

ФИЗИКА КОНДЕНСИРОВАННОГО СОСТОЯНИЯ ВЕЩЕСТВА

Магнитотепловые свойства тяжелых редкоземельных металлов и сплавов на основе Fe–RhА. С. Комлев,^{1, а} Р. А. Макарынь,^{1, б} Р. Р. Гимаев,^{1, в} В. И. Зверев^{1, г}¹ *Московский государственный университет имени М. В. Ломоносова, физический факультет, кафедра магнетизма Россия, 119991, Москва, Ленинские горы, д. 1, стр. 2*

Поступила в редакцию 11.05.2022, после доработки 17.05.2022, принята к публикации 22.05.2022.

Обзор посвящен теоретико–экспериментальным исследованиям магнитотепловых свойств нескольких классов магнитных материалов: тяжелых редкоземельных металлов и семейства бинарных и трехкомпонентных сплавов на основе железа и родия. Приводятся и анализируются результаты расчетов свойств из первых принципов, модели самосогласованного (среднего) поля, эмпирических и *ad hoc* моделей, методов численного моделирования, а также многочисленные экспериментальные данные (прямое определение магнитокалорического эффекта (МКЭ), измерение магнитных характеристик (полевые и температурные зависимости намагниченности и магнитной восприимчивости), измерение температурных зависимостей теплоемкости, дифференциальная калориметрия, холловская магнитометрия, EXAFS–спектроскопия, сканирующая и просвечивающая электронная микроскопия).

Ключевые слова: редкоземельные металлы, магнитокалорический эффект, FeRh, магнитное охлаждение, магнитные фазовые переходы.

УДК: 537.9. PACS: 71.20.Eh.

ВВЕДЕНИЕ

Экспериментальное исследование и анализ магнитотепловых свойств материалов является наиболее эффективным методом их изучения в силу фундаментальной взаимосвязи, существующей между электронной, решеточной и магнитными подсистемами материала при проявлении того или иного магнитотеплового свойства. Под термином «магнитотепловые» понимаются магнитокалорический эффект (МКЭ), магнитные вклады в теплоемкость и энтропию. Указанные параметры объединяют в себе информацию о ключевых свойствах магнитного материала: намагниченности, теплоемкости, магнитной восприимчивости. Знание данных зависимостей позволяет полностью охарактеризовать изучаемый материал и составить максимально полное представление о возможности его практического применения.

В связи с этим в обзоре рассматриваются следующие вопросы: взаимосвязь всех магнитотепловых свойств магнитных материалов: МКЭ, намагниченности, теплоемкости, магнитной части энтропии; текущее состояние исследований магнитокалорического эффекта и перспективы создания новых магнитокалорических материалов; существующие подходы к выбору наиболее подходящих для практического применения магнитокалорических материалов. Предложенные подходы распространяются для анализа магнитотепловых свойств в модельных *4f* и *3d* магнитных материалах: редкоземельных металлах и сплавах на основе железа и родия. В обзоре обсуждаются закономерности магнитотепловых свойств и причины их рекордных величин в перечисленных материалах, а также предлагаются их

новые области применения. Результаты частично представлены в диссертации на соискание ученой степени доктора физико-математических наук одного из авторов обзора [1].

1. МАГНИТОКАЛОРИЧЕСКИЙ ЭФФЕКТ: ВЗАИМОВЛИЯНИЕ МАГНИТОТЕПЛОВЫХ СВОЙСТВ

В адиабатических условиях изменение магнитной части энтропии материала ΔS в результате внешнего воздействия компенсируется изменением его температуры, ΔT . Магнитокалорический эффект (МКЭ) заключается в изменении температуры магнитного твердого тела под воздействием внешнего магнитного поля [2–5]. Величина магнитокалорического эффекта (с точки зрения изоэнтропического изменения температуры, ΔT_S , или изотермического изменения энтропии, ΔS_T), зависит от материала и от внешнего магнитного поля H . Обычно большие величины магнитокалорического эффекта достигаются вблизи температуры фазового перехода между двумя состояниями с разными значениями намагниченности: в магнитных или магнитоструктурных фазовых переходах между сильномагнитными (ферро-, ферримагнетики) и слабомагнитными (пара-, антиферромагнетики) состояниями. В связи с этим обнаружение максимального МКЭ вероятнее всего в химических элементах, которые обладают магнитным упорядочением, а также в их соединениях. В материалах с большим МКЭ обычно наблюдается большая атомная концентрация магнитных элементов, например *4f*–металлов (Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Eu, Sm) или *3d*–металлов (Mn, Fe, Co, Ni, Cr).

Под воздействием внешнего поля происходит упорядочение магнитной подсистемы материала, сопровождаемое уменьшением ее энтропии и выделением

^а E-mail: komlev.as16@physics.msu.ru

^б E-mail: makarin.ra16@physics.msu.ru

^в E-mail: gimaev@physics.msu.ru

^г E-mail: vi.zverev@physics.msu.ru

тепла, с увеличением решеточной энтропии. В адиабатическом процессе, который происходит без передачи тепла или массы между термодинамической системой и ее окружением, наблюдается изоэнтропическое изменение температуры на величину ΔT_S .

В адиабатическом процессе $dS = 0$, поэтому изоэнтропическое изменение температуры, вызванное изменением внешнего магнитного поля, записывается в виде [6]:

$$\Delta T_S = T_2 - T_1 = - \int_{H_1}^{H_2} \frac{T}{C_H(T, H)} \times \left(\frac{\partial M(T, H)}{\partial T} \right)_H dH, \quad (1)$$

где H_1 — начальное поле, при котором начальная температура образца равна T_1 , H_2 — конечное поле, при котором конечная температура образца равна T_2 , C_H — теплоемкость в постоянном внешнем магнитном поле. Абсолютное значение производной намагниченности демонстрирует экстремум при температуре фазового перехода в случае его наличия. Таким образом, максимальное значение магнитокалорического эффекта наблюдается в окрестности фазового перехода материала, с чем связана взаимосвязанность магнитотепловых параметров магнитокалорических материалов. Из соотношения (1) следует, что изменение магнитного поля, $\Delta H = H_2 - H_1$, приводит к изоэнтропическому изменению температуры материала, ΔT_S , которое зависит как от величины $\frac{T}{C(T, H)_{P, H}}$, так и от $\left(\frac{\partial M(T, H)}{\partial T} \right)_H$. Экстремумы обоих значений $\left(\frac{\partial M(T, H)}{\partial T} \right)_H$ и $C(T, H)$ в общем случае не совпадают.

Взаимное влияние этих свойств позволило теоретически оценить максимально возможный МКЭ в объемных ферромагнитных материалах, испытывающих фазовый переход второго рода, в условиях околокомнатной температуры [7]. В литературе отсутствуют данные о том, что какой-либо чистый металл превосходит металлический гадолиний по величине МКЭ в области комнатной температуры. Соответственно для теоретической оценки максимально возможной величины МКЭ можно рассмотреть гипотетическое бинарное соединение. Пусть сплав состоит из атомов двух типов, один из которых обладает максимально возможным магнитным моментом, $10\mu_B$ (например, Ho), другой — не обладает магнитным моментом. Таким образом, $\Delta M = 10\mu_B/\text{молекула}$. По закону Дюлонга–Пти, $C_p = 6k_B/\text{молекула}$ (более сложные структуры вряд ли будут более предпочтительны в силу того, что у них будет выше значение C_p). При $T \approx 300\text{ K}$, $\mu_B = 9.27 \times 10^{-24}\text{ Дж/Тл}$ и $k_B = 1.38 \times 10^{-23}\text{ Дж/К}$ в поле 1 Тл можно получить оценку МКЭ $\Delta T_{\text{адиаб}}^{\text{макс}} \approx 18\text{ K}$ для рассмотренного модельного соединения. Данный результат правильнее переписать в виде неравенства $\Delta T_{\text{адиаб}} \ll 18\text{ K}$.

Любые отклонения от сделанных предположений (неоптимальное отношение параметров пика ΔS_M , наличие примесных атомов в составе магнитокалорического материала, использование переходных элементов вместо редкоземельных, учет магнитного вклада в C_p , наличие макроскопических дефектов

образца) неизбежно понизит эту верхнюю оценку (оценка максимального МКЭ в реально существующих магнитокалорических материалах составляет от 8 до 10 К/Тл).

В магнитокалорических материалах часто наблюдается одновременное проявление не только значительных магнитотепловых свойств, например, МКЭ, но и свойств другого происхождения. Такие материалы, как NiTi, при фазовом переходе демонстрируют как МКЭ, так и эффект памяти формы [8, 9]. Сплавы семейства FeRh обладают не только большим МКЭ [10], но и проявляют значительную спонтанную объемную магнитострикцию [11] и колоссальное магнитосопротивление [12]. Кроме того, данные сплавы демонстрируют значительное снижение удельного электросопротивления вблизи фазового перехода АФМ–ФМ [13]. Подобные взаимосвязи наблюдаются также в сплавах $\text{Gd}_5(\text{Si}_x\text{Ge}_{1-x})_4$ [14]. Кроме того, магнитные переходы часто сопровождаются аномальным тепловым расширением [15–17]. В отдельных случаях значительный МКЭ обусловлен существенным электронным вкладом в суммарную энтропию материала. Так, в некоторых катализаторах [18] наблюдается значительная величина электронной плотности состояний с энергией Ферми, что влияет на магнитокалорический отклик материала.

Рассмотрев теоретические аспекты взаимосвязи МКЭ и других свойств магнитных материалов, целесообразно перейти к вопросам практического поиска перспективных материалов с гигантским МКЭ и их экспериментального изучения.

Точного определения гигантского магнитокалорического эффекта не существует. История термина началась с теоретического предсказания [19] гигантского изменения электронной части энтропии в процессе изоструктурного метамагнитного фазового перехода между ФМ- и АФМ-состояниями в сплавах FeRh. Прогноз основывался на более ранних измерениях магнитных свойств и рассчитанных значениях спиновой плотности в сплавах FeRh [20, 21]. Позднее экспериментальное значение МКЭ в закаленном образце сплава $\text{Fe}_{49}\text{Rh}_{51}$ составило 12 К/Тл. [10] Данные результаты впоследствии были подтверждены в других работах по изучению МКЭ в сплавах железо–родий [22–24]. Несмотря на это, только обнаружение гигантского МКЭ в $\text{Gd}_5\text{Si}_2\text{Ge}_2$ в 1997 г. вызвало практический интерес [25] и привело к лавинообразному росту числа исследований по данному направлению (рис. 1, б). После тщательного поиска [26] были найдены другие материалы с гигантским МКЭ. Большинство из них содержали дефицитные, редкоземельные или токсичные элементы (рис. 1, в).

Таким образом, распространенность элементов, их токсичность, безопасность, электронная структура и магнитные свойства ограничивают класс МКЭ материалов. Например, большинство РЗМ (за исключением относительно дешевых лантана и церия) относится к дефицитным материалам, поэтому их применение в серийном производстве не приветствуется. Кроме того, из-за токсичности нежелательными являются мышьяк и сурьма. Так, при

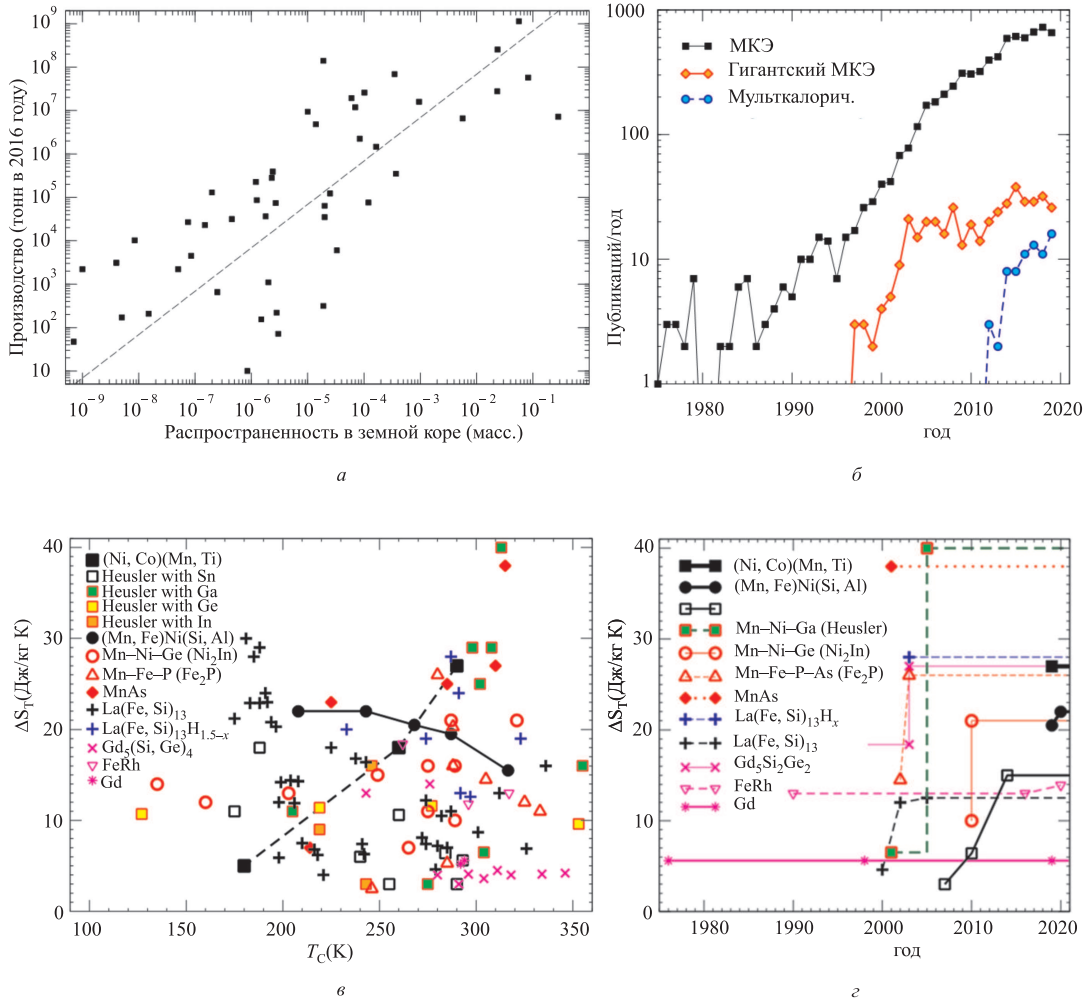


Рис. 1. а — Сравнение ежегодного мирового производства и распространенности химических элементов в верхнем слое Земли. б — Число ежегодных публикаций о магнитокалорическом, гигантском магнитокалорическом эффекте и мультикалорическом эффекте (название, аннотация и ключевые слова) в Web of Science Core collection. в — Изменение изотермической части энтропии, ΔS_T во внешнем магнитном поле 2 Тл в зависимости от температуры фазового перехода, $T_C(K)$. г — эволюция величины ΔS_T в магнитном поле 2 Тл для выбранных классов МКЭ материалов. Материалы, состоящие из распространенных нетоксичных элементов, обозначены черным цветом. Другими цветами выделены дефицитные или токсичные материалы; гидриды, выделяющие водород, — синим цветом [27]

разработке концепции метода калорического охлаждения (консорциум CaloriCool) [26] более десяти тысяч магнитных фазовых превращений были подвержены быстрому скрининг-анализу, менее сотни систем были предварительно отобраны, из них менее десяти оказались многообещающими, но только два материала были запатентованы [97, 98].

С точки зрения массового внедрения технологии магнитного охлаждения (наиболее обсуждаемая область применения магнитокалорического эффекта) большинство изучаемых в настоящее время магнитокалорических материалов неприменимо: в составе имеются драгоценные металлы (Rh, Pd) [10, 23, 24], редкоземельные элементы [3, 30–33], дорогой германий [25, 34–37] или галлий [38, 39], токсичные элементы [40–43], или газообразный водород [44–47].

В настоящей работе был проведен анализ всех магнитокалорических материалов, существующих в мире (исчерпывающий на настоящий момент список приведен в работе [27]), и в результате был отобран ряд материалов, которые могут применяться

в промышленном масштабе, с учетом ранее названных ограничений. Результаты представлены в таблице. Перечисленные в таблице материалы никоим образом не ограничивают научный поиск в области магнитокалорических материалов, общее число которых составляет в настоящее время несколько сотен.

МКЭ также зависит от типа кристаллической решетки. На рис. 2 показаны подклассы кристаллических структур материалов с гигантским МКЭ.

Анализ таблицы показывает, что материалы со значительным МКЭ, состоящие из недефицитных и нетоксичных элементов, включают вещества с объемно-центрированной кубической решеткой (ОЦК) типа A2, B2 [48] или структурой сплавов Гейслера [39, 63–69] (с возможным тетрагональным искажением или без него), сплавы $Mn_{0.5}Fe_{0.5}NiSi_{1-x}Al_x$ [49] с фазовым переходом от ромбической структуры типа TiNiSi в гексагональную типа Ni_2In , сплавы $LaFe_{13-x}Si_x$ [57, 70, 71] со структурой типа $NaZn_{13}$ 1:13. Важно отметить, что материалы с плотноупакованной структурой, например с гранцентрированной кубиче-

Таблица. Состав (с дефицитными или нежелательными элементами при их наличии). МКЭ, ΔS_T (Дж кг⁻¹ К⁻¹), ΔT_S (К) в поле 2 Тл, температура фазового перехода T_C (К), ширина температурного гистерезиса $\Delta T_{гист}$ (К)

Состав	ΔS_T , Дж/моль·К	T_C , К	ΔT_S , К	$\Delta T_{гист}$, К	Дефицитный элемент в составе	Ссылка	Год открытия
Ni _{37.5} Co _{12.5} Mn ₃₅ Ti ₁₅	27	290			-	[48]	2019
Ni _{36.3} Co _{13.7} Mn ₃₅ Ti ₁₅	18	260			-	[48]	2019
Ni ₃₅ Co ₁₅ Mn ₃₅ Ti ₁₅	5	180			-	[48]	2019
Mn _{0.5} Fe _{0.5} NiSi _{0.95} Al _{0.05}	15.5	316.5			-	[49]	2019
Mn _{0.5} Fe _{0.5} NiSi _{0.945} Al _{0.055}	19.5	287			-	[49]	2019
Mn _{0.5} Fe _{0.5} NiSi _{0.94} Al _{0.06}	20.5	268			-	[49]	2019
Mn _{0.5} Fe _{0.5} NiSi _{0.935} Al _{0.065}	22	243			-	[49]	2019
Mn _{0.5} Fe _{0.5} NiSi _{0.93} Al _{0.07}	22	208			-	[49]	2019
Mn _{0.5} Fe _{0.5} NiSi _{0.94} Al _{0.06} B _{0.05}	22	283		25 ¹	-	[49]	2020
Ni _{44.5} Mn ₃₇ Fe _{6.7} Sn _{11.8}	5.6	293			-	[50]	2010
Ni _{44.2} Mn _{39.3} Fe _{4.9} Sn _{11.6}	6.4	284			-	[50]	2010
Ni _{44.4} Mn _{44.1} Sn _{11.5}	10.6	260			-	[50]	2010
Ni _{50.2} Mn _{35.0} In _{14.8}	18	301	1.2	3.6	In	[51]	2016
Ni _{49.6} Mn _{35.6} In _{14.8}	7.5	268	1.6	7.9	In	[51]	2016
Ni _{45.7} Mn _{36.6} Co _{4.2} In _{13.5}	10.5	289	3.0	10	In	[52]	2015
Ni _{55.4} Mn ₂₀ Ga _{24.6}	40	313	1.5	8	Ga	[39]	2005
MnFeP _{0.45} As _{0.55}	14.5	300		1 ¹	As ⁴	[43]	2002
MnAs	38	315			As ⁴	[41]	2001
La _{0.7} Ca _{0.3} MnO ₃	5.7	260	2.3		-	[53]	2019
La(Fe,Co,Al) ₁₃	-	0–400	-	-	-	[54]	1992
LaFe _{11.4} Si _{1.6}	14 ¹	209			-	[55]	2000
LaFe _{11.4} Si _{1.6}	14.3	208			-	[56]	2001
LaFe _{11.4} Si _{1.6}	14.2	199			-	[57]	2009
LaFe _{11.7} Si _{1.3}	25	188	4	2	-	[58]	2005
LaFe _{11.2} Co _{0.7} Si _{1.1}	12.5	274	2.4	2	-	[58]	2005
LaFe _{11.12} Co _{0.711} Al _{1.17}	4.6	279			-	[55]	2000
La(Fe _{0.96} Co _{0.04}) _{11.9} Si _{1.1}	16.4	243			-	[59]	2005
La(Fe _{0.88} Co _{0.12}) ₁₃ H _{1.5}	19	323	6.8	1 ¹	H ⁵	[44]	2003
La(Fe _{0.89} Co _{0.11}) ₁₃ H _{1.3}	24	291	6.9	1 ¹	H ⁵	[44]	2003
La(Fe _{0.9} Co _{0.1}) ₁₃ H _{1.1}	28	287	7.1	1 ¹	H ⁵	[44]	2003
Fe ₄₉ Rh ₅₁ ³		313	12.9	8.5	Rh ⁶	[10]	1990
Fe ₄₉ Rh ₅₁	13 ¹	317	-9.22	10 ¹	Rh ⁶	[93]	2016
Fe ₄₉ Rh ₅₁	13.9				Rh ⁶	[22]	2020
Gd ₅ Si ₂ Ge ₂	18.4	262	4.9	5	Gd, Ge	[25]	1997
Gd ₅ Si ₂ Ge ₂	15	277	5 ¹		Gd, Ge	[37]	2003
Gd ₅ Si ₂ Ge ₂ ³	27	270	7		Gd, Ge	[37]	2003
Gd ₅ Si ₄	4.2	346			Gd	[60]	2001
Gd	6 ¹	293	4 ¹		Gd	[61]	1976
Gd	5.6	294	5 ¹		Gd	[30]	1998
Gd	5.2	292	4.7		Gd	[62]	2019

¹ Приблизительное значение, ² ΔT_S снижается с 9.2 К до 6.2 К при циклическом изменении магнитного поля (максимальное изменение 1.9 Тл),

³ Тепловая обработка, ⁴ Токсичный элемент, ⁵ Гидриды выделяют взрывоопасный водород,

⁶ Драгоценный металл.

ской (ГЦК) или гексагональной плотноупакованной (ГПУ), как правило, не демонстрируют гигантский МКЭ в полях, приемлемых для практического применения (1–2 Тл) [72].

МКЭ также зависит от степени структурного упорядочения. Например, закаленный образец сплава FeRh демонстрирует больший МКЭ, чем отожженный [10]. Зависимость МКЭ от атомного дальнего порядка наблюдалась в сплавах Ni–Co–Mn–Ti со структурой B2 [48] и других материалах [73]. На

рис. 2, а, б показаны бинарные структуры типа B2 и четверные гейслеровы структуры, обладающие одной и той же ОЦК решеткой; данные структуры отличаются атомным порядком. На рис. 2, г, д представлены низкотемпературная ромбическая и высокотемпературная гексагональная структуры сплава Mn_{0.5}Fe_{0.5}NiSi_{1-x}Al_x [49], с различным атомным порядком подрешеток (Mn,Fe) и (Si,Al).

Таким образом, величина МКЭ зависит от многих параметров: химический состав, кристалличе-

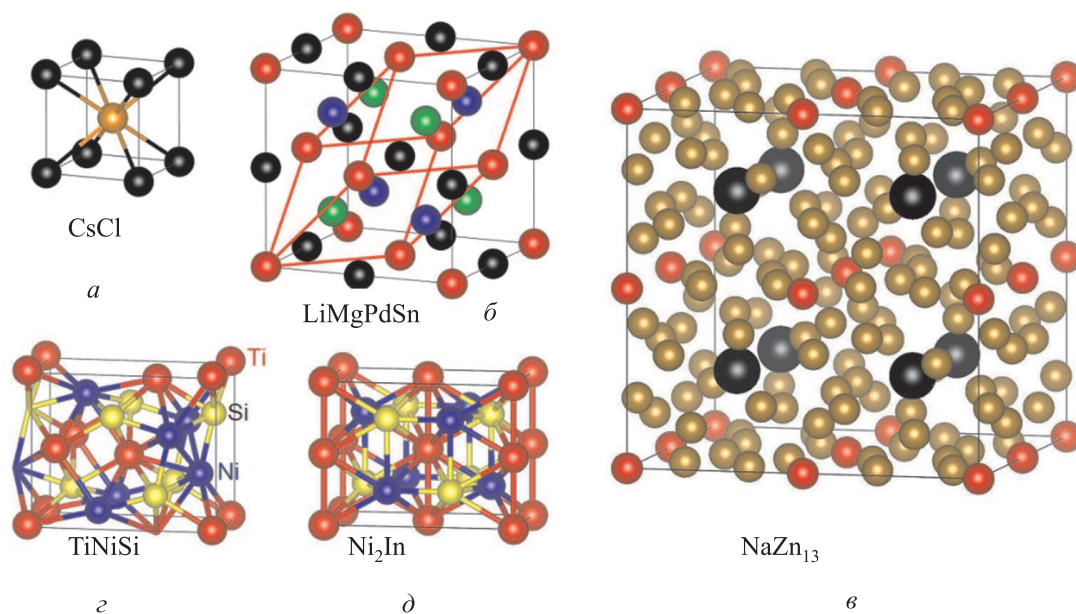


Рис. 2. Кристаллические структуры: *a* — кубическая бинарная кристаллическая решетка B2 типа CsCl (со связями между ближайшими соседними атомами); *b* — решетка четверных гейслеровых сплавов типа LiMgPdSn (красной линией обозначена 4-х атомная примитивная элементарная ячейка); *в* — кубическая структура сплава La(Fe,Si)₁₃ типа NaZn₁₃ (La — черный, Fe₁ — красный, узлы Fe₂, занятые атомами Fe+Si — оранжевые); *г* — ромбическая тернарная структура типа TiNiSi; и *д* — гексагональная структура типа Ni₂In в ромбической суперячейке (Ni₁ — красный, Ni₂ — синий, In — желтый) [27]

ская структура, атомный порядок, температурная обработка материала, величина и частота изменения внешнего магнитного поля, гистерезисные явления. Из-за многомерного параметрического пространства прямое сравнение МКЭ в различных материалах является неоднозначным и зачастую некорректным [74].

Стремительный рост исследований в области поиска магнитокалорических материалов привел не только к увеличению числа новых материалов, но и к существенному расширению возможности их практического применения. МКЭ, помимо традиционных методов получения сверхнизких температур и магнитного охлаждения, пытаются применить в биомедицине: для метода магнитоожидкостного гипертермического лечения злокачественных новообразований и целевой доставки лекарства [75, 76].

2. МАГНИТНЫЕ И МАГНИТОТЕПЛОВЫЕ СВОЙСТВА ТЯЖЕЛЫХ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ: ЗАКОНОМЕРНОСТИ МАГНИТНОГО УПОРЯДОЧЕНИЯ И ВЛИЯНИЕ ПРИМЕСЕЙ

Семейство лантаноидов (редкоземельных металлов) включает 13 или 15 элементов — от церия до иттербия или от лантана до лютеция. В настоящее время эти металлы служат модельными объектами для проверки и уточнения различных физических теорий, а также широко используются практически во всех отраслях промышленности. Еще нельзя утверждать, что создана законченная теория изолированных атомов или ионов РЗМ, а тем более их кристаллов или сплавов и соединений. Хотя предложено много теоретических трактовок различных характеристик кристаллов РЗМ. Первые теоретические работы, посвященные РЗМ, были

опубликованы в 1960-х гг. [77–79]. В работе теоретически описаны спиновые волны в РЗМ [80]. Теоретическое описание влияния анизотропии на спиральные упорядочения спинов и связанное с этим многообразие магнитных фаз в РЗМ описано в работе [81]. В дальнейшем была сделана попытка объяснить существование спиральных антиферромагнитных структур в РЗМ топологией поверхности Ферми [82–84]. Одной из последних на сегодняшний день попыток теоретически обобщить экспериментальные результаты, полученные на РЗМ, стала работа [85]. В ней авторы, используя гадолиний в качестве прототипа всех тяжелых РЗМ, строят объединенную магнитную фазовую диаграмму, которая связывает магнитные структуры металлов со значениями констант кристаллической решетки. Стандартная модель РЗМ на основе приближения модели Хаббарда описывается в работе [86]. Последние на сегодняшний день расчеты из первых принципов магнитных фазовых переходов между длиннопериодическими спиральными АФМ, веерными и ФМ фазами в тяжелых РЗМ выполнены в работах [87–89]. При этом по-прежнему отсутствует единая теория, которая бы достоверно прогнозировала наличие магнитного упорядочения в РЗМ, в особенности неколлинеарного. Все существующие подходы носят, как правило, феноменологический или *ad hoc* характер.

Вместе с тем собран огромный и разнообразный экспериментальный материал по изучению физико-химических свойств этих веществ. Объем опубликованных работ настолько велик [90–99] (например, в литературе можно найти около 100 работ, посвященных каждому из тяжелых РЗМ, за исключением тулия), что делает невозможным подробный обзор содержания каждой из них.

В работе [100] на примере рассмотрения магнитных фазовых диаграмм тяжелых РЗМ (гадолиния–тулия) определены общие черты и выявлены закономерности магнитного упорядочения, характерные для всех металлов тяжелого РЗ ряда, а также определены свойства, наиболее чувствительные к степени химической чистоты конкретных изучаемых образцов [101].

Хотя обменное взаимодействие в РЗМ, как правило, рассчитывается из первых принципов [100], используемые методы имеют ряд ограничений, например фактически не учитывают расщепление энергетических уровней кристаллическим полем и снятие за счет этого вырождения электронных состояний. $4f$ электроны в РЗМ находятся «глубоко» внутри атома и окружены электронами, которые занимают состояния $5s$ и $5p$. Поэтому $4f$ -электроны оказывают слабое влияние на химические связи между атомами и в первом приближении их можно рассматривать как свободные ионы с соответствующим значением полного механического момента, суммы спинового и орбитального. Данное обстоятельство делает такие системы, как РЗМ, чрезвычайно сложными для моделирования из первых принципов. Наиболее часто используемое приближение локальной спиновой плотности (LSDA) некорректно помещает незанятые $4f$ -состояния на уровень Ферми, что, например, приводит к неверному предсказанию основного антиферромагнитного состояния в гадолинии. Похожим образом в таких элементах, как тербий или гольмий, где $4f$ заполнена более чем наполовину и сильно спин-орбитальное взаимодействие, приближение LSDA неприменимо. В связи с этим предпринимаются попытки использовать приближение LSDA+U, где U — постоянная Хаббарда, которая показывает величину кулоновского и обменного взаимодействия с учетом орбитального момента $4f$ -электронов [102–104]. При этом, магнитные взаимодействия в РЗМ чрезвычайно чувствительны к выбору значения U: f -состояния становятся более локализованными при увеличении данного параметра, что уменьшает величину взаимодействия между электронами проводимости [105, 106]. В настоящее время еще не создан обменно-корреляционный функционал, способный корректно описать все электронные основные состояния элементарных РЗМ. В связи с этим попытки моделирования неколлинеарных, спиральных структур в РЗМ малоуспешны [107, 108].

В связи с определенными ограничениями первопринципных расчетов теоретическое исследование проблемы магнитного упорядочения в РЗМ также осуществляется в рамках модели молекулярного поля [79, 81, 109]. Она правильно описывает важные свойства ферромагнетиков, такие как наличие спонтанной намагниченности и ее температурной зависимости, высокотемпературный ход теплоемкости и восприимчивости [110]. При правильном учете природы исходного гамильтониана и взаимодействия можно с помощью этой теории рассчитать магнитные структуры, отвечающие экспериментальным данным, а также определить границы между фазами. Многообразие магнитных структур в РЗМ обуслов-

лено взаимным действием трех видов энергии — обменной, кристаллического поля и магнитоупругой, соответственно магнитное упорядочение в тяжелых РЗМ может быть получено в рамках модели молекулярного поля [72, 111, 112]. Каждый металл моделируется как линейная цепочка из N атомных монослоев, которая бесконечно распространяется в направлениях x (совпадает с одним из кристаллографических направлений в базисной плоскости гексагональной кристаллической решетки РЗМ) и y (совпадает с вертикальной кристаллографической осью c). Спины в каждом монослое обменно связаны со спинами в ближайшем и следующем за ближайшим монослоях. При таких предположениях гамильтониан записывается в виде:

$$\hat{H} = \mathcal{J}_1 \sum_{n=1}^{N-1} \vec{S}_n \vec{S}_{n+1} + \mathcal{J}_2 \sum_{n=1}^{N-2} \vec{S}_n \vec{S}_{n+2} + \sum_{n=1}^N \left[K_6^6(T) S_n^6 \cos 6\phi_n - g\mu_B \vec{S}_n \cdot \vec{H} \right], \quad (2)$$

где \mathcal{J}_1 и \mathcal{J}_2 — обменные интегралы, описывающие взаимодействие между ближайшими и следующими за ближайшими слоями соответственно, \vec{S}_n — спин в n -м монослое. В общем случае для гексагональной кристаллической решетки энергия магнитной кристаллической анизотропии записывается в виде

$$E_{anis} = K_2^0 P_2^0 \cos \Theta + K_4^0 P_4^0 \cos \Theta + K_6^0 P_6^0 \cos \Theta + K_6^6 S^6 \sin^6 \Theta \cos 6\phi,$$

где P_i^0 — полиномы Лежандра, углы Θ и ϕ обозначают взаимное расположение направления спина с осями c и x соответственно. В настоящей модели тяжелый РЗМ задается в виде бесконечной трансляции базисных плоскостей вдоль вертикальной оси, что физически справедливо, так как интерес для моделирования представляют именно длиннопериодические спиральные структуры и их производные. Они во всех тяжелых РЗМ наблюдаются, как правило, в базисной плоскости по направлению оси легкого намагничивания. По этой причине в рамках данной модели $\Theta = 90^\circ$, и поэтому в гамильтониане учитывается только вклад гексагональной анизотропии [113]. Температурные зависимости констант анизотропии $K_6^6(T)$ для рассматриваемых тяжелых РЗМ представлены в работе [114]. Гексагональная анизотропия обуславливает изменение угла поворота спина в слоях спиральной структуры. Последний член в соотношении (2) обозначает энергию взаимодействия полного магнитного момента атома с внешним магнитным полем (зеemanовский вклад). Внешнее магнитное поле в разработанной модели направлено вдоль оси легкого намагничивания (в случае рассматриваемых металлов оно совпадает с одной из кристаллографических осей в базисной плоскости ГПУ) и составляет 60° с осью x модели. В результате расчетов из условия равенства нулю момента вращения вектора полного механического момента в условиях термодинамического равновесия $\mathbf{J}_n \times \mathbf{H}_{eff}^n = 0$ определяется эффективное поле $\mathbf{H}_{eff}^n = -\frac{1}{g\mu_B} \frac{\partial \hat{H}}{\partial \mathbf{S}_n}$,

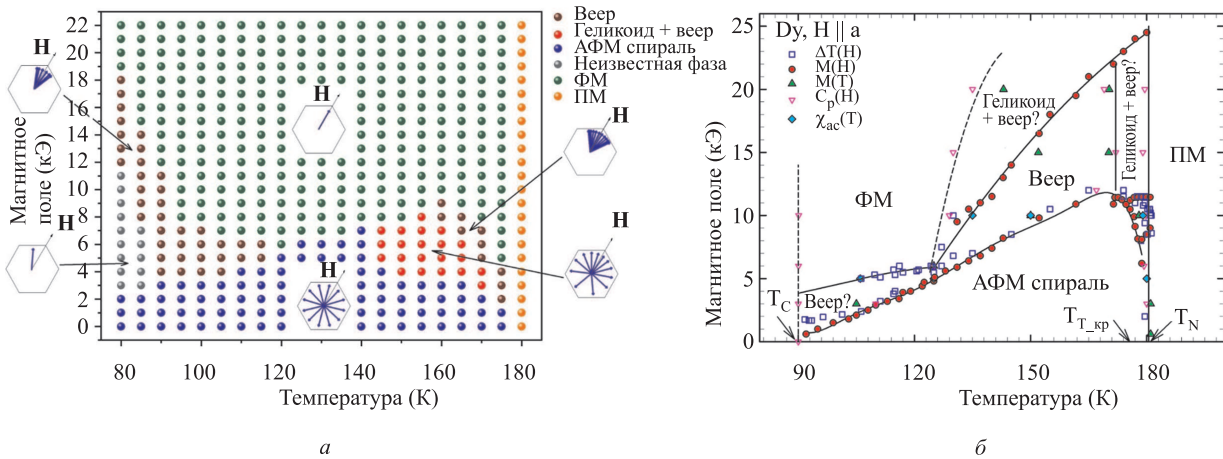


Рис. 3. Магнитная фазовая диаграмма монокристаллического диспрозия в интервале температур от 85 до 190 К в полях 0–25 кЭ: а — теория; б — эксперимент [72]

действующее на каждом слое, и находятся параметры равновесия, обеспечивающие минимальное значение энергии. К таким параметрам в разработанной модели относятся наборы (профили) температурных зависимостей среднего значения полного механического момента слоя $\langle J_n \rangle(T)$, $n = 1, \dots, N$ и угла поворота магнитного момента в спиральной структуре $\phi_n(T)$, $n = 1, \dots, N$ [115–118]. Полученные параметры далее используются для получения расчетных значений макроскопических свойств, например намагниченности $M = g\mu_B \langle J \rangle$. Проведенные экспериментальные и теоретические исследования позволили, например, построить уточненную магнитную фазовую диаграмму монокристаллического диспрозия (рис. 3).

Переход от АФМ к веерной фазе происходит в достаточно широком диапазоне магнитных полей, то есть не носит скачкообразный характер [119]. По экспериментальным данным настоящей работы фаза типа «веер» существует в области температур 125–180 К в диапазоне магнитных полей от 5 до 23 кЭ. Вместе с тем область существования веерной фазы может быть шире и занимать всю область в интервале 80–180 К [120], что подтверждается теоретическими расчетами. Области неизвестной и предположительно второй веерной фазы в области температуры Кюри также являются предметом дискуссии до настоящего времени. Так, в работе [72] впервые получены теоретические доказательства существования второй веерной фазы в интервале 90–120 К и 4–18 кЭ, возможно, ближнего порядка, которая ранее наблюдалась по результатам нейтронографических исследований [120]. Проведенные в работе [72] вычисления демонстрируют наличие такой обширной области искаженной спиральной АФМ-структуры, свойства которой соответствуют веерному упорядочению. При этом расчет показывает очевидную визуальную разницу между областями веерного упорядочения вблизи температур Кюри и Нееля. В низкотемпературной области магнитная структура больше напоминает искаженную АФМ-спираль с низким значением магнитного момента. Вблизи температуры Нееля роль промежуточной фазы с преобладающими АФМ свойствами выполняет структура типа геликоид+веер (helifan), тогда как

веерная структура в этом случае близка к коллинеарному ФМ-упорядочению. Угол раскрытия двух типов веерного упорядочения существенно зависит от температуры, что, в свою очередь, объясняется влиянием гексагональной анизотропии. В низкотемпературной области влияние гексагональной анизотропии более выражено, и веер является более «закрытым», обратная ситуация наблюдается вблизи температуры Нееля. Области существования антиферромагнитной спирали, коллинеарного ферромагнитного упорядочения и парамагнитного состояния практически одинаково определяются как экспериментально, так и в результате теоретического рассмотрения.

Разработанный в статьях [72, 111] подход распространен также на все тяжелые РЗМ (от гадолиния до тулия). Те или иные формы упорядоченных магнитных структур обнаружены в одиннадцати (из 15 или 17) РЗМ [121]. Наиболее интересными свойствами обладают именно тяжелые РЗМ, следовательно, они и наиболее полно изучены [30, 122–132]. В опубликованных работах имеется значительное расхождение в результатах, поскольку монокристаллические образцы, получаемые в настоящее время и исследованные в относительно современных работах, обладают значительно более высокой чистотой, чем те, которые использовались в ранних исследованиях. Тяжелые РЗМ изучались, в том числе авторами обзора, интенсивнее, чем более легкие [111, 133–144].

С учетом вышесказанного в обзоре проведен анализ наиболее полных и современных данных относительно магнитных фазовых диаграмм каждого металла тяжелого редкоземельного (РЗ) ряда в отдельности, полученных как непосредственно автором (гадолиний, тербий, диспрозий, гольмий), так и взятых из литературы (эрбий и тулий). Такой подход позволил выявить общие закономерности их магнитного упорядочения, уточнить с их учетом существующие магнитные фазовые диаграммы тяжелых РЗМ и построить для них универсальную магнитную фазовую диаграмму [100].

На рис. 4 представлены уточненные магнитные фазовые диаграммы тяжелых РЗМ: от гадолиния до тулия.

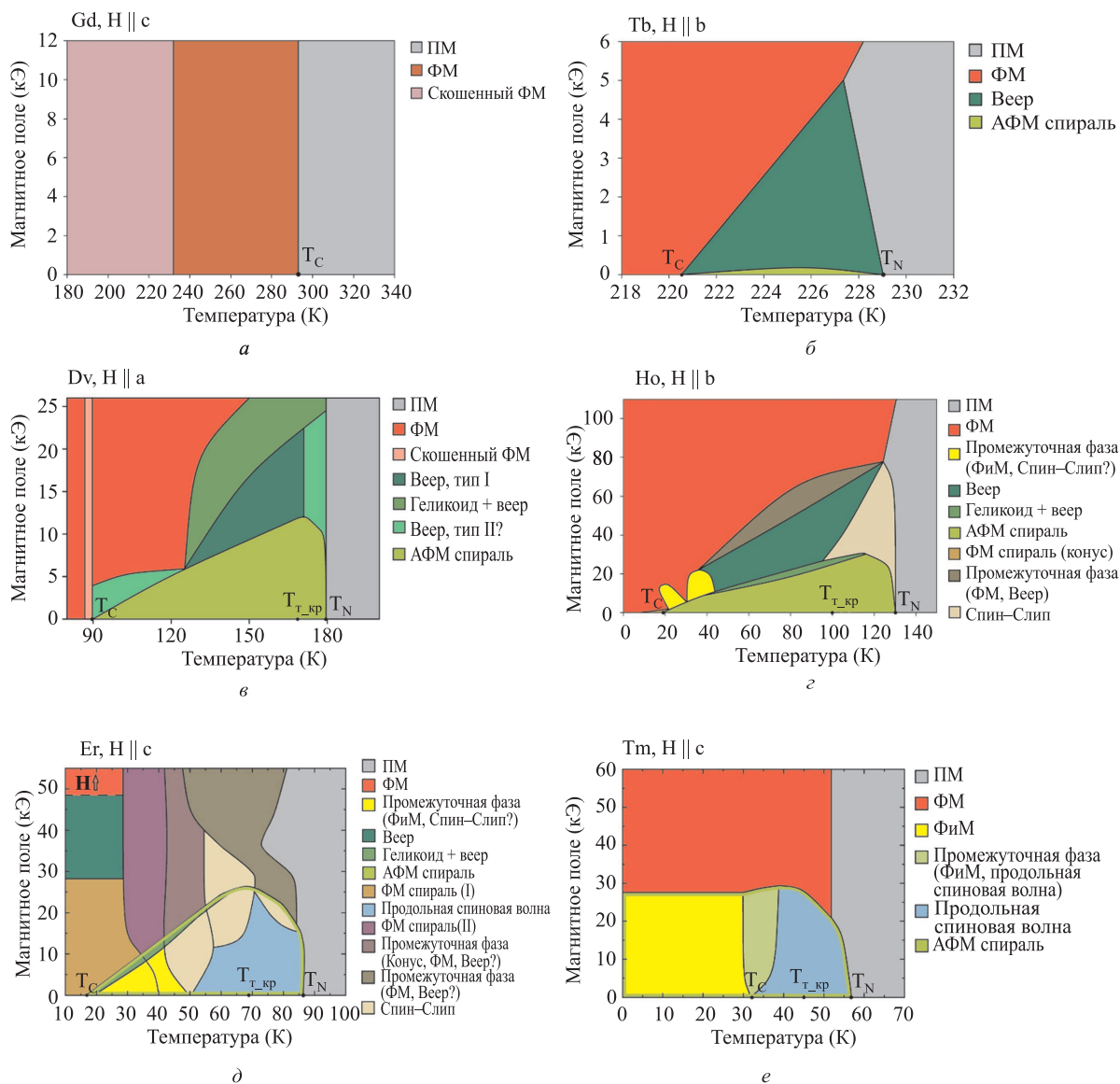


Рис. 4. Магнитные фазовые диаграммы: а — гадолиния, б — тербия, в — диспрозия, г — гольмия, д — эрбия и е — тулия [100]

В пяти из шести рассматриваемых тяжелых РЗМ обнаружены различные типы антиферромагнитного спинового упорядочения. Основным состоянием (при нулевой температуре в отсутствие магнитного поля) в тербии и диспрозии является коллинеарное ФМ-упорядочение в базисной плоскости. В гольмии и эрбии полного упорядочивания моментов в этой области не наблюдается, и структура имеет ферромагнитное спиральное расположение моментов (ферромагнитный конус) вдоль оси c . При этом в базисной плоскости сохраняется спиральная конфигурация. Причина перехода к конической структуре заключается в особенностях температурной зависимости коэффициентов аксиальной анизотропии [80]. В случае достаточно медленного температурного изменения параметров анизотропии вблизи температуры перехода ФМ-спираль (конус) — АФМ-спираль могут возникнуть дефекты спиральных структур, что, в свою очередь, приводит к появлению промежуточных фаз типа спинового проскальзывания, что, соответственно, наблюдается экспериментально в настоящей работе в гольмии и эрбии.

В тяжелых РЗМ существуют только два основных типа спинового упорядочения: продольные осцилляции спиновой амплитуды вдоль оси c (эрбий, тулий) и спиральная структура, в которой магнитные моменты находятся в базисной плоскости (тербий, диспрозий, гольмий). Более сложные структуры представляют собой комбинации этих двух типов упорядочения. Несмотря на то, что их существование обусловлено в основном обменными взаимодействиями, точная форма длиннопериодических структур определяется вкладами от анизотропии и магнитострикции, каждая из которых благоприятствует ферромагнитному порядку. При более низких температурах энергии, связанные с анизотропией и магнитострикцией, начинают доминировать, их вклад в уменьшение углов поворота спинов АФМ-спирали с понижением температуры растет. В работах [145–147] предполагается, что магнитострикция является доминирующим процессом, который стабилизирует ФМ-состояние. При переходе АФМ — ФМ энергетический барьер, разделяющий магнитоупорядоченные состояния, в основном компенсируется возрастаю-

щей при охлаждении магнитоупругой энергией [148, 149]. Доминирующий характер того или иного магнитного упорядочения оказался связан со знаком коэффициента, определяющего связь квадрупольного момента f -электронов с направлением вектора полного механического момента импульса J [150]. В тербии, диспрозии и гольмии коэффициент отрицателен, в то время как в эрбии и тулии — положителен. Этим объясняется тот факт, что в двух последних металлах компоненты кристаллического поля более высокого порядка благоприятствуют ориентации моментов параллельно оси c . При этом конкретное расположение моментов зависит от относительных величин и знаков эти компонент. Только в тулии все эффекты кристаллического поля благоприятствуют единственному направлению спинов параллельно оси c . В остальных тяжелых РЗМ всегда существует вероятность найти момент с компонентой вне плоскости, причем она увеличивается в ряду от гольмия до тербия.

До Второй мировой войны исследователями было изучено незначительное количество РЗМ, доступных в виде чистых металлов [151–153]. Развитие методик ионного обмена и экстракции из растворов, а также техники выделения металлов из руд [154] позволили получить такое количество чистого металла, которое было необходимо для обеспечения современного на тот момент уровня развития науки о РЗМ. При этом в те же годы впервые была поднята проблема влияния чистоты на физические свойства металлов [155–157], но, как правило, рассмотрение ограничивалось влиянием кислорода на свойства гадолиния из-за существования оксида в области низких температур [158–161]. Экспериментальное изучение критического поведения поликристаллического диспрозия (RRR=14) [162, 163] обнаружило существенное различие (~ 1 К) между значениями температуры Нееля, определенными тремя различными методами: измерением теплоемкости, магнитной восприимчивости и электросопротивления. Тогда же было высказано предположение, что такое расхождение может быть связано с неодинаковым по отношению к разным свойствам влиянию примесей. То есть чем сильнее данное свойство определяется влиянием решеткой кристалла, его фоновым спектром, тем значительнее это свойство будет зависеть от количества примеси. Справедливость предположения об избирательном влиянии примесей подтверждена исследованиями на монокристаллах [164–168]. Влияние примесей на ядерные свойства тяжелых РЗМ (гадолиния, тербия, гольмия) изучалось с помощью ядерно-магнитного резонанса [169–172] и с помощью методики IBPAD (in-beam time-differential perturbed angular distribution) [173–175]. В обоих последних случаях определялась величина сверхтонких магнитных полей и ядерных квадрупольных взаимодействий без обсуждения влияния примесей на макроскопические магнитотепловые свойства тяжелых РЗМ. Методы получения высокочистых металлов на протяжении последних десятилетий постоянно совершенствовались, при этом в настоящее время данные вопросы в физике лантаноидов практически

не изучаются. Дело в том, что весьма ограниченное число лабораторий могут себе позволить чрезвычайно дорогостоящие и длительные экспериментальные исследования высокочистых монокристаллов РЗМ. Центр подготовки материалов (лаборатория Эймса) имеет данные о химической чистоте всех изготавливаемых образцов РЗМ, но в настоящее время это только поликристаллические образцы. Последние высокочистые монокристаллические образцы были приготовлены в конце 1990-х гг., и поиск информации об их химической чистоте сейчас весьма затруднителен. При оценке степени химической чистоты «старых» образцов можно с большой уверенностью сказать, что она, по крайней мере, сравнима с чистотой вновь производимых поликристаллических образцов (99.5–99.9 масс. %).

Также для косвенной оценки чистоты ранее активно применялся метод измерения отношения значений сопротивления образца при различных температурах $\frac{\rho_{300}}{\rho_{4.2}}$ (RRR) [176–178], однако в настоящее время его применение, несмотря на относительную простоту, не встречается [179]. Существование локальных структурных изменений зависит от количества примесей и дефектов в образце, о чем упоминалось в ряде теоретических работ [180–182]. Одной из последних на сегодняшний день работ, в которой рассматривается влияние примесей в тяжелых РЗМ, является работа [183]. При этом строгое теоретическое объяснение влияния химической чистоты на свойства РЗМ в ней отсутствует. Приводятся частные примеры изменения намагниченности гадолиния [184, 185] в зависимости от содержания кислорода, а также увеличения «магнитной чувствительности» к внешнему магнитному полю на примере изменения теплоемкости эрбия в зависимости от чистоты образцов [127]. Вместе с тем делается важное наблюдение относительно важности учета примесей в атомных, не весовых процентах. Атомная масса тяжелых РЗМ, как правило, гораздо больше атомной массы основных примесей, поэтому представление химической чистоты в единицах весовых процентов неизбежно завышает ее величину.

Таким образом, в идеальном случае важно учитывать конкретное число атомов примеси, что открывает перспективу для использования современных методов математического моделирования и численного расчета при решении данной задачи, что и было сделано в работе [101]. В ней показано, что добавление примеси смещает уровень энергии Ферми, что приводит к изменению плотности электронных состояний на уровне энергии Ферми и, соответственно, изменяется значение спиновой поляризации. Уменьшение плотности электронных состояний при добавлении кислорода или железа согласуется с экспериментальным фактом, согласно которому сопротивление чистых материалов меньше, чем материалов с примесями. Отдельно стоит отметить вклад примеси атома из $3d$ -группы, которая увеличивает спиновую поляризацию системы. Примесь редкоземельного металла незначительно влияет на электронную структуру образца, что связано с неучетом спин-орбитального взаимодействия в используемых для расчетов скалярных псевдопотенци-

ах, и является явным ограничением используемой для расчетов модели, за исключением примеси гадолиния, в котором спин-орбитальное взаимодействие равно нулю. В работе также обнаружено смещение температур фазовых переходов в область более низких температур для «грязных» образцов (в случае преобладания магнитных примесей), что облегчает формирование магнитного упорядочения с большим значением момента (например, ФМ) в области низких полей. Вместе с тем наблюдается увеличение значения критических полей фазового перехода (в случае преобладания парамагнитных примесей), что затрудняет или расширяет область фазовой трансформации между антиферромагнитными (АФМ) и метастабильными магнитными структурами (веер, веер со структурой геликоида). Примесь препятствует образованию «классической» АФМ-спирали, искажая и даже разрушая ее. Таким образом, эволюция фазового перехода в «грязных» образцах изменяется. Примесь в данном случае является точкой пиннинга, и, соответственно, большее значение внешнего магнитного поля необходимо для изменения начального состояния. В целом в более «чистых» образцах наблюдается большее многообразие спиновых структур по сравнению с «грязными» образцами. В зависимости от их химической чистоты также наблюдаются аллотропные модификации РЗМ [186, 187], при этом в работе [183] подчеркивается, что новые фазы могут формироваться исключительно за счет влияния примесей, фактически являясь «откликом» на внешнее магнитное поле со стороны атома примеси или их соединений, а не самого изучаемого материала [188, 189].

Другим типом дефектов, которые влияют на свойства тяжелых РЗМ, является появление дислокаций, связанных с деформацией образцов. Известно, что при своем движении в кристаллической решетке дислокация преодолевает различного рода энергетические барьеры. Торможение осуществляют либо элементарные возбуждения в объеме кристалла (например, фононы), либо потенциальный рельеф самой решетки — барьеры Пайерлса-Набарро [190–193]. К аналогичному эффекту может приводить и наличие других дефектов решетки — например вакансий, примесных и межузельных атомов. Строгая оценка относительного влияния потенциального рельефа решетки и силовых полей точечных дефектов на подвижность дислокаций в различных кристаллических структурах в настоящее время отсутствует. Для детального изучения требуется проведение экспериментов на сжатие/растяжение одних и тех же высокочистых образцов РЗМ.

3. МАГНИТНЫЕ И МАГНИТОТЕПЛОВЫЕ СВОЙСТВА СПЛАВОВ НА ОСНОВЕ ЖЕЛЕЗА И РОДИЯ

Внимание ученых к сплавам семейства FeRh обусловлено в основном двумя причинами: во-первых, окончательно не объяснена природа магнитного фазового перехода первого рода АФМ—ФМ, во-вторых, сплавы на основе FeRh являются перспективными с точки зрения практического применения в силу того, что в них наблюдается гигантская

величина МКЭ. Фазовый переход в сплавах на основе железо-родий, в том числе легированных другими металлами, происходит в области температур, близких к комнатным (+7–+60°C). Именно возможность их использования в этой «удобной» области температур (нет необходимости получения сверхнизких температур или сильного нагрева) обуславливает возможность их применения в технологии магнитной записи [194]. Основным недостатком, некоторым образом ограничивающим применение материала, является высокая рыночная стоимость родия. В то же время вопрос стоимости не играет большой роли в высокотехнологичной медицине, где сплавы железо-родий могут применяться в технологии контролируемого высвобождения лекарств из имплантируемых устройств [195–198]). В последние годы интерес научного сообщества к сплавам на основе FeRh существенно вырос [199–205]. Последней на сегодняшний день работой, в которой систематизированы все имеющиеся к настоящему моменту сведения о сплавах на основе железо-родий, является обзорная работа [206]. В системе FeRh присутствуют следующие равновесные фазы, показанные на фазовой диаграмме [207]:

- жидкая фаза (область L на фазовой диаграмме), которая сохраняется при температурах выше 1550°C;
- ПМ фаза с 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 ФМ-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).

В работах [208, 209] впервые экспериментально показан фазовый переход первого рода АФМ—ФМ в сплаве Fe₅₀Rh₅₀. Этот переход происходит при температуре $T_{пер} \sim 320$ К и сопровождается увеличением объема примерно на 1% [20, 210, 211]. В работе [212] на основе расчетов из первых принципов получено увеличение объема ячейки на 2,4 %. Фазовый переход проявляет температурный гистерезис и температурную область сосуществования фаз АФМ и ФМ [213]. Рентгенографические исследования показали, что переход АФМ—ФМ является изоструктурным [214]. Сплав Fe₅₀Rh₅₀ имеет кристаллическую структуру типа CsCl [209, 214]: каждый атом Rh расположен в центре куба, на восьми вершинах которого находятся атомы Fe. Из нейтронографических исследований и мессбауэровской спектроскопии известно, что в ФМ-фазе наблюдается коллинеарное упорядочение магнитных моментов атомов Fe (3.2 μ_B /атом) и Rh (0.9 μ_B /атом) [215,

216]. При более низкой температуре (ниже 320 К) наблюдается АФМ–структура, в которой атомы Fe образуют две магнитные подрешетки с противоположными направлениями магнитных моментов [217]. Магнитные моменты атомов Fe в АФМ–фазе составляют $3.3 \mu_B$ [218], атомы Rh имеют нулевые значения магнитного момента [219, 220]. При температуре Кюри $T_C = 675$ К сплавы FeRh испытывают фазовый переход второго рода в парамагнитную (ПМ) фазу. В области фазового перехода первого рода сплавы $Fe_{1-x}Rh_x$ ($0.46 < x < 0.52$) проявляют различные функциональные свойства, такие как гигантская магнитоупругость (величина объемной магнитоупругости $\omega = 8.2 \times 10^{-3}$) [11], гигантское магнитосопротивление $\Delta R/R \sim 50\%$ [12].

Первые результаты, связанные с изучением изменения магнитной части энтропии при фазовом переходе первого рода в сплаве FeRh, а также в сплавах FeRh, допированных Pd, Pt и Ir, выполнены в работах [13, 210]. Первые прямые измерения МКЭ в этих материалах были выполнены на физическом факультете МГУ им. М. В. Ломоносова [10, 221–223] на образцах сплава $Fe_{49}Rh_{51}$. В отожженных образцах адиабатическое изменение температуры в поле 1.95 Тл составило 3.8 К, в закаленном образце — 12.9 К. При дальнейших исследованиях были также зарегистрированы значительные величины изменения магнитной части энтропии ($13–20$ Дж/кг $^{-1}$ К $^{-1}$) и адиабатического изменения температуры (7 – 12.9 К) во внешнем магнитном поле 2 Тл, в том числе в работах с участием автора [23, 222, 224, 225]. При этом FeRh до настоящего времени удерживает рекорд измеренного экспериментального значения адиабатического изменения температуры по сравнению с любым другим магнитокалорическим материалом [206, 226].

Установление причины перехода — одна из основных задач при изучении этих сплавов. Киттель предположил, что увеличение параметра кристаллической решетки при переходе АФМ–ФМ связано с инверсией знака обменной энергии при определенном значении этого параметра [227]. Модель Киттеля предполагает строгую зависимость обменного интеграла от параметра решетки и, соответственно, теплового расширения и давления, при этом данная модель не могла объяснить сильное изменение энтропии при переходе в FeRh. В теории, предложенной в работе [228], предполагается, что обменный интеграл не имеет строгой зависимости от параметра решетки и остается постоянным вплоть до температуры Кюри. Авторы отмечают, что данная модель позволяет получить значение изменения энтропии, а также изменение критического поля с температурой.

Вместе с тем расчеты, основанные на первых принципах, показывают наличие существенных изменений, происходящих в электронной структуре при переходе [229–236]. Феноменологическое объяснение АФМ — ФМ перехода в сплавах FeRh с точки зрения увеличения плотности состояний в результате гигантского объемного расширения представлено в работе [237]. Авторы пересмотрели соотношение между плотностью состояний на уровне Ферми

и знаком косвенного взаимодействия. В результате показано, что ФМ–состоянию соответствует высокая плотность состояний на уровне Ферми. В работах [24, 238, 239] высказываются предположения о том, что причиной резкого АФМ — ФМ перехода является изменение электронной части энтропии, которое происходит вследствие изменения плотности состояний на поверхности Ферми из-за изменений в зонной структуре при переходе. Вместе с тем в работе [217] на основе теоретических рассмотрений из первых принципов делается вывод, что причиной перехода в FeRh является существование двух магнитных состояний атомов Rh, связанных с конкурирующими ферромагнитным Fe–Rh и антиферромагнитным Fe–Fe обменными взаимодействиями. Согласно модели Бина–Родбелла [240, 241] величина обмена зависит от межатомных расстояний, что может создавать условия для возникновения фазового перехода первого рода. Теоретические рассмотрения магнитных свойств из первых принципов [233] показывают, что очень слабые изменения стехиометрического состава FeRh оказывают сильное влияние на фазовый переход. В частности, рассматривалось наличие небольшой доли (до 2 процентов) замещений атомов Rh атомами Fe в сплаве и атомов железа атомами родия, 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 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 около 40% в эту величину.

В ряде работ [199, 242–247] переход АФМ–ФМ в сплавах железо–родий индуцируется нагревом фемтосекундным лазерным импульсом. Сверхбыстрые измерения, основанные на эффекте Керра, показывают, каким образом атомы в сплаве FeRh взаимодействуют в течение времени, сравнимого с характерными временами обменного взаимодействия (10–100 фс) [248]. В результате исследований получено, что магнитный переход АФМ–ФМ в пленке FeRh происходит значительно быстрее, чем структурный. Таким образом, авторами делается важное заключение, что изменение магнитных свойств при фазовом переходе в FeRh 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 возбуждением электронной подсистемы [245]. Однако в работе [199] сделано заключение, что магнитный и структурный переходы идут одновременно. Таким образом, даже проведение сверхбыстрых измерений с применением фемтосекундных лазеров не дает определенного ответа о причинах, вызывающих фазовый переход в сплавах FeRh.

Таким образом, в литературе существует несколько конкурирующих объяснений взаимосвязи изменений в кристаллографической, электронной и магнитной структурах сплавов FeRh. Одновременное исследование изменений в магнитной и кристаллической подсистемах является технически сложной задачей, что приводит к возникновению противоречивых данных о механизмах, вызывающих фазовый переход в FeRh.

В работе [249] предложена теоретическая модель, которая объясняет механизм фазового перехода первого рода АФМ—ФМ в сплавах железо—родий. Благодаря большим значениям магнитоэлектрических эффектов, а также зависимости температуры Нееля (фазового перехода АФМ—ФМ) и Кюри от давления в сплавах FeRh [13, 20] в работе удалось разработать обменно стрикционную модель ферромагнетика (на примере сплава железо—родий) с учетом параметров экспериментальной зависимости температуры Кюри от объема кристаллической ячейки [250–253]. В модели рассматривается эквивалентный сплав Fe₅₀Rh₅₀, также предполагается, что магнитный момент атомов родия в АФМ-фазе равен нулю, что находится в согласии с большинством экспериментальных данных [219, 220, 254] и теоретических расчетов [236, 255], поэтому магнитный порядок АФМ-фазы формируется атомами железа.

Результаты расчетов свидетельствуют о том, что причиной АФМ—ФМ фазового перехода в сплавах FeRh является появление ненулевого магнитного момента на атомах родия при одновременном увеличении объема решетки в сочетании с уменьшением абсолютного значения обменного интеграла J_{12} . Существование двух магнитных состояний атомов Rh связано с конкурирующими обменными взаимодействиями ферромагнитного (Fe–Rh) и антиферромагнитного (Fe–Fe) типов. ФМ-порядок появляется в сплаве в момент, когда подрешетка атомов Fe (в антиферромагнитном в тот момент сплаве FeRh) нагревается выше температуры фазового перехода АФМ—ФМ, при этом изменяется межатоное расстояние и обменный интеграл соответственно. Спиновые флуктуации в подрешетке атомов железа приводят к возникновению локального обменного взаимодействия в местах расположения атомов Rh. Косвенный ферромагнитный обмен через индуцированные магнитные моменты атомов родия превышает прямой антиферромагнитный обмен Fe–Fe, смещая общий баланс в сторону ФМ-упорядочения. Таким образом, локальное обменное поле возникает вначале в виде зародышей ФМ-упорядочения в местах расположения атомов родия, постепенно увеличивая область ФМ-порядка на весь объем сплава. Равновесное значение параметра кристаллической решетки в ФМ-состоянии больше, чем в АФМ. Соответственно переход АФМ—ФМ сопровождается расширением кристаллической решетки.

Особенности изготовления образцов сплава железо—родий описаны в работах [11, 222, 256–258], при этом в структуре сплавов FeRh при нарушении режимов их изготовления могут возникать различные дефекты, которые оказывают влияние на свойства материала. Однако систематических

исследований корреляции параметров синтеза и особенностей АФМ—ФМ перехода в сплавах железо—родий не существует. Авторами работы [22] было продемонстрировано, что скорость охлаждения после достижения температуры термического отжига (1273 К) сильно влияет на величину dM/dT вблизи температуры АФМ—ФМ фазового перехода и на величину ΔS_M , а также потери, связанные с магнитным гистерезисом. Процесс фазового перехода быстро закаленного образца протекает гораздо более резко (величина dM/dT больше), чем медленно охлажденного образца. Кроме того, изменение намагниченности в быстро закаленном образце, $\Delta_M \approx 133$ ед/г, на 14% больше, чем соответствующее изменение в медленно охлажденном образце, и находится в хорошем согласии с литературными данными (134 ед/г в поле 2 Тл [23]), что также влияет на увеличение значения МКЭ в быстро закаленном образце на 15–20%.

Магнитоструктурный фазовый переход в объемных сплавах FeRh, полученных методом дуговой плавки, может проявлять плохую воспроизводимость. Дуговая и индукционная плавки — два метода получения объемных сплавов железо—родий, при этом первый способ гораздо чаще применяется в лабораторных условиях из-за своей доступности, простоты и низкой стоимости. Однако после плавки требуется длительный высокотемпературный термический отжиг в вакууме или атмосфере инертного газа для получения образцов с высокоупорядоченной кристаллической структурой типа CsCl. Это условие необходимо для существования резкого АФМ—ФМ перехода в сплаве. При этом, если сравнить результаты, полученные различными исследовательскими группами, при использовании метода дуговой плавки, например для получения состава сплава Fe₄₈Rh₅₂ [13, 259, 260], можно заключить, что характерные особенности фазового перехода сильно меняются даже при использовании одного и того же метода плавки. Естественно, более существенные различия ожидаются при получении одного и того же состава двумя различными методами плавки. Так, в работе [261] объемные сплавы Fe_{100-x}Rh_x с $x = 50$ и 51 были изготовлены методом дуговой плавки с последующим термическим отжигом. В области фазового перехода образцы сильно отличаются друг от друга, то есть при термическом отжиге после дуговой плавки не удалось добиться однородного распределения железа и родия в микроскопическом масштабе. В той же работе [261] дополнительно к ранее изученным образцам, полученным методом дуговой плавки, были изготовлены объемные сплавы номинального состава Fe_{100-x}Rh_x с $x = 50, 50.5$ и 51 ат. % методом индукционной плавки. Наблюдается одинаковая степень резкости фазового перехода и повторяемость формы температурных зависимостей намагниченности для образцов состава 49:51, достаточная повторяемость (расхождение 1–3%) наблюдается в образце 49.5:50.5, но для образцов 50:50 величина скачка намагниченности Δ_M отличается примерно на 10% при 400 К.

Исходя из обсуждаемых результатов, а также согласно теории [233] о существенном влиянии дефектов на магнитотепловые свойства, в частности МКЭ, сплавов семейства железо–родий, в работе [224] предложена эмпирическая модель и проведены прямые измерения МКЭ, характеризующие и объясняющие влияние дефектов кристаллической структуры на положение температуры перехода и величину МКЭ в бинарном сплаве железо–родий. Предполагается, что в сплаве железо–родий существует слабый динамический магнитный отклик дальнего порядка, который может быть смоделирован следующим образом. Его изменение во времени настолько медленно, что в каждый момент времени t_i можно считать термодинамическое равновесие достигнутым, а параметры ферро- и антиферромагнитного порядков, $m_f(t_i)$ и $m_a(t_i)$, усредненные по химическим составам, и значение МКЭ ΔT для каждого значения магнитного поля (t_i) известными. Наличие такого отклика приводит к появлению дополнительного к внешнему полю $H(t_i)$ эффективного магнитного поля $H_{эфф} = Cm_f(t_{i-1})$, которое зависит от значения общей намагниченности, при этом феноменологический параметр $C = 3.8$ Тл. На экспериментальных зависимостях $\Delta T(H)$ наблюдается гистерезис при изменении магнитного поля (около 1.2 Тл) и невозвращение температуры образца к начальному значению после одного цикла изменения магнитного поля.

На рис. 5 представлена зависимость $\Delta T(H)$ для трех полных циклов изменения магнитного поля при 323 К. Во время первого цикла ΔT_1 достигает -7.5 К, в процессе второго и третьего циклов МКЭ приблизительно в два раза меньше (-3.4 К). Вид кривых позволяет предположить, что значение МКЭ в последующих циклах уменьшается за счет эффекта «невозвращения». Данное предположение оказывается справедливым для всех магнитокалорических материалов, испытывающих фазовый переход первого рода, в случае нескольких циклов намагничивания/размагничивания [23, 262].

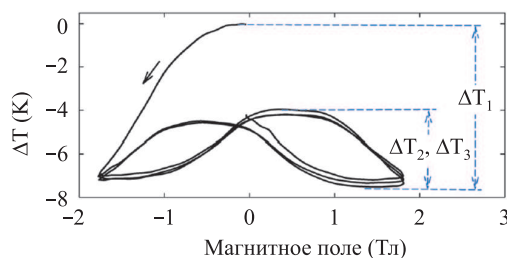


Рис. 5. Полевые зависимости МКЭ $\Delta T(H)$, полученные в ходе трех полных циклов изменения магнитного поля при 324 К в образце $\text{Fe}_{50.4}\text{Rh}_{49.6}$ [224]

С практической точки зрения данное обстоятельство означает меньшую эффективность охлаждения в магнитных рефрижераторах, использующих многоступенчатые циклы намагничивания/размагничивания. Наличие полевого гистерезиса МКЭ также должно приниматься во внимание.

4. СТРУКТУРНЫЕ, МАГНИТНЫЕ И МАГНИТОТЕПЛОВЫЕ СВОЙСТВА ТРЕХКОМПОНЕНТНЫХ СПЛАВОВ СЕМЕЙСТВА ЖЕЛЕЗО–РОДИЙ, ЛЕГИРОВАННЫХ ПАЛЛАДИЕМ

Несмотря на то, что бинарный сплав железо–родий изучен довольно хорошо и обладает рекордными значениями магнитотепловых свойств, тем не менее максимальные значения этих свойств наблюдаются в области температур выше комнатной ($\sim 60 - 80^\circ\text{C}$), что требует изучения легированных сплавов семейства железо–родий с более низкими значениями температур переходов и практически такими же значениями магнитотепловых свойств.

В литературе встречается довольно мало работ, посвященных изучению сплавов железо–родий, легированных третьим элементом. Предыдущие исследования указывают на то, что частичное замещение родия в сплавах FeRh такими металлами, как палладий, платина, иридий, никель, медь, хром, рутений и др., приводит к смещению температуры фазового перехода, уменьшению величины МКЭ, уширению его пика на температурной кривой, изменению удельного сопротивления [256, 263–267]. Изменение температуры магнитного перехода сплавов на основе FeRh при добавлении небольшого количества Co, Ni и Pd изучалось в работе [268]. Можно отметить различный характер зависимости температуры перехода от концентрации для различных добавок: если для Co и Ni зависимость имеет линейное поведение, то для Pd наблюдается характерный минимум при $x = 0.08$. В работе [269] также исследованы сплавы $\text{FeRh}_{1-x}\text{M}_x$, где $\text{M} = \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Pd}, \text{Ir}, \text{Pt}$. Отмечено, что замена родия $3d$ -металлом приводит к снижению температуры перехода вследствие того, что магнитный момент атома замещающего металла стабилизирует ФМ-фазу.

Добавление в сплав атома третьего типа может привести к реализации отличной от кубической кристаллической структуры. Например, в работе [270] исследованы сплавы $\text{FeRh}_{1-x}\text{Pt}_x$, имеющие объемно-центрированную тетрагональную (ОЦТ) структуру. Как правило, легирование большим количеством третьего элемента в кристаллической решетке может привести к изменению ее симметрии от объемно-центрированной кубической (ОЦК) до ОЦТ или орторомбической [271, 272]. В работе [273] выявлено необычное поведение в сплаве FeRh: длина связи между вторыми соседними атомами Fe–Fe и Rh–Rh больше, чем длина связи между первыми соседями Fe–Rh или Rh–Fe в структурах типа ОЦК выше температуры перехода АФМ – ФМ. Наблюдаемые результаты позволили авторам сделать вывод, что локальные спиновые (магнитные) флуктуации и флуктуации расстояния между атомами Fe–Fe (структурные флуктуации) играют важную роль в управлении метамагнитным переходом, при этом гибридизация в сплаве FeRh связана со статической стабильностью каждой магнитной фазы [274].

Важным практическим результатом является значительное увеличение хладоемкости при легировании сплава $\text{Fe}_{50}\text{Rh}_{50}$, даже несмотря на большие

потери на гистерезис. Если величина хладоемкости для двухкомпонентной системы $\text{Fe}_{50}\text{Rh}_{50}$ составляет около 150 Дж/К, то для легированных систем $\text{Fe}_{50}(\text{Rh}_{49}\text{Cu}_1)$, $\text{Fe}_{50}(\text{Rh}_{47}\text{Pd}_3)$, $\text{Fe}_{50}(\text{Rh}_{48}\text{Cu}_2)$, $(\text{Fe}_{47.5}\text{Ni}_{1.5})\text{Rh}_{51}$ значение RC увеличивается до 170–210 Дж/кг [264]. Возрастание величины RC связано с присутствием в объемном образце небольших случайных закаленных областей и локальных дефектов. Добавление небольшого количества *3d*- или *4d*-переходного металла в решетку FeRh приводит к уширению перехода, что, в свою очередь, может способствовать выигрышу в производительности охлаждения.

Впервые составы с палладием $\text{Fe}_{48}\text{Rh}_{46}\text{Pd}_6$ и $\text{Fe}_{48}\text{Rh}_{49}\text{Pd}_3$ рассматриваются в работе [210], для них наблюдается существенное уменьшение температуры фазового перехода по сравнению со сплавом железо–родий, на 23 и 49% соответственно, при практически аналогичном уменьшении изменения магнитной части энтропии за счет исчезновения магнитного момента на родии в АФМ–состоянии. Следующие систематические исследования этих сплавов произошли почти 30 лет спустя [267]. В этой работе в сплавах с небольшим содержанием палладия $\text{Fe}_{49}(\text{Rh}_{1-x}\text{Pd}_x)_{51}$, где $x = 0 - 0.14$, измерялись намагниченность, электрическое сопротивление, магнитосопротивление и теплоемкость. Магнитное состояние и электрические свойства рассматриваемых соединений сильно зависят от количества атомов замещения за счет зависимости магнитных фазовых переходов от электронной структуры, при этом полевые и температурные переходы первого порядка сопровождаются гигантским магнитосопротивлением ($\Delta\rho/\rho$ до -88%).

Изменение магнитокалорических параметров при частичной замене родия в сплавах FeRh было исследовано в работе [256]. 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 $x = 0; 0.01; 0.03; 0.06; 0.07; 0.08; 0.09$. Можно заметить монотонное изменение свойств при увеличении содержания Pd в сплавах $\text{Fe}_{49}(\text{Rh}_{1-x}\text{Pd}_x)_{51}$, где $x = 0; 0.01; 0.03; 0.06; 0.07; 0.08; 0.09$. При увеличении содержания Pd увеличивается ширина гистерезиса, а также смещение температуры перехода, в то время как значение изменения магнитной части энтропии уменьшается. При увеличении содержания Pd наблюдается уменьшение примерно в 2 раза относительно двухкомпонентного сплава FeRh максимальной величины изменения магнитной части энтропии и температуры перехода. Впервые о динамике перехода и сосуществовании фаз в объемