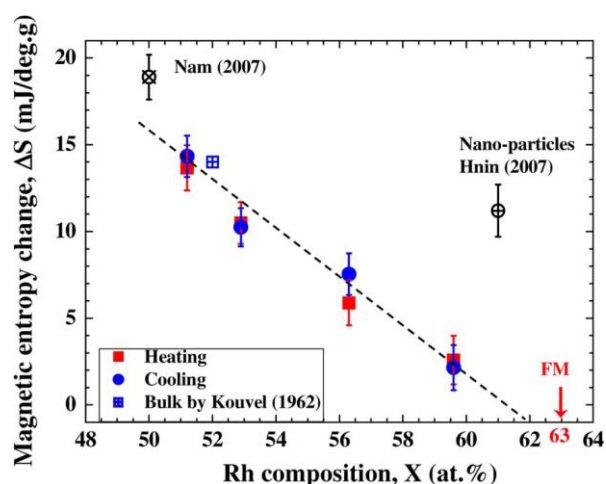


Рис. 13.Изменение магнитной части энтропии для различных составов пленок и объемных Fe-Rh [165]. Использованы результаты работ [39,166].

Существует несколько конкурирующих объяснений взаимосвязи изменений в кристаллографической, электронной и магнитной структурах сплавов и пленок Fe-Rh. Одновременное исследование изменений в магнитной и кристаллической подсистемах является технически сложной задачей, что приводит к возникновению противоречивых данных о механизмах, вызывающих фазовый переход в Fe-Rh. При переходе происходят как магнитные, так и структурные изменения, с увеличением объема ячейки на 1% в ФМ фазе. Несмотря на то, что магнитные и решеточные изменения при переходе в Fe-Rh связаны друг с другом, предпринимались попытки разобраться в том, изменения в какой из этих подсистем «запускают» переход. Исследователей интересует проблема «курицы и яйца»: приводят ли изменения в решетке к изменениям в магнитной структуре или наоборот? При этом среди литературы встречаются противоречивые данные. В одних работах предполагается, что структурные изменения приводят к изменениям в магнитной системе [5,167], в других работах отмечено, что изменения в магнитной структуре происходят по времени до изменений в кристаллической решетке [38,67,109,168,169].

Развитие технологий изготовления и применения фемтосекундных лазеров привело к возникновению новой ветви в теории магнетизма – фемтомагнетизм. В начале 2000-х появляются работы по исследованию фазового перехода АФМ – ФМ в сплавах Fe-Rh, вызванного резким пикосекундным нагревом фемтосекундным лазерным импульсом [2,167–171]. Исследование перехода, вызванного быстрым нагревом с помощью лазера, позволяют по-новому взглянуть на сложные взаимосвязи в электронной, решеточной и спиновой подструктурах, происходящих при фазовом переходе АФМ – ФМ в Fe-Rh. Также, сверхбыстрые измерения могли бы прояснить то, каким образом различные элементы сплава Fe-Rh взаимодействуют в ультракороткой временной шкале, сравнимой с

временами обменного взаимодействия ($10 - 100$ фс) [172]. Схема проведения такого перехода показана на Рис. 14. В результате сверхбыстрых измерений получено, что магнитный переход АФМ – ФМ в пленке Fe-Rh происходит значительно быстрее, чем структурный. Таким образом, авторами делается важное заключение о том, что изменение магнитных свойств при фазовом переходе в Fe-Rh не связано с изменением постоянной решетки. Полученные результаты могут свидетельствовать о прямой передаче энергии от спиновых возбуждений к спиновым и орбитальным моментам электронной системы при фазовом переходе. Следовательно, фазовый переход АФМ – ФМ может быть обусловлен электронной подсистемой [171]. При этом в работе [2], сделано заключение о том, что магнитный и структурный переходы идут одновременно. Таким образом, даже проведение сверхбыстрых измерений с применением фемтосекундных лазеров на сегодняшний день не дает определенного ответа о причинах, вызывающих фазовый переход в сплавах Fe-Rh.

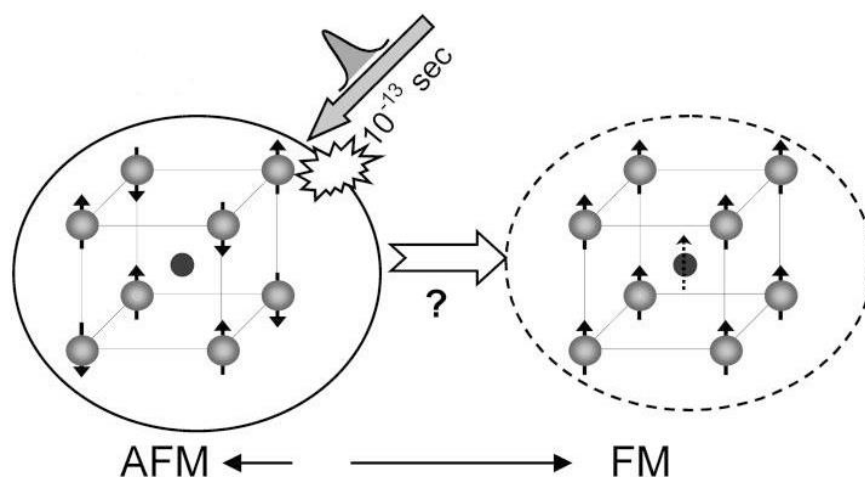


Рис. 14. Схема проведения сверхбыстрого АФМ – ФМ перехода в пленке Fe-Rh с помощью фемтосекундного лазерного импульса [169].

Динамическое исследование намагниченности (методом XMCD, позволяющем прямое измерение магнитного момента атома) при сверхбыстром переходе, вызванном лазером, показывает возрастание намагниченности за 100 пс при переходе АФМ – ФМ за счет быстрого процесса образования ФМ областей и дальнейшего медленного процесса их расширения. В работе [173], получено, что в динамике роста намагниченности происходит быстрый начальный рост магнитного момента за 10 нс, после которого следует постепенный процесс выравнивания, во время которого локальные магнитные моменты выравниваются один относительно другого за время около 50 нс. В результате исследования динамики процесса размагничивания получено характерное время размагничивания в 200 фс [167], при этом, в работе [172] отмечено различное время

размагничивания атомов Fe и Rh – размагничивание Fe происходит за более короткое время. Рост намагниченности при фазовом переходе, которой происходит при нагревании лазером, происходит значительно быстрее, чем, например, в результате охлаждения из ПМ фазы. Это связано с тем, что охлаждение обычно ограничено скоростью теплопереноса, который обычно происходит за время порядка наносекунд.

Также, стоит отметить, что такой быстрый нагрев и быстрый переход обеспечивают адиабатические условия и, следовательно, при переходах, индуцированных лазером в работах [2,168–170] должен был наблюдаться МКЭ. Таким образом, особое внимание в настоящей диссертационной работе уделено обсуждению природы перехода АФМ-ФМ.

Температура перехода может регулироваться путем легирования сплава Fe-Rh небольшим количеством добавок. В работе [174] представлены кривые намагниченности и изменения магнитной части энтропии для следующих сплавов: $\text{Fe}_{50}\text{Rh}_{50}$, $\text{Fe}_{50}(\text{Rh}_{49}\text{Cu}_1)$, $\text{Fe}_{50}(\text{Rh}_{47}\text{Pd}_3)$, $\text{Fe}_{50}(\text{Rh}_{48}\text{Cu}_2)$, $(\text{Fe}_{47,5}\text{Ni}_{1,5})\text{Rh}_{51}$ (Рис. 15 - Рис. 16).

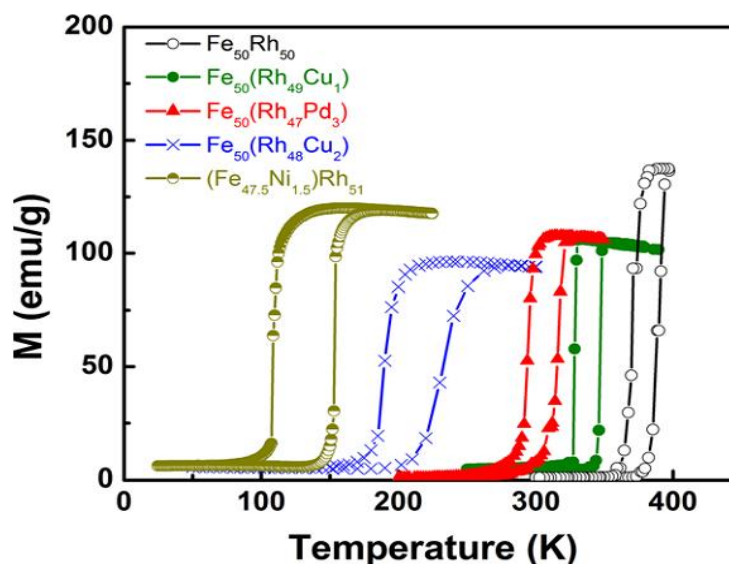


Рис. 15. Температурные зависимости намагниченности сплавов $\text{Fe}_{50}\text{Rh}_{50}$, $\text{Fe}_{50}(\text{Rh}_{49}\text{Cu}_1)$, $\text{Fe}_{50}(\text{Rh}_{47}\text{Pd}_3)$, $\text{Fe}_{50}(\text{Rh}_{48}\text{Cu}_2)$, $(\text{Fe}_{47,5}\text{Ni}_{1,5})\text{Rh}_{51}$ [174]. Магнитное поле 1 Тл.

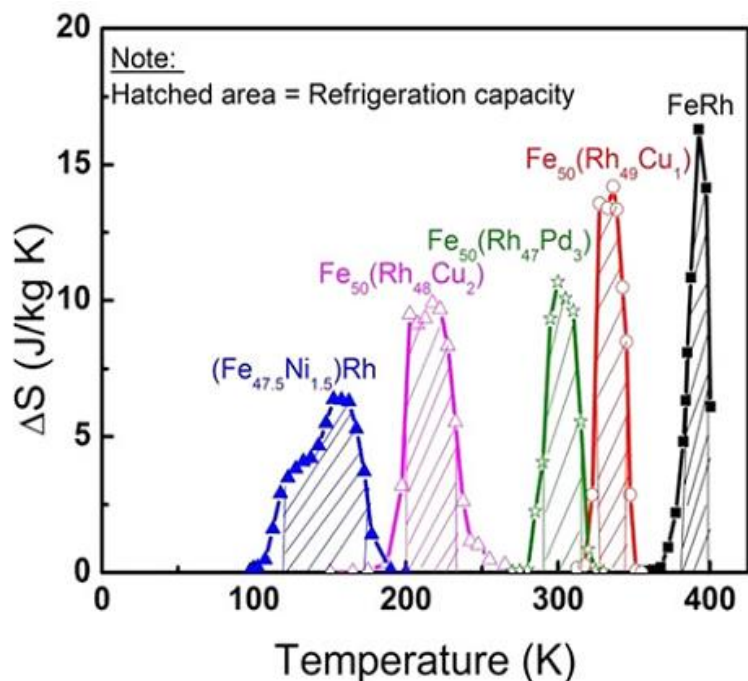


Рис. 16. Температурные зависимости магнитной части энтропии для сплавов $\text{Fe}_{50}\text{Rh}_{50}$, $\text{Fe}_{50}(\text{Rh}_{49}\text{Cu}_1)$, $\text{Fe}_{50}(\text{Rh}_{47}\text{Pd}_3)$, $\text{Fe}_{50}(\text{Rh}_{48}\text{Cu}_2)$, $(\text{Fe}_{47.5}\text{Ni}_{1.5})\text{Rh}_{51}$ [174]. Магнитное поле 2 Тл.

Намагниченность насыщения сплава $\text{Fe}_{50}\text{Rh}_{50}$ $M_s \sim 140 \text{ А} \cdot \text{м}^2/\text{кг}$ в поле 1 Тл, фазовый переход АФМ — ФМ наблюдается при температуре $\sim 390 \text{ К}$ (Рис. 15). Можно видеть, что при химической модификации кристаллической решетки Fe-Rh путем добавления небольшого количества 3d или 4d переходного металла уменьшаются значения как намагниченности насыщения, так и температуры фазового перехода. При этом происходит увеличение температурного гистерезиса при магнитоструктурном переходе.

Важным практическим результатом является значительное увеличение эффективности охлаждения, получившего в зарубежной литературе название хладоемкость (Refrigeration capacity, RC), при легировании сплава $\text{Fe}_{50}\text{Rh}_{50}$, даже несмотря на большие потери на гистерезис. Если величина RC для двухкомпонентной системы $\text{Fe}_{50}\text{Rh}_{50}$ составляет около 150 Дж/К, то для легированных систем $\text{Fe}_{50}(\text{Rh}_{49}\text{Cu}_1)$, $\text{Fe}_{50}(\text{Rh}_{47}\text{Pd}_3)$, $\text{Fe}_{50}(\text{Rh}_{48}\text{Cu}_2)$, $(\text{Fe}_{47.5}\text{Ni}_{1.5})\text{Rh}_{51}$ величина RC увеличивается до значений 170 Дж/кг – 210 Дж/кг. Величина производительности охлаждения каждой системы, исследованной в работе [174], соответствует штрихованным площадям на графиках, представленных на Рис. 16. Возрастание величины RC вероятно связано с присутствием в объемном образце небольших случайных закаленных областей и локальных дефектов. Добавление небольшого количества 3d или 4d переходного металла в решетку Fe-Rh приводит к значительному химическому разупорядочению, что влечет за собой уширение

перехода. В свою очередь, увеличение ширины перехода может способствовать к выигрышу в производительности охлаждения. Авторы отмечают, что уменьшение пика ΔS_{mag} при добавлении других металлов в сплав Fe-Rh связано с изменениями в электронной зонной структуре.

Таким образом, магнитокалорические и магнитные свойства сплавов Fe-Rh могут быть «подстроены» путем введения в состав небольших добавок 3d или 4d переходного металла. Возможность точного подбора таких параметров, как температура, ширина перехода и производительность охлаждения сплава, является важным для потенциального использования сплавов на основе Fe-Rh для магнитного охлаждения. В связи с высокой стоимостью родия также интересен вопрос о возможности его полного или частичного замещения в сплавах Fe-Rh при сохранении высоких значений МКЭ и производительности охлаждения.

Эффект увеличения эффективности охлаждения в результате добавления в состав сплава Fe-Rh небольшого количества третьего металла подтвержден также авторами работы [21]. Были получены температурные и полевые зависимости намагниченности объемного сплава $\text{Fe}_{0,975}\text{Ni}_{0,025}\text{Rh}$. На основе данных по намагниченности были определены температурные зависимости изменения магнитной части энтропии и вычислены значения эффективности охлаждения, как для первого цикла изменения магнитного поля, так и для последующих. Величина RC для первоначального увеличения поля, представленная авторами $RC = 510,45$ Дж/кг, но для практического применения сплавов это значение не представляет значительного интереса, так как в реальных холодильных установках используется большое количество циклов изменения магнитного поля. Эффективное значение хладоемкости, которое соответствует многократному изменению магнитного поля амплитудой 5 Тл с учетом потерь на гистерезис, равно 492,8 Дж/кг [21].

Авторы отмечают, что полученное значение RC является одним из наибольших, достигнутых в области комнатных температур, а МКЭ в полученном материале является воспроизводимым при действии многократных циклов намагничивания/размагничивания.

Изменение температуры магнитного перехода сплавов на основе Fe-Rh при добавлении небольшого количества Co, Ni и Pd отражено на фазовой диаграмме представленной в работе [119]. Можно отметить различный характер зависимости температуры перехода от концентрации x для различных добавок: если для Co и Ni зависимость имеет линейное поведение, то для Pd наблюдается характерный минимум при $x = 0,08$.

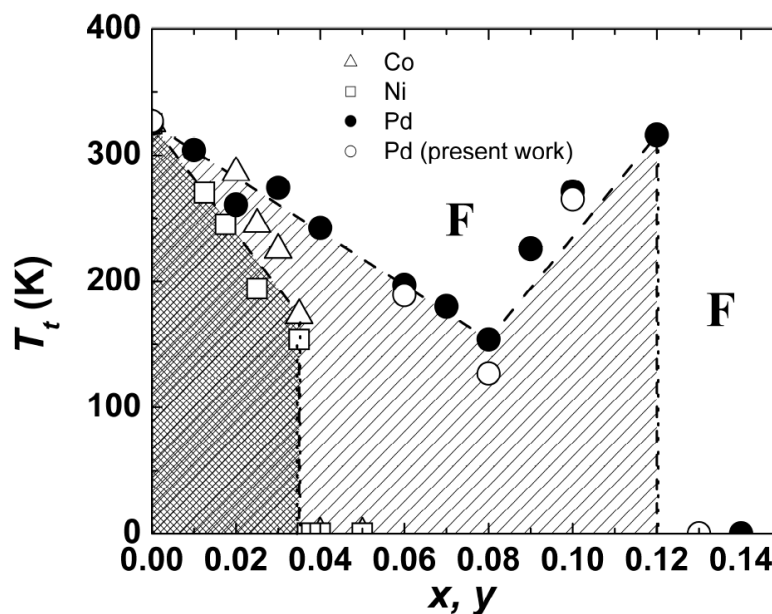


Рис. 17. Магнитная фазовая диаграмма концентрация – температура для сплавов $(\text{Fe}_{1-x}\text{Ni}_x)_{0,49}\text{Rh}_{0,51}$ (квадраты), $(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_{0,49}\text{Rh}_{0,51}$ (треугольники), использованы данные работы [175]; для сплавов $\text{Fe}_{0,49}(\text{Rh}_{1-x}\text{Pd}_x)_{0,51}$ (открытые и закрытые круги), использованы данные работ [20,75,119]. Рисунок представлен в работе [119].

В работе [176] также исследовалось влияние добавления металлов Fe, Co, Ni, Pd, Ir и Pt на магнитные свойства. Исследовались сплавы $\text{FeRh}_{1-x}\text{M}_x$. Отмечено, что замена родия 3d металлом понижает температуру перехода вследствие того, что магнитный момент атома замещающего металла стабилизирует ФМ фазу. Авторами обнаружен фазовый переход АФМ – ФМ в системе $\text{FeRh}_{1-x}\text{Ir}_x$, который сопровождается увеличением объема.

Изменение магнитокалорических параметров при частичной замене родия в сплавах Fe-Rh было исследовано также авторами работы [20]. Были проведены измерения намагниченности, электрического сопротивления, теплоемкости и адиабатического изменения температуры для 7 сплавов с различным процентным содержанием добавки палладия $\text{Fe}_{49}(\text{Rh}_{1-x}\text{Pd}_x)_{51}$, где $x = 0; 0,01; 0,03; 0,06; 0,07; 0,08; 0,09$. В таблице 2 показаны как меняются параметры, такие как параметр кристаллической решетки (a), критическая температура (T_{cr}), ширина гистерезиса (ΔT_{cr}), сопротивление (MR), смещение температуры перехода (ΔT_{B}) и изменение магнитной части энтропии (ΔS).

Таблица 2. Изменение параметра решетки (a), критической температуры (T_{cr}), ширины гистерезиса (ΔT_{cr}), сопротивления (MR), смещения температуры перехода (ΔT_B) и изменения магнитной части энтропии (ΔS) при увеличении содержания Pd в сплаве $Fe_{49}(Rh_{1-x}Pd_x)_{51}$, где $x = 0; 0,01; 0,03; 0,06; 0,07; 0,08; 0,09$.

x	a , нм	T_{cr} , К	ΔT_{cr} , К	MR , %	ΔT_B , К	ΔS , Дж моль ⁻¹ К ⁻¹
0,00	0,29873	325	10	71	16	2,17
0,01	0,29889	304	11	82	16	1,98
0,03	0,29925	274	18	133	21	1,77
0,06	0,29960	212	24	188	27	1,60
0,07	0,29970	180	33	272	24	1,29
0,08	0,29982	154	43	275	34	1,27
0,09	0,30007	226	19	197	22	1,02

Можно видеть монотонное изменение свойств при увеличении содержания Pd в сплавах $Fe_{49}(Rh_{1-x}Pd_x)_{51}$, где $x = 0; 0,01; 0,03; 0,06; 0,07; 0,08; 0,09$. При увеличении содержания Pd увеличивается ширина гистерезиса, а также смещение температуры перехода, в то время как значение изменения магнитной части энтропии уменьшается. Величина ΔS уменьшается примерно в 2 раза относительно двухкомпонентного сплава Fe-Rh. Из монотонного характера изменения рассматриваемых параметров выбивается состав при $x = 0,09$. О возможных причинах этого авторы не упоминают. Возможно, при увеличении содержания Pd в сплаве Fe-Rh-Pd возникают области Fe-Pd с ГЦК $L1_0$ структурой [114].

Прямых измерений величины МКЭ авторами работы [20] не проводилось. Приведены температурные зависимости изменения магнитной части энтропии для некоторых составов, которые показаны на Рис. 18. При увеличении содержания Pd наблюдается уменьшение максимальной величины изменения магнитной части энтропии и температуры перехода. Вычисления величины RC авторами не проводилось, но заметно уширение пиков на графиках $\Delta S(T)$ при увеличении палладия в сплаве, что может свидетельствовать о возможном росте эффективности охлаждения.

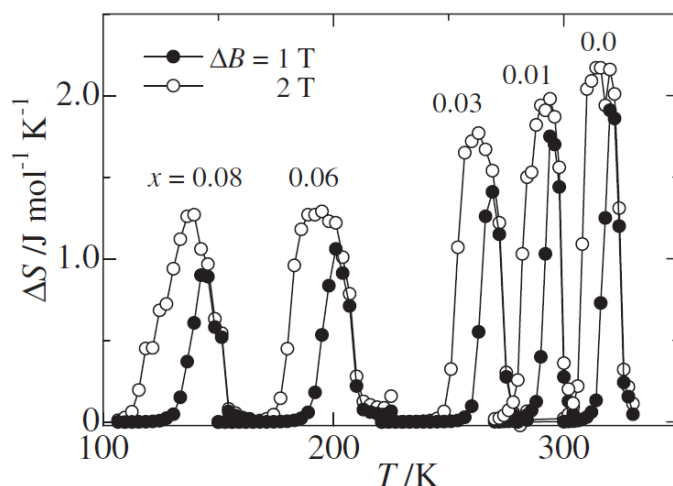


Рис. 18. Температурные зависимости изменения магнитной части энтропии при увеличении содержания Pd в сплаве $\text{Fe}_{49}(\text{Rh}_{1-x}\text{Pd}_x)_{51}$, где $x = 0; 0,01; 0,03; 0,06; 0,08$ при изменении магнитного поля на 1 Тл (●) и 2 Тл (○) [20].

Необходимо отметить, что авторами работ [141,177] впервые сделан вывод о том, что сдвиг точки фазового перехода напрямую связан с перспективностью использования того или иного материала для магнитного охлаждения. На Рис. 19 представлена зависимость изменения величины RCP (Refrigeration cooling capacity, как и RC характеризует хладоемкость материала) от сдвига точки перехода в поле в различных материалах.

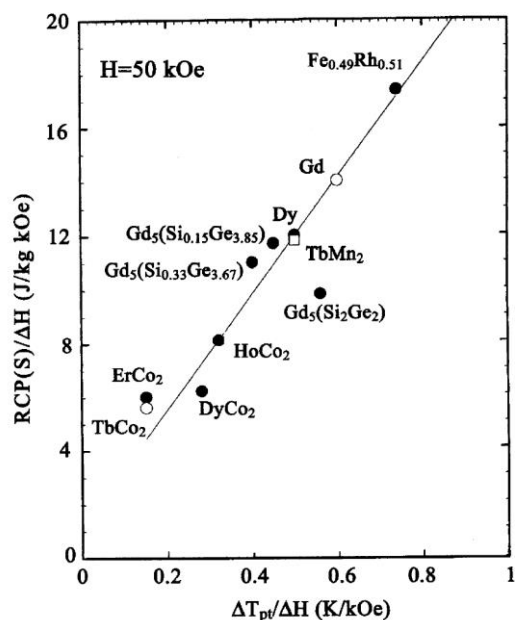


Рис. 19. Зависимость нормированных относительных значений удельной хладоемкости от величины сдвига точки перехода в поле в различных материалах [141,177].

1.5. Перспективы использования сплавов на основе Fe-Rh

На сегодняшний день известно небольшое число материалов, испытывающих температурный фазовый переход АФМ – ФМ, из которых только в химически упорядоченном FeRh он происходит при температуре, близкой к комнатной [57], что делает материалы на основе сплавов Fe-Rh перспективными для использования в магнитном охлаждении. Впервые данная идея была закреплена в авторском свидетельстве [178]. Суть изобретения состояла в том, что рабочее тело магнитной холодильной машины, выполненное из магнитного материала, отличающее тем, что с целью повышения величины МКЭ в области комнатных температур, магнитный материал рабочего тела выполнен из закаленного сплава Fe-Rh при следующем соотношении ингредиентов: железо 32-38 масс.%, родий остальное. Организация циклов работы магнитного холодильника на основе фазового перехода первого рода АФМ – ФМ обсуждается в работах [179,180].

Однако высокая стоимость родия предполагает поиск других применений рекордных значений МКЭ, наблюдаемых в данном материале, в других областях, где стоимость не столь важна. Одним из хороших примеров является медицина.

Второе возможное направление, это поиск сплавов, обладающих гигантским МКЭ, но не имеющих в своем составе родия. Предыдущие исследования указывают на то, что частичное замещение родия в сплавах Fe-Rh такими металлами, как палладий, платина, иридий, никель, медь может приводить к смещению температуры фазового перехода, уменьшению величины МКЭ, уширению его пика на температурной кривой, изменению удельного сопротивления [20,21,75,164,174,181]. При этом, прямых измерений МКЭ в легированных сплавах не проводилось. Таким образом, исследование характера изменений МКЭ при замещении родия более доступными материалами при сохранении высоких магнитокалорических свойств является крайне актуальной задачей.

Среди медицинских применений на сегодняшний день наиболее перспективным является использование сплавов на основе Fe-Rh в составе носителя для лекарственных средств или биологически активных веществ [8,182]. Устройство состоит из двух слоев: первый слой представляет собой материал с высокими отрицательными значениями МКЭ, второй слой – термочувствительный полимер, в котором содержится лекарственное средство. Этот полимер обладает таким свойством, что в нем происходит фазовый переход в водорастворимое состояние при понижении температуры ниже определенного значения. Это приводит к высвобождению лекарства из полимера. Таким образом, охлаждая термочувствительный полимер, возможно регулировать процесс высвобождения

лекарств. Для охлаждения полимера используется слой из материала с высоким отрицательным МКЭ. В качестве такого материала может использоваться сплав Fe-Rh, который охлаждается (и охлаждает термочувствительный полимер) при возрастании магнитного поля. Описанный механизм может применяться также и в имплантатах [182].

Еще одним перспективным направлением применения сплавов Fe-Rh, как материалов с резким фазовым переходом при температурах, близких к комнатным, является их использование в технологии тепловой магнитной записи (HAMR), которая позволит значительно увеличить плотность записи цифровой информации. Технология HAMR основана на локальном нагреве лазером поверхности пластин жесткого диска при перемагничивании битов. Локальное повышение температуры на время записи уменьшает коэрцитивную силу материала пластины диска, таким образом, для перемагничивания требуются меньшие магнитные поля. Следствием этого является повышение плотности записи, а также увеличение надежности хранения цифровых данных, т.к. исключается негативное воздействие суперпарамагнитного эффекта [183]. В работе [184] показана перспектива использования трехслойной пленки FePt/FeRh/FeCo для реализации в технологии HAMR. Использование пленки Fe-Rh между слоями из Fe-Pt и Fe-Co позволяет включать и выключать обменное взаимодействие между ними. В АФМ состоянии слоя Fe-Rh при комнатной температуре слои Fe-Pt и Fe-Co изолированы друг от друга антиферромагнитным слоем Fe-Rh. При нагреве слоя Fe-Rh лазером до его перехода в ФМ состояние появляется обменное взаимодействие между слоями Fe-Pt и магнитомягким Fe-Co через ферромагнитный Fe-Rh. В таком состоянии перемагничивающие поля для Fe-Pt могут быть значительно уменьшены – перемагничивание Fe-Pt происходит через обменную связь с магнитомягким Fe-Co. Двухслойная пленка FePt/FeRh как перспективный материал для тепловой магнитной записи исследована также в работах [11,24,184–188].

ГЛАВА 2. Образцы и методика измерений

2.1. Образцы для измерений

Поликристаллические объемные образцы $\text{Fe}_{50,4}\text{Rh}_{49,6}$, $\text{Fe}_{49,7}\text{Rh}_{47,4}\text{Pd}_{2,9}$ и $\text{Fe}_{48,3}\text{Rh}_{46,8}\text{Pd}_{4,9}$, исследуемые в настоящей работе, были изготовлены в лаборатории университета Хиросаки (Department of Advanced Physics, Hirosaki University, Япония) из высокочистых металлов Fe, Rh, Pd. Исходные материалы имели чистоту 99,9 ат. % относительно других элементов Периодической системы. Химический состав использованных образцов $\text{Fe}_{50,4}\text{Rh}_{49,6}$, $\text{Fe}_{49,7}\text{Rh}_{47,4}\text{Pd}_{2,9}$ и $\text{Fe}_{48,3}\text{Rh}_{46,8}\text{Pd}_{4,9}$, был определен методом рентгеноспектрального микроанализа (EPMA).

Измерения намагниченности и МКЭ проводились на образцах $\text{Fe}_{50,4}\text{Rh}_{49,6}$, $\text{Fe}_{49,7}\text{Rh}_{47,4}\text{Pd}_{2,9}$ и $\text{Fe}_{48,3}\text{Rh}_{46,8}\text{Pd}_{4,9}$, вырезанных из одних и тех же исходных слитков методом электроэрозионной резки. Образец $\text{Fe}_{50,4}\text{Rh}_{49,6}$, используемый для измерений МКЭ и нейтронографических исследований, имел форму цилиндра диаметром 6,5 мм и высотой 3,5 мм со скругленными ребрами у оснований (Рис. 20).



Рис. 20. Поликристаллические закаленные образцы $\text{Fe}_{50,4}\text{Rh}_{49,6}$, $\text{Fe}_{49,7}\text{Rh}_{47,4}\text{Pd}_{2,9}$ и $\text{Fe}_{48,3}\text{Rh}_{46,8}\text{Pd}_{4,9}$, использовавшиеся при измерениях МКЭ.

Образец $\text{Fe}_{49,7}\text{Rh}_{47,4}\text{Pd}_{2,9}$, используемый для измерений МКЭ, в форме цилиндра диаметром 9 мм и высотой 2 мм, ребро одного из оснований было скруглено. Образец $\text{Fe}_{48,3}\text{Rh}_{46,8}\text{Pd}_{4,9}$, используемый для измерений МКЭ, имел форму прямоугольного параллелепипеда размерами $7 \times 7 \times 3$ мм³, 4 вершины одной из граней были округлены. Данные формы и размеры образцов обусловлены их резкой из исходных слитков, которые

имели форму, близкую к эллипсоиду вращения. Образцы для измерения МКЭ были вырезаны таким образом, чтобы они имели максимальный размер, позволяющий разместить их на держателе образца установки по измерению МКЭ. Округлости связаны с изначальными формами слитков, полученными в процессе плавки.

Образцы для измерений намагниченности были вырезаны из тех же слитков, что и образцы для измерения МКЭ. При измерениях намагниченности использовались образцы размерами $1 \times 1 \times 4$ мм³.

2.2. Методика изготовления образцов

Объемные образцы железо-родиевых сплавов $\text{Fe}_{50,4}\text{Rh}_{49,6}$, $\text{Fe}_{49,7}\text{Rh}_{47,4}\text{Pd}_{2,9}$ и $\text{Fe}_{48,3}\text{Rh}_{46,8}\text{Pd}_{4,9}$ были изготовлены из слитков, полученных в результате плазменной дуговой плавки.

Исходные металлы чистотой 99,9 ат. % помещаются в герметичную плавильную камеру, из которой откачивается воздух до давления 10^{-3} Па. После откачки камера заполняется аргоном до давления 0,09 МПа. Плавка исходных металлов в плазменной дуговой печи происходит за счет плазменной дуги, возникающей между катодом плазматрона и расплавляемым металлом. Температура плазменной дуги достигает значений до 15 000 К. В качестве плазмообразующего газа использовался аргон.

Слитки сплавов $\text{Fe}_{50,4}\text{Rh}_{49,6}$, $\text{Fe}_{49,7}\text{Rh}_{47,4}\text{Pd}_{2,9}$ и $\text{Fe}_{48,3}\text{Rh}_{46,8}\text{Pd}_{4,9}$, полученные в результате плазменной дуговой плавки имели форму эллипсоидов вращения с полуосями в диапазоне 3 мм – 5 мм. Из слитков были вырезаны образцы, которые отжигались в вакууме при температуре 1273 К в течение 24 ч. При отжиге кристаллическая структура ГЦК, образованная в сплаве после плавки, изменяется на ОЦК с упорядоченной магнитной структурой и происходит гомогенизация сплава. Далее была проведена закалка образцов, при их быстром охлаждении до комнатной температуры. Для этого после отжига в печи образцы, находящиеся при температуре 1273 К погружались в воду комнатной температуры.

2.3. Экспериментальные методики

2.3.1. Рентгенофазовый анализ и нейтронография.

Дифрактограммы, использованные для проведения рентгенофазового анализа, получены на излучении $\text{Cu K}\alpha$ с помощью рентгеновского дифрактометра M18XHF-SRA (MAC Science co. ltd.), показанного на Рис. 21.

Методика рентгеновской дифрактометрии широко используется при исследованиях в области физики конденсированного состояния. Дифрактометр включает в себя следующие узлы:

- источник рентгеновского излучения;
- монохроматор, для выделения волн с требуемой длиной волны;
- щели пропускания на пути распространения волн для получения пучка требуемой формы;
- исследуемый образец;
- детектор.



Рис. 21. Рентгеновский дифрактометр M18XHF-SRA.

При исследовании из экспериментальных данных строится дифрактограмма, которая представляет собой экспериментальные точки, нанесенные на шкалу интенсивность/угол дифракции 2θ . Дифрактограмма содержит пики (рефлексы), содержащие информацию о структуре образца, или фазах, присутствующих в многофазном материале. Анализ

дифрактограммы производится с использованием базы данных, которая содержит информацию о рефлексах всех известных кристаллических структур.

Схема проведения нейтронографических исследований во многом схожа с рентгеновским методом, с той разницей, что используется рассеяние пучка нейтронов при взаимодействии с ядрами атомов кристаллической решетки и с имеющими магнитные моменты электронными оболочками (т.к. нейтроны имеют ненулевое значение магнитного момента). Таким образом, нейтронные дифракционные спектры (нейтронограммы) содержат как кристаллические, так и магнитные рефлексы. Анализ рефлексов нейтронограммы проводится методом Ритвельда [189], который основан на сравнении с теоретическими (расчетными) данными.

Нейтроннографические спектры, представленные в настоящей диссертационной работе, получены с помощью спектрометра ДН-12, позволяющем проводить эксперименты в широкой области температур 10 К – 350 К и при высоких давлениях до 10 ГПа. Поток нейтронов создается импульсным реактором ИБР-2. Нейтронографические исследования проводились на базе Лаборатории нейтронной физики им. И.М. Франка Объединенного института ядерных исследований (ЛНФ ОИЯИ, г. Дубна). Некоторые результаты исследований, проведенных с использованием спектрометра ДН-12, опубликованы в работах [190–192]. Основные характеристики показаны в Таблице 3. Подробное описание работы спектрометра ДН-12 представлено в работе [193].

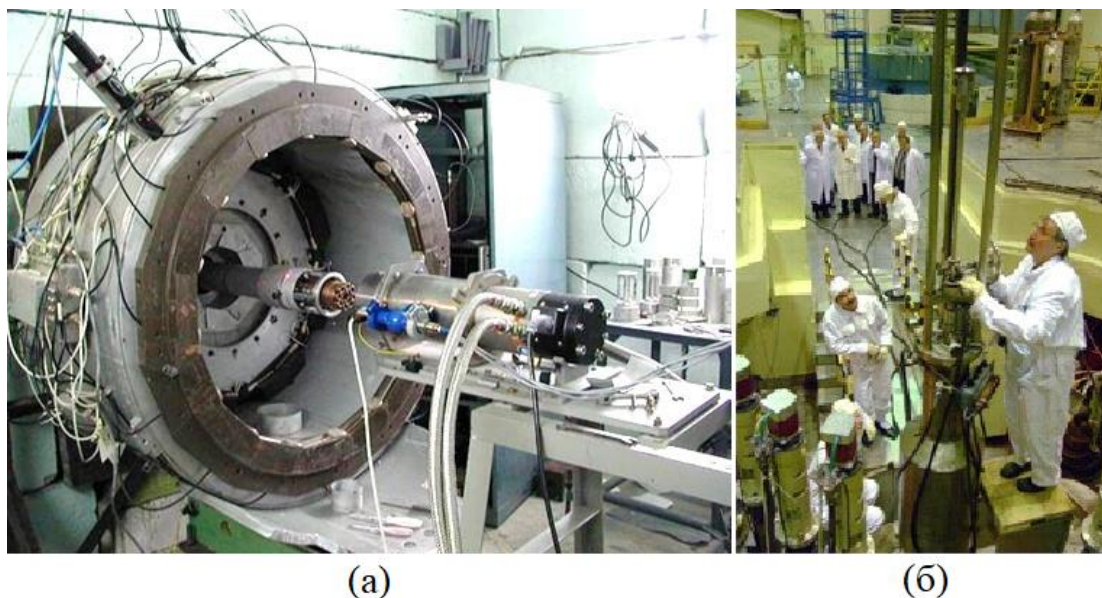


Рис. 22.(а) Спектрометр ДН-12, (б) реакторный зал ИБР-2. Рисунки представлены на сайте ЛНФ ОИЯИ [194]

Таблица 3. Основные характеристики спектрометра ДН-12.

Поток нейтронов на образце (при средней мощности реактора 1,5 МВт)	2×10^6 нейтронов/см ² *с
Диапазон длин волн	0,8 – 10 Å
Диапазон углов рассеяния	45° – 135°
Диапазон межплоскостных расстояний	0,6 – 13 Å
Разрешение ($\Delta d/d$, $d = 2$ Å) для $2\theta = 90^\circ$	0,022
Объем образца	0,5 – 3 мм ³
Диапазон температур	10 – 350 К

2.3.2. Измерение намагниченности

В настоящей работе проводились измерения намагниченности как функции температуры в постоянном магнитном поле и как функции магнитного поля при постоянной температуре. Для получения данных намагниченности использовался вибрационный магнитометр VSM-5, Toei Industry Co., Ltd (производство Япония). Также эти результаты проверялись при повторном измерении с использованием опции вибрационного магнитометра системы для измерения физических свойств PPMS-9T «Quantum Design» (производство США). Изображения используемого для магнитных измерений оборудования представлены на Рис. 23.

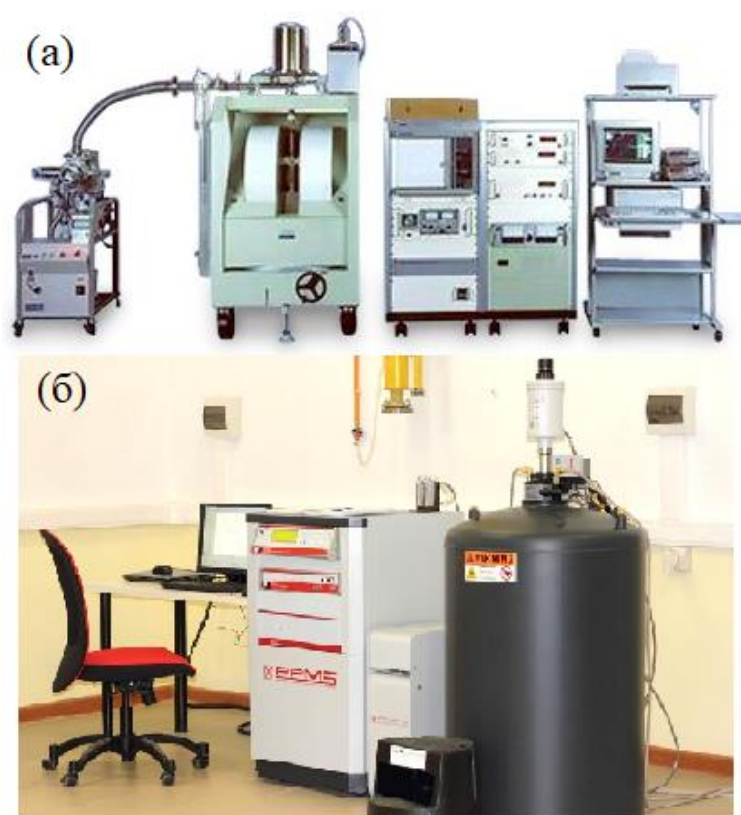


Рис. 23. Измерительное оборудование, используемое для измерений намагниченности: (а) вибрационный магнитометр VSM-5, Toei Industry Co., Ltd, (б) система для измерения физических свойств PPMS-9T «Quantum Design»

В вибрационных магнитометрах используется следующая схема измерения магнитных свойств. Образец, которым является магнитный материал, помещается внутрь однородного магнитного поля (Рис. 24), обеспечивающего намагничивание образца. Однородное магнитное поле создается электромагнитом. При измерениях намагниченности образец приводится в колебательное движение по синусоидальному закону с постоянными амплитудой и частотой. Передача колебаний на образец

осуществляется посредством жесткого стержня, который соединен с модулем генерации механических колебаний на основе пьезоэлектрического материала или линейного привода. В области нахождения образца расположены измерительные катушки, на которых при движении образца в магнитном поле генерируется синусоидальный электрический сигнал за счет электромагнитной индукции при изменении магнитного потока через измерительные катушки. Амплитуда сигнала на измерительных катушках пропорциональна магнитному моменту образца [195], а его частота равна частоте колебаний образца.

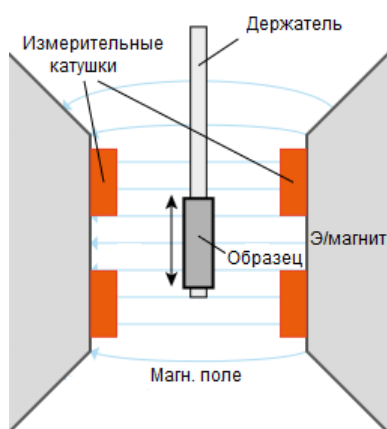


Рис. 24. Принципиальное схематическое изображение вибрационного магнитометра [196].

В современных вибрационных магнитометрах для измерения амплитуды переменного сигнала на измерительных катушках используются высокочувствительные цифровые синхронные детекторы. Техника синхронного детектирования позволяет измерение сигналов порядка нановольт при шумах, в тысячи раз превышающих измеряемый сигнал, и основана на интегрировании по времени результата умножения двух синусоидальных сигналов. Детальное рассмотрение техники синхронного детектирования представлено в работах [197,198].

Для возможности проведения измерений в широком температурном диапазоне 77 К – 1200 К образец вместе с держателем образца помещается в криостат. При измерениях от температур 4,2 К возможно использование гелиевого термостата. Измерения при различных магнитных полях обеспечивается использованием электромагнита (магнитные поля до 1 Тл) или сверхпроводящего соленоида (магнитные поля до 10 Тл).

На закаленных поликристаллических образцах $Fe_{50,4}Rh_{49,6}$, $Fe_{49,7}Rh_{47,4}Pd_{2,9}$, $Fe_{48,3}Rh_{46,8}Pd_{4,9}$ измерения температурных зависимостей намагниченности проводились в температурном интервале от 260 К до 380 К с шагом по температуре 2 К и в магнитных

полях от 0 до 1 Тл с шагом по полю 0,25 Тл. При получении кривой температурного гистерезиса шаг по температуре составлял 0,5 К. Измерение полевых зависимостей намагниченности в $\text{Fe}_{50,4}\text{Rh}_{49,6}$, проводилось в диапазоне температур 294 К – 338 К в магнитных полях от -1 Тл до +1 Тл.

В используемом температурном диапазоне точность измерений намагниченности составляла 1%, чувствительность используемых установок 2×10^{-6} emu.

2.3.3. Измерение МКЭ

Температурные и полевые зависимости адиабатического изменения температуры ΔT в исследуемых сплавах на основе Fe-Rh получены в результате прямых измерений в магнитных полях до 1,8 Тл при температурах от 77 К до 360 К на установке MagEq 801 производства ООО «Перспективные магнитные технологии и консультации» (Группа компаний АМТ&С, Россия). Особенностью используемой установки является проведение динамических измерений с непрерывной записью текущих значений магнитного поля и величины ΔT при различных скоростях изменения магнитного поля (от 0,05 до 6 Тл/с). При этом детектирование величины ΔT происходит напрямую с помощью термопары.

На Рис. 25 показана схема установки, которая состоит из следующих основных частей:

1. азотный сосуд Дьюара с хвостовиком;
2. измерительная вставка с держателем образца на котором установлены: термопара для измерения ΔT , резистивный температурный датчик и нагреватель для стабилизации температуры, датчик Холла;
3. регулируемый источник магнитного поля на основе Хальбач-цилиндров из постоянных магнитов NdFeB;
4. Система контроля измерительного процесса, сбора и обработки данных, которая включает в себя: блок контроля температуры, блок измерения и контроля магнитного поля, блок измерения ΔT и управляющий компьютер.

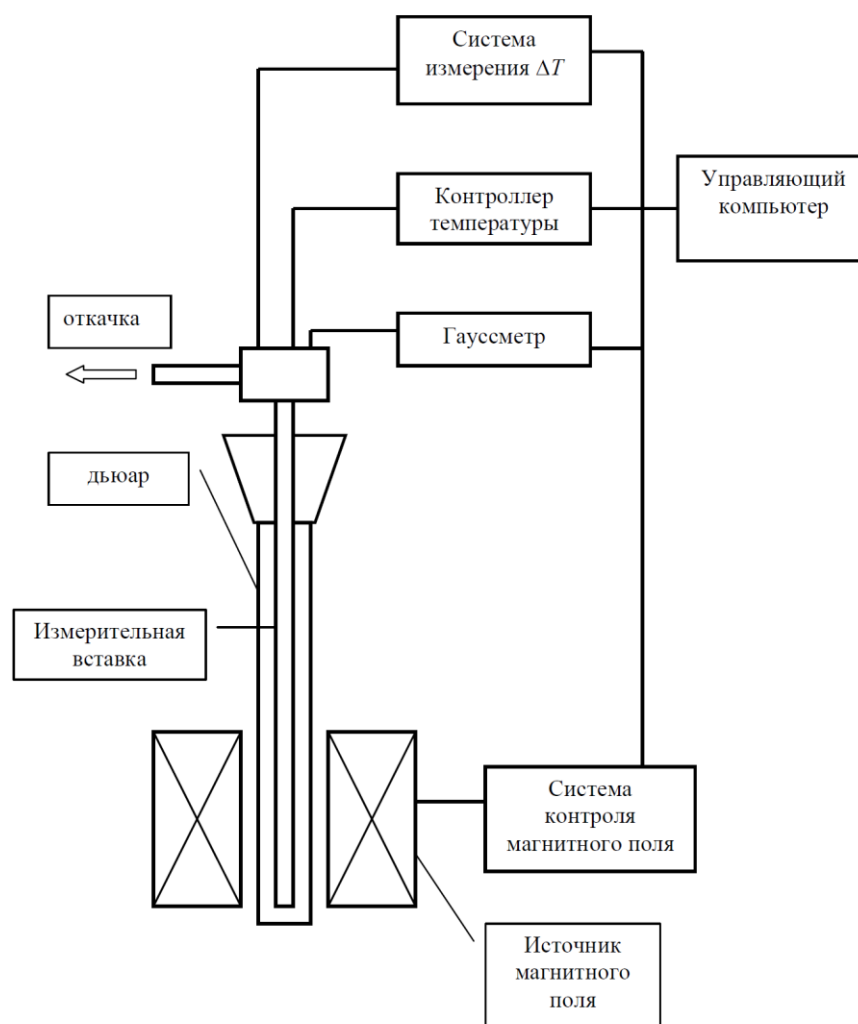


Рис. 25. Схема установки для измерения МКЭ.

При измерениях образец устанавливается на держателе образца. К образцу прижимается измерительный спай дифференциальной термопары, опорный спай которой установлен на латунном держателе образца. Держатель образца помещен в измерительную вакуумную вставку, которая при измерениях погружается в азотный сосуд Дьюара, таким образом, что образец локализован в его хвостовике, расположенном в области действия магнитного поля регулируемого источника. В процессе измерений источник магнитного поля, управляемый компьютером, создает изменяющееся магнитное поле, которое приводит к изменению температуры образца ΔT вследствие МКЭ. Блок измерения ΔT состоит из дифференциальной термопары и вольтметра Agilent 34410A. Измерение величины магнитного поля осуществляется датчиком Холла, установленным на держателе образца и гауссметром. Приборы, управляемые компьютером, производят

одновременную запись величин ΔT и H со скоростью 50 отсчетов в секунду. Эти данные записываются в файл измерений и строится зависимость $\Delta T(H)$.

Блок контроля температуры состоит из резистивного температурного датчика, смонтированного на держателе образца, нагревателя и контроллера температуры LakeShore Model 331. Управляющая программа задает необходимые значения температур измерения, после чего блок контроля температуры производит установку температуры измерения и ее стабилизацию.

Подключение приборов (вольтметр, гауссметр и контроллер) осуществляется посредством GPIB-интерфейса. Для управления регулируемым источником магнитного поля используется контроллер движения National Instruments (NI) Two Axis PCI 7340. Программа управления и сбора данных основана на LabVIEW 8.2.

Исследуемые в настоящей работе сплавы на основе Fe-Rh проявляют магнитный фазовый переход первого рода АФМ – ФМ. Данный переход характеризуется существованием температурного гистерезиса, который может влиять на результаты измерений. Для того, чтобы исключить это влияние и обеспечения воспроизводимости экспериментальных данных перед каждым измерением образцы переводились в АФМ состояние путем их охлаждения до температуры 270 К в случае $Fe_{50,4}Rh_{49,6}$ и 240 К для $Fe_{49,7}Rh_{47,4}Pd_{2,9}$ и $Fe_{48,3}Rh_{46,8}Pd_{4,9}$. Похожая схема прямых измерений использовалась авторами работы [16]. Затем образец медленно нагревался с постоянной скоростью 2 К/мин до требуемой температуры измерений, после чего запускалась магнитная система, и проводились измерения. Значения температур в 270 К и 240 К, при которых можно достоверно считать, что соответствующие образцы имеют установившуюся АФМ фазу, выбрано из данных намагниченности и предварительных измерений МКЭ. Измерения МКЭ при предварительном переводе образца в АФМ состояние при охлаждении до 270 К (для $Fe_{50,4}Rh_{49,6}$) и 240 К (для $Fe_{49,7}Rh_{47,4}Pd_{2,9}$ и $Fe_{48,3}Rh_{46,8}Pd_{4,9}$) совпадали с измерениями при предварительном охлаждении до 80 К, что позволяет утверждать, что выбранные значения температуры являются достаточными для установления АФМ состояния в исследуемых образцах. Аналогичным образом была проверена скорость нагрева до требуемой температуры. Были проведены измерения МКЭ при более медленной скорости нагрева в 0,2 К/мин, результаты которых совпадали с результатами, полученными при скорости нагрева 2 К/мин. Таким образом, значения температур охлаждения в 270 К для $Fe_{50,4}Rh_{49,6}$ и 240 К (для $Fe_{49,7}Rh_{47,4}Pd_{2,9}$ и $Fe_{48,3}Rh_{46,8}Pd_{4,9}$, а также скорости нагрева до требуемой температуры в 2 К/мин являются оптимальными для обеспечения повторяемости результатов измерений за минимальное время.

На основе нескольких предварительных измерений МКЭ в исследуемых образцах был разработан протокол воспроизводимых измерений, который включает в себя две схемы проведения измерений. Измерения по схеме измерений 1 проводились по следующему алгоритму:

- образец медленно со скоростью 2 К/мин охлаждается до температуры 270 К (240 К для сплавов с содержанием палладия);

- выдерживается в течение 5 минут при данной температуре (270 К или 240 К), при этом, образец находится в АФМ состоянии во всем объеме;

- далее, образец медленно (со скоростью 2 К/мин) нагревается до первого значения температуры измерений $T_1^{\text{изм}}$;

- при достижении температуры измерений, образец выдерживается при данной температуре в течение времени, необходимого для стабилизации;

- после стабилизации запускается магнитная система, выполняются измерения, записываются данные ΔT и H в течение одного или нескольких целых циклов изменения магнитного поля;

- после этого образец снова охлаждается со скоростью 2 К/мин до температуры 270 К или 240 К и выдерживается при этой температуре в течение 5 минут;

- нагревается до второго значения температуры измерений $T_2^{\text{изм}} = T_1^{\text{изм}} + \Delta T_{\text{шаг}}$, где $\Delta T_{\text{шаг}}$ – шаг измерений по температуре, измерения проводились с шагом по температуре в 1 К;

- при достижении температуры $T_2^{\text{изм}}$ и стабилизации запускаются измерения, после которых образец снова охлаждается до температуры 270 К или 240 К со скоростью 2 К/мин;

Таким образом, при схеме, описанной выше, образец перед каждым измерением нагревается из начального АФМ состояния при температуре 270 К (или 240 К) до температуры измерений. Измерения при такой схеме происходят при нагревании: каждая следующая температура измерений выше предыдущей – в ходе измерений совершается переход АФМ – ФМ.

Возможна также другая схема измерений, при которой образец перед каждым измерением ΔT и H переводится в ФМ состояние при нагревании. При такой схеме измерений каждая следующая температура измерений ниже предыдущей и измерения

проводятся при охлаждении образца – совершается переход ФМ – АФМ. Такие измерения проводятся по схеме (схема измерений 2):

- образец медленно со скоростью 2 К/мин нагревается до температуры 350 К;
- выдерживается в течение 5 минут при данной температуре (350 К), при этом, образец находится в ФМ состоянии во всем объеме;
- далее, образец медленно (со скоростью 2 К/мин) охлаждается до первого значения температуры измерений $T_1^{\text{изм}}$;
- при достижении температуры измерений, образец выдерживается при данной температуре в течение времени, необходимого для стабилизации;
- после стабилизации запускается магнитная система, выполняются измерения, записываются данные ΔT и H в течение одного или нескольких целых циклов изменения магнитного поля;
- после этого образец снова нагревается со скоростью 2 К/мин до температуры 350 К и выдерживается при этой температуре в течение 5 минут;
- затем снова охлаждается до второго значения температуры измерений $T_2^{\text{изм}} = T_1^{\text{изм}} - \Delta T_{\text{шаг}}$, где $\Delta T_{\text{шаг}}$ – шаг измерений по температуре, измерения проводились с шагом по температуре в 2 К;
- при достижении температуры $T_2^{\text{изм}}$ и стабилизации запускаются измерения, после которых образец снова нагревается до температуры 350 К со скоростью 2 К/мин;
- по описанной схеме проводятся измерения по всему заданному температурному диапазону в области магнитного перехода в образце.

В ходе исследования МКЭ с использованием представленного протокола измерений было получено около 500 зависимостей $\Delta T(H)$ для трех сплавов: $\text{Fe}_{50,4}\text{Rh}_{49,6}$ и 240 К, $\text{Fe}_{49,7}\text{Rh}_{47,4}\text{Pd}_{2,9}$ и $\text{Fe}_{48,3}\text{Rh}_{46,8}\text{Pd}_{4,9}$.

Для проведения исследований МКЭ по разработанной методике воспроизводимых измерений в автоматическом режиме управляющая программа была модернизирована. В компьютерную программу, была добавлена новая опция, при активации которой перед установкой требуемого значения температуры измерения образец выдерживается при заданной температуре, а затем медленно (со скоростью 2 К/мин) нагревается или охлаждается до температуры измерения.

ГЛАВА 3. Магнитные и структурные свойства сплавов на основе Fe-Rh

3.1. Рентгенофазовый анализ.

Для определения кристаллической структуры используемых образцов был проведен рентгенофазовый анализ на излучении Cu $K\alpha$ с помощью рентгеновского дифрактометра (M18XHF-SRA, MAC Science со. ltd.). На Рис. 26 представлена дифрактограмма используемого образца $Fe_{50,4}Rh_{49,6}$. Анализ показал преобладание фазы с кристаллической структурой bcc (ОЦК), которой соответствуют пики при 2θ равном $42,55^\circ$; $61,9^\circ$; $78,2^\circ$; $93,55^\circ$. Также, присутствуют слабые пики, которые относятся к кристаллической структуре fcc (ГЦК) при 2θ равном $41,3^\circ$; $52,85^\circ$; $70,25^\circ$; $85,3^\circ$. На Рис. 27 (b) представлена измеренная зависимость параметра решетки образца $Fe_{50,4}Rh_{49,6}$ от величины $\cos^2\theta$. Параметр решетки, используемого для измерений образца, определяется путем экстраполяции полученных точек линейной функцией до значения $\cos^2\theta = 0$. Было получено значение параметра решетки $a = 2.974 \text{ \AA} \pm 0.004 \text{ \AA}$.

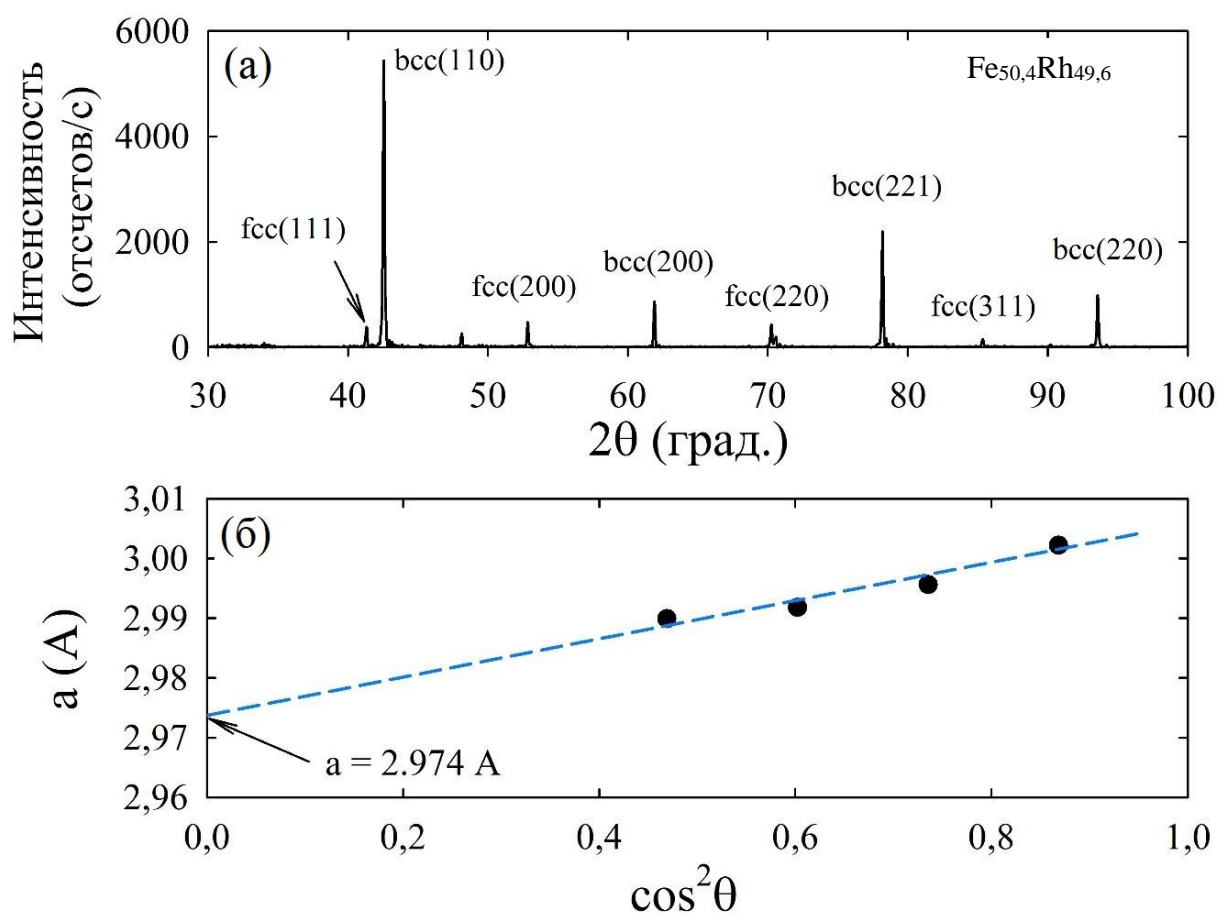


Рис. 26. Результаты рентгенофазового анализа образца $Fe_{50,4}Rh_{49,6}$: (a) дифрактограмма; (б) определение параметра решетки.

Измерения позволили определить значение параметра дальнего порядка по формуле:

$$S = \frac{f_{Fe} - f_{Rh}}{f_{Fe} + f_{Rh}} \sqrt{\frac{I_s}{I_f}} \quad (1)$$

где f_{Fe} и f_{Rh} – атомные факторы рассеивания для атомов Fe и Rh, I_s и I_f – интенсивности сверхструктурного рефлекса и основного рефлекса, соответственно. Полученное значение параметра дальнего порядка S для $Fe_{50,4}Rh_{49,6}$ составило 0,980.

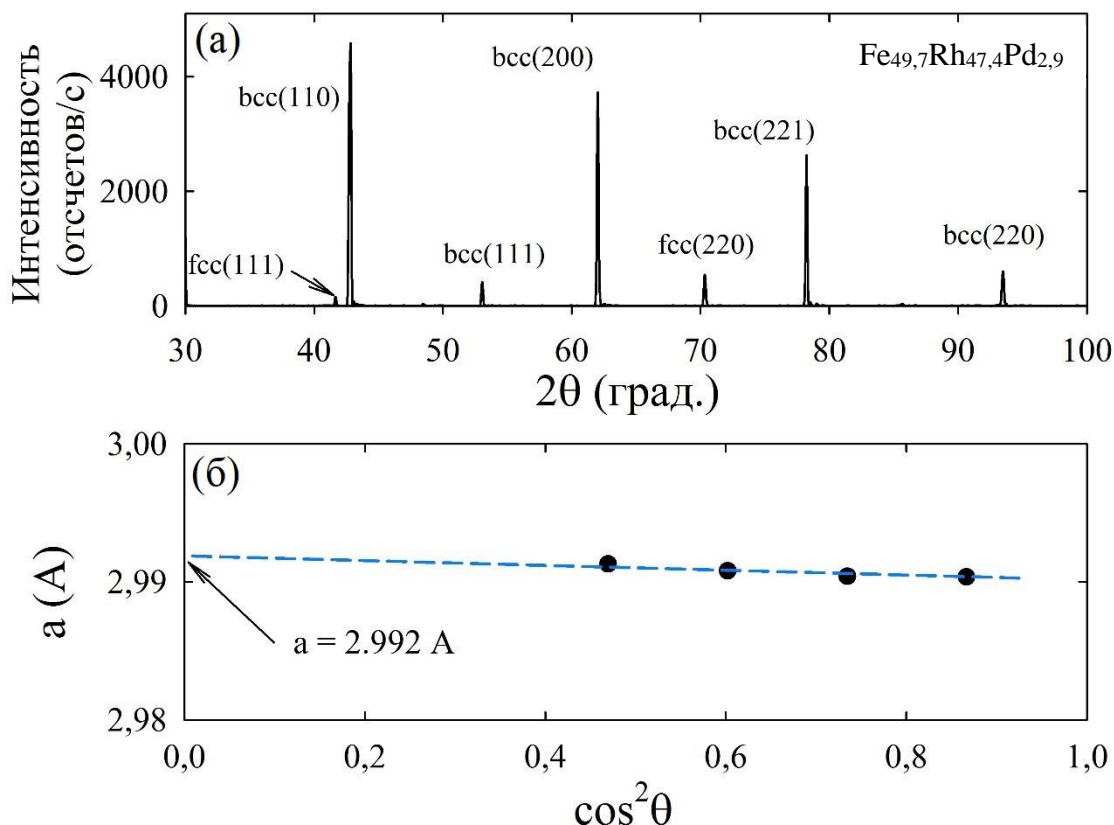


Рис. 27. Результаты рентгенофазового анализа образца $Fe_{49,7}Rh_{47,4}Pd_{2,9}$: (а) дифрактограмма; (б) определение параметра решетки.

На Рис. 27 показаны результаты рентгенофазового анализа для объемного закаленного образца $Fe_{49,7}Rh_{47,4}Pd_{2,9}$. Данный сплав также показывает преобладание фазы с кристаллической структурой бсс (ОЦК), которой соответствуют рефлексы при 2θ равном $42,8^\circ$; $62,01^\circ$; $78,22^\circ$; $93,44^\circ$. Также присутствуют слабые рефлексы, которые относятся к кристаллической структуре фсс (ГЦК) при 2θ равном $41,57^\circ$; $52,98^\circ$; $70,3^\circ$. На Рис. 26 (б) представлена измеренная зависимость параметра решетки образца $Fe_{49,7}Rh_{47,4}Pd_{2,9}$ от величины $\cos^2\theta$. Было получено значение параметра решетки $a = 2.992 \text{ \AA} \pm 0.004 \text{ \AA}$.

3.2. Нейтронографические измерения

В результате исследования для образца $\text{Fe}_{50,4}\text{Rh}_{49,6}$ были получены нейтронные дифракционные спектры (нейтронограммы) при температурах 293 К, 310 К, 320 К, 330 К, 340 К, 350 К. Значения температур, при которых проводились нейтронографические исследования выбраны таким образом, чтобы получить данные, которые соответствуют как АФМ состоянию, так и ФМ состоянию сплава $\text{Fe}_{50,4}\text{Rh}_{49,6}$. На Рис. 29 представлены нейтронные спектры для трех значений температур:

- 310 К – температура, при которой в образце преобладает АФМ состояние;
- 330 К – значение температуры наиболее близкое к точке перехода;
- 350 К – температура, при которой образец находится в ФМ состоянии.

Обработка исходных данных проводилась методом Ритвельда [189]. В результате исследований получена нейтронограмма, которая содержит данные о кристаллической и магнитной структурах исследуемого образца.

В результате обработки экспериментальных нейтронных спектров установлено, что рефлексы при $d_{hkl} = 3,4$ А и $d_{hkl} = 1,7$ А относятся к АФМ фазе. При увеличении температуры наблюдается уменьшение интенсивностей этих пиков - магнитный момент АФМ фазы изменяется. Также, при возрастании температуры до 330 К обнаружен дополнительный рефлекс при $d_{hkl} = 2,9$ А, который соответствует ФМ фазе. Важно отметить, что при температуре 330 К обнаружено присутствие рефлексов, соответствующих как ФМ, так и АФМ фазе (см. Рис. 29), что свидетельствует о наличии при фазовом переходе некоторого диапазона температур, в котором в сплаве Fe-Rh существуют области сосуществования двух фаз: АФМ и ФМ. Таким образом, нейтронные исследования показали, что образец имеет АФМ фазу G-типа при температуре ниже точки перехода (около 330 К), и ФМ фазу при более высоких температурах. В АФМ фазе G-типа все соседние атомы железа в сплаве Fe-Rh имеют противоположные направления магнитных моментов (Рис. 28), в ФМ фазе магнитные моменты атомов железа направлены в одну сторону. В области фазового перехода в сплаве обнаружено сосуществование АФМ и ФМ фаз.

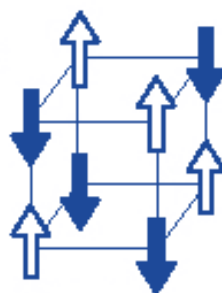


Рис. 28. Структура антиферромагнетика G-типа.

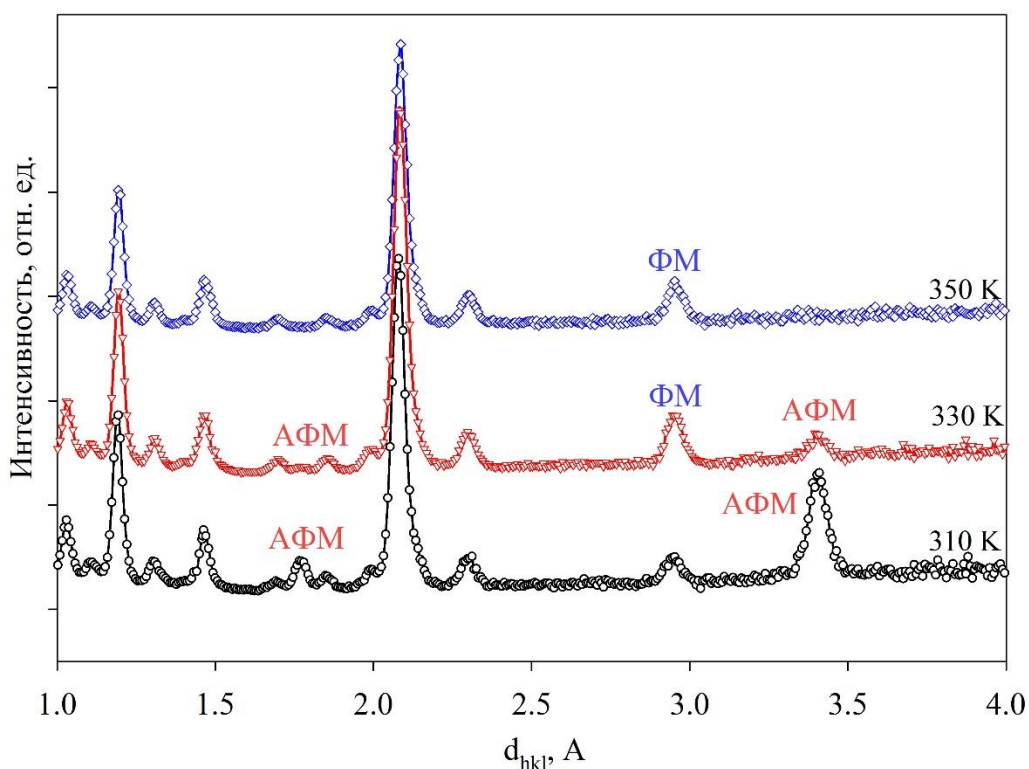


Рис. 29. Нейтронные дифракционные спектры для сплава $\text{Fe}_{50,4}\text{Rh}_{49,6}$, измеренные при температурах $T = 310 \text{ K}$, 330 K и 350 K (для углов рассеяния $2\theta = 90^\circ$), обработанные по методу Ритвельда. Показаны экспериментальные точки и вычисленный профиль. Наиболее интенсивные АФМ G-типа и ФМ пики помечены символами «АФМ» и «ФМ», соответственно.

В результате обработки нейтронных спектров, соответствующих шести значениям температур, была получена зависимость величины магнитного момента атома Fe в исследуемом сплаве $\text{Fe}_{50,4}\text{Rh}_{49,6}$ от температуры в области магнитного перехода АФМ – ФМ. На Рис. 30 представлена температурная зависимость среднего магнитного момента, который приходится на один атом Fe в кристаллической решетке. Установлено, что в АФМ фазе значение магнитного момента Fe около $3,6 \mu\text{B}$, при увеличении температуры в ФМ фазе магнитный момент уменьшается до значений около $3 \mu\text{B}$. Стоит отметить, что

дифракция нейтронов не дает ответа на вопрос, с чем связано полученное изменение усредненного значения магнитного момента атома Fe - с изменением магнитного момента атома Fe или с изменением доли магнитной фазы. Например, если в ФМ фазе образца присутствуют области АФМ фазы, то из экспериментальных данных невозможно определить причины уменьшения среднего магнитного момента атома: уменьшился магнитный момент или уменьшились размеры областей АФМ фазы.

Стоит отметить, что используемый метод не позволяет разделить магнитные моменты атомов Fe и Rh. Предпринятые попытки ввода изменения магнитного момента Rh при обработке экспериментальных данных не привели к какому-либо эффекту на нейтронных спектрах. Таким образом, экспериментальные нейтронографические данные не позволили судить об изменении магнитного момента Rh. Для этого требуется проведение измерений в парамагнитной фазе, которая в исследуемом сплаве наблюдается при температурах более 670 К. Используемое оборудование не позволило получать нейтронные спектры при таких температурах.

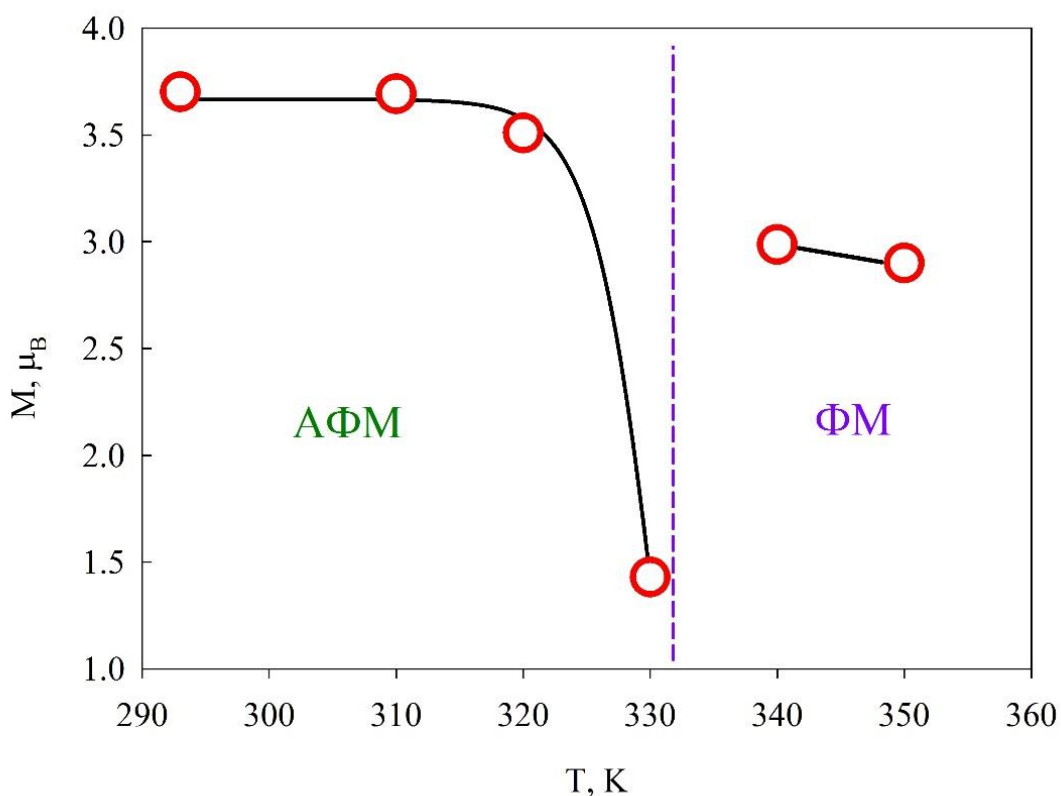


Рис. 30. Зависимость магнитного момента железа для АФМ и ФМ фазы сплава $\text{Fe}_{50,4}\text{Rh}_{49,6}$.

Нейтроннография позволяет выявлять не только особенности магнитной структуры, но и является инструментом для исследования атомной кристаллической структуры. В результате обработки экспериментальных нейтронографических данных было установлено, что в АФМ и ФМ фазах в исследуемом сплаве преобладает ОЦК структура (bcc, тип CsCl). Необходимо отметить, что нейтронографические исследования подтверждают результаты проведенного рентгенофазового анализа, которые также показывают преобладание ОЦК структуры.

Помимо определения типа структуры, на основе данных нейтронографии определены значения параметра решетки для сплава $\text{Fe}_{50,4}\text{Rh}_{49,6}$ в области температур 293 К – 350 К, которые представлены на Рис. 31 в виде экспериментальных точек на температурной шкале.

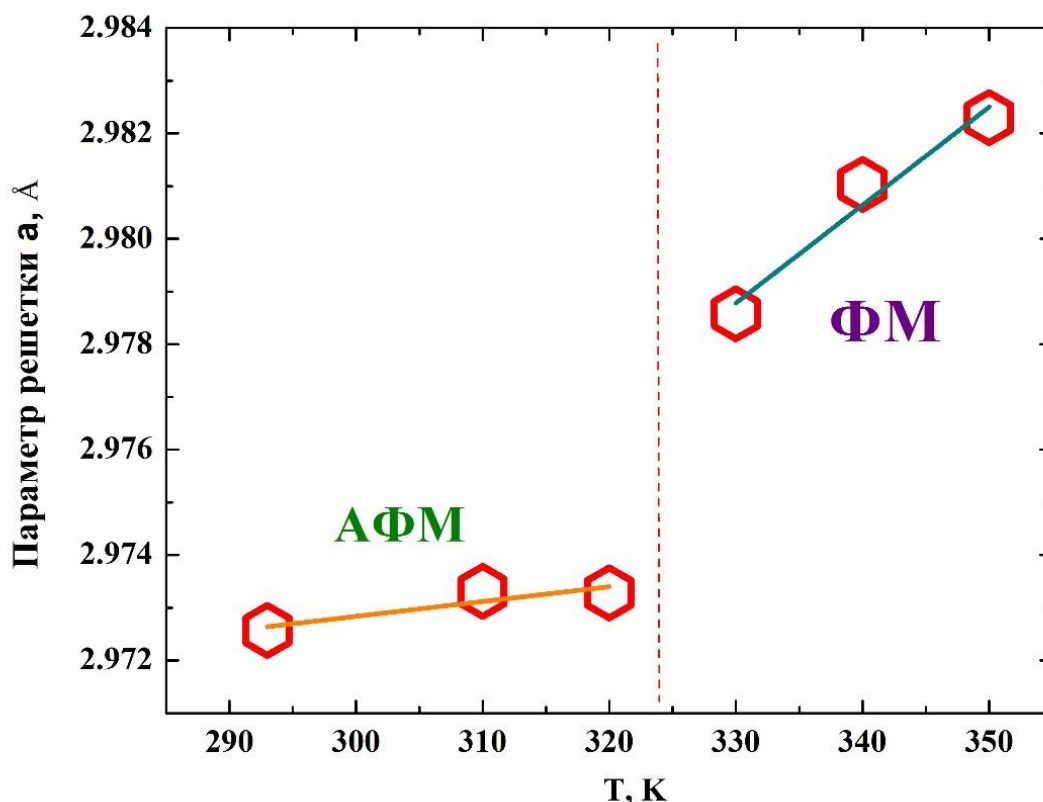


Рис. 31. Зависимость параметра элементарной ячейки для кубической фазы сплава $\text{Fe}_{50,4}\text{Rh}_{49,6}$. Сплошные линии – линейная интерполяция экспериментальных данных.

В результате установлено наличие особенности, которая проявляется в резком возрастании параметра решетки со значения в 2,973 Å до значения около 2,981 Å в сплаве $\text{Fe}_{50,4}\text{Rh}_{49,6}$ при переходе АФМ – ФМ в области температур 320 К – 330 К. Полученное

изменение параметра решетки соответствует изменению объема на 0,7 %. Температура перехода АФМ – ФМ условно показана в виде штриховой линии на Рис. 31. Важно отметить, что представленные на Рис. 31 значения параметра решетки являются усредненными по всему объему исследуемого образца.

Выводы о том, что фазовый переход АФМ – ФМ в сплавах Fe-Rh сопровождается увеличением объема элементарной ячейки представлены также в работах [26–29]. Полученное значение величины увеличения объема кристаллической решетки в сплавах Fe-Rh на 0,7 % уточняет результаты нейтронографических измерений [26–29], проведенных в 1960-х гг. Значение параметра решетки при комнатной температуре хорошо согласуется со значением, полученным из данных рентгенофазового анализа ($a = 2,974 \text{ \AA}$).

Таким образом, в ходе настоящей работы проведены экспериментальные исследования кристаллической структуры с использованием метода рентгенофазового анализа в сплавах $\text{Fe}_{50,4}\text{Rh}_{49,6}$ и $\text{Fe}_{49,7}\text{Rh}_{47,4}\text{Pd}_{2,9}$. Проведены нейтронографические исследования и определены фазы магнитных структур в области температур фазового перехода АФМ – ФМ в сплаве $\text{Fe}_{50,4}\text{Rh}_{49,6}$. Показано, что в кристаллической структуре исследуемых сплавов преобладает ОЦК (bcc) фаза. Нейтронографические исследования подтверждают фазовый переход из АФМ фазы в ФМ фазу, а также наличие области сосуществования двух фаз.

3.3. Измерения намагниченности в сплавах Fe-Rh.

Температурные зависимости намагниченности поликристаллических закаленных образцов $\text{Fe}_{50,4}\text{Rh}_{49,6}$, $\text{Fe}_{49,7}\text{Rh}_{47,4}\text{Pd}_{2,9}$ и $\text{Fe}_{46,3}\text{Rh}_{46,8}\text{Pd}_{4,9}$ в магнитных полях 0,25 Тл, 0,5 Тл, 0,75 Тл и 1 Тл представлены на Рис. 32. Экспериментальные кривые получены в процессе нагревания образца.

Измеренные кривые $M(T)$ демонстрируют резкие скачки намагниченности в области температур 320 – 330 К для $\text{Fe}_{50,4}\text{Rh}_{49,6}$, 295 К – 305 К для $\text{Fe}_{49,7}\text{Rh}_{47,4}\text{Pd}_{2,9}$, 285 К – 295 К для $\text{Fe}_{46,3}\text{Rh}_{46,8}\text{Pd}_{4,9}$, которые соответствуют магнитному фазовому переходу первого рода АФМ – ФМ. Максимальная величина намагниченности сплава $\text{Fe}_{50,4}\text{Rh}_{49,6}$ в магнитном поле 1 Тл достигает значения $\sim 120,9 \text{ А}\cdot\text{м}^2/\text{кг}$ и находится в хорошем согласии с предыдущими экспериментальными данными для $\text{Fe}_{50}\text{Rh}_{50}$ [22], составу, наиболее близкому к исследуемому в ходе настоящей работы. Также, стоит отметить значительные расхождения в значениях температуры фазового перехода для $\text{Fe}_{50,4}\text{Rh}_{49,6}$, полученных в ходе настоящей работы ($\sim 323 \text{ К}$), и представленной в работе [22] для состава $\text{Fe}_{50}\text{Rh}_{50}$ (385 К), что согласуется с выводами работы [7] о том, что небольшие изменения состава в сплавах Fe-Rh могут приводить к значительному смещению температуры перехода АФМ – ФМ. В области температур 312 – 330 К в магнитном поле 1 Тл наблюдается область сосуществования АФМ и ФМ фаз, наличие которой в области фазового перехода АФМ – ФМ подтверждается в работах [2,60,167,199–204] и экспериментальными нейтронографическими данными. Уменьшение магнитного поля приводит к смещению области сосуществования фаз в направлении более высоких температур.

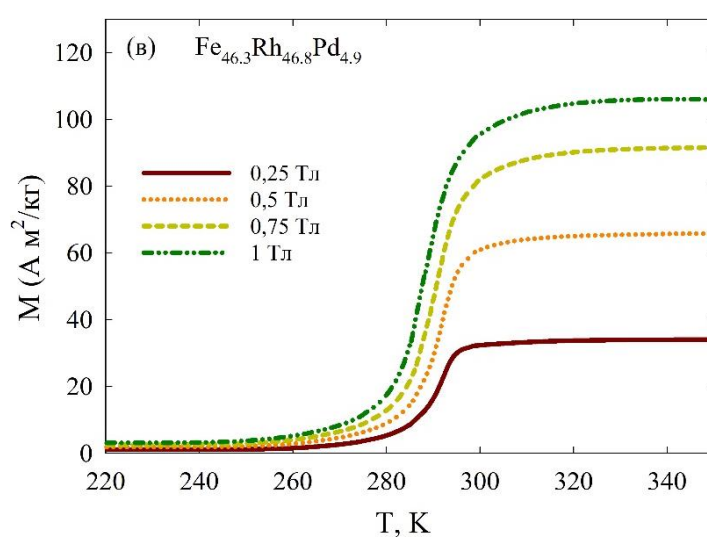
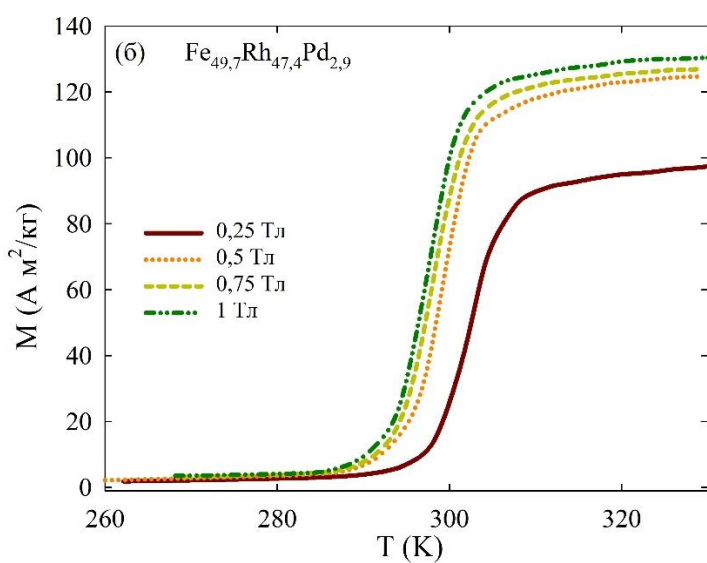
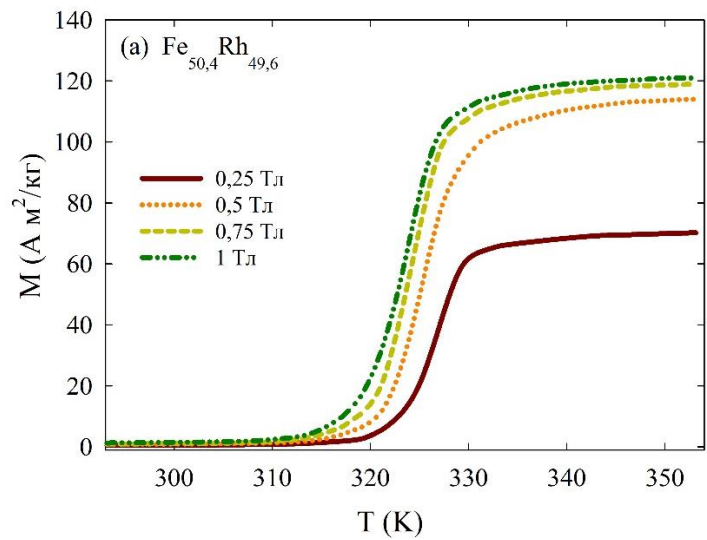


Рис. 32. Температурные зависимости намагниченности поликристаллических (а) $\text{Fe}_{50,4}\text{Rh}_{49,6}$, (б) $\text{Fe}_{49,7}\text{Rh}_{47,4}\text{Pd}_{2,9}$ и (в) $\text{Fe}_{46,3}\text{Rh}_{46,8}\text{Pd}_{4,9}$ при температурах от 220 К до 360 К магнитных полей до 1 Тл.

Температурные зависимости намагниченности поликристаллических сплавов $\text{Fe}_{49,7}\text{Rh}_{47,4}\text{Pd}_{2,9}$ и $\text{Fe}_{46,3}\text{Rh}_{46,8}\text{Pd}_{4,9}$ показаны на Рис. 32(б,в). В этих сплавах палладий введен в виде небольших добавок при изготовлении сплавов Fe-Rh. Исследование сплавов Fe-Rh с добавлением палладия в настоящей работе обусловлено перспективой регулирования температуры и ширины фазового перехода в сплавах Fe-Rh. С точки зрения практического применения, сплавы Fe-Rh уникальны тем, что являются единственными из известных на сегодняшний день материалами, которые претерпевают фазовый переход первого рода АФМ - ФМ при температурах около комнатных значений [57]. Тем не менее, для практического применения необходима «тонкая настройка» точки фазового перехода. Наиболее применимым методом смещения температуры фазового перехода в сплавах Fe-Rh является их легирование третьим металлом. В частности, добавление в сплавы Fe-Rh металлов Co, Ni, Pd приводит к снижению температуры фазового перехода АФМ – ФМ [119], а, например, при добавлении Pt температура перехода повышается [205].

Температура перехода в сплавах Fe-Rh хоть и близка к комнатным температурам, тем не менее, превышает ее на несколько кельвин в зависимости от состава. Как показано выше, исследуемый сплав $\text{Fe}_{50,4}\text{Rh}_{49,6}$ проявляет фазовый переход АФМ – ФМ при температуре около 325 К. Для того, чтобы приблизить это значение к комнатным температурам были изготовлены сплавы с содержанием небольшого количества палладия.

Измеренные кривые $M(T)$ для сплавов Fe-Rh, легированных палладием, демонстрируют резкие скачки намагниченности в области температур 295 – 305 К и 285 К – 295 К для составов $\text{Fe}_{49,7}\text{Rh}_{47,4}\text{Pd}_{2,9}$ и $\text{Fe}_{46,3}\text{Rh}_{46,8}\text{Pd}_{4,9}$. Отмеченные скачки намагниченности соответствуют магнитному фазовому переходу первого рода АФМ – ФМ. Максимальная величина намагниченности в магнитном поле 1 Тл достигает значения $\sim 130,2 \text{ Ам}^2/\text{кг}$ ($\sim 1,98 \mu_B$) для состава $\text{Fe}_{49,7}\text{Rh}_{47,4}\text{Pd}_{2,9}$ и $106,4 \text{ Ам}^2/\text{кг}$ для состава $\text{Fe}_{46,3}\text{Rh}_{46,8}\text{Pd}_{4,9}$. Температурные кривые намагниченности (Рис. 32) показывают, что легирование сплава Fe-Rh палладием привело к уменьшению значения температуры фазового перехода АФМ – ФМ. При этом, увеличение примеси палладия в сплаве приводит к более сильному смещению температуры фазового перехода. Так, в сплаве $\text{Fe}_{49,7}\text{Rh}_{47,4}\text{Pd}_{2,9}$ скачок намагниченности наблюдается при температуре около 300 К, в сплаве $\text{Fe}_{46,3}\text{Rh}_{46,8}\text{Pd}_{4,9}$ – при температуре около 293 К, что ниже на величину около 25 К и 32 К, чем для состава $\text{Fe}_{50,4}\text{Rh}_{49,6}$, не легированного палладием. Факт такого смещения температуры перехода при добавлении в сплав Fe-Rh небольшого количества палладия находится в хорошем соответствии с результатами, представленными в работах [20,22,26,39,119,164,176].

В результате измерения намагниченности показано смещение производной намагниченности по температуре (dM/dT) при увеличении величины магнитного поля (Рис. 33). Максимумы кривых $dM/dT(T)$ отражают смещение точки магнитного перехода АФМ – ФМ в исследуемых составах $Fe_{50,4}Rh_{49,6}$, $Fe_{49,7}Rh_{47,4}Pd_{2,9}$ и $Fe_{46,3}Rh_{46,8}Pd_{4,9}$ на величину около 3 К, 4 К и 5 К, соответственно, в направлении низких температур при увеличении магнитного поля от 0,25 Тл до 1 Тл. Смещение температуры перехода при увеличении магнитного поля показано на вставках к графикам на Рис. 33. Сдвиг температуры перехода в сплаве $Fe_{50,4}Rh_{49,6}$ в 4 К/Тл находится в хорошем согласии (принимая во внимание различия в составе) со значением 5 К/Тл для сплава $Fe_{48}Rh_{52}$, определенным на основе данных, представленных в работе [55].

Величины смещения 4 К (для состава $Fe_{49,7}Rh_{47,4}Pd_{2,9}$) и 5 К (для состава $Fe_{46,3}Rh_{46,8}Pd_{4,9}$) при увеличении магнитного поля от 0,25 Тл до 1 Тл, незначительно превышает величину смещения температуры перехода для $Fe_{50,4}Rh_{49,6}$, равную 3 К. Данное поведение качественно хорошо согласуется с результатами, представленными в работе [20], согласно которым температура перехода смещается на величину около 6 К для сплава $Fe_{49}Rh_{51}$ и 10 К для сплава, легированного палладием $Fe_{49}(Rh_{0,97}Pd_{0,03})_{51}$ при увеличении магнитного поля от 0,25 Тл до 1 Тл.

Обнаруженное смещение температуры перехода в сторону низких температур связано с тем, что увеличение магнитного поля приводит к росту локальных областей с ФМ упорядочением в объеме образца в температурной области сосуществования АФМ и ФМ фаз, стабилизируя в ней ФМ фазу.

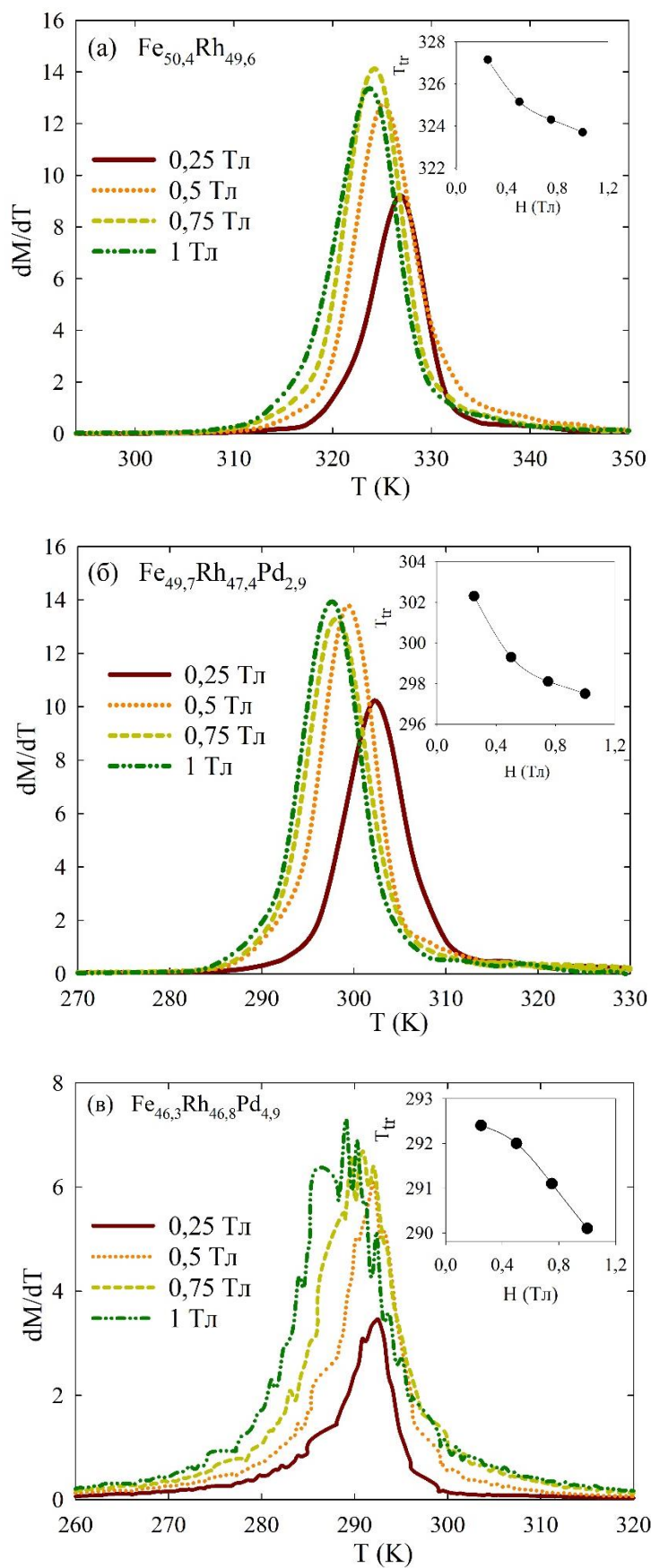


Рис. 33. Зависимость производных намагниченности dM/dT сплавов (а) $\text{Fe}_{50,4}\text{Rh}_{49,6}$, (б) $\text{Fe}_{49,7}\text{Rh}_{47,4}\text{Pd}_{2,9}$ и (в) $\text{Fe}_{46,3}\text{Rh}_{46,8}\text{Pd}_{4,9}$ от температуры при значениях магнитных полей 0,25 Тл, 0,5 Тл, 0,75 Тл и 1 Тл.

Для исследования температурного гистерезиса [15,16,20,29] в исследуемых сплавах Fe-Rh нами проведено измерение намагниченности при нагревании (магнитный фазовый переход АФМ - ФМ) и последующем охлаждении (ФМ - АФМ) в магнитном поле 0,4 Тл. На Рис. 34 (а-б) представлены экспериментальные температурные зависимости намагниченности, полученные при нагревании и последующем охлаждении образцов $\text{Fe}_{50,4}\text{Rh}_{49,6}$, $\text{Fe}_{49,7}\text{Rh}_{47,4}\text{Pd}_{2,9}$ и $\text{Fe}_{46,3}\text{Rh}_{46,8}\text{Pd}_{4,9}$ в диапазоне температур 290 - 395 К, 275 - 375 К и 220 - 350 К, соответственно. В результате измерений установлено наличие температурного гистерезиса для каждого из образцов. Для наиболее точного определения ширины гистерезиса и температуры фазового перехода при нагревании и охлаждении для каждого из исследуемых образцов построена температурная зависимость производной намагниченности по температуре, соответствующая нагреванию образца и его охлаждению (вставки к графикам (а), (б), (в) на Рис. 34. В результате установлено, что ширина температурного гистерезиса в сплавах Fe-Rh возрастает при увеличении концентрации палладия в сплаве от значения в 13 К для $\text{Fe}_{50,4}\text{Rh}_{49,6}$ до значения в 18 К для сплава $\text{Fe}_{46,3}\text{Rh}_{46,8}\text{Pd}_{4,9}$. Подобный характер гистерезиса в сплавах Fe-Rh, легированных металлами показан также в работе [20]. Максимумы на кривых производных намагниченности указывают на следующие значения температур магнитного фазового перехода: (а) 312,8 К при охлаждении и 325,8 К при нагревании для $\text{Fe}_{50,4}\text{Rh}_{49,6}$, (б) 288 К при охлаждении и 304,4 К при нагревании для $\text{Fe}_{49,7}\text{Rh}_{47,4}\text{Pd}_{2,9}$ и (в) 275 К при охлаждении и 293 К при нагревании для $\text{Fe}_{46,3}\text{Rh}_{46,8}\text{Pd}_{4,9}$.

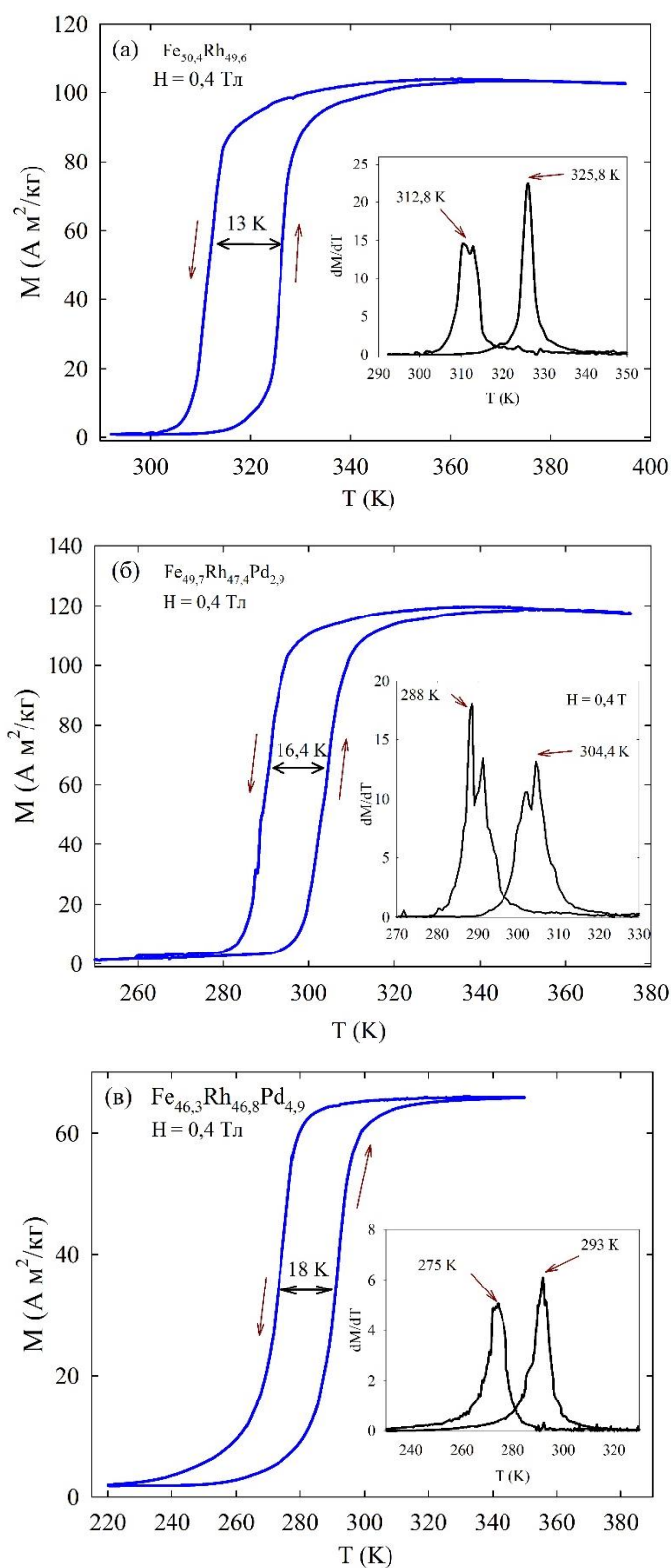


Рис. 34. Температурный гистерезис на кривой намагниченности в сплавах (а) $\text{Fe}_{50,4}\text{Rh}_{49,6}$, (б) $\text{Fe}_{49,7}\text{Rh}_{47,4}\text{Pd}_{2,9}$ и (в) $\text{Fe}_{46,3}\text{Rh}_{46,8}\text{Pd}_{4,9}$ в магнитном поле 0,4 Тл при нагревании и последующем охлаждении. Стрелки указывают направление хода кривых. Во вставках к графикам показаны зависимости производной намагниченности по температуре в магнитном поле 0,4 Тл. Стрелки на вставке указывают температуры максимумов производных намагниченности при нагревании и охлаждении.

Свойства исследуемых поликристаллических закаленных образцов сплавов Fe_{50,4}Rh_{49,6}, Fe_{49,7}Rh_{47,4}Pd_{2,9} и Fe_{46,3}Rh_{46,8}Pd_{4,9}, полученные в ходе проведенных магнитных и рентгенофазовых исследований, представлены в таблице 4. В результате исследований было получено, что легирование сплава Fe-Rh небольшими добавками палладия приводит к смещению температуры фазового перехода АФМ – ФМ в сторону низких температур, при этом величина смещения растет с увеличением палладия в сплаве (Рис. 33 (а-в)), что согласуется с результатами, представленными в работах [20,22,26,39,119,164,176]. Важно отметить, что в Главе 4 показано, что хладоемкость (RC) не изменяется при увеличении содержания палладия в сплавах на основе Fe-Rh. Таким образом, легирование сплавов Fe-Rh палладием позволяет получить материалы с требуемыми значениями точки фазового перехода при сохранении высоких значений хладоемкости, что интересно с точки зрения практического применения. Температура перехода АФМ – ФМ вызванного нагреванием сплавов Fe_{49,7}Rh_{47,4}Pd_{2,9} и Fe_{46,3}Rh_{46,8}Pd_{4,9} составила около 304,5 К и 293 К, в то время как точка перехода АФМ – ФМ сплава Fe_{50,4}Rh_{49,6} около 326 К.

Таблица 4. Параметр решетки a , намагниченность насыщения M_S в поле 1 Тл, смещение температуры перехода ΔT_H при увеличении магнитного поля от 0,25 Тл до 1 Тл, температура перехода АФМ – ФМ при нагревании $T_{tr}^{АФМ-ФМ}$, температура перехода ФМ – АФМ при охлаждении $T_{tr}^{ФМ-АФМ}$, ширина температурного гистерезиса намагниченности ΔT_{tr} в магнитном поле 1 Тл исследуемых сплавов Fe_{50,4}Rh_{49,6} и Fe_{49,7}Rh_{47,4}Pd_{2,9}.

	a , Å	M_S , А м ² /кг (H = 1Тл)	ΔT_H , К	$T_{tr}^{АФМ-ФМ}$, К	$T_{tr}^{ФМ-АФМ}$, К	ΔT_{tr} , К
Fe_{50,4}Rh_{49,6}	2,974	120,9	3	325,8	312,8	13
Fe_{49,7}Rh_{47,4}Pd_{2,9}	2.992	130,1	4	304,5	288	16,4
Fe_{46,3}Rh_{46,8}Pd_{4,9}		106	5	293	275	18

Таким образом, в ходе настоящей работы было получено смещение температуры перехода АФМ – ФМ, в результате которого переход осуществляется при комнатной температуре (293 К для Fe_{46,3}Rh_{46,8}Pd_{4,9}). Для этого исходный сплав Fe-Rh был легирован небольшим количеством палладия. Кроме того, был изготовлен и исследован сплав Fe_{49,7}Rh_{47,4}Pd_{2,9}, в котором фазовый переход АФМ – ФМ происходит при температуре 304,5 К, близкой к значению температуры человеческого тела, что делает данный сплав перспективным для медицинских применений [182].

Помимо смещения температуры перехода в сплавах на основе Fe-Rh, в результате магнитных измерений установлено, что ширина температурного гистерезиса при переходах АФМ – ФМ (при нагревании) и ФМ – АФМ (при охлаждении) в исследуемых сплавах возрастает при легировании сплава палладием и дальнейшем увеличении его содержания. Так, для сплава $\text{Fe}_{50,4}\text{Rh}_{49,6}$ ширина гистерезиса 13 К, легирование сплава палладием приводит к уширению гистерезиса до значения 16,4 К для сплава $\text{Fe}_{49,7}\text{Rh}_{47,4}\text{Pd}_{2,9}$, увеличение содержания палладия в сплаве приводит к дальнейшему росту ширины гистерезиса до значения в 18 К для сплава $\text{Fe}_{46,3}\text{Rh}_{46,8}\text{Pd}_{4,9}$. Отмеченное поведение ширины гистерезиса также упомянуто в работе [20].

В дополнение, экспериментальные данные магнитных измерений, выполненных в различных магнитных полях, показали величину смещения температуры фазового перехода, связанного с действием магнитного поля. Температура перехода АФМ – ФМ в исследованных сплавах смещается в сторону низких температур. Величина смещения - 4 К/Тл для $\text{Fe}_{50,4}\text{Rh}_{49,6}$, 5,3 К/Тл для сплава $\text{Fe}_{49,7}\text{Rh}_{47,4}\text{Pd}_{2,9}$ и 6,6 К/Тл для сплава $\text{Fe}_{46,3}\text{Rh}_{46,8}\text{Pd}_{4,9}$. Полученные значения хорошо согласуются с результатами, отмеченными для близких составов сплава Fe-Rh в работах [20,55].

ГЛАВА 4. МКЭ в сплавах на основе Fe-Rh

4.1 МКЭ в сплаве Fe_{50,4}Rh_{49,6}

Измерения МКЭ на образцах сплавов Fe_{50,4}Rh_{49,6}, Fe_{49,7}Rh_{47,4}Pd_{2,9} и Fe_{48,3}Rh_{46,8}Pd_{4,9} проводились при изменении магнитного поля от -1,8 Тл до +1,8 Тл с различными скоростями изменения магнитного поля до 6 Тл/с в диапазоне температур 80 К – 360 К. Используемая установка позволяет проведение одновременных измерений магнитного поля в рабочем зазоре источника и текущего значения величины ΔT со скоростью 50 отсчетов/с. Перед каждым измерением $\Delta T(H)$ образец переводился в АФМ состояние при охлаждении до температуры в 270 К. Подробная методика измерений описана в разделе 2.3.3 настоящей работы.

На Рис. 35 показан характерный вид временных зависимостей магнитного поля и адиабатического изменения температуры для сплава Fe_{50,4}Rh_{49,6} при скорости изменения магнитного поля 1 Тл/с. Изменение магнитного поля со временем происходит по синусоидальному закону (красная штриховая линия на Рис. 35). Изменение температуры образца ΔT Fe_{50,4}Rh_{49,6}, вызванное синусоидальным изменением магнитного поля вследствие МКЭ показано синей сплошной линией на Рис. 35. В сплавах Fe_{50,4}Rh_{49,6}, проявляется отрицательный МКЭ, таким образом наблюдается охлаждение образца. За нулевое значение величины ΔT берется температура образца непосредственно перед запуском магнитной системы и измерением.

На Рис. 35 видно, что величина ΔT не возвращается к начальному (нулевому) значению после одного полного цикла магнитного поля. На 11-ой секунде завершается один полный цикл изменения магнитного поля, магнитное поле равно нулю, в то время как величина ΔT не возвращается к начальному значению. Этот эффект обсуждается ниже в настоящей работе. После остановки магнитной системы (после 11-ой секунды измерений на Рис. 35) образец медленно нагревается со скоростью 0,04 К/с (синяя сплошная линия на Рис. 35) вследствие притока тепла через используемую термopару. С этим явлением также связано уменьшение величины второго пика на зависимости $\Delta T(t)$, где t – время. В связи с этим, за величину максимального изменения температуры образца за цикл изменения магнитного поля берется высота первого пика.

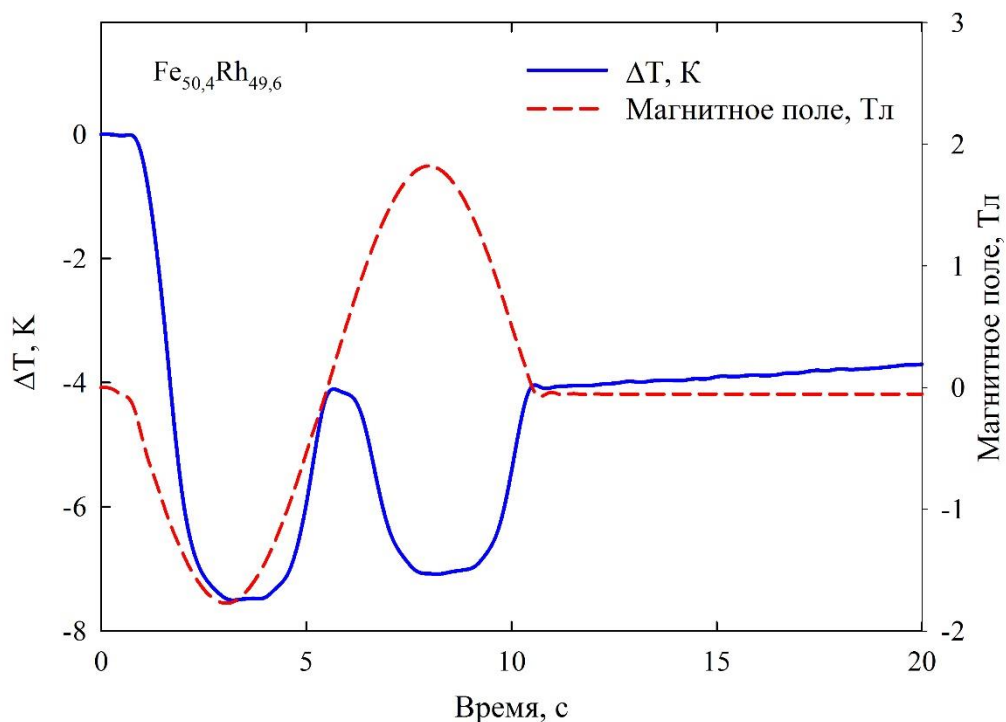


Рис. 35. Изменение магнитного поля (красная штриховая линия, ось справа) и изменение температуры ΔT вследствие МКЭ (синяя сплошная линия, ось слева) образца $\text{Fe}_{50,4}\text{Rh}_{49,6}$ при температуре 324 К.

На Рис. 36 показана температурная зависимость адиабатического изменения температуры сплава $\text{Fe}_{50,4}\text{Rh}_{49,6}$ в области температур 298 К – 340 К, амплитуда магнитного поля 1,8 Тл, скорость изменения магнитного поля 1 Тл/с. Измерения проводились с шагом 1 К по температуре. Данные измерений показывают, что сплав $\text{Fe}_{50,4}\text{Rh}_{49,6}$ проявляет отрицательный МКЭ с максимумом при температуре около 323,5 К. Результаты также показывают довольно узкий переход АФМ – ФМ в исследуемом сплаве: значение ширины кривой $\Delta T(T)$ на полувысоте около 10 К. Значение ширины перехода согласуется с результатами измерений намагниченности данного сплава (см. Рис. 32 и Рис. 33).

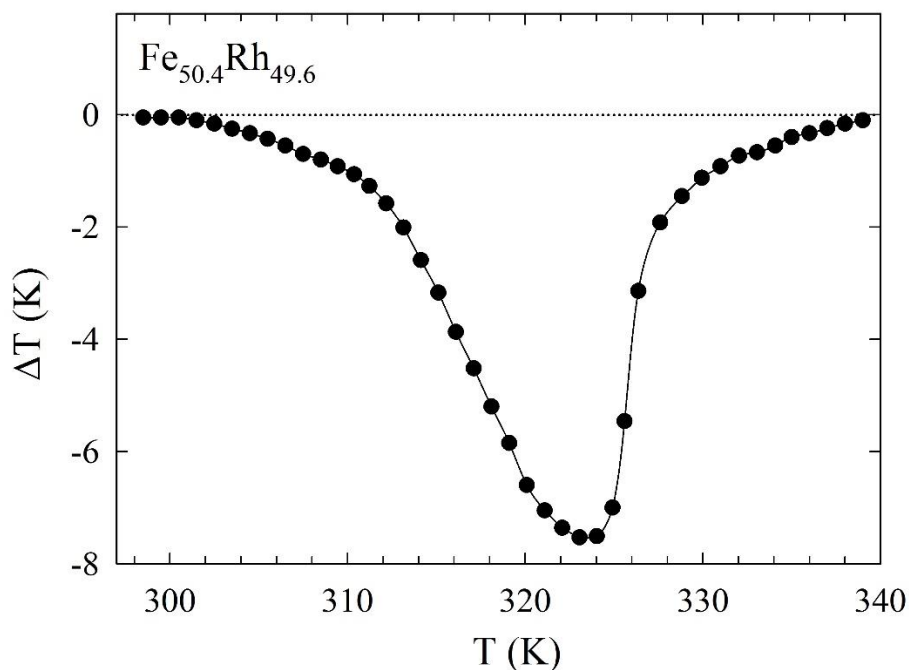


Рис. 36. Экспериментальная зависимость $\Delta T(T)$ в области фазового перехода АФМ – ФМ сплава $\text{Fe}_{50.4}\text{Rh}_{49.6}$ при изменении магнитного поля от -1,8 Тл до +1,8 Тл. Зависимость получена в результате измерений при нагревании образца. Перед измерением каждой точки образец переводился в АФМ состояние охлаждением до 270 К, после чего медленно нагревался до температуры измерения.

Точка максимума кривой $\Delta T(T)$, как температура перехода T_{tr} АФМ – ФМ (323,5 К) на 2,3 К выше значения, полученного из измерений намагниченности при нагревании (см. Рис. 34). Данное различие значений T_{tr} обусловлено смещением температуры магнитного перехода АФМ – ФМ магнитным полем в сторону низких температур, отмеченное в параграфе 3.3. Принимая во внимание то, что в ходе настоящей работы температура перехода T_{tr} определена из измерений намагниченности в магнитном поле 0,4 Тл (см. Рис. 34), а температурная зависимость МКЭ получена в магнитном поле 1,8 Тл, а также факт смещения температуры T_{tr} магнитным полем, значения точки магнитного перехода АФМ – ФМ, полученные из измерений намагниченности (325,8 К) и МКЭ (323,5 К) хорошо согласуются друг с другом. Кроме того, в работе [145] показано, что точки T_{tr} , полученные из измерений намагниченности и МКЭ могут не совпадать, а в работе [206] теоретически показано, что характер сдвига точки T_{tr} является различным при измерениях МКЭ и намагниченности. Эксперименты показали отсутствие МКЭ при температурах образца ниже 302 К и выше 338 К в диапазоне измерений. Также можно отметить

несимметричный вид пика МКЭ, левая часть пика на Рис. 36 имеет более пологий характер по сравнению с правой стороной.

Магнитный фазовый переход первого рода, наблюдаемый в исследуемом образце является переходом порядок-порядок. По теории Киттеля такие переходы являются переходами с инверсией обменного взаимодействия [50] и обусловлены изменением обменных взаимодействий при изменении параметра решетки. Изменение магнитного упорядочения по Киттелю связано с наличием в сплаве разных типов обменных взаимодействий. В исследуемом сплаве Fe-Rh при повышении температуры около точки фазового перехода незначительные изменения решетки (например, расширение при сохранении симметрии) вызывают нарушения баланса обменных взаимодействий и наоборот, увеличение величины магнитного поля оказывает влияние на решетку. Таким образом, решеточный и магнитные вклады в МКЭ взаимосвязаны и рассмотрение вклада скрытой теплоты перехода на величину ΔT отдельно от магнитного вклада представляет задачу отдельных комплексных исследований.

Установка MagEq MMS 801 позволяет проведение динамических измерений МКЭ, т.е. одновременного измерения зависимостей ΔT и магнитного поля H от времени в течение одного или нескольких циклов изменения магнитного поля (см. Рис. 35). Таким образом, были получены зависимости $\Delta T(H)$, которые исследуются в ходе настоящей работы.

В результате измерений МКЭ были получены и проанализированы 43 экспериментальные кривые $\Delta T(H)$ для сплава Fe_{50,4}Rh_{49,6} (соответствующие каждой точке на графике, представленном на Рис. 36) при температурах в диапазоне 298 К – 340 К с шагом 1 К и амплитуде изменения магнитного поля 1,8 Тл. Характерный вид этих кривых показан на Рис. 37 для нескольких значений температур:

- ниже точки магнитного перехода АФМ – ФМ T_{tr} (310,37 К, 314,13 К, 318,1 К, 320,09 К, 322,09 К) при которой уже наблюдается МКЭ в области измерений;
- при температуре около T_{tr} (324 К), при которой МКЭ достигает максимального значения;
- и выше точки магнитного перехода T_{tr} (325,6 К, 329,94 К, 334,08) при которой еще наблюдается МКЭ.

Черные стрелки на графиках указывают направление хода кривых в течение цикла изменения магнитного поля. Перед измерением образец находится в нулевом магнитном

поле, далее запускается магнитная система и магнитное поле возрастает с постоянной скоростью 1 Тл/с в направлении отрицательных значений до величины -1,8 Тл, что вызывает понижение температуры образца вследствие отрицательного МКЭ. Далее, магнитное поле уменьшается до нулевого значения, что сопровождается увеличением температуры, пересекает нулевое значение и увеличивается в направлении положительного значения. Увеличение магнитного поля приводит к уменьшению температуры образца. По достижении максимального значения в 1,8 Тл, поле уменьшается до нуля. Изменение поля имеет синусоидальную динамику.

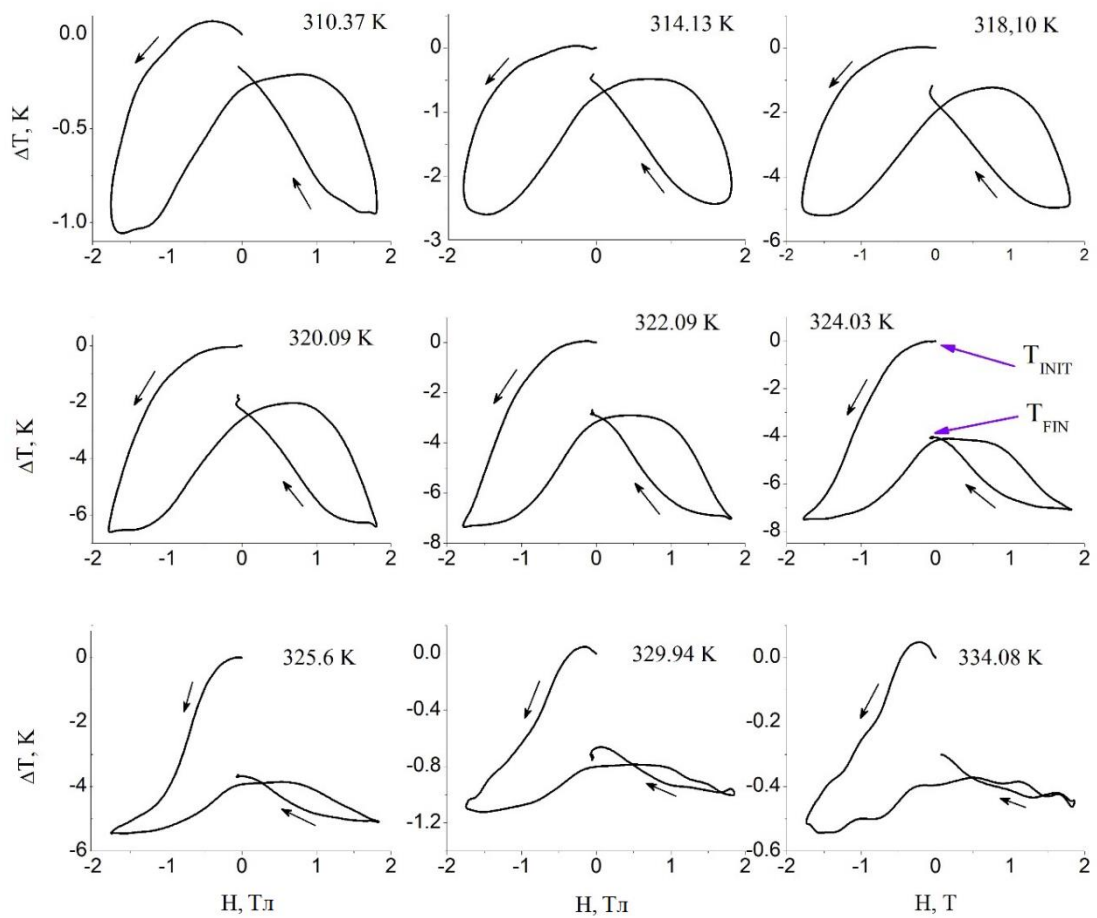


Рис. 37. Полевые зависимости адиабатического изменения температуры $\Delta T(H)$ за время одного цикла магнитного поля, измеренные при нескольких значениях температур в области магнитного фазового перехода в объемном образце $Fe_{50,4}Rh_{49,6}$. Перед измерением каждой из зависимостей $\Delta T(H)$ образец переводился в АФМ состояние охлаждением до 270 К. Черные стрелки указывают направление хода кривых при цикле магнитного поля. Фиолетовые стрелки на графике, соответствующем 324,03 К, указывают температуру образца в начальный (T_{INIT}) и конечный (T_{FIN}) моменты времени.

Кривые $\Delta T(H)$ для объемного $Fe_{50,4}Rh_{49,6}$ (Рис. 37), полученные из прямых измерений, демонстрируют гистерезисный характер при изменении магнитного поля (ширина на полувысоте около 1,2 Тл).

В ходе настоящей работы было обнаружено, что все 43 кривые $\Delta T(H)$ для объемного $Fe_{50,4}Rh_{49,6}$ в области температур 298 К – 340 К имеют характерную особенность, которая заключается в «невозвращении» температуры образца к начальной температуре после одного полного цикла изменения магнитного поля. В частности, на графике $\Delta T(H)$ для температуры 324,03 К фиолетовые стрелки указывают на точки кривой, соответствующие начальной температуре до запуска изменения магнитного поля (T_{INIT}) и конечной температуре образца после завершения выполнения одного цикла (T_{FIN}). Разница между величинами T_{FIN} и T_{INIT} наблюдается для всех температур из области проявления МКЭ в исследуемом сплаве $Fe_{50,4}Rh_{49,6}$.

В ходе анализа кривые $\Delta T(H)$ были нормированы на величину максимального отклонения ΔT для каждой температуры измерений, так, чтобы максимальная величина ΔT за цикл магнитного поля равнялась единице. На Рис. 38 в качестве наглядного рисунка показаны нормированные зависимости $\Delta T(H)$ для четырех значений температур (314,13 К, 320,09 К, 324,03 К и 329,94 К) образца $Fe_{50,4}Rh_{49,6}$. Фиолетовые стрелки отражают величину «невозвращения» МКЭ. Рис. 38 демонстрирует, что величина «невозвращения» температуры образца $Fe_{50,4}Rh_{49,6}$, отмеченная фиолетовыми стрелками, увеличивается при нагревании, в области температур, близких к точке магнитного перехода АФМ – ФМ.

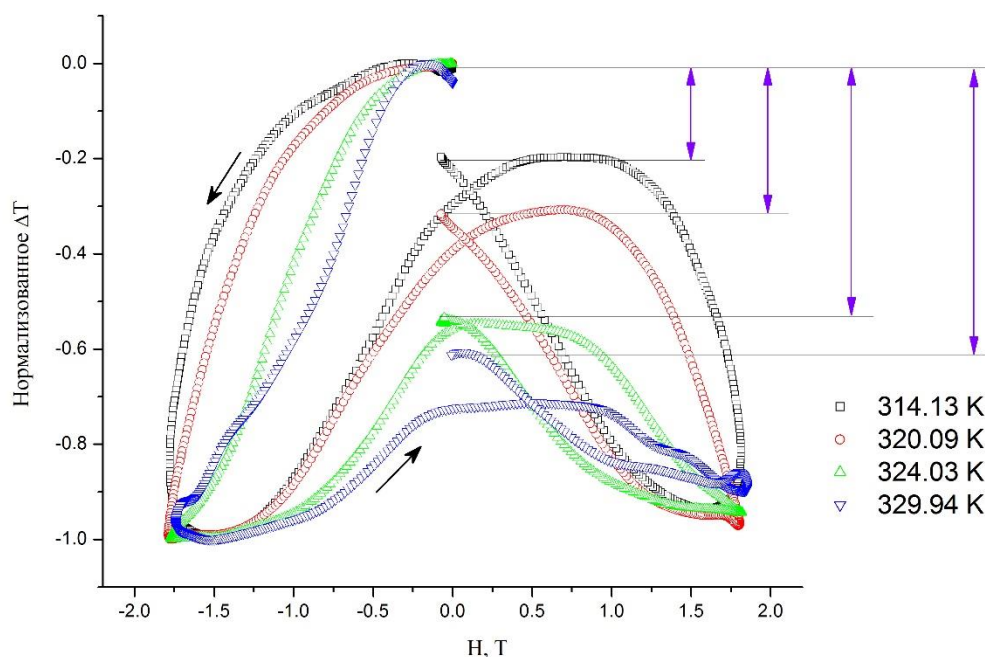


Рис. 38. Полевые зависимости $\Delta T(H)$, нормированные на максимальное отклонение ΔT для температур 314,13 К, 320,09 К, 324,03 К и 329,94 К. Фиолетовые стрелки указывают на величину «невозвращения» ($T_{FIN} - T_{INIT}$).

Таким образом, в ходе настоящей работы было впервые обнаружено, что величина «невозвращения» ($T_{FIN} - T_{INIT}$) демонстрирует зависимость от температуры. Эта зависимость показана на Рис. 39. Для сравнения на этом же графике приводится температурная зависимость ΔT . Величина «невозвращения» ($T_{FIN} - T_{INIT}$) имеет пик в диапазоне температур 315 К – 332 К с максимумом в точке 325 К. Стоит отметить, что максимум температурной зависимости ($T_{FIN} - T_{INIT}$) смещен на величину около 2 К в сторону высоких температур относительно максимума зависимости $\Delta T(T)$. Гистерезисный характер кривой $\Delta T(H)$ и наличие «невозвращения» температуры не наблюдались при измерениях на поликристаллическом Gd коммерческой чистоты (см. Рис. 40). Проверочные измерения на поликристаллическом Gd проводились при каждой смене образца из ряда сплавов, исследуемых в ходе настоящей работы.

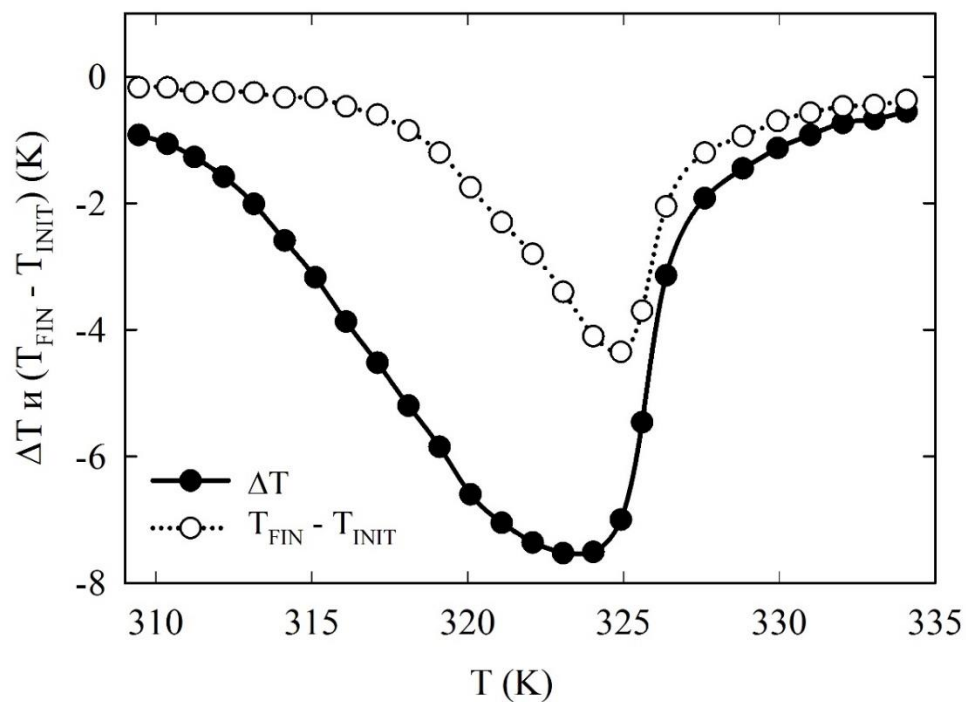


Рис. 39. Температурная зависимость величины «невозвращения» $(T_{FIN} - T_{INIT})(T)$ в области магнитного перехода АФМ – ФМ (открытые круги) образца $Fe_{50,4}Rh_{49,6}$. Для визуального сравнения показана также температурная зависимость адиабатического изменения температуры $\Delta T(T)$ (закрытые круги).

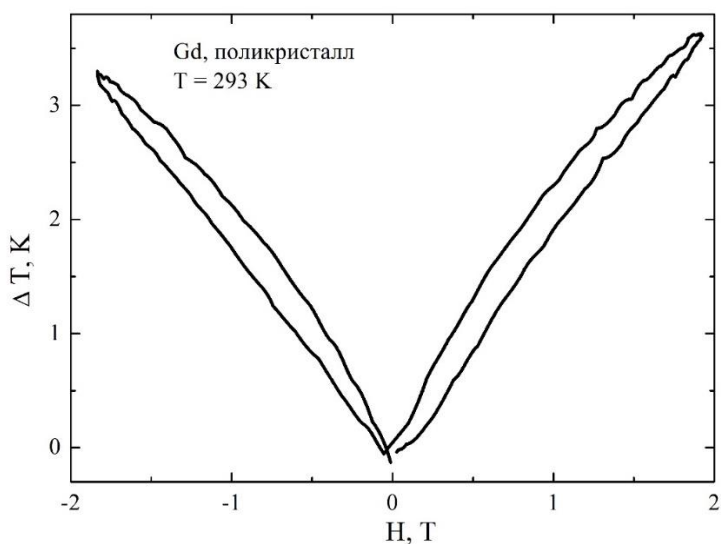


Рис. 40. Зависимость $\Delta T(H)$ для поликристаллического образца Gd за время одного цикла магнитного поля при температуре 293 К. Отсутствие эффекта невозвращения.

Из Рис. 39 видно, что характер температурной зависимости абсолютной величины «невозвращения» температуры образца ($T_{\text{FIN}} - T_{\text{INIT}}$) примерно повторяет зависимость $\Delta T(T)$. При этом, графики нормированных значений $\Delta T(H)$ (Рис. 38) показывают, что нормированные значения ($T_{\text{FIN}} - T_{\text{INIT}}$) при увеличении температуры возрастают на всем промежутке (длина фиолетовых стрелок на Рис. 38 увеличивается при росте температуры). Таким образом, более информативными могут являться относительные значения величины «невозвращения», которые определяются как $(T_{\text{FIN}} - T_{\text{INIT}})/\Delta T$.

Температурная зависимость относительной величины $(T_{\text{FIN}} - T_{\text{INIT}})/\Delta T$ показана на Рис. 41. Видно, что в области проявления МКЭ относительная величина «невозвращения» температуры $(T_{\text{FIN}} - T_{\text{INIT}})/\Delta T$ практически не меняется до 315 К, дальнейшее увеличение температуры приводит к монотонному возрастанию до значений 0,65 (т.е. величина «невозвращения» температуры после одного цикла магнитного поля возрастает до 65% от значения ΔT) при температуре 326 К. Это увеличение относительной величины «невозвращения» $(T_{\text{FIN}} - T_{\text{INIT}})/\Delta T$ при росте температуры также видно на Рис. 38. При температурах выше 326 К величина $(T_{\text{FIN}} - T_{\text{INIT}})/\Delta T$ не изменяется.

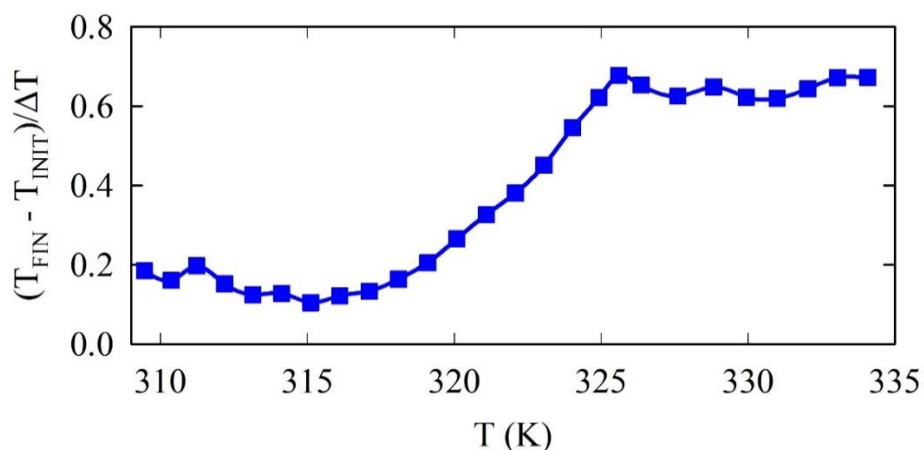


Рис. 41. Температурная зависимость относительной величины «невозвращения» $(T_{\text{FIN}} - T_{\text{INIT}})/\Delta T$ (Т) в области магнитного перехода АФМ – ФМ образца $\text{Fe}_{50,4}\text{Rh}_{49,6}$.

Измерения при более высоких скоростях (до 5 Тл/с) изменения магнитного поля показывают, что величины ΔT и $(T_{\text{FIN}} - T_{\text{INIT}})$ не зависят от скорости изменения магнитного поля.

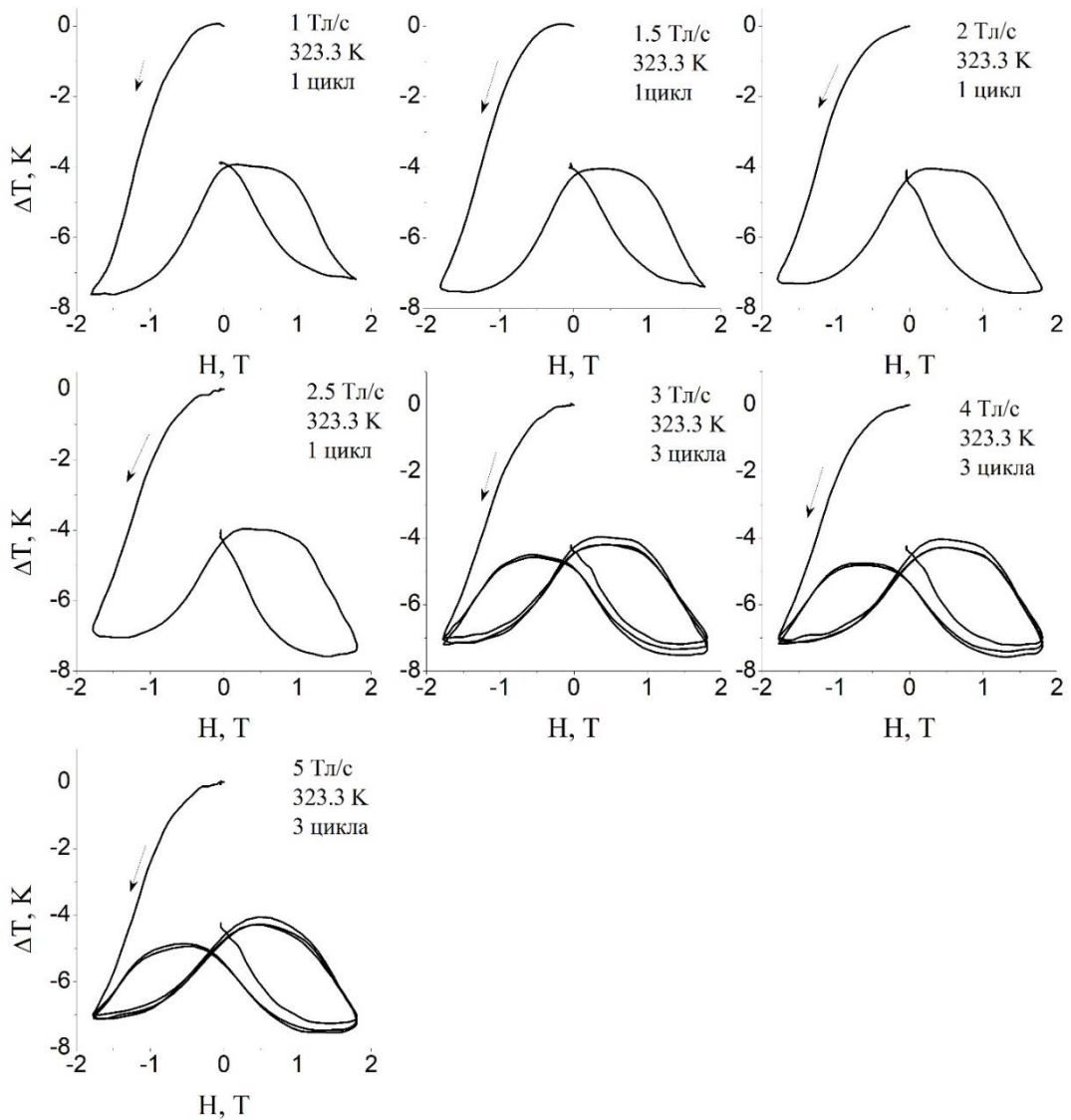


Рис. 42. Зависимости $\Delta T(H)$ для сплава $Fe_{50,4}Rh_{49,6}$ при температуре 323,3 К при различных скоростях изменения магнитного поля (1 Тл/с, 1,5 Тл/с, 2 Тл/с, 2,5 Тл/с, 3 Тл/с, 4 Тл/с, 5 Тл/с). При скоростях до 2,5 Тл/с были проведены измерения в течение 1-го цикла изменения магнитного поля, при скоростях 3 Тл/с и более проводилось по 3 цикла изменения магнитного поля.

На Рис. 42 показаны полевые зависимости адиабатического изменения температуры для сплава $Fe_{50,4}Rh_{49,6}$ при различных скоростях изменения магнитного поля в диапазоне 1 – 5 Тл/с. Все измерения проводились при температуре 323,3 К (около максимума на зависимости $\Delta T(T)$). В результате этих измерений было обнаружено, что величина «невозвращения» ($T_{FIN} - T_{INIT}$) не зависит от скорости изменения магнитного поля (по

крайней мере в интервале скоростей 1 – 5 Тл/с, достижимых на используемой установке) и для всех скоростей, при которых проводились измерения составляла значение -4 К (см. Рис. 43). Также, стоит отметить, что величина адиабатического изменения температуры в исследуемом интервале скоростей не менялась с изменением скорости изменения магнитного поля и для всех скоростей составляла значение -7,5 К (см. Рис. 43).

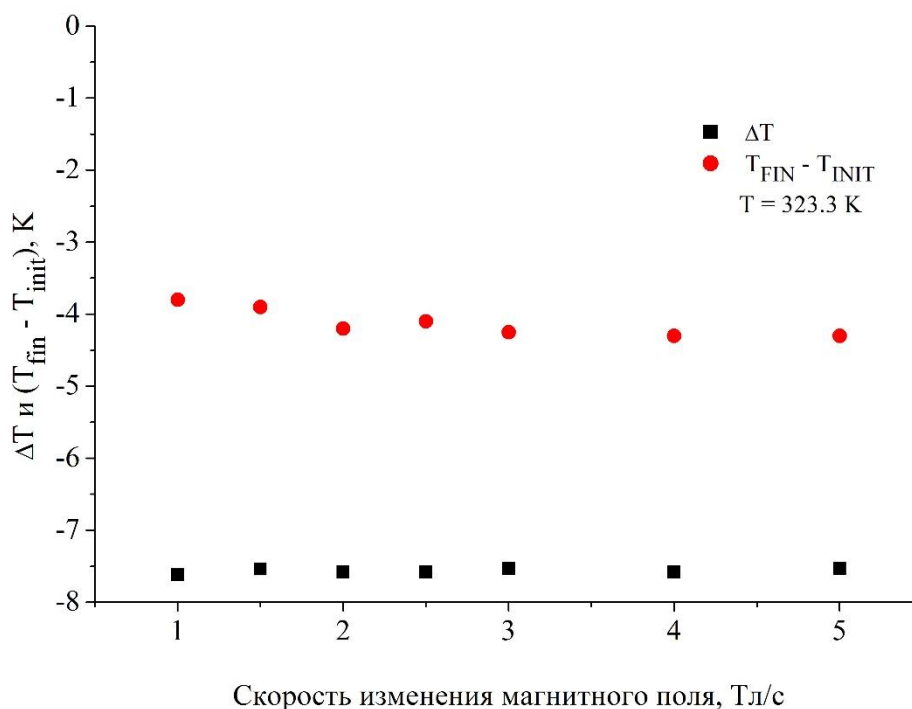


Рис. 43. Величина адиабатического изменения температуры ΔT и «невозвращения» ($T_{FIN} - T_{INIT}$) при различных скоростях изменения магнитного поля в диапазоне 1 – 5 Тл/с при температуре 323,3 К.

Характер сохранения величин адиабатического изменения температуры ΔT и «невозвращения» ($T_{FIN} - T_{INIT}$) наблюдался и при других значениях температуры из области 308 К – 335 К. В частности, на Рис. 44 показано, что величина ΔT и «невозвращение» ($T_{FIN} - T_{INIT}$) не изменяются при изменении скорости увеличения/уменьшения магнитного поля при температуре 325,7 К, и для всех скоростей из диапазона 1 – 5 Тл/с составляют около -4,5 К и -3 К, соответственно (Рис. 44).

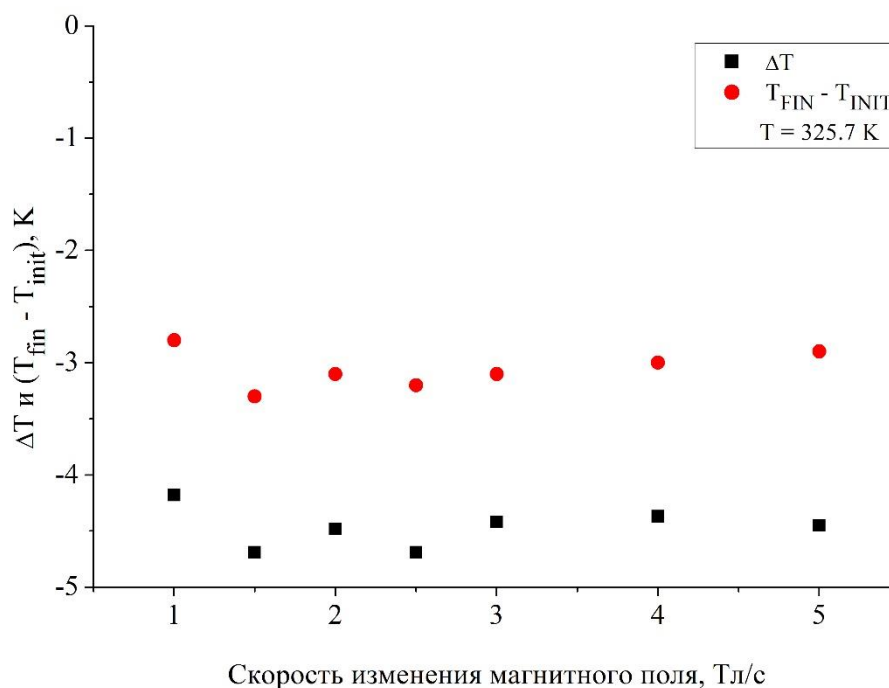


Рис. 44. Величина адиабатического изменения температуры ΔT и «невозвращения» ($T_{FIN} - T_{INIT}$) при различных скоростях изменения магнитного поля в диапазоне 1 – 5 Тл/с при температуре 325,7 К.

Стоит отметить результаты измерения полевых зависимостей ΔT образца $Fe_{50,4}Rh_{49,6}$ в течение нескольких циклов изменения магнитного поля. На Рис. 42 для скоростей изменения магнитного поля 3 Тл/с и выше показаны зависимости $\Delta T(H)$, полученные в течение трех циклов изменения магнитного поля. Используемая установка имеет ограничение на выполнение измерений при нескольких циклах изменения магнитного поля, которое связано с ограничением внутренней памяти гауссметра, используемого в составе установки по измерению МКЭ. Так, изменение при трех циклах возможно при скоростях изменения магнитного поля 3 Тл/с и более. По этой причине измерения при нескольких циклах изменения магнитного поля выполнялись только при скоростях 3 Тл/с и более.

На Рис. 45 показана кривая изменения температуры образца $Fe_{50,4}Rh_{49,6}$ ΔT в течение трех циклов магнитного поля при температуре 323 К, близкой к температуре перехода T_C . В результате было обнаружено, что если во время первого цикла максимальная величина ΔT_1 достигает значения -7.5 К, то за время 2-го и 3-го циклов изменение температуры вследствие МКЭ ΔT_1 и ΔT_2 примерно в два раза меньше (-3.4 К) (Рис. 46).

Вид кривой позволяет предположить, что уменьшение величины ΔT в циклах 2 и 3 связано с наличием невозвращения температуры объемного FeRh. В работе [163] показано подобное поведение для сплава с магнитным фазовым переходом первого рода LaFeSi, в котором уменьшение МКЭ в циклах намагничивания авторы связывают с наличием сосуществования двух фаз в материале; доля каждой из двух фаз в каждый момент времени зависит от объемов областей каждой фазы при предыдущих значениях магнитного поля и температуры. Важно отметить, что в сплавах FeRh также проявляется температурная область сосуществования двух фаз АФМ-ФМ [2,60,167,199–204].

Для перспективы практического применения МКЭ в сплавах FeRh это означает падение эффективности охлаждения материала при его использовании на многих циклах работы. Таким образом, выяснение природы эффекта «невозвращения» температуры образца при полном цикле изменения магнитного поля может быть важно с практической точки зрения для разработки материала с высокими магнитокалорическими свойствами, сохраняющимися в течение многих циклов магнитного поля.

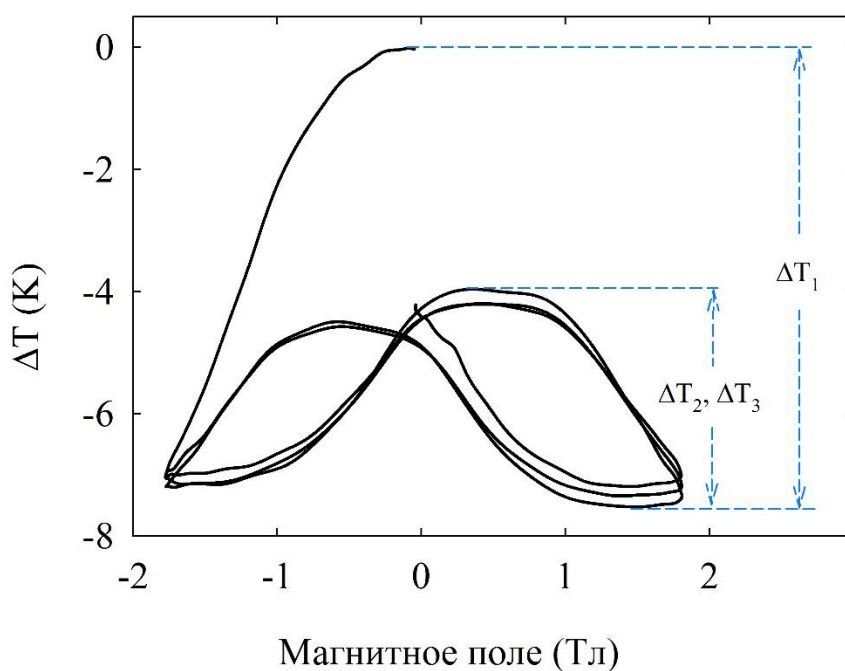


Рис. 45. Полевая зависимость ΔT для сплава Fe_{50,4}Rh_{49,6}, полученная при измерениях в течение трех циклов изменения магнитного поля при температуре 324 К около T_{tr} . На правую сторону вынесены изменения температуры вследствие МКЭ в течение 1-го цикла (ΔT_1), 2-го и 3-го циклов (ΔT_2 , ΔT_3).

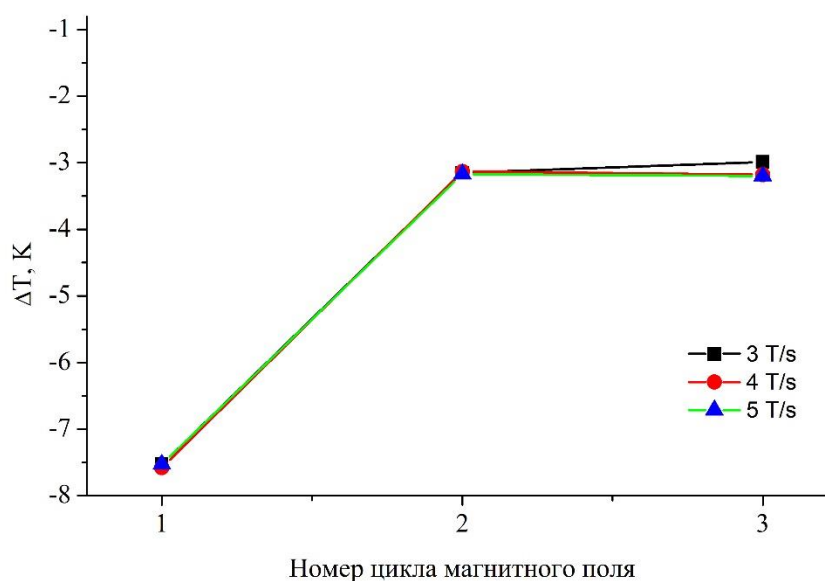


Рис. 46. Величина адиабатического изменения температуры ΔT для сплава $\text{Fe}_{50,4}\text{Rh}_{49,6}$ за время 1-го, 2-го и 3-го циклов изменения магнитного поля со скоростью 3 Тл/с, 4 Тл/с и 5 Тл/с при температуре 323,3 К.

С использованием протокола измерений, представленного в настоящей работе, были проведены измерения МКЭ при обратном переходе ФМ – АФМ при охлаждении образца. Перед каждым измерением образец нагревался до температуры 350 К (до температуры ФМ состояния), после чего охлаждался до требуемой температуры измерения.

Наиболее интересным результатом измерений по схеме измерений 2 является обнаружение отсутствия эффекта «невозвращения» на всех кривых $\Delta T(H)$. Эффект «невозвращения», который проявляется при всех значениях температур при переходе АФМ – ФМ (при нагревании из АФМ фазы) пропадает при обратном переходе ФМ – АФМ (при охлаждении из ФМ фазы). На Рис. 47 (б)-(г) представлены несколько зависимостей $\Delta T(H)$ при некоторых значениях температур образца в области магнитного перехода ФМ – АФМ:

- выше точки магнитного перехода ФМ – АФМ T_{tr} (321,1 К) при которой уже наблюдается ненулевой МКЭ в области измерений;
- при температуре около T_{tr} (318,7 К), при которых МКЭ достигает максимального значения;

- и ниже точки магнитного перехода T_{tr} (312,1 К) при которой еще наблюдается ненулевой МКЭ.

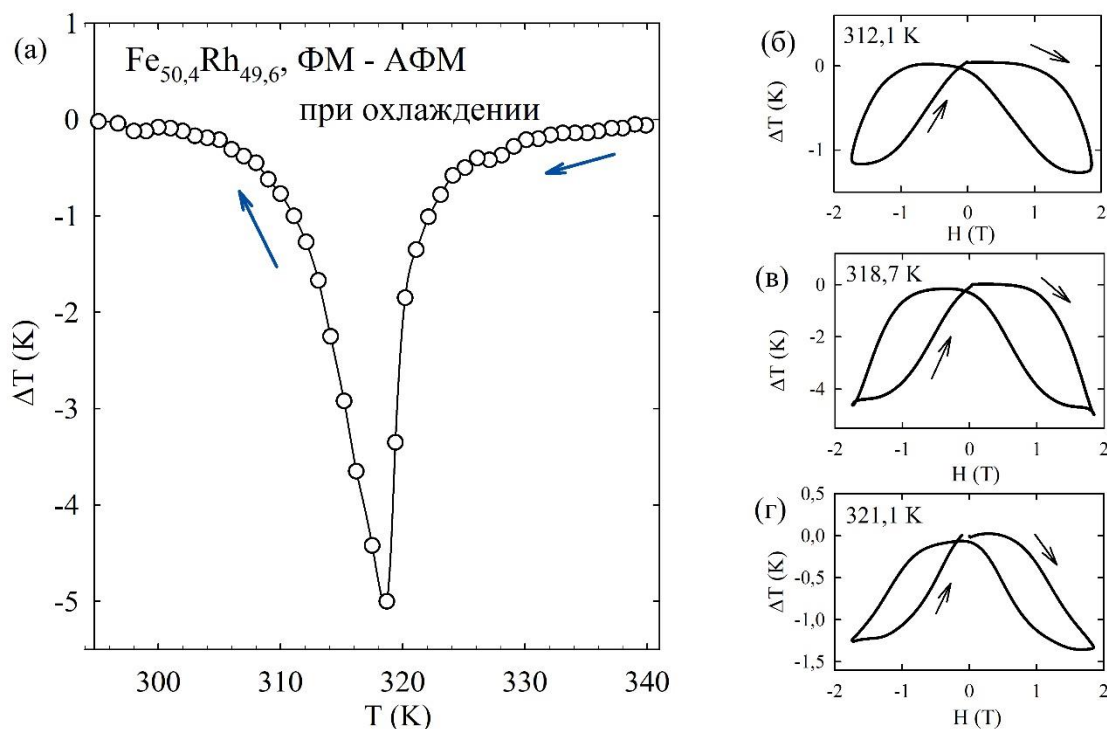


Рис. 47. Результаты измерения МКЭ для сплава $Fe_{50.4}Rh_{49.6}$ при переходе ФМ – АФМ при охлаждении из ФМ состояния: (а) температурная зависимость ΔT , полевые зависимости $\Delta T(H)$ при температурах (б) 312,1 К, (в) 318,7 К, (г) 321,1 К.

В каждой из полученных в ходе измерений полевых зависимостей адиабатического изменения температуры $\Delta T(H)$, полученных при охлаждении образца из ФМ состояния, температура образца в конечный (T_{FIN}) момент времени возвращалась к значению температуры образца в начальный (T_{INIT}) момент времени, в отличие от кривых $\Delta T(H)$, соответствующих переходу АФМ – ФМ при нагревании, показанных на Рис. 37. Данное поведение рассматривается в настоящей работе в рамках теоретической модели.

4.2 МКЭ в сплавах, легированных палладием $\text{Fe}_{49,7}\text{Rh}_{47,4}\text{Pd}_{2,9}$ и $\text{Fe}_{48,3}\text{Rh}_{46,8}\text{Pd}_{4,9}$

В ходе настоящей работы были проведены прямые измерения адиабатического изменения температуры ΔT в сплавах, легированных палладием: $\text{Fe}_{49,7}\text{Rh}_{47,4}\text{Pd}_{2,9}$ и $\text{Fe}_{48,3}\text{Rh}_{46,8}\text{Pd}_{4,9}$. Перед каждым измерением образцы переводились в АФМ состояние охлаждением до температуры 240 К. Данное значение было выбрано в результате предварительных измерений МКЭ и из данных намагниченности для образцов $\text{Fe}_{49,7}\text{Rh}_{47,4}\text{Pd}_{2,9}$ и $\text{Fe}_{48,3}\text{Rh}_{46,8}\text{Pd}_{4,9}$. Отмечу, что значение в 240 К, как температура при которой легированные Pd сплавы находятся в АФМ состоянии, ниже соответствующей температуры для бинарного сплава $\text{Fe}_{50,4}\text{Rh}_{49,6}$ (270 К). Упомянутое различие связано с тем, что предварительные измерения МКЭ, а также измерения намагниченности показали, что точка перехода в образцах $\text{Fe}_{49,7}\text{Rh}_{47,4}\text{Pd}_{2,9}$ и $\text{Fe}_{48,3}\text{Rh}_{46,8}\text{Pd}_{4,9}$ примерно на 30 К ниже, чем в сплаве без палладия $\text{Fe}_{50,4}\text{Rh}_{49,6}$. По этой причине, при измерениях легированные образцы $\text{Fe}_{49,7}\text{Rh}_{47,4}\text{Pd}_{2,9}$ и $\text{Fe}_{48,3}\text{Rh}_{46,8}\text{Pd}_{4,9}$ охлаждались до более низкой температуры (240 К). Далее образцы медленно со скоростью 2 К/мин нагревались до необходимой температуры измерений. В дополнение, были проведены тестовые измерения, перед которыми образец охлаждался до 80 К и затем медленно нагревался со скоростью 0,2 К/мин до температуры измерений. В результате было получено, что зависимости $\Delta T(H)$ при такой схеме измерений полностью совпадали с кривыми, полученными при предварительном охлаждении образца до 240 К и последующим нагревом со скоростью 2 К/мин. Таким образом, значение температуры в 240 К предварительного охлаждения образцов сплавов $\text{Fe}_{49,7}\text{Rh}_{47,4}\text{Pd}_{2,9}$ и $\text{Fe}_{48,3}\text{Rh}_{46,8}\text{Pd}_{4,9}$ и значение скорости последующего нагрева до температуры измерения в 2 К/мин являлись достаточными для обеспечения повторяемости результатов измерений $\Delta T(T)$.

На Рис. 48 показаны температурные зависимости адиабатического изменения температуры легированных палладием сплавов $\text{Fe}_{49,7}\text{Rh}_{47,4}\text{Pd}_{2,9}$ и $\text{Fe}_{48,3}\text{Rh}_{46,8}\text{Pd}_{4,9}$ в области температур 270 К – 320 К, амплитуда магнитного поля 1,8 Тл, скорость изменения магнитного поля 1 Тл/с. Измерения проводились с шагом 1 К по температуре.

Данные магнитокалорических измерений показывают, что сплавы $\text{Fe}_{49,7}\text{Rh}_{47,4}\text{Pd}_{2,9}$ и $\text{Fe}_{48,3}\text{Rh}_{46,8}\text{Pd}_{4,9}$ проявляют отрицательный МКЭ с максимумами -5,8 К и -6,3 К при температурах около 298 К и 293 К, соответственно. Результаты также показывают довольно узкий переход АФМ – ФМ в данных сплавах: значение ширины кривой $\Delta T(T)$ на полувысоте около 12,4 и 12,5 К для обоих сплавов. Значение ширины перехода по

температуре согласуется с результатами измерений намагниченности данных сплавов (параграф 3.3).

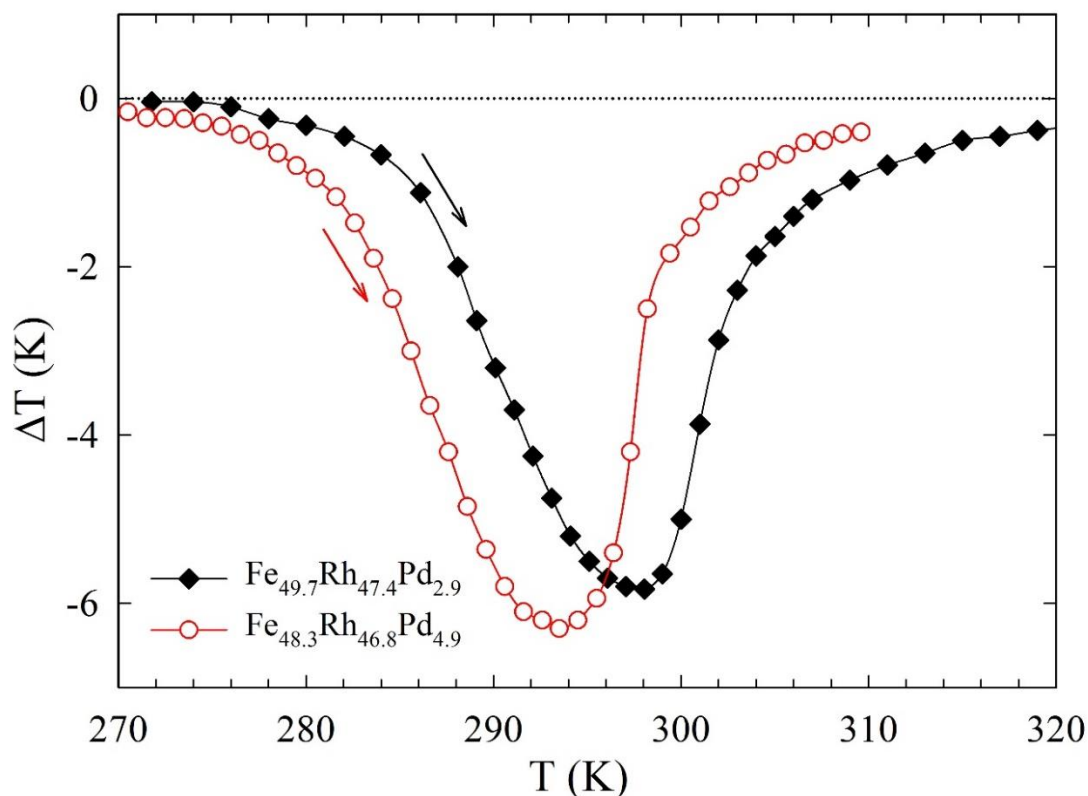


Рис. 48. Экспериментальные зависимости $\Delta T(T)$ в области фазового перехода АФМ – ФМ легированных сплавов $\text{Fe}_{49,7}\text{Rh}_{47,4}\text{Pd}_{2,9}$ и $\text{Fe}_{48,3}\text{Rh}_{46,8}\text{Pd}_{4,9}$ при изменении магнитного поля от -1,8 Тл до +1,8 Тл. Зависимости получены в результате измерений при нагревании образца. Перед измерением каждой точки образцы переводились в АФМ состояние охлаждением до 240 К, после чего медленно нагревались до температуры измерения.

Точки максимума кривых $\Delta T(T)$, как температуры перехода T_{tr} АФМ – ФМ (298 К и 293 К) на несколько Кельвин ниже значения, полученного из измерений намагниченности на этих же сплавах $\text{Fe}_{49,7}\text{Rh}_{47,4}\text{Pd}_{2,9}$ и $\text{Fe}_{48,3}\text{Rh}_{46,8}\text{Pd}_{4,9}$. Данное различие связано с тем, что измерения МКЭ и намагниченности выполнялись в разных магнитных полях: 0,4 Тл при измерении намагниченности и 1,8 Тл при измерении МКЭ. Таким образом, более сильное магнитное поле при измерениях МКЭ сильнее смещает температуру фазового перехода в направлении низких температур. С учетом этого, значения температуры фазового перехода из измерений намагниченности (304,4 К для $\text{Fe}_{49,7}\text{Rh}_{47,4}\text{Pd}_{2,9}$ и 293 К для

$\text{Fe}_{48,3}\text{Rh}_{46,8}\text{Pd}_{4,9}$) хорошо согласуются с данными из измерений МКЭ (298 К $\text{Fe}_{49,7}\text{Rh}_{47,4}\text{Pd}_{2,9}$ и 293 К $\text{Fe}_{48,3}\text{Rh}_{46,8}\text{Pd}_{4,9}$). Измерения показали отсутствие МКЭ при температурах образца ниже 270 К и выше 325 К в диапазоне измерений.

Измерения адиабатического изменения температуры ΔT в сплавах $\text{Fe}_{50,4}\text{Rh}_{49,6}$, $\text{Fe}_{49,7}\text{Rh}_{47,4}\text{Pd}_{2,9}$ и $\text{Fe}_{48,3}\text{Rh}_{46,8}\text{Pd}_{4,9}$ (Рис. 36 и Рис. 48) показали смещение температуры магнитного перехода АФМ – ФМ в сплавах на основе Fe-Rh в сторону низких температур при добавлении небольшого количества палладия в сплав. Увеличение содержания палладия в сплаве приводит к большему смещению температуры перехода. В результате магнитных и магнитокалорических измерений на $\text{Fe}_{50,4}\text{Rh}_{49,6}$, $\text{Fe}_{49,7}\text{Rh}_{47,4}\text{Pd}_{2,9}$ и $\text{Fe}_{48,3}\text{Rh}_{46,8}\text{Pd}_{4,9}$ обнаружено смещение точки T_{tr} на величину около 31 К в сплаве $\text{Fe}_{49,7}\text{Rh}_{47,4}\text{Pd}_{2,9}$ и на величину около 36 К в сплаве $\text{Fe}_{48,3}\text{Rh}_{46,8}\text{Pd}_{4,9}$ относительно точки магнитного перехода сплава $\text{Fe}_{50,4}\text{Rh}_{49,6}$. Наличие такого смещения температуры перехода и ее величина хорошо согласуются с результатами, представленными в работах [20,22,26,39,119,164,176]. Таким образом, добавление небольшого количества палладия (2,9 – 4,9 ат.%) в сплав Fe-Rh привело к смещению температуры перехода на величину до 36 К в направлении низких температур. Полученные результаты показывают, что при легировании сплава Fe-Rh палладием не изменяются значения величины хладоемкости (RC). При этом, наличие смещения температуры перехода при легировании позволяет получение материала с требуемым значением температуры фазового перехода в сплавах на основе Fe-Rh, что имеет важное практическое значение.

В результате измерений МКЭ были получены и проанализированы более 400 экспериментальных кривых $\Delta T(H)$ для сплавов $\text{Fe}_{49,7}\text{Rh}_{47,4}\text{Pd}_{2,9}$ и $\text{Fe}_{48,3}\text{Rh}_{46,8}\text{Pd}_{4,9}$ при температурах в диапазоне 270 К – 320 К с шагом 1 К и амплитуде изменения магнитного поля 1,8 Тл со скоростями изменения магнитного поля 1 Тл/с, 3 Тл/с и 5 Тл/с. При измерениях в магнитных полях, изменяющихся со скоростями 3 Тл/с и 5 Тл/с проводилось 3 цикла магнитного поля (объяснение приведено выше в разделе 4.1 настоящей работы). Предварительно отмечу, что, как и для образца сплава $\text{Fe}_{50,4}\text{Rh}_{49,6}$, величины ΔT и «невозвращения» ($T_{INIT} - T_{FIN}$) сохранялись при варьировании скорости изменения магнитного поля. Характерный вид кривых $\Delta T(H)$ для сплава $\text{Fe}_{49,7}\text{Rh}_{47,4}\text{Pd}_{2,9}$ при скорости изменения магнитного поля в 3 Тл/с показан на Рис. 49 для нескольких значений температур:

- ниже точки магнитного перехода АФМ – ФМ T_{tr} (284,08 К, 289,1 К, 293,1 К, 296,1 К), при которой уже наблюдается МКЭ в области измерений;

- при температуре около T_{tr} (298,05 K), при которой МКЭ достигает максимального значения;

- и выше точки магнитного перехода T_{tr} (301 K, 305,04 K, 309,04 K и 311,04 K), при которой еще наблюдается МКЭ.

Черные стрелки на графиках указывают направление хода кривых в течение цикла изменения магнитного поля. Перед измерением образец находится в нулевом магнитном поле, далее запускается магнитная система, магнитное поле синусоидально изменяется с постоянной скоростью 3 Тл/с. Выполняется подряд 3 цикла изменения магнитного поля. При выполнении одного цикла изменяется как $0 \Rightarrow -1,8 \text{ Тл} \Rightarrow 0 \Rightarrow +1,8 \text{ Тл} \Rightarrow 0$.

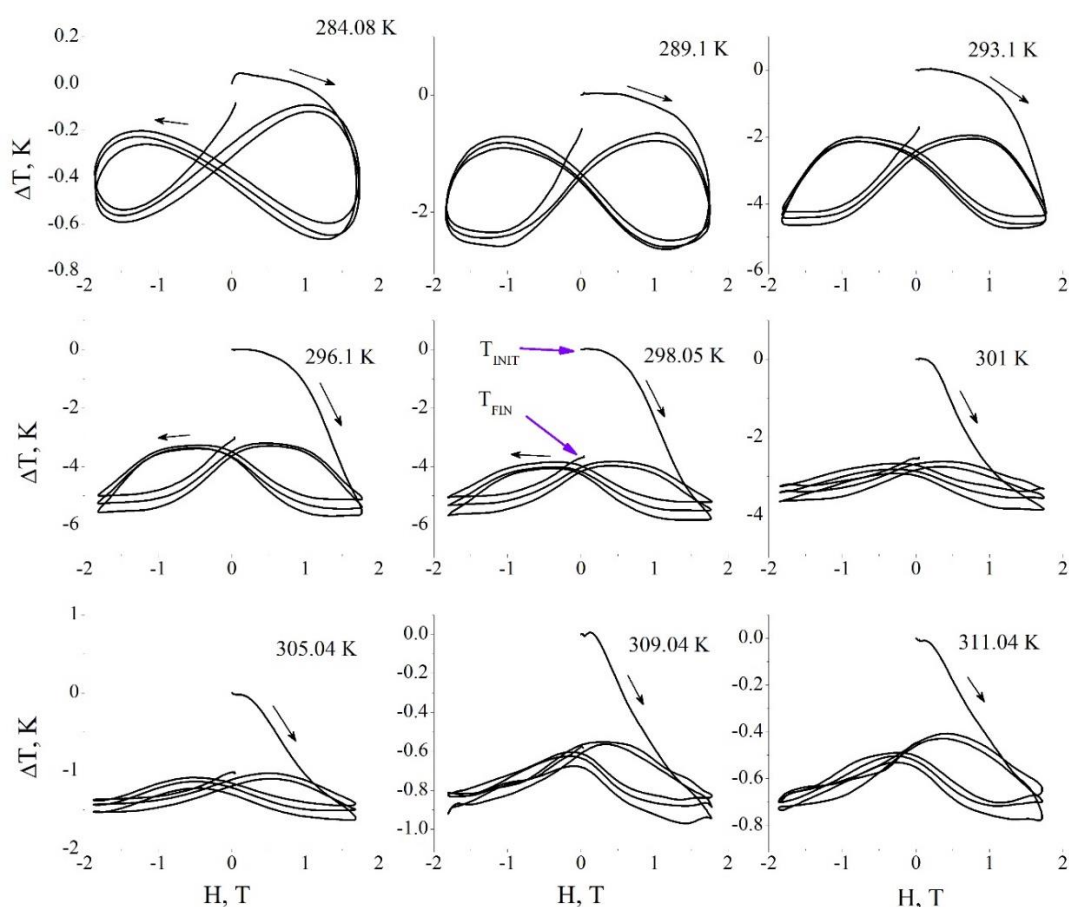


Рис. 49. Полевые зависимости адиабатического изменения температуры $\Delta T(H)$ за время трех полных циклов магнитного поля, измеренные при нескольких значениях температур в области магнитного фазового перехода в объемном образце $\text{Fe}_{49,7}\text{Rh}_{47,4}\text{Pd}_{2,9}$. Перед измерением каждой из зависимостей $\Delta T(H)$ образец переводился в АФМ состояние охлаждением до 240 К. Черные стрелки указывают направление хода кривых при цикле магнитного поля. Фиолетовые стрелки на графике, соответствующем 298,05 К указывают температуру образца в начальный (T_{INIT}) и конечный (T_{FIN}) моменты времени.

Характерные кривые $\Delta T(H)$ для сплава $Fe_{48,3}Rh_{46,8}Pd_{4,9}$ показаны на Рис. 50. Экспериментальные зависимости соответствуют значениям температур:

- ниже точки магнитного перехода АФМ – ФМ T_{tr} (285,6 К) при которой уже наблюдается МКЭ в области измерений;
- при температуре около T_{tr} (293 К), при которой МКЭ достигает максимального значения;
- и выше точки магнитного перехода T_{tr} (298,2 К), при которой еще наблюдается МКЭ.

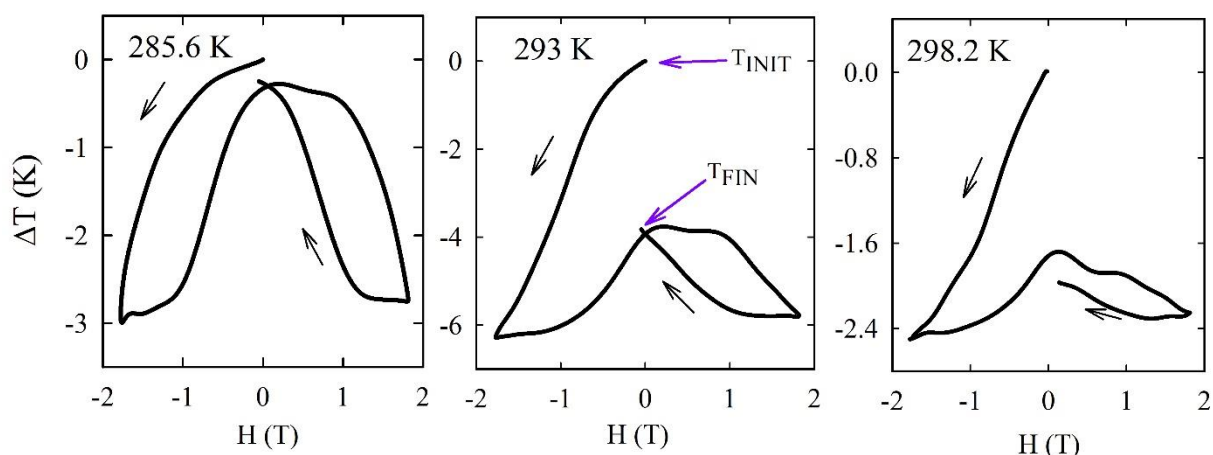


Рис. 50. Полевые зависимости адиабатического изменения температуры $\Delta T(H)$ за время одного полного цикла магнитного поля, измеренные при нескольких значениях температур в области магнитного фазового перехода в объемном образце $Fe_{48,3}Rh_{46,8}Pd_{4,9}$. Перед измерением каждой из зависимостей $\Delta T(H)$ образец переводился в АФМ состояние охлаждением до 240 К. Черные стрелки указывают направление хода кривых при цикле магнитного поля. Фиолетовые стрелки на графике, соответствующем 293 К указывают температуру образца в начальный (T_{INIT}) и конечный (T_{FIN}) моменты времени.

Трех кривых, представленных на Рис. 50, соответствующих измерениям при различных температурах в области магнитного перехода АФМ - ФМ в исследуемом сплаве $Fe_{48,3}Rh_{46,8}Pd_{4,9}$ достаточно, чтобы отметить изменение величины $(T_{FIN} - T_{INIT})$ обнаруженного эффекта «невозвращения» при увеличении температуры.

Кривые $\Delta T(H)$ для сплавов с добавлением палладия $Fe_{49,7}Rh_{47,4}Pd_{2,9}$ и $Fe_{48,3}Rh_{46,8}Pd_{4,9}$ (Рис. 49 и Рис. 50), полученные из прямых измерений, проявляют гистерезисный характер при изменении магнитного поля (ширина на полувысоте около 1,3 Тл).

В ходе анализа всех экспериментальных зависимостей $\Delta T(H)$ для сплавов $Fe_{49,7}Rh_{47,4}Pd_{2,9}$ и $Fe_{48,3}Rh_{46,8}Pd_{4,9}$ в области температур 270 К – 320 К на каждой из кривых проявляется «невозвращение» температуры образца к начальному значению после одного полного цикла изменения магнитного поля. Данный эффект в сплаве $Fe_{50,4}Rh_{49,6}$ описан выше в настоящей работе (параграф 4.1). На графиках $\Delta T(H)$ на Рис. 49 и Рис. 50, соответствующих температуре 298,05 К и 293 К, фиолетовые стрелки указывают на точки кривой, при начальной температуре до запуска изменения магнитного поля (T_{INIT}) и конечной температуре образца после завершения выполнения одного цикла (T_{FIN}). Разница между температурами T_{FIN} и T_{INIT} наблюдается для всех температур из области проявления МКЭ в исследуемых сплавах.

Также, в ходе настоящей работы получены зависимости величины «невозвращения» ($T_{FIN} - T_{INIT}$) от температуры для сплавов $Fe_{49,7}Rh_{47,4}Pd_{2,9}$ и $Fe_{48,3}Rh_{46,8}Pd_{4,9}$. Эти зависимости показаны на Рис. 51(а-б). На этих же графиках приводится сравнительная температурная зависимость ΔT . Характер этой зависимости для сплавов $Fe_{49,7}Rh_{47,4}Pd_{2,9}$ и $Fe_{48,3}Rh_{46,8}Pd_{4,9}$ схож с поведением $(T_{FIN} - T_{INIT})(T)$ для сплава $Fe_{50,4}Rh_{49,6}$ (см. Рис. 39). Значение величины «невозвращения» ($T_{FIN} - T_{INIT}$) имеет пик в диапазоне температур 285 К – 310 К с максимумом в точке 299 К для $Fe_{49,7}Rh_{47,4}Pd_{2,9}$ и 295 К для $Fe_{48,3}Rh_{46,8}Pd_{4,9}$. Отметим, что как и для сплава $Fe_{50,4}Rh_{49,6}$ (см. Рис. 39) максимум температурной зависимости $(T_{FIN} - T_{INIT})$ для $Fe_{49,7}Rh_{47,4}Pd_{2,9}$ смещен (на величину 1 - 2 К) в сторону высоких температур относительно максимума зависимости $\Delta T(T)$. Гистерезисный характер кривой $\Delta T(H)$ и наличие «невозвращения» температуры не наблюдались при измерениях на Gd (см. Рис. 40).

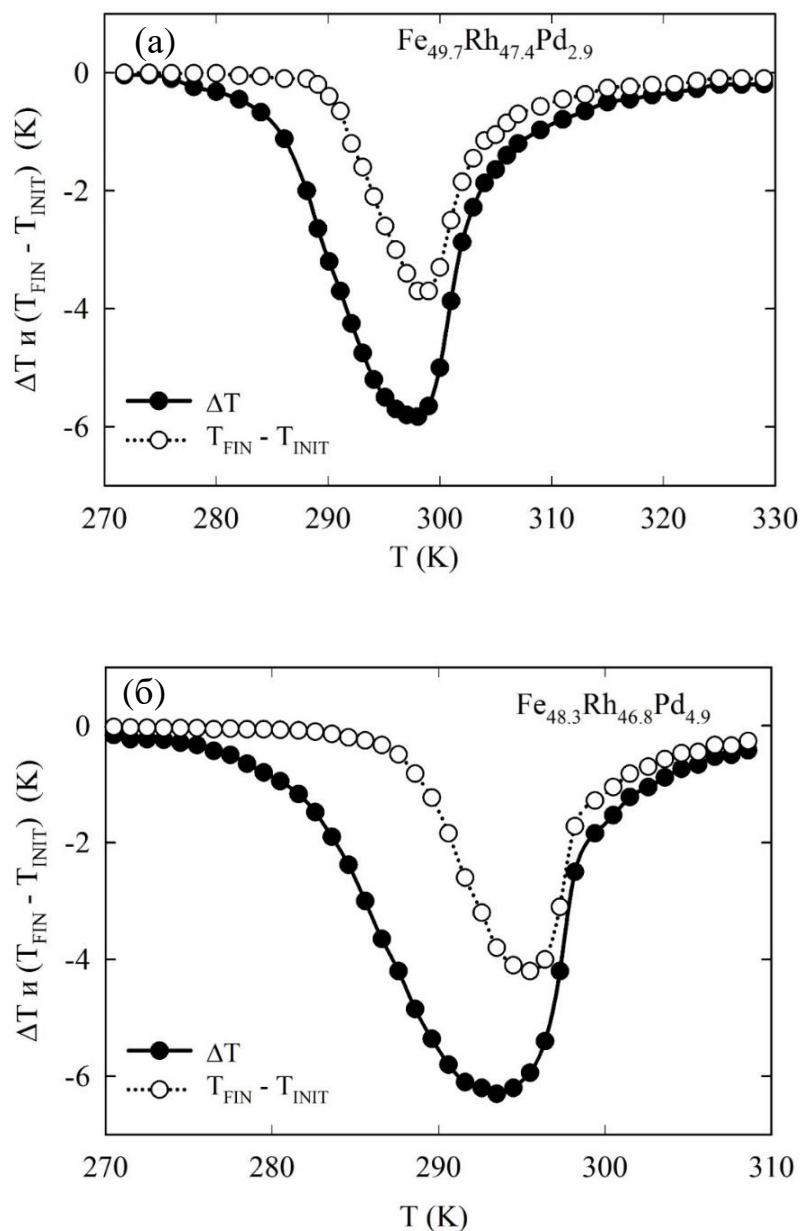


Рис. 51. Температурная зависимость величины «невозвращения» ($T_{FIN} - T_{INIT}$) (T) в области магнитного перехода АФМ – ФМ (открытые круги) образцов (а) $Fe_{49,7}Rh_{47,4}Pd_{2,9}$ и (б) $Fe_{48,3}Rh_{46,8}Pd_{4,9}$. Для сравнения показаны также температурные зависимости адиабатического изменения температуры $\Delta T(T)$ (закрытые круги).

Температурные зависимости относительной величины «невозвращения» $(T_{FIN} - T_{INIT})/\Delta T$ для двух сплавов с добавками палладия показаны на Рис. 52. Данные зависимости практически совпадают для обоих сплавов. В области проявления МКЭ относительная величина «невозвращения» $(T_{FIN} - T_{INIT})/\Delta T$ не меняется до температуры 288 К, дальнейший нагрев приводит к монотонному возрастанию до значений 0,7 (т.е.

величина «невозвращения» температуры после одного цикла магнитного поля возрастает до 70% от значения ΔT при температуре 300 К. Это увеличение относительной величины «невозвращения» $(T_{FIN} - T_{INIT})/\Delta T$ при росте температуры также видно на Рис. 51. При температурах выше 300 К величина $(T_{FIN} - T_{INIT})/\Delta T$ показывает слабое убывание с температурой (практически не изменяется).

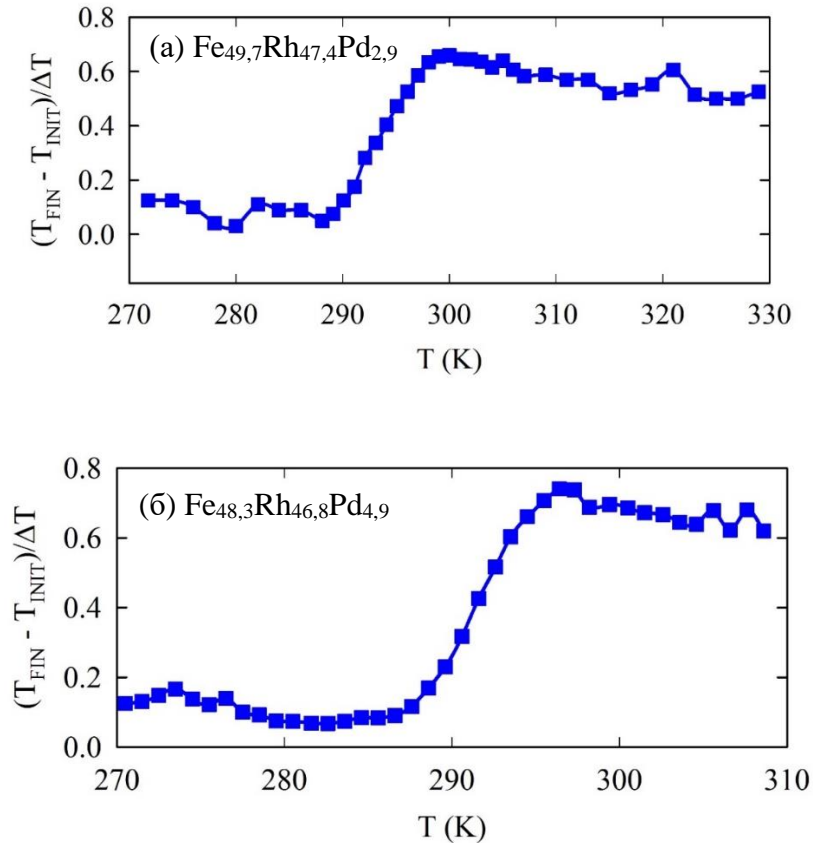


Рис. 52. Температурная зависимость относительной величины «невозвращения» $(T_{FIN} - T_{INIT})/\Delta T$ (Т) в области магнитного перехода АФМ – ФМ для сплавов (а) $Fe_{49.7}Rh_{47.4}Pd_{2.9}$ и (б) $Fe_{48.3}Rh_{46.8}Pd_{4.9}$.

Проведенный анализ экспериментальных зависимостей $\Delta T(H)$ показал, что ни величина адиабатического изменения температуры ΔT , ни величина «невозвращения» температуры $(T_{FIN} - T_{INIT})$ в области температур магнитного фазового перехода АФМ – ФМ сплавов $Fe_{49.7}Rh_{47.4}Pd_{2.9}$ и $Fe_{48.3}Rh_{46.8}Pd_{4.9}$ не зависят от скорости изменения магнитного поля из диапазона 1 Тл/с – 5 Тл/с. На Рис. 53 показаны величины ΔT и $(T_{FIN} - T_{INIT})$ для сплава $Fe_{49.7}Rh_{47.4}Pd_{2.9}$, измеренные при температуре $T_{tr} = 298$ К. Из рисунка видно, что величины ΔT и $(T_{FIN} - T_{INIT})$ не изменяются при различных скоростях изменения магнитного поля. Аналогичное поведение получено для сплава $Fe_{48.3}Rh_{46.8}Pd_{4.9}$.

Адиабатическое изменение температуры ΔT сохранялось равным значению около $-5,9$ К, а величина «невозвращения» ($T_{\text{FIN}} - T_{\text{INIT}}$) – около -4 К при температуре 298 К.

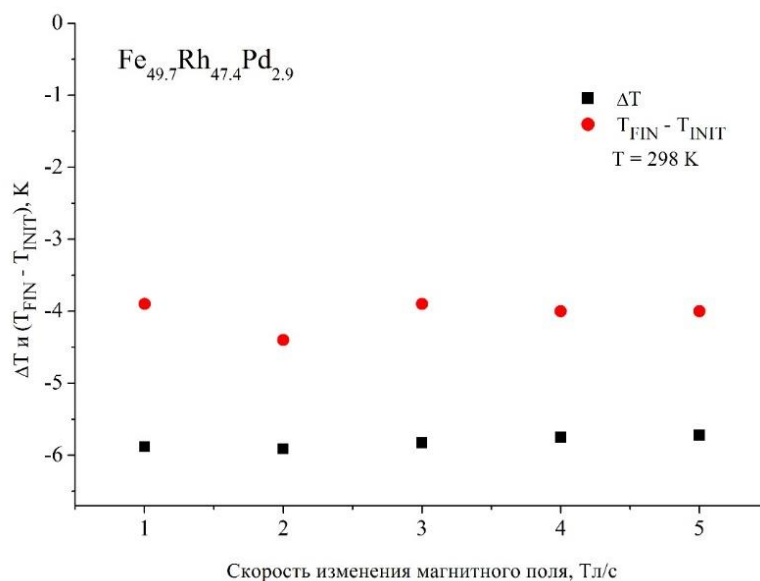


Рис. 53. Величина адиабатического изменения температуры ΔT и «невозвращения» ($T_{\text{FIN}} - T_{\text{INIT}}$) в сплаве $\text{Fe}_{49,7}\text{Rh}_{47,4}\text{Pd}_{2,9}$ при различных скоростях изменения магнитного поля в диапазоне $1 - 5$ Тл/с при температуре 298 К.

Все магнитокалорические измерения, описанные выше, выполнялись по разработанному в ходе настоящей работы протоколу измерений при нагревании образца по схеме измерений 1 (см. п. 2.3.3).

В ходе настоящей работы для сплавов $\text{Fe}_{49,7}\text{Rh}_{47,4}\text{Pd}_{2,9}$ и $\text{Fe}_{48,3}\text{Rh}_{46,8}\text{Pd}_{4,9}$ также проведены измерения МКЭ по схеме измерений 2 (см. п. 2.3.3) при обратном переходе ФМ – АФМ при охлаждении из ФМ состояния.

На Рис. 54(а) показана температурная зависимость адиабатического изменения температуры $\Delta T(T)$ сплава $\text{Fe}_{49,7}\text{Rh}_{47,4}\text{Pd}_{2,9}$ в области температур 270 К – 310 К, амплитуда магнитного поля $1,8$ Тл, скорость изменения магнитного поля 1 Тл/с, измерения проводились по схеме измерений 2 с шагом 2 К по температуре. Максимум на полученной зависимости $\Delta T(T)$ проявлялся при температуре около 286 К. На Рис. 55(а) представлена аналогичная зависимость для сплава $\text{Fe}_{48,3}\text{Rh}_{46,8}\text{Pd}_{4,9}$. Пики зависимостей $\Delta T(T)$, полученных при переходе ФМ – АФМ при охлаждении, смещены в сторону низких температур на величину около 7 К относительно пиков $\Delta T(T)$, соответствующих обратному переходу АФМ – ФМ при нагревании (см. Рис. 48). Данное смещение связано с наличием температурного гистерезиса в сплавах на основе Fe-Rh.

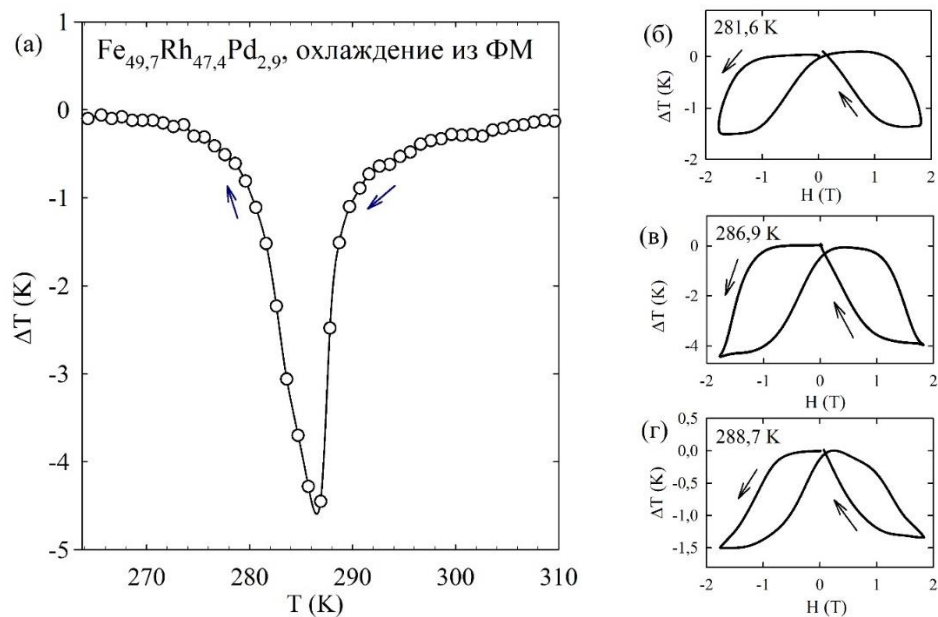


Рис. 54. (а) Экспериментальная зависимость $\Delta T(T)$ в области фазового перехода ФМ – АФМ сплава $\text{Fe}_{49.7}\text{Rh}_{47.4}\text{Pd}_{2.9}$ при изменении магнитного поля от -1,8 Тл до +1,8 Тл.

Зависимость получена в результате измерений при охлаждении образца. Перед измерением каждой точки образец переводился в ФМ состояние нагреванием до 350 К, после чего медленно охлаждался до температуры измерения. Экспериментальные зависимости $\Delta T(H)$ при температурах (б) 281,6 К, (в) 286,9 К, (г) 288,7 К.

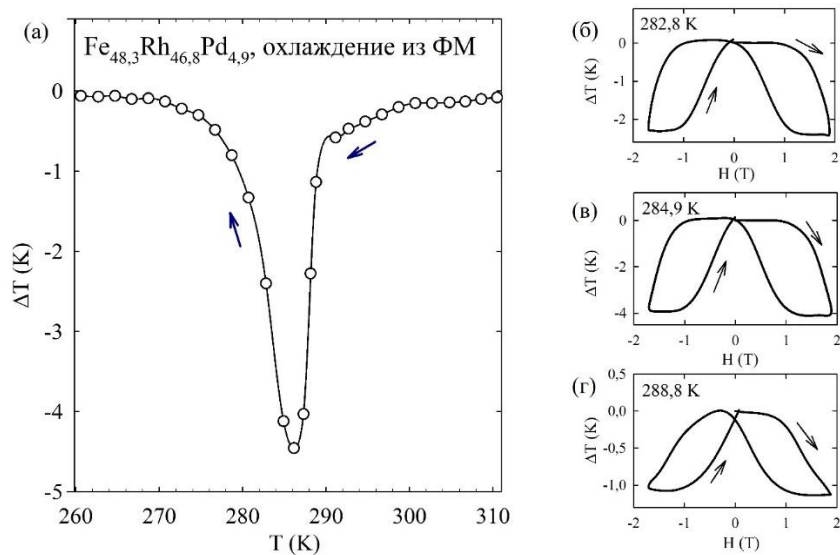


Рис. 55. (а) Экспериментальная зависимость $\Delta T(T)$ в области фазового перехода ФМ – АФМ сплава $\text{Fe}_{48.3}\text{Rh}_{46.8}\text{Pd}_{4.9}$ при изменении магнитного поля от -1,8 Тл до +1,8 Тл.

Зависимость получена в результате измерений при охлаждении образца. Перед измерением каждой точки образец переводился в ФМ состояние нагреванием до 350 К, после чего медленно охлаждался до температуры измерения. Экспериментальные зависимости $\Delta T(H)$ при температурах (б) 282,8 К, (в) 284,9 К, (г) 288,8 К.

Как и для состава $\text{Fe}_{50,4}\text{Rh}_{49,6}$ (Рис. 47), для сплавов, легированных палладием $\text{Fe}_{49,7}\text{Rh}_{47,4}\text{Pd}_{2,9}$ и $\text{Fe}_{48,3}\text{Rh}_{46,8}\text{Pd}_{4,9}$ получено, что эффект «невозвращения» не проявляется на кривых $\Delta T(H)$ – температуры в начальный момент времени T_{INIT} и конечный момент времени T_{FIN} цикла изменения магнитного поля равны. На Рис. 54(б)-(г) и Рис. 55(б)-(г) представлены несколько зависимостей $\Delta T(H)$ при некоторых значениях температур в области магнитного перехода ФМ – АФМ в образцах $\text{Fe}_{49,7}\text{Rh}_{47,4}\text{Pd}_{2,9}$ и $\text{Fe}_{48,3}\text{Rh}_{46,8}\text{Pd}_{4,9}$:

- ниже точки магнитного перехода ФМ – АФМ T_{tr} (281,6 К на Рис. 54(б) и 282,8 К на Рис. 55(б)) при которой уже наблюдается МКЭ в области измерений;

- при температурах около T_{tr} (286,9 К на Рис. 54(в) и 284,9 К на Рис. 55(в)), при которых МКЭ достигает максимального значения;

- и выше точки магнитного перехода T_{tr} (288,7 К на Рис. 54(г) и 288,8 К Рис. 55(г)) при которой еще наблюдается МКЭ.

Таким образом, в ходе проведенных измерений МКЭ обнаружено присутствие эффекта «невозвращения» температуры образцов сплавов на основе Fe-Rh к начальному значению после одного полного цикла магнитного поля при переходе АФМ – ФМ при нагревании. С другой стороны, при обратном переходе ФМ – АФМ при охлаждении из АФМ состояния эффекта «невозвращения» не обнаружено ни на одной из измеренных зависимостей $\Delta T(H)$, проанализированных в ходе работы. Данная несимметрия эффекта «невозвращения» проявляется как в бинарном сплаве $\text{Fe}_{50,4}\text{Rh}_{49,6}$, так и в сплавах $\text{Fe}_{49,7}\text{Rh}_{47,4}\text{Pd}_{2,9}$ и $\text{Fe}_{48,3}\text{Rh}_{46,8}\text{Pd}_{4,9}$, легированных палладием. Полученные результаты отражают также несимметрию в динамике магнитного фазового перехода АФМ – ФМ в сплавах на основе Fe-Rh.

В дополнение, в результате прямых измерений МКЭ получены значения температуры перехода АФМ – ФМ. Характер смещения температуры перехода при увеличении содержания палладия в сплаве показано на Рис. 56 (а). Показано, что значение температуры перехода проявляет зависимость от величины содержания легирующего металла палладия.

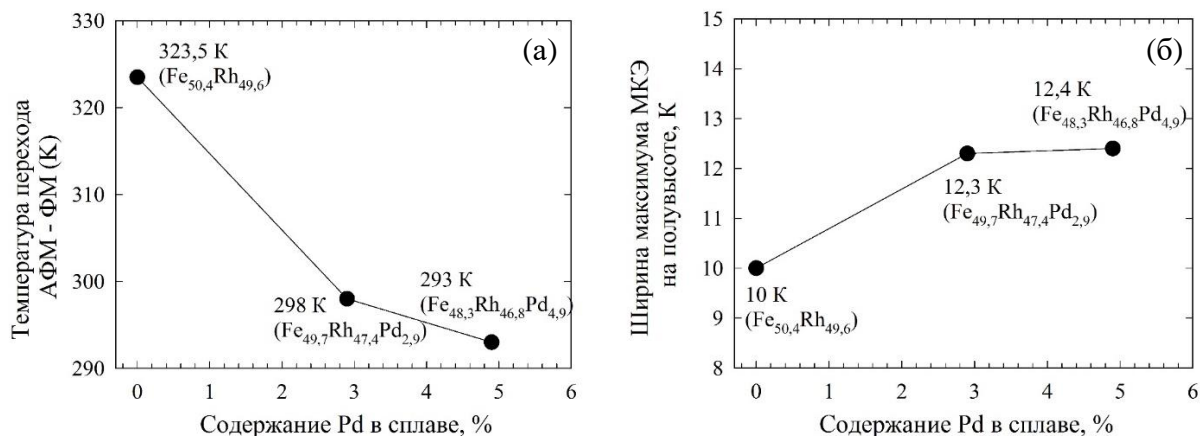


Рис. 56.(а) Значения температуры перехода АФМ – ФМ, полученные из измерений МКЭ в сплавах $Fe_{50,4}Rh_{49,6}$, $Fe_{49,7}Rh_{47,4}Pd_{2,9}$ и $Fe_{48,3}Rh_{46,8}Pd_{4,9}$, (б) ширина максимума МКЭ на полувысоте.

Детальное исследование зависимости температуры перехода от содержания легирующего металла в сплавах Fe-Rh важно для получения сплавов с заданным значением температуры перехода путем добавления в сплав Fe-Rh палладия или других металлов. Перспектива практического использования МКЭ легированных сплавов Fe-Rh также связана с увеличением ширины пика МКЭ. Ширина пика МКЭ вместе с максимальным значением ΔT характеризует эффективность охлаждения магнитокалорического материала. На Рис. 56 (б) показано, что легирование сплава палладием приводит к увеличению ширины максимума МКЭ на полувысоте на 2,4 К при добавлении 4,9 % Pd.

4.3 Теоретическая модель.

Для объяснения наблюдаемых экспериментальных закономерностей в работе использовалась теоретическая модель неупорядоченных локальных моментов, основанная на расчетах из первых принципов, представленных в работах [7,23].

Идеальный порядок в ОЦК структуре эквиатомных сплавов Fe-Rh не достигается в реальных сплавах. Анализ для сплава Fe₅₀Rh₅₀ показывает [7,207], что в течение процесса отжига и последующего охлаждения 1-2 % атомов родия замещаются атомами железа и наоборот. В идеальном стехиометрически упорядоченном сплаве Fe-Rh каждый атом железа окружен 8 атомами родия как ближайшими соседями и 6 атомами железа как соседями второго порядка. Взаимодействия между атомами Fe-Fe в такой структуре благоприятствуют АФМ упорядочению, в то время как ФМ упорядочение вызывается взаимодействием с ближайшими соседями, т.е. атомами Rh. Если в рассматриваемую систему вносится незначительное разупорядочение, такое, что часть атомов Rh замещается атомами Fe, то ближайшими соседями этой части атомов Fe будут атомы Fe. Такие области, в которых ближайшими соседями являются два атома Fe, имеют сильное ФМ взаимодействие. Например, это проявляется в ОЦК структуре железа. Таким образом, возникновение малого количества ближайших соседей Fe-Fe приводит к сильному влиянию на магнитный переход АФМ – ФМ.

Теоретическое рассмотрение основано на модели, подробно описанной в работе [7]. В рамках данной модели в кристаллической ОЦК решетке сплавов Fe-Rh с близкими к эквиатомному составами рассматриваются две подрешетки атомов Fe и Rh. Первая подрешетка (подрешетка А) имеет локальные места расположения (а) атомов Fe, но небольшой процент (х) в этих местах расположения занимают атомы Rh (в реальных сплавах присутствует такое замещение) [7]. Вторая подрешетка (подрешетка В) – это подрешетка расположения (b) атомов Rh, в которых располагается также небольшой процент (у) атомов Fe. При рассмотрении эквиатомного сплава Fe-Rh в модели двух подрешеток (в подрешетке А основным атомом является Fe с присутствием небольшого количества х атомов Rh, в подрешетке В основным атомом является Rh с присутствием небольшого количества у атомов Fe) сплав Fe-Rh можно записать в виде Fe_{100-x}Rh_x – Rh_{100-y}Fe_y. В этих обозначениях концентрация атомов Fe в сплаве может быть записана как $c = \frac{100-x+y}{2}$, а параметр дальнего порядка $S = \frac{100-y}{100}$.

Для состава сплава Fe-Rh, с определенными величинами c и y свободная энергия сплава может быть записана как [7]:

$$F(c, y, H, T) = U(c, y, m_f, m_a) - T \left(S_{\text{маг}}(m_f, m_a, T) + S_{\text{реш}}(T) \right) - H m_f \quad (1)$$

где U – внутренняя энергия, $S_{\text{маг}}$ – магнитная часть энтропии, $S_{\text{реш}}$ – энтропия колебаний кристаллической решетки, H – магнитное поле, m_f – параметр ФМ упорядочения (пропорциональный намагниченности), m_a – параметр АФМ упорядочения. Параметры m_a и m_f задают степень ФМ и АФМ упорядочения в сплаве, таким образом, для чистого АФМ упорядочения параметры $m_a = 1$, $m_f = 0$, для чистого ФМ упорядочения $m_a = 0$, $m_f = 1$. В высокотемпературной парамагнитной области оба параметра m_a , m_f равны нулю.

4.4 Теоретические зависимости величины ΔT и эффекта «невозвращения» в сплаве $Fe_{50,4}Rh_{49,6}$.

Применительно к исследуемому сплаву $Fe_{50,4}Rh_{49,6}$, концентрация атомов железа была задана 50,4% в соответствии с химической формулой. В модели предполагается, что параметр дальнего порядка $S = \frac{100-y}{100}$ в данном составе близок по значению к единице. Небольшие отклонения в стехиометрическом составе моделировались с помощью распределения Гаусса так, что среднее значение параметра дальнего порядка составляет 0,985, а стандартное отклонение от среднего – 0,004. Значение ΔT вычислялось для каждого значения параметра S и затем усреднялось по всем составам в пределах распределения. Выбранное значение параметра порядка 0,985 (равное значению экспериментальной оценки, полученной для $Fe_{50,4}Rh_{49,6}$ в результате рентгенофазового анализа) позволило получить теоретическую кривую, совпадающую с экспериментальными результатами (Рис. 57).

Максимальное значение адиабатического изменения температуры ΔT , полученное в результате теоретических рассуждений, на 20 % превышает экспериментальное значение. Завышенное теоретическое значение предположительно может быть связано с пренебрежением флуктуаций в модели среднего поля, на которую опирается используемая теоретическая модель [7]. Данным пренебрежением также может быть вызван более резкий спад на теоретической кривой $\Delta T(T)$ за пределами области фазового перехода 310-330 К.

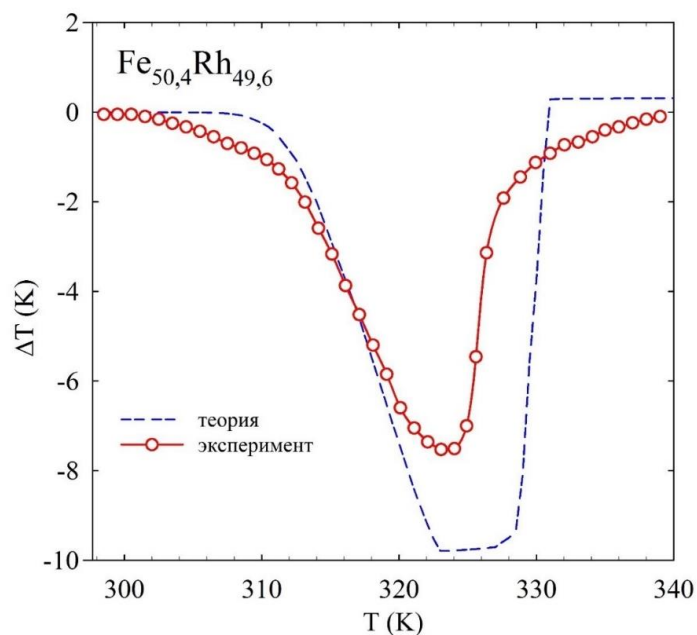


Рис. 57. Теоретическая температурная зависимость адиабатического изменения температуры $\Delta T(T)$ для сплава $\text{Fe}_{50,4}\text{Rh}_{49,6}$ (синяя штриховая линия), полученная в результате расчетов из теоретической модели, представленной в работе [7]. Для сравнения на рисунке приводятся результаты измерений ΔT прямым методом (красные открытые круги), проведенных в ходе настоящей работы.

В рамках разработанной модели был также предложен механизм, который воспроизводит экспериментальные зависимости $\Delta T(H)$ при изменении магнитного поля. Для этого теоретическая модель модифицирована – в рассмотрение добавлена слабая связь между системами. При этом, каждая отдельная система подвергается действию эффективного поля, которое создается ФМ порядком других систем. Сила взаимодействия на три порядка меньше, чем ФМ обменное взаимодействие и является регулируемым параметром, который может меняться для лучшего описания экспериментальных результатов.

Модель предполагает, что в материале существует эффект слабого магнитного отклика, действующий в масштабах дальнего порядка. Данный эффект был задан следующим образом: поскольку изменение отклика со временем чрезвычайно мало, то в каждый момент времени t_i (внешнее магнитное поле изменяется со временем со скоростью 1 Тл/с) могут быть применимы законы равновесной термодинамики. В каждый момент времени для каждого значения магнитного поля в момент времени t_i , определяются значения ФМ и АФМ упорядочения $m_f(t_i)$ и $m_a(t_i)$. Величина ΔT в каждый

момент времени определяется по методу, представленному в работе [7] для каждого значения магнитного поля $H(t_i)$ в моменты времени t_i в течение цикла изменения магнитного поля. Влияние вышеописанного эффекта взаимодействия систем (в изменяющемся поле данный эффект также изменяется со временем) учитывается как возникновение дополнительного эффективного магнитного поля $H_{\text{eff}} = Cm_j(t_{i-1})$, которое добавляется к величине внешнего магнитного поля $H(t_i)$. Эффективное поле зависит от суммарной намагниченности материала, интегрированной по времени от момента начала изменения магнитного поля до текущего времени t_i , C – феноменологический параметр, равный 3,8 Тл. Такой относительно простой динамический эффект, учитываемый в теоретической модели, позволил получить теоретические зависимости $\Delta T(H)$, качественно воспроизводящие экспериментальные результаты с проявлением эффекта «невозвращения» температуры образца после выполнения полного цикла магнитного поля (Рис. 58).

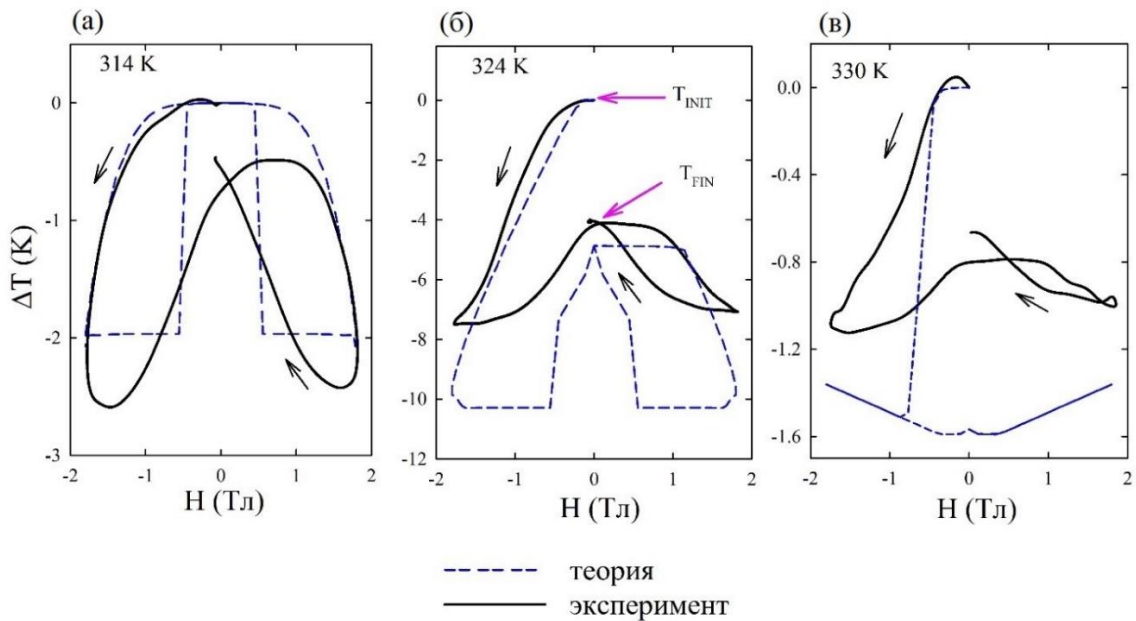


Рис. 58. Теоретические полевые зависимости адиабатического изменения температуры $\Delta T(H)$ за время одного полного цикла магнитного поля, определенные для сплава $\text{Fe}_{50,4}\text{Rh}_{49,6}$ при нескольких значениях температур в области магнитного фазового перехода. На графиках также показаны экспериментальные результаты. Черные стрелки указывают направление хода кривых при цикле магнитного поля. Фиолетовые стрелки на графике, соответствующем 324 К указывают температуру образца в начальный (T_{INIT}) и конечный (T_{FIN}) моменты времени.

В результате использования модифицированной модели, представленной в работе [7] получены теоретические зависимости $\Delta T(H)$ для всех температур из области 300 К – 340 К. На Рис. 58 показаны теоретические кривые $\Delta T(H)$ для исследуемого сплава $Fe_{50,4}Rh_{49,6}$ для трех значений температур:

- ниже точки магнитного перехода АФМ – ФМ T_{tr} (314 К) при которой уже наблюдается МКЭ в области измерений;

- при температуре около T_{tr} (324 К), при которой МКЭ достигает максимального значения;

- и выше точки магнитного перехода T_{tr} (330 К), при которой еще наблюдается МКЭ.

Качественное проявление эффекта «невозвращения», обнаруженного в ходе настоящей работы, хорошо согласуется с экспериментальными данными. Видно, что теоретическая величина $(T_{FIN} - T_{INIT})$, как и экспериментальная, изменяется с увеличением температуры. На Рис. 59 показана теоретическая зависимость величины «невозвращения» $(T_{FIN} - T_{INIT})$ (Т) в области магнитного перехода АФМ – ФМ (синяя штриховая линия) образца сплава $Fe_{50,4}Rh_{49,6}$. Можно отметить хорошее качественное и количественное согласие теоретических данных с экспериментальными (черные круги). Теоретическая кривая повторяет результаты, полученные в ходе прямых измерений.

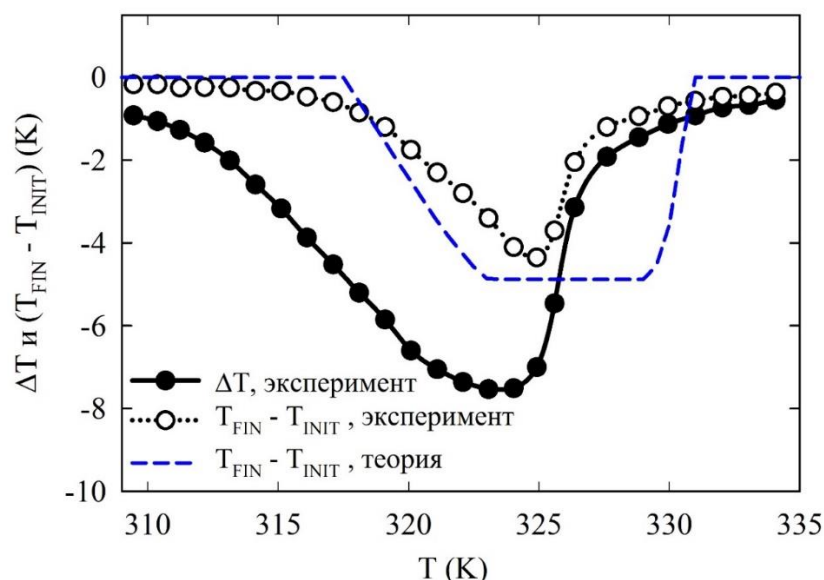


Рис. 59. Теоретическая температурная зависимость величины «невозвращения» $(T_{FIN} - T_{INIT})$ (Т) в области магнитного перехода АФМ – ФМ (синяя штриховая линия) образца сплава $Fe_{50,4}Rh_{49,6}$. Для сравнения показаны также экспериментальная зависимость $(T_{FIN} - T_{INIT})$ (Т) (открытые круги) и экспериментальная зависимость $\Delta T(T)$ (закрытые круги).

Теоретические зависимости адиабатического изменения температуры ΔT и величины невозвращения ($T_{FIN} - T_{INIT}$) от температуры показаны на Рис. 60. Теоретическая кривая ($T_{FIN} - T_{INIT}$)(T) (красная штриховая линия на Рис. 60) дает качественное объяснение экспериментальных результатов, повторяя вид кривой температурной зависимости магнитокалорического эффекта (синяя штриховая линия на Рис. 60). На Рис. 60 видно, что максимум кривой ($T_{FIN} - T_{INIT}$)(T) составляет примерно половину от максимума МКЭ. При этом график имеет несимметричный вид, что совпадает с экспериментальными результатами.

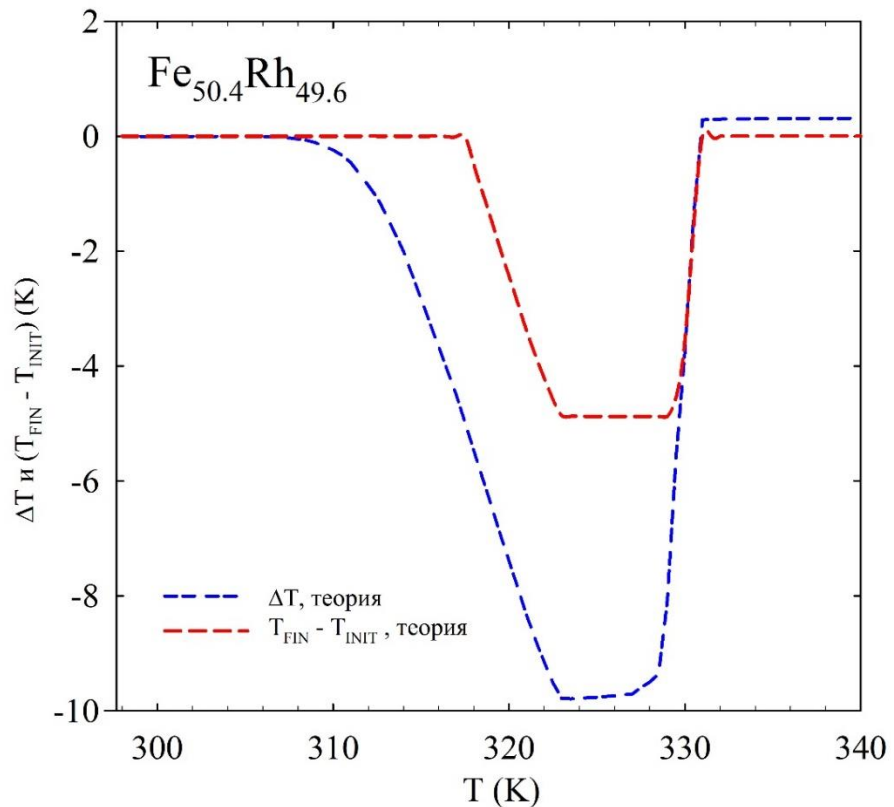


Рис. 60. Теоретические температурные зависимости адиабатического изменения температуры ΔT (синяя штриховая линия) и величины «невозвращения» ($T_{FIN} - T_{INIT}$) (красная штриховая линия) в области магнитного перехода АФМ – ФМ (открытые круги) образца сплава $Fe_{50,4}Rh_{49,6}$.

Эффект более крутого спада на экспериментальной и теоретической зависимостях $\Delta T(T)$ проявляется вследствие сосуществования двух фаз АФМ и ФМ в области магнитного перехода в сплавах Fe-Rh. В точке максимума $\Delta T(T)$ свободная энергия ФМ фазы равна свободной энергии АФМ фазы, т.е. их разность равна нулю $\Delta F = F_{FM}(H=0, T_{tr}) - F_{AFM}(H=0, T_{tr}) = 0$. Приложение магнитного поля H увеличивает

области ФМ упорядочения в сплаве, возникает изменение энтропии с большим значением ΔT . При увеличении температуры от значения T_{tr} величина ΔT уменьшается до нулевого значения, а величина $\Delta F = F_{FM}(H=0, T_{tr}) - F_{AFM}(H=0, T_{tr})$ увеличивается (т.к. увеличивается степень ФМ упорядочения). В магнитном поле H величина $F_{FM}(H \neq 0, T_{tr}) - F_{AFM}(H \neq 0, T_{tr})$ также увеличивается – происходит резкое увеличение областей ФМ фазы, соответственно, зависимость $\Delta T(T)$ резко убывает.

На основе данных, которые использованы для построения температурных зависимостей ΔT и $(T_{FIN} - T_{INIT})$ также получена зависимость относительной величины «невозвращения» $(T_{FIN} - T_{INIT})/\Delta T$ в исследуемом образце $Fe_{50,4}Rh_{49,6}$ (см. Рис. 61). Поведение полученной теоретической зависимости хорошо согласуется в экспериментальными данными для этого сплава. До температуры 318 К значения $(T_{FIN} - T_{INIT})/\Delta T$, полученные из теоретических расчетов равны нулю. В области температур 318 К – 323 К наблюдается увеличение значений до величины около 0,5. При температурах выше 323 К теоретическая величина $(T_{FIN} - T_{INIT})/\Delta T$ не изменяется.

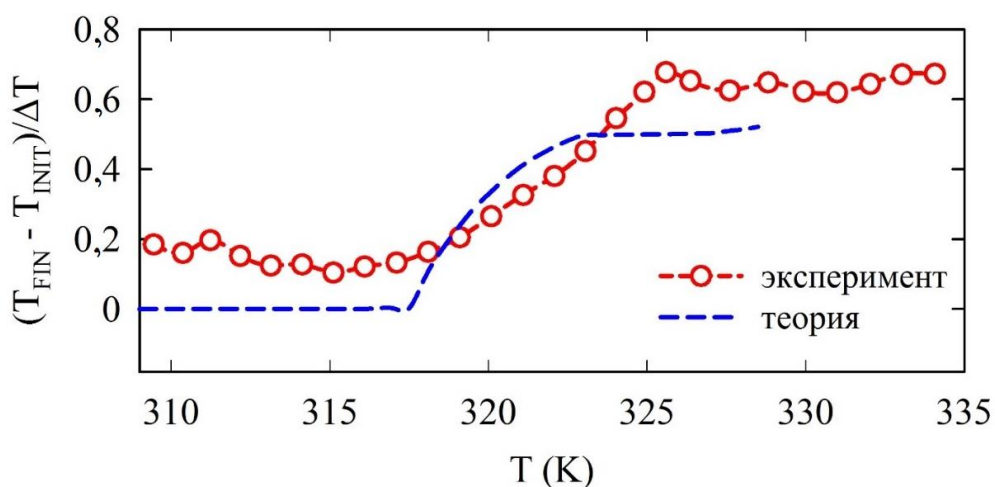


Рис. 61. Теоретическая температурная зависимость относительной величины «невозвращения» $(T_{FIN} - T_{INIT})/\Delta T$ (Т) в области магнитного перехода АФМ – ФМ образца $Fe_{50,4}Rh_{49,6}$ (красные кружки). Для сравнения приводится экспериментальная зависимость (синяя штриховая линия).

Выше в п. 4.1 и 4.2 отмечено, что в ходе прямых измерений МКЭ в сплавах $Fe_{50,4}Rh_{49,6}$, $Fe_{49,7}Rh_{47,4}Pd_{2,9}$ и $Fe_{48,3}Rh_{46,8}Pd_{4,9}$ обнаружено отсутствие эффекта «невозвращения» температуры при переходе ФМ – АФМ при охлаждении из ФМ фазы

(Рис. 47, Рис. 54, Рис. 55). Экспериментальные данные подтверждаются результатами теоретического рассмотрения в рамках описанной модели. На Рис. 62(г-е) представлены теоретические зависимости $\Delta T(H)$ для сплава $Fe_{50,4}Rh_{49,6}$ при нескольких значениях температуры в области перехода ФМ – АФМ. На каждой из кривых наблюдается возвращение температуры к начальному значению.

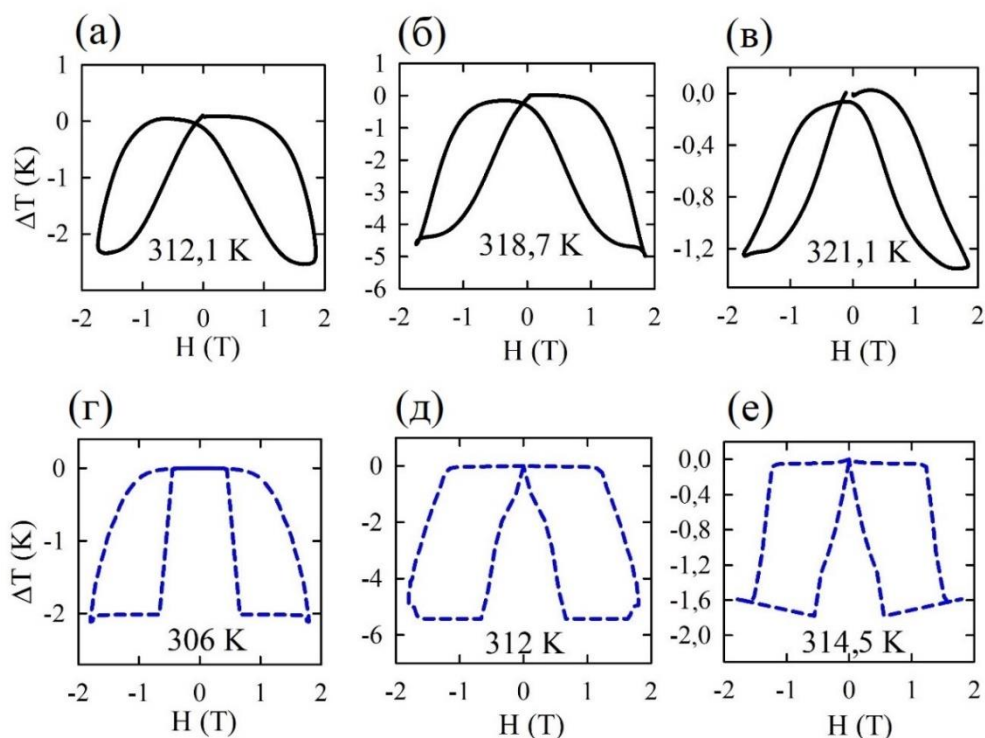


Рис. 62. Теоретические зависимости $\Delta T(H)$ за время одного полного цикла магнитного поля, определенные для сплава $Fe_{50,4}Rh_{49,6}$ при нескольких значениях температур в области магнитного фазового перехода ФМ – АФМ при охлаждении (г-е). На графиках также показаны экспериментальные результаты (а-в).

В данном случае динамическое эффективное поле $H_{\text{eff}} = Cm_f(t_{i-1})$ в начальный момент времени t_0 имеет ненулевое значение, в отличие от перехода АФМ – ФМ. Это связано с тем, что в начальный момент времени t_0 система находится в ФМ состоянии, таким образом, параметр ФМ порядка $m_f(t_0)$ не равен нулю. Это приводит к тому, что на теоретических зависимостях кривая $\Delta T(H)$ возвращается к начальному значению после одного полного цикла магнитного поля, повторяя поведение экспериментальных зависимостей.

Теоретическая модель также согласуется со смещением температуры перехода в сплаве Fe-Rh при добавлении палладия. В работе [69] показано, что увеличение содержания таких атомов Fe, ближайшим соседом которых является другой атом Fe, в сплавах Fe-Rh приводит к смещению температуры перехода в направлении низких температур. Увеличение таких пар атомов Fe-Fe может происходить в случае, если сплав незначительно пересыщен железом или при отклонении кристаллической структуры от идеального ОЦК порядка, когда часть атомов Fe занимают места расположения атомов Rh, замещая их. Теоретические расчеты, приведенные в [69], показывают, что добавление Pd усиливает этот процесс. При легировании сплава Fe-Rh, атомы Pd замещают часть атомов Fe и Rh примерно в равном соотношении. Это приводит к увеличению вероятности того, что атом железа займет положение атома родия. Выше было показано, что увеличение пар ближайших соседей Fe-Fe приводит укреплению ФМ порядка в сплаве, что означает смещение температуры перехода в сторону низких температур.

Таким образом, явление «невозвращения» температуры Fe-Rh к начальному значению после полного цикла изменения магнитного поля проявляется вследствие существования взаимодействия между двумя подрешетками: атомов Fe и атомов Rh. Данное взаимодействие на три порядка слабее обменного ФМ взаимодействия и его величина в каждый момент времени зависит от магнитного состояния системы, а именно от параметра ФМ порядка. В подсистемах атомов Fe и Rh также присутствуют замещения: около 2% атомов в подрешетке Fe замещены атомами Rh, и наоборот.

В заключение, проведено теоретическое рассмотрение МКЭ в сплавах Fe-Rh в рамках модели, представленной в [23,69]. Для описания результатов экспериментальных измерений данная модель была модифицирована – добавлена слабая связь между подсистемами Fe и Rh.

Прямые измерения МКЭ и теоретическая модель демонстрируют общие свойства МКЭ в области магнитного перехода первого рода в сплавах $Fe_{50,4}Rh_{49,6}$, $Fe_{49,7}Rh_{47,4}Pd_{2,9}$ и $Fe_{48,3}Rh_{46,8}Pd_{4,9}$. В каждом сплаве обнаружен несимметричный характер магнитокалорических свойств при нагревании и охлаждении, который проявляется в наличии/отсутствии эффекта «невозвращения» температуры образца к начальному значению при одном полном цикле изменения магнитного поля в процессе нагревания/охлаждения. Добавление в сплав Pd не приводит к исчезновению этого эффекта.

Основные результаты и выводы

1. Проведены детальные экспериментальные исследования намагниченности и динамического МКЭ сплавов $\text{Fe}_{50,4}\text{Rh}_{49,6}$, $\text{Fe}_{49,7}\text{Rh}_{47,4}\text{Pd}_{2,9}$ и $\text{Fe}_{48,3}\text{Rh}_{46,8}\text{Pd}_{4,9}$ в области магнитного фазового перехода первого рода АФМ – ФМ в диапазоне температур 250 – 350 К в квазистационарных магнитных полях до 1,8 Тл при скоростях изменения магнитного поля до 5 Тл/с. Проведены нейтронографические исследования сплава $\text{Fe}_{50,4}\text{Rh}_{49,6}$ в области температур 293 – 350 К.
2. Разработана методика воспроизводимых измерений МКЭ при фазовых переходах первого рода АФМ–ФМ, основанная на анализе около 300 экспериментальных зависимостей $\Delta T(H)$ для исследуемых сплавов при различных скоростях изменения магнитного поля в различных температурных интервалах. Экспериментальная установка для измерения МКЭ доработана для выполнения воспроизводимых измерений по разработанному методу.
3. Показано, что увеличение содержания палладия приводит к смещению температуры фазового перехода АФМ – ФМ в область более низких температур. Обнаружено, что добавление палладия не приводит к существенному изменению величины хладоемкости, что имеет важное практическое значение.
4. Экспериментально установлено, что величина МКЭ в исследованных сплавах проявляет несимметричное поведение при нагревании и охлаждении. Несимметрия МКЭ выражается в различном характере гистерезиса полевых зависимостей $\Delta T(H)$: конечная температура при полном цикле изменения магнитного поля не возвращается к начальному значению при переходе АФМ – ФМ, и возвращается при обратном переходе ФМ – АФМ. Теоретически продемонстрировано, что данный эффект может быть объяснен наличием дополнительного взаимодействия между подсистемами атомов железа и родия.
5. Обнаружено, что переход АФМ-ФМ в сплаве сопровождается резким уменьшением магнитного момента атома железа с 3,6 μ_B до 3 μ_B . Установлено наличие увеличения объема элементарной ячейки на 0,7 %.

Список публикаций

Статьи

1. Influence of structural defects on the magnetocaloric effect in the vicinity of the first order magnetic transition in $\text{Fe}_{50.4}\text{Rh}_{49.6}$ / V. I. Zverev, A.M. Saletsky, **R.R. Gimaev**, A.M. Tishin, T. Miyanaga, J. B. Staunton // *Appl. Phys. Lett.* – 2016. – Vol. 108, № 19 – P. 192405.
2. Experimental methods of the magnetocaloric effect studies / Spichkin Y. I., **Gimaev R. R.** // *Int. J. Refrig.* – 2014 – Vol. 37 – P. 230–236.
3. Peculiarities of the magnetocaloric effect in the vicinity of the ferromagnetic – antiferromagnetic transition in an iron-rhodium alloy / **Gimaev R.R.**, Zverev V.I., Saletsky A.M., Tishin A.M., Miyanaga T., Staunton J.B. // *Proc. of the 7th Int. C. on Magn. Refrig. at Room Temp. (IIF/IIR)* – 2016 – P. 279–286.
4. The role of demagnetization factor in determining the ‘true’ value of the Curie temperature / V.I. Zverev, **R.R. Gimaev**, A.M. Tishin, Ya. Mudryk, K.A. Gschneidner, Jr., V.K. Pecharsky // *J. Magn. Magn. Mater.* – 2011 – Vol. 323 – P. 2453-2457
5. Rotating-sample magnetometer for measuring crystal field parameters / **R. R. Gimaev**, Y. I. Spichkin, M. L. Plyashkevich, A. M. Tishin // *Solid State Phenom.* – 2012 – Vol. 190 – P. 175–178.
6. Explanation of relatively high values of the magnetic entropy change in single crystalline terbium / Zverev V. I., **Gimaev R. R.** // *Physica B: Condensed Matter.* – 2016 – Vol. 502 – P. 187–189.

Тезисы конференций

1. Spichkin Y. I., **Gimaev R. R.** Experimental methods of the magnetocaloric effect studies // *Proceedings of the 5th International Conference on Magnetic Refrigeration at Room Temperature. International Institute of Refrigeration (IIF/IIR), 2013. P. 279–286.*
2. **R.R. Gimaev**, V.I. Zverev, A.M. Tishin, T. Miyanaga, Magnetocaloric effect in FeRhPd alloys in the first order magnetic phase transition temperature region // *Moscow International Symposium on Magnetism (MISM), 1 July – 5 July 2017, Moscow. Book of Abstracts. Faculty of Physics M.V. Lomonosov MSU Moscow, 2017. P. 846.*
3. **Gimaev R. R.**, Spichkin Y. I., Tishin A. M. Experimental setup for magnetocaloric materials studies in strong and weak magnetic fields in dynamic mode // *Moscow*

- International Symposium on Magnetism (MISM), 29 June – 3 July 2014, Moscow. Book of Abstracts. Faculty of Physics M.V. Lomonosov MSU Moscow, 2014. P. 595–595.
4. **Gimaev R.R.**, Kopeliovich D.B., Spichkin Y.I., Tishin A.M., Measurement of the magnetic and magnetothermal properties of heavy rare earths // Moscow International Symposium on Magnetism (MISM), 1 July – 5 July 2017, Moscow. Book of Abstracts. Faculty of Physics M.V. Lomonosov MSU Moscow, 2017. P. 48.
 5. V. I. Zverev, **R. R. Gimaev**, A. M. Tishin et al. Independence of magnetic part of heat capacity in the vicinity of T_c // Moscow International Symposium on Magnetism (MISM-2011). Lomonosov Moscow State University, Faculty of Physics Publisher Москва, 2011. P. 659–659.
 6. **Р.Р. Гимаев**. Методика определения параметров кристаллического поля с помощью вращательного магнитометра // Материалы XVII Международной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов», 2010, с. 191
 7. **Р.Р. Гимаев**. Автоматизация эксперимента по измерению параметров кристаллического поля при помощи вращательного магнитометра // Материалы XVIII Международной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов», 2011, с. 164
 8. В.И. Зверев, **Р.Р. Гимаев**. Исследование магнитотепловых свойств монокристалла тербия и уточнение его фазовой диаграммы // Материалы XVIII Международной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов», 2011, с. 169.
 9. D. B. Kopeliovich, A. Y. Malyshev, Y. P. Melnikov, Tishin A.M., Spichkin Y.I., **Gimaev R.R.** Analysis and optimization of high-energy permanent magnet electromagnetic drive by finite element method // Moscow International Symposium on Magnetism (MISM), 29 June – 3 July 2014, Moscow. Book of Abstracts. — Faculty of Physics M.V. Lomonosov MSU Moscow, 2014. — P. 596–596.

Список литературы

1. Fallot M. // *Ann. Phys. (Paris)*. 1938. Vol. 10. P. 291.
2. Mariager S.O. et al. Structural and Magnetic Dynamics of a Laser Induced Phase Transition in FeRh // *Phys. Rev. Lett.* 2012. Vol. 108, № 8. P. 087201.
3. Gray A.X. et al. Electronic Structure Changes across the Metamagnetic Transition in FeRh via Hard X-Ray Photoemission // *Phys. Rev. Lett.* 2012. Vol. 108, № 25. P. 257208.
4. Cooke D.W. et al. Thermodynamic Measurements of Fe-Rh Alloys // *Phys. Rev. Lett.* 2012. Vol. 109, № 25. P. 255901.
5. Derlet P.M. Landau-Heisenberg Hamiltonian model for FeRh // *Phys. Rev. B.* 2012. Vol. 85, № 17. P. 174431.
6. Vries M.A. de et al. Hall-effect characterization of the metamagnetic transition in FeRh // *New J. Phys.* 2013. Vol. 15, № 1. P. 013008.
7. Staunton J.B. et al. Fluctuating local moments, itinerant electrons, and the magnetocaloric effect: Compositional hypersensitivity of FeRh // *Phys. Rev. B.* 2014. Vol. 89, № 5. P. 054427.
8. Тишин А.М., Рочев Ю.А., Горелов А.В. Носитель для лекарственных средств и биологически активных веществ для лечения и диагностики и применения его для создания лекарственных средств и способа регулируемой управляемой доставки лекарственного средства: pat. RU 2373957 C2 USA.
9. Tishin A.M., Rochev J.A., Gorelov A.V. Magnetic carrier and medical preparation for controllable delivery and release of active substances, a method of production and method of treatment using thereof: pat. WO 2008/044963 USA. 2008.
10. Tishin A.M., Rochev J.A., Gorelov A.V. Magnetic carrier and medical preparation for controllable delivery and release of active substances, a method of production and method of treatment using thereof: pat. DE 112006004066 USA. 2009.
11. Thiele J.-U., Maat S., Fullerton E.E. FeRh/FePt exchange spring films for thermally assisted magnetic recording media // *Appl. Phys. Lett.* 2003. Vol. 82, № 17. P. 2859–2861.
12. Pecharsky V.K., Gschneidner J. K.A. Giant Magnetocaloric Effect in $Gd_5Si_2Ge_2$ // *Phys. Rev. Lett.* 1997. Vol. 78, № 23. P. 4494–4497.
13. Fujieda S., Fujita A., Fukamichi K. Large magnetocaloric effect in $La(Fe_xSi_{1-x})_{13}$ itinerant-electron metamagnetic compounds // *Appl. Phys. Lett.* 2002. Vol. 81, № 7. P. 1276–1278.
14. Tegus O. et al. Transition-metal-based magnetic refrigerants for room-temperature applications // *Nature*. 2002. Vol. 415, № 6868. P. 150–152.

15. Nikitin S.A. et al. The magnetocaloric effect in $\text{Fe}_{49}\text{Rh}_{51}$ compound // *Phys. Lett. Sect. Gen. At. Solid State Phys.* 1990. Vol. 148, № 6–7. P. 363–366.
16. Annaorazov M.P. et al. Alloys of the Fe-Rh system as a new class of working material for magnetic refrigerators // *Cryogenics*. 1992. Vol. 32, № 10. P. 867–872.
17. Nikitin S.A. et al. Giant anomalies of the Young's modulus and internal friction of FeRh alloy above the AFM-FM transition point // *Phys. Lett. A*. 1993. Vol. 176, № 3–4. P. 275.
18. Nikitin S.A. et al. Giant elastocaloric effect in FeRh alloy // *Phys. Lett. A*. 1992. Vol. 171, № 3–4. P. 234–236.
19. Franco V. et al. The Magnetocaloric Effect and Magnetic Refrigeration Near Room Temperature: Materials and Models // *Annu. Rev. Mater. Res.* 2012. Vol. 42, № 1. P. 305.
20. Nishimura K. et al. Magnetocaloric Effect of $\text{Fe}(\text{Rh}_{1-x}\text{Pd}_x)$ Alloys // *Mater. Trans.* 2008. Vol. 49, № 8. P. 1753–1756.
21. Manekar M., Roy S.B. Very large refrigerant capacity at room temperature with reproducible magnetocaloric effect in $\text{Fe}_{0.975}\text{Ni}_{0.025}\text{Rh}$ // *J. Phys. Appl. Phys.* 2011. Vol. 44, № 24. P. 242001.
22. Barua R., Jiménez-Villacorta F., Lewis L.H. Towards tailoring the magnetocaloric response in FeRh-based ternary compounds // *J. Appl. Phys.* 2014. Vol. 115, № 17. P. 17A903.
23. Gyorffy B.L. et al. A first-principles theory of ferromagnetic phase transitions in metals // *J. Phys. F Met. Phys.* 1985. Vol. 15, № 6. P. 1337.
24. Garcia-Sanchez F. et al. Multiscale models of hard-soft composite media // *J. Magn. Magn. Mater.* 2006. Vol. 303, № 2. P. 282–286.
25. Fallot M., Horcart R. // *Rev. Sci.* 1939. Vol. 77. P. 498.
26. Kouvel J.S. Unusual Nature of the Abrupt Magnetic Transition in FeRh and Its Pseudobinary Variants // *J. Appl. Phys.* 1966. Vol. 37, № 3. P. 1257–1258.
27. Zakharov A.I. et al. // *Sov. Phys. JETP*. 1964. Vol. 19. P. 1348.
28. Muldawer L., deBergevin F. Antiferromagnetic-Ferromagnetic Transformation in FeRh // *J. Chem. Phys.* 1961. Vol. 35, № 5. P. 1904–1905.
29. Kren E., Pal L., Szabo P. Neutron diffraction investigation of the antiferromagnetic-ferromagnetic transformation in the FeRh alloy // *Phys. Lett.* 1964. Vol. 9, № 4. P. 297–298.
30. de Bergevin F., Muldawer L. // *C. R. Hebd. Seances Acad. Sci.* 1961. Vol. 253. P. 1347.
31. Feng Y., Fukuda T., Kakeshita T. Temperature memory effect associated with a first order magnetic transition in FeRh // *Intermetallics*. 2013. Vol. 36. P. 57–60.
32. Shirane G. et al. // *J. Appl. Phys.* 1963. Vol. 34. P. 1044.
33. Bertaut E.F. et al. Magnetic Structure Work at the Nuclear Center of Grenoble // *J. Appl. Phys.* 1962. Vol. 33, № 3. P. 1123–1124.

34. Shirane G., Chen C.W., Nathans R. // Phys. Rev. 1964. Vol. 134. P. A1547.
35. Kunitomi N., Kohgi M., Nakai Y. Diffuse scattering of neutrons in the antiferromagnetic phase of FeRh // Phys. Lett. A. 1971. Vol. 37, № 4. P. 333–334.
36. Hargitai C. On the aligned magnetic moment of the Rh atoms in the FeRh alloy // Phys. Lett. 1965. Vol. 17. P. 178–179.
37. Moruzzi V.L., Marcus P.M., Qiu S.L. Oscillatory magnetism in compounds of iron with 4 d metals // Phys. Rev. B. 1995. Vol. 52, № 5. P. 3448–3452.
38. Gruner M.E., Hoffmann E., Entel P. Instability of the rhodium magnetic moment as the origin of the metamagnetic phase transition in α -FeRh // Phys. Rev. B. 2003. Vol. 67, № 6. P. 064415.
39. Kouvel J.S., Hartelius C.C. Anomalous Magnetic Moments and Transformations in the Ordered Alloy FeRh // J. Appl. Phys. 1962. Vol. 33. P. 1343–1344.
40. Zarkevich N.A., Johnson D.D. Predicted martensitic and quantified metamagnetic transformations in FeRh // ArXiv170203042 Cond-Mat Physicsphysics. 2017.
41. Ibarra M.R., Algarabel P.A. Giant volume magnetostriction in the FeRh alloy // Phys. Rev. B. 1994. Vol. 50, № 6. P. 4196–4199.
42. Algarabel P.A. et al. Giant room-temperature magnetoresistance in the FeRh alloy // Appl. Phys. Lett. 1995. Vol. 66, № 22. P. 3061–3063.
43. Stoffel A.M. Magnetic and Magneto-Optic Properties of FeRh and CrO₂ // J. Appl. Phys. 1969. Vol. 40, № 3. P. 1238–1239.
44. Yuasa S. et al. Change in the Resistivity of bcc and bct FeRh Alloys at First-Order Magnetic Phase Transitions // J. Phys. Soc. Jpn. 1995. Vol. 64, № 10. P. 3978–3985.
45. Lu W. et al. Kinetics of first order magnetostructural transition in single crystalline FeRh thin film // 2015 IEEE Magnetics Conference (INTERMAG). 2015. P. 1–1.
46. Lommel J.M. Thermodynamics of the First-Order Transition in FeRh // J. Appl. Phys. 1969. Vol. 40, № 9. P. 3880–3881.
47. McKinnon J.B., Melville D., Lee E.W. Solid State Phys. Conf. University of Manchester, 1968.
48. Zavadskii E.A., Fakidov I.G. // Sov. Phys.-Solid State. 1967. Vol. 9, № 103.
49. Pál L. et al. The magnetic field dependence of the antiferromagnetic-ferromagnetic transition temperature in FeRh // Acta Phys. Acad. Sci. Hung. 1972. Vol. 32, № 1–4. P. 135.
50. Kittel C. Model of Exchange-Inversion Magnetization // Phys. Rev. 1960. Vol. 120, № 2. P. 335–342.
51. Ricodeau J.A., Melville D. Model of the antiferromagnetic-ferromagnetic transition in FeRh alloys // J. Phys. F Met. Phys. 1972. Vol. 2, № 2. P. 337.

52. Гражданкина Н.П. Магнитные фазовые переходы I рода // Успехи Физических Наук. 1968. Vol. 96, № 10. P. 291–325.
53. Perrot P. A to Z of Thermodynamics. Oxford University Press, 1998. 340 p.
54. Stern-Taulats E. et al. Barocaloric and magnetocaloric effects in Fe₄₉Rh₅₁ // Phys. Rev. B. 2014. Vol. 89, № 21. P. 214105.
55. Kamantsev A.P. et al. Properties of metamagnetic alloy Fe₄₈Rh₅₂ in high magnetic fields // Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. 2015. Vol. 79, № 9. P. 1086–1088.
56. Annaorazov M.P. et al. Limit field of the AF–F transition in FeRh // J. Alloys Compd. 2003. Vol. 348, № 1–2. P. 18–22.
57. Thiele J.-U., Hauet T., Hellwig O. Design of CoPd multilayer system with antiferromagnetic-to-ferromagnetic phase transition // Appl. Phys. Lett. 2008. Vol. 92, № 24. P. 242502.
58. Dubenko I. et al. The comparison of direct and indirect methods for determining the magnetocaloric parameters in the Heusler alloy Ni₅₀Mn_{34.8}In_{14.2}B // Appl. Phys. Lett. 2012. Vol. 100, № 19. P. 192402.
59. Dubenko I. et al. The Adiabatic Temperature Changes in the Vicinity of the First-Order Paramagnetic-Ferromagnetic Transition in the Ni-Mn-In-B Heusler Alloy // IEEE Trans. Magn. 2012. Vol. 48, № 11. P. 3738–3741.
60. Sharma M. et al. Magnetotransport properties of epitaxial MgO(001)/FeRh films across the antiferromagnet to ferromagnet transition // J. Appl. Phys. 2011. Vol. 109, № 8. P. 083913.
61. Driel J. van et al. Compositional dependence of the giant magnetoresistance in Fe_xRh_{1-x} thin films // J. Appl. Phys. 1999. Vol. 85, № 2. P. 1026–1036.
62. Suzuki I. et al. Clear correspondence between magnetoresistance and magnetization of epitaxially grown ordered FeRh thin films // J. Appl. Phys. 2011. Vol. 109, № 7. P. 07C717.
63. Baranov N.V. et al. Giant magnetoresistance in antiferromagnetically ordered FeRh and Mn₂Sb based alloys // J. Magn. Mater. 1996. Vol. 157–158. P. 401–402.
64. Moruzzi V.L., Marcus P.M. Giant magnetoresistance in FeRh: A natural magnetic multilayer // Phys. Rev. B. 1992. Vol. 46, № 21. P. 14198–14200.
65. Koenig C. Self-consistent band structure of paramagnetic, ferromagnetic and antiferromagnetic ordered FeRh // J. Phys. F Met. Phys. 1982. Vol. 12, № 6. P. 1123.
66. Moruzzi V.L., Marcus P.M. Antiferromagnetic-ferromagnetic transition in FeRh // Phys. Rev. B. 1992. Vol. 46, № 5. P. 2864–2873.
67. Gu R.Y., Antropov V.P. Dominance of the spin-wave contribution to the magnetic phase transition in FeRh // Phys. Rev. B. 2005. Vol. 72, № 1. P. 012403.
68. Sandratskii L.M., Mavropoulos P. Magnetic excitations and femtomagnetism of FeRh: A first-principles study // Phys. Rev. B. 2011. Vol. 83, № 17. P. 174408.

69. Staunton J.B. et al. Fluctuating local moments, itinerant electrons, and the magnetocaloric effect: Compositional hypersensitivity of FeRh // *Phys. Rev. B*. 2014. Vol. 89, № 5. P. 054427.
70. Turek I. et al. Theory of Electron Transport in FeRh-Based Natural Magnetic Multilayers // *Czechoslov. J. Phys.* 2002. Vol. 52, № 2. P. 203–208.
71. Turek I. et al. Ab initio theory of transport in FeRh-based natural magnetic multilayers // *J. Magn. Magn. Mater.* 2002. Vol. 240, № 1–3. P. 162–164.
72. Moruzzi V.L., Marcus P.M. Structural effects on the magnetic properties of FePd and FeRh // *Phys. Rev. B*. 1993. Vol. 48, № 21. P. 16106–16108.
73. Gray A.X. et al. Electronic Structure Changes across the Metamagnetic Transition in FeRh via Hard X-Ray Photoemission // *Phys. Rev. Lett.* 2012. Vol. 108, № 25. P. 257208.
74. Barua R., Jiménez-Villacorta F., Lewis L.H. Predicting magnetostructural trends in FeRh-based ternary systems // *Appl. Phys. Lett.* 2013. Vol. 103, № 10. P. 102407.
75. Baranov N.V., Barabanova E.A. Electrical resistivity and magnetic phase transitions in modified FeRh compounds // *J. Alloys Compd.* 1995. Vol. 219, № 1–2. P. 139–148.
76. Tu P. et al. Mechanism for the First-Order Magnetic Transition in the FeRh System // *J. Appl. Phys.* 1969. Vol. 40, № 3. P. 1368–1369.
77. Lu W., Nam N.T., Suzuki T. First-order magnetic phase transition in FeRh–Pt thin films // *J. Appl. Phys.* 2009. Vol. 105, № 7. P. 07A904.
78. Annaorazov M.P. et al. Anomalously high entropy change in FeRh alloy // *J. Appl. Phys.* 1996. Vol. 79, № 3. P. 1689–1695.
79. Heeger A.J. Pressure Dependence of the FeRh First-Order Phase Transition // *J. Appl. Phys.* 1970. Vol. 41, № 11. P. 4751–4752.
80. Khan M.A., Koenig C., Riedinger R. Interband dielectric constants in antiferromagnetic, ferromagnetic and paramagnetic phases of FeRh // *J. Phys. F Met. Phys.* 1983. Vol. 13, № 8. P. L159.
81. Kulikov N.I. et al. Electronic band structure and magnetic order in FeRh // *J. Phys. F Met. Phys.* 1982. Vol. 12, № 6. P. L91.
82. Dean R.H., Jakins G.A. Hyperfine field distribution in FeMo, FeRh and FeIr // *J. Phys. F Met. Phys.* 1978. Vol. 8, № 7. P. 1563.
83. Stamm C. et al. Antiferromagnetic-ferromagnetic phase transition in FeRh probed by x-ray magnetic circular dichroism // *Phys. Rev. B*. 2008. Vol. 77, № 18. P. 184401.
84. Sandratskii L.M., Buczek P. Lifetimes and chirality of spin waves in antiferromagnetic and ferromagnetic FeRh from the perspective of time-dependent density functional theory // *Phys. Rev. B*. 2012. Vol. 85, № 2. P. 020406.

85. Hernando A. et al. Density of States and Indirect Exchange in Metallic Systems // Acta. Phys. Pol. A. 1997. Vol. 90, № 6. P. 1227.
86. Nakada K., Yamada H. Fermi surface and antiferromagnetism of FeRh // J. Magn. Magn. Mater. 2007. Vol. 310, № 2, Part 2. P. 1046–1047.
87. Ohnishi H., Katoh K., Motizuki K. Magnetic phase diagram of system with two different atoms in unit cell // J. Magn. Magn. Mater. 1983. Vol. 31–34, Part 1. P. 55–56.
88. Szajek A., Morkowski J.A. Phase diagram of the metamagnetic FeRh // J. Magn. Magn. Mater. 1992. Vol. 115, № 2–3. P. 171–173.
89. Moruzzi V.L., Marcus P.M. Magnetic structure in FeRh from constrained total-energy calculations // Solid State Commun. 1992. Vol. 83, № 9. P. 735–738.
90. Yamada H. et al. Structure and magnetism of 3d and 4d transition-metal alloys TT' (T = Mn, Fe and T' = Rh, Pd) with CuAu-I type ordered structure // J. Alloys Compd. 2006. Vol. 415, № 1–2. P. 31–37.
91. Schinkel C.J., Hartog R., Hochstenbach F.H.A.M. On the magnetic and electrical properties of nearly equiatomic ordered FeRh alloys // J. Phys. F Met. Phys. 1974. Vol. 4, № 9. P. 1412.
92. Alouani M., Khan M.A. X-ray emission and absorption in intermetallic compounds: FeAl and FeRh // J. Phys. F Met. Phys. 1987. Vol. 17, № 2. P. 519.
93. Jezierski A., Borstel G. Electronic and magnetic properties of FeRh TM alloys // J. Magn. Magn. Mater. 1995. Vol. 140–144, Part 1. P. 81–82.
94. Khwaja Y., Nauciel-Bloch M. Off-stoichiometry effects in the antiferromagnetic ferh alloy // Phys. Status Solidi B. 1977. Vol. 83, № 2. P. 413–424.
95. Khwaja Y., Nauciel-Bloch M. The effect of a substitutional Fe impurity on the magnetic properties of the antiferromagnetic FeRh alloy // Solid State Commun. 1977. Vol. 21, № 6. P. 529–532.
96. Lommel J.M. Magnetic and Electrical Properties of FeRh Thin Films // J. Appl. Phys. 1966. Vol. 37, № 3. P. 1483–1484.
97. Hashi S. et al. A large thermal elasticity of the ordered FeRh alloy film with sharp magnetic transition // IEEE Trans. Magn. 2004. Vol. 40, № 4. P. 2784–2786.
98. Cao J. et al. Magnetization behaviors for FeRh single crystal thin films // J. Appl. Phys. 2008. Vol. 103, № 7. P. 07F501.
99. Heidarian A. et al. Tuning the antiferromagnetic to ferromagnetic phase transition in FeRh thin films by means of low-energy/low fluence ion irradiation // Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. Mater. At. 2015. Vol. 358. P. 251–254.
100. Rosenberg M. et al. A Mössbauer spectroscopy and magnetic study of FeRh // J. Magn. Magn. Mater. 1998. Vol. 177–181, Part 1. P. 135–136.

101. Hernando A. et al. Boundary spin disorder in nanocrystalline FeRh alloys // *Phys. Rev. B*. 1998. Vol. 58, № 9. P. 5181–5184.
102. Hernando A. et al. On the Antiferromagnetism of Fe-Rh // *Mater. Sci. Forum*. 1997. Vol. 235–238. P. 675–684.
103. Hernando A. et al. Magnetic properties of disordered grain boundaries in nanocrystalline FeRh alloys // *J. Magn. Magn. Mater.* 1999. Vol. 203, № 1–3. P. 223–225.
104. Hernando A., Navarro E. Nanocrystalline Ball Milled fcc-FeRh Alloys // *Mater. Sci. Forum*. 2000. Vol. 343–346. P. 787–792.
105. Kuncser V. et al. Magnetic interactions in nanocrystalline FeRh alloys studied by in field Mössbauer spectroscopy // *J. Alloys Compd.* 2000. Vol. 308, № 1–2. P. 21–29.
106. Navarro E. et al. Low Temperature Magnetic Properties of FCC FeRh Obtained by Ball Milling // *Mater. Sci. Forum*. 1998. Vol. 269–272. P. 133–138.
107. Hernando A. et al. Grain-Boundary Structure in Nanocrystalline Ball-Milled FeRh // *J. Metastable Nanocrystalline Mater.* 1999. Vol. 1. P. 191–196.
108. Paduani C. Magnetic properties of Fe–Rh alloys // *J. Appl. Phys.* 2001. Vol. 90, № 12. P. 6251–6254.
109. Mryasov O.N. Magnetic interactions and phase transformations in FeM, M = (Pt, Rh) ordered alloys // *Phase Transit.* 2005. Vol. 78, № 1–3. P. 197–208.
110. Deák A. et al. Metallic magnetism at finite temperatures studied by relativistic disordered moment description: Theory and applications // *Phys. Rev. B*. 2014. Vol. 89, № 22. P. 224401.
111. Jekal S. et al. Surface-termination-dependent magnetism and strong perpendicular magnetocrystalline anisotropy of an FeRh(001) thin film // *Phys. Rev. B*. 2015. Vol. 92, № 6. P. 064410.
112. Inoue S. et al. Structural and magneto-optical properties of FeRh thin films // *J. Appl. Phys.* 2008. Vol. 103, № 7. P. 07B312.
113. Inoue S. et al. Magnetic and magneto-optical properties of FeRh thin films // *J. Magn. Magn. Mater.* 2008. Vol. 320, № 22. P. 3113–3116.
114. Lu W., Nam N.T., Suzuki T. Effect of Pt Doping on the Structure, Magnetic, and Magneto-Optical Properties of Ordered FeRh-Pt Thin Films // *IEEE Trans. Magn.* 2009. Vol. 45, № 6. P. 2716–2719.
115. Lu W., Yan B., Suzuki T. Magnetic phase transition and magneto-optical properties in epitaxial FeRh_{0.95}Pt_{0.05} (0 0 1) single-crystal thin film // *Scr. Mater.* 2009. Vol. 61, № 9. P. 851–854.

116. Mancini E. et al. Magnetic phase transition in iron–rhodium thin films probed by ferromagnetic resonance // *J. Phys. Appl. Phys.* 2013. Vol. 46, № 24. P. 245302.
117. Bordel C. et al. Fe Spin Reorientation across the Metamagnetic Transition in Strained FeRh Thin Films // *Phys. Rev. Lett.* 2012. Vol. 109, № 11. P. 117201.
118. Kuncser V. et al. Structural phase transition induced in Fe₅₀Rh₅₀ alloys by high pressure // *J. Alloys Compd.* 2005. Vol. 386, № 1–2. P. 8–11.
119. Chirkova A.M. et al. Pressure Induced AF - F - AF Magnetic Phase Transformations in Pd Substituted FeRh Compound // *Solid State Phenom.* 2012. Vol. 190. P. 299–302.
120. Yuasa S. et al. First-Order Magnetic Phase Transition in bcc FeRh–Ir Alloy under High Pressures up to 6.2 GPa // *J. Phys. Soc. Jpn.* 1994. Vol. 63, № 3. P. 855–858.
121. Kaneta Y. et al. Theoretical Calculations for Magnetic Property of FeRh Inter-Metallic Compound with Site-Exchange Defects // *Jpn. J. Appl. Phys.* 2011. Vol. 50, № 10. P. 105803.
122. Kibata Y. et al. Defect Structures of Intermetallic FeRh Alloys Induced by High-Speed Deformation // *Symposium BB – Defect Properties and Related Phenomena in Intermetallic Alloys.* 2002. Vol. 753.
123. Oshima R. et al. Defect structures and phase transitions of FeRh alloys deformed at high speed deformation // *Mater. Sci. Eng. A.* 2003. Vol. 350, № 1–2. P. 139–144.
124. Oshima R. et al. Positron Annihilation Study on Defects and Phase Transition of FeRh Alloys Subjected to High-Speed Deformation // *Radiat. Eff. Defects Solids.* 2002. Vol. 157, № 1–2. P. 127–135.
125. Navarro E. et al. Enthalpies of B2 antiferro-ferromagnetic and metastable fcc-B2 transformations in FeRh // *Solid State Commun.* 1996. Vol. 100, № 1. P. 57–60.
126. Swartzendruber L.J. The Fe–Rh (Iron-Rhodium) system // *Bull. Alloy Phase Diagr.* 1984. Vol. 5, № 5. P. 456–462.
127. Zsoldos L. Lattice Parameter Change of FeRh Alloys due to Antiferromagnetic-Ferromagnetic Transformation // *Phys. Status Solidi B.* 1967. Vol. 20, № 1. P. K25–K28.
128. Chao C.C., Duwez P., Tsuei C.C. Metastable fcc Fe–Rh Alloys and the Fe–Rh Phase Diagram // *J. Appl. Phys.* 1971. Vol. 42, № 11. P. 4282–4284.
129. Shirane G. et al. Mössbauer Study of Hyperfine Fields and Isomer Shifts in the Fe-Rh Alloys // *Phys. Rev.* 1963. Vol. 131, № 1. P. 183–190.
130. Buschow K.H.J., van Engen P.G., Jongebreur R. Magneto-optical properties of metallic ferromagnetic materials // *J. Magn. Magn. Mater.* 1983. Vol. 38, № 1. P. 1–22.
131. Marcus, Moruzzi, Qiu. Type-II antiferromagnetism in compounds of iron with 4d metals // *Phys. Rev. B Condens. Matter.* 1996. Vol. 54, № 17. P. 11933–11935.

132. Kobayashi K. et al. Magnetic circular x-ray dichroism at Pd L_{2,3}-edges in Fe□Pd alloys // Solid State Commun. 1996. Vol. 97, № 6. P. 491–496.
133. Takahashi M., Oshima R. Annealing Effect on Phase Transition of Equiatomic FeRh Alloy // Mater. Trans. JIM. 1995. Vol. 36, № 6. P. 735–742.
134. Hofer E. Magnetic properties of Rh-rich FeRh alloy // J. Phys. Chem. Solids. 1966. Vol. 27. P. 1552–1555.
135. Manekar M., Roy S.B. Reproducible room temperature giant magnetocaloric effect in Fe²Rh // J. Phys. Appl. Phys. 2008. Vol. 41, № 19. P. 192004.
136. Lommel J.M., Kouvel J.S. Effects of Mechanical and Thermal Treatment on the Structure and Magnetic Transitions in FeRh // J. Appl. Phys. 1967. Vol. 38, № 3. P. 1263–1264.
137. Suryanarayana C. Mechanical alloying and milling // Prog. Mater. Sci. 2001. Vol. 46, № 1–2. P. 1–184.
138. Marquina C. et al. Magnetic and magnetoelastic behavior of mechanically alloyed FeRh compound // J. Appl. Phys. 1997. Vol. 81, № 5. P. 2315–2320.
139. Morita H. et al. Hysteresis loop of thermomagnetic curve of FeRh alloys // J. Magn. Magn. Mater. 1995. Vol. 140–144, Part 1. P. 77–78.
140. Kushwaha P. et al. Influence of thermal annealing and magnetic field on first order magnetic transition in Pd substituted FeRh // J. Phys. Conf. Ser. 2010. Vol. 200, № 3. P. 032038.
141. Tishin A.M., Spichkin Y.I. The Magnetocaloric Effect and its Applications. CRC Press, 2003. 494 p.
142. Annaorazov M.P. et al. // Pisma Zh. Tekh. Phys. 1991. Vol. 12, № 38.
143. Annaorazov M.P., Güven H.M., Bärner K. COP of cooling cycles around the AF–F transition in FeRh based on experimental data // J. Alloys Compd. 2005. Vol. 397, № 1–2. P. 26–30.
144. Zverev V.I., Tishin A.M., Kuz'min M.D. The maximum possible magnetocaloric ΔT effect // J. Appl. Phys. 2010. Vol. 107, № 4. P. 043907.
145. Dan'kov S.Y. et al. Magnetic phase transitions and the magnetothermal properties of gadolinium // Phys. Rev. B. 1998. Vol. 57, № 6. P. 3478–3490.
146. Tishin A.M. Magnetic refrigeration in the low-temperature range // J. Appl. Phys. 1990. Vol. 68, № 12. P. 6480–6484.
147. Gschneidner K.A., Pecharsky V.K. Intermetallic compounds for magnetic refrigeration // Intermetallic compounds – principles and practice / ed. Westbrook J.H., Fleischer R.L. (John Wiley and Sons, N.Y., 2001. Vol. 3.
148. Dan'kov S.Y., Ivanova T.I., Tishin A.M. // Pisma JTP. Vol. 18, № 35.
149. Nikitin S.A. et al. The magnetocaloric effect in Fe₄₉Rh₅₁ compound // Phys. Lett. A. 1990. Vol. 148, № 6–7. P. 363–366.

150. Guo Z.B. et al. Large Magnetic Entropy Change in Perovskite-Type Manganese Oxides // *Phys. Rev. Lett.* 1997. Vol. 78, № 6. P. 1142–1145.
151. K. A. Gschneidner J., Pecharsky V.K. Magnetocaloric Materials // *Annu. Rev. Mater. Sci.* 2000. Vol. 30, № 1. P. 387–429.
152. Pecharsky V.K., Gschneidner J. K.A. Giant Magnetocaloric Effect in $\text{Gd}_5\text{Si}_2\text{Ge}_2$ // *Phys. Rev. Lett.* 1997. Vol. 78, № 23. P. 4494–4497.
153. Tegus O. et al. Magnetic-phase transitions and magnetocaloric effects // *Phys. B Condens. Matter.* 2002. Vol. 319, № 1–4. P. 174–192.
154. Hashimoto T. et al. Magnetic refrigeration in the temperature range from 10 K to room temperature: the ferromagnetic refrigerants // *Cryogenics.* 1981. Vol. 21, № 11. P. 647–653.
155. Wada H., Tanabe Y. Giant magnetocaloric effect of $\text{MnAs}_{1-x}\text{Sbx}$ // *Appl. Phys. Lett.* 2001. Vol. 79, № 20. P. 3302–3304.
156. Hu F. et al. Influence of negative lattice expansion and metamagnetic transition on magnetic entropy change in the compound $\text{LaFe}_{11.4}\text{Si}_{1.6}$ // *Appl. Phys. Lett.* 2001. Vol. 78, № 23. P. 3675–3677.
157. Hu F. et al. Magnetic entropy change in $\text{Ni}_{50.1}\text{Mn}_{20.7}\text{Ga}_{29.6}$ single crystal // *J. Appl. Phys.* 2001. Vol. 90, № 10. P. 5216–5219.
158. Hu F. et al. Very large magnetic entropy change near room temperature in $\text{LaFe}_{11.2}\text{Co}_{0.7}\text{Si}_{1.1}$ // *Appl. Phys. Lett.* 2002. Vol. 80, № 5. P. 826–828.
159. Spichkin Y.I., Tishin A.M. Magnetocaloric effect at the first-order magnetic phase transitions // *J. Alloys Compd.* 2005. Vol. 403, № 1–2. P. 38–44.
160. Spichkin Y.I., Tishin A.M. Thermodynamic model of the magnetocaloric effect near the first-order magnetic phase transitions // *J. Magn. Magn. Mater.* 2005. Vol. 290–291, Part 1. P. 700–702.
161. Aliev A.M. et al. Reversible magnetocaloric effect in materials with first order phase transitions in cyclic magnetic fields: $\text{Fe}_{48}\text{Rh}_{52}$ and $\text{Sm}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{MnO}_3$ // *Appl. Phys. Lett.* 2016. Vol. 109, № 20. P. 202407.
162. Chirkova A. et al. Giant adiabatic temperature change in FeRh alloys evidenced by direct measurements under cyclic conditions // *Acta Mater.* 2016. Vol. 106. P. 15–21.
163. Skokov K.P. et al. Influence of thermal hysteresis and field cycling on the magnetocaloric effect in $\text{LaFe}_{11.6}\text{Si}_{1.4}$ // *J. Alloys Compd.* 2013. Vol. 552, № Supplement C. P. 310–317.
164. Zhou T. et al. On the origin of giant magnetocaloric effect and thermal hysteresis in multifunctional α -FeRh thin films // *Phys. Lett. A.* 2013. Vol. 377, № 42. P. 3052–3059.
165. Inoue S., Ko H.Y.Y., Suzuki T. Magnetic Properties of Single-Crystalline FeRh Alloy Thin Films // *IEEE Trans. Magn.* 2008. Vol. 44, № 11. P. 2875–2878.

166. Ko H.Y.Y., Suzuki T. Synthesis and magnetic properties of self-organized FeRh nanoparticles // *J. Appl. Phys.* 2007. Vol. 101, № 9. P. 09J103.
167. Radu I. et al. Laser-induced generation and quenching of magnetization on FeRh studied with time-resolved x-ray magnetic circular dichroism // *Phys. Rev. B.* 2010. Vol. 81, № 10. P. 104415.
168. Quirin F. et al. Structural dynamics in FeRh during a laser-induced metamagnetic phase transition // *Phys. Rev. B.* 2012. Vol. 85, № 2. P. 020103.
169. Ju G. et al. Ultrafast Generation of Ferromagnetic Order via a Laser-Induced Phase Transformation in FeRh Thin Films // *Phys. Rev. Lett.* 2004. Vol. 93, № 19. P. 197403.
170. Shymanovich U. et al. Coherent acoustic and optical phonons in laser-excited solids studied by ultrafast time-resolved X-ray diffraction // *AIP Conference Proceedings.* AIP Publishing, 2010. Vol. 1278. P. 558–566.
171. Thiele J.-U., Buess M., Back C.H. Spin dynamics of the antiferromagnetic-to-ferromagnetic phase transition in FeRh on a sub-picosecond time scale // *Appl. Phys. Lett.* 2004. Vol. 85, № 14. P. 2857–2859.
172. Günther S. et al. Testing spin-flip scattering as a possible mechanism of ultrafast demagnetization in ordered magnetic alloys // *Phys. Rev. B.* 2014. Vol. 90, № 18. P. 180407.
173. Bergman B. et al. Identifying growth mechanisms for laser-induced magnetization in FeRh // *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* 2006. Vol. 73, № 6.
174. Barua R., Jiménez-Villacorta F., Lewis L.H. Towards tailoring the magnetocaloric response in FeRh-based ternary compounds // *J. Appl. Phys.* 2014. Vol. 115, № 17. P. 17A903.
175. Baranov N.V., Zemlyanski S.V., Kamenev K. Electrical Resistivity and Phase Transitions in FeRh Based Compounds: Influence of Spin Fluctuations // *Itinerant Electron Magnetism: Fluctuation Effects* / 1998. P. 345–351.
176. Yuasa S. et al. Magnetic Properties of bcc FeRh_{1-x}M_x Systems // *IEEE Transl. J. Magn. Jpn.* 1994. Vol. 9, № 6. P. 202–209.
177. Tishin A.M. et al. // unpublished results.
178. Nikitin S.A. et al. Working body of magnetic refrigerator: pat. Avtorskoe svidetel'stvo-№ SU 1 746 162 A1 (in Russia) USA. 1992.
179. Annaorazov M.P. et al. Magnetocaloric heat-pump cycles based on the AF–F transition in Fe–Rh alloys // *J. Magn. Magn. Mater.* 2002. Vol. 251, № 1. P. 61–73.
180. Annaorazov M.P. et al. Heat pump cycles based on the AF–F transition in Fe–Rh alloys induced by tensile stress // *Int. J. Refrig.* 2002. Vol. 25, № 8. P. 1034–1042.

181. Baranov N.V., Barabanova Y.A., Kozlov A.I. The effect of partial substitution of rhodium on the magnetic and electrical properties of the FeRh alloy // *Phys. Met. Metallogr.* 1991. Vol. 72, № 5. P. 65–70.
182. Спичкин Ю.И. et al. Имплантируемое устройство, управляемое магнитным полем, и способ высвобождения из него лекарства: pat. RU 2563387 C2 USA. 2015.
183. Barton C.W. et al. Effect of Fe under layer in ultrathin FeRh films // 2015 IEEE Magnetics Conference (INTERMAG). 2015. P. 1–1.
184. Zhou T.J. et al. The concept and fabrication of exchange switchable trilayer of FePt/FeRh/FeCo with reduced switching field // *J. Appl. Phys.* 2012. Vol. 111, № 7. P. 07C116.
185. Nam N.T., Lu W., Suzuki T. Exchange bias of ferromagnetic/antiferromagnetic in FePt/FeRh bilayers // *J. Appl. Phys.* 2009. Vol. 105, № 7. P. 07D708.
186. Thiele J.-U. et al. Magnetic and structural properties of FePt-FeRh exchange spring films for thermally assisted magnetic recording media // *IEEE Trans. Magn.* 2004. Vol. 40, № 4. P. 2537–2542.
187. Garcia Sanchez F. et al. Multiscale modelling of hysteresis in FePt/FeRh bilayer // *Phys. B Condens. Matter.* 2006. Vol. 372, № 1–2. P. 328–331.
188. Koyama S. et al. Reduction of coercivity in FePt-FeRh bilayer films by heating // *IEEE Trans. Magn.* 2005. Vol. 41, № 10. P. 2854–2856.
189. Rietveld H.M. The Rietveld Method: A Retrospection // *Z. Für Krist. Cryst. Mater.* 2010. Vol. 225, № 12. P. 545–547.
190. Ovsyannikov S.V. et al. Charge-ordering transition in iron oxide Fe₄O₅ involving competing dimer and trimer formation // *Nat. Chem.* 2016. Vol. 8, № 5. P. 501–508.
191. Kozlenko D.P. et al. Sequential Cobalt Magnetization Collapse in ErCo₂: Beyond the Limits of Itinerant Electron Metamagnetism // *Sci. Rep.* 2015. Vol. 5. P. 8620.
192. Kozlenko D.P. et al. Sequential Cobalt Magnetization Collapse in ErCo₂: Beyond the Limits of Itinerant Electron Metamagnetism // *Sci. Rep.* 2015. Vol. 5. P. 8620.
193. Aksenov V.L. et al. DN-12 time-of-flight high-pressure neutron spectrometer for investigation of microsamples // *Phys. B Condens. Matter.* 1999. Vol. 265, № 1–4. P. 258.
194. Главная [Electronic resource]. URL: <http://fnph.jinr.ru/ru/> (accessed: 08.05.2017).
195. Smith D.O. Development of a Vibrating-Coil Magnetometer // *Rev. Sci. Instrum.* 1956. Vol. 27, № 5. P. 261–268.
196. Vibrating sample magnetometer // Wikipedia, the free encyclopedia. 2015.
197. Scofield J.H. Frequency-domain description of a lock-in amplifier // *Am. J. Phys.* 1994. Vol. 62, № 2. P. 129–133.

198. Probst P.-A., Jaquier A. Multiple-channel digital lock-in amplifier with PPM resolution // *Rev. Sci. Instrum.* 1994. Vol. 65, № 3. P. 747–750.
199. Kim J.W. et al. Surface influenced magnetostructural transition in FeRh films // *Appl. Phys. Lett.* 2009. Vol. 95, № 22. P. 222515.
200. Loving M. et al. Structural evidence for stabilized ferromagnetism in epitaxial FeRh nanoislands // *J. Phys. Appl. Phys.* 2013. Vol. 46, № 16. P. 162002.
201. Baldasseroni C. et al. Effect of capping material on interfacial ferromagnetism in FeRh thin films // *J. Appl. Phys.* 2014. Vol. 115, № 4. P. 043919.
202. Cherifi R.O. et al. Electric-field control of magnetic order above room temperature // *Nat. Mater.* 2014. Vol. 13, № 4. P. 345–351.
203. Baldasseroni C. et al. Temperature-driven nucleation of ferromagnetic domains in FeRh thin films // *Appl. Phys. Lett.* 2012. Vol. 100, № 26. P. 262401.
204. Mariager S.O. et al. Imaging the antiferromagnetic to ferromagnetic first order phase transition of FeRh // *ArXiv13014164 Cond-Mat.* 2013.
205. Lu W., Fan J., Yan B. Microstructure and magnetic properties of FeRh thin films with Pt doping // *Sci. China Phys. Mech. Astron.* 2011. Vol. 54, № 7. P. 1223–1226.
206. Kuz'min M.D. Landau-type parametrization of the equation of state of a ferromagnet // *Phys. Rev. B.* 2008. Vol. 77, № 18. P. 184431.
207. Bragg W.L., Williams E.J. The Effect of Thermal Agitation on Atomic Arrangement in Alloys // *Proc. R. Soc. Lond. Math. Phys. Eng. Sci.* 1934. Vol. 145, № 855. P. 699–730.

Благодарности

Автор выражает глубокую благодарность научному руководителю профессору, доктору физико-математических наук Александру Метталиновичу Тишину за предложенную интересную тему и постоянное внимание к диссертационной работе. Автор благодарен кандидату физико-математических наук Владимиру Игоревичу Звереву и кандидату физико-математических наук Юрию Ивановичу Спичкину за полезные замечания и поддержку работы. Также автор выражает благодарность профессору, доктору физико-математических наук Александру Михайловичу Салецкому, профессору, доктору физико-математических наук Александру Николаевичу Васильеву, кандидату физико-математических наук Андрею Владимировичу Андриянову, кандидату физико-математических наук Евгению Анатольевичу Овченкову, начальнику научно-экспериментального отдела нейтронных исследований конденсированных сред Лаборатории нейтронной физики им. И.М. Франка Объединенного института ядерных исследований д.ф.-м.н. Денису Петровичу Козленко и к.ф.-м.н. Сергею Евгеньевичу Кичанову за содействие в проведении измерений. Автор благодарен также Prof. J.B. Staunton (University of Warwick, Великобритания) и Prof. T. Miyanaga (Hirosaki University, Япония).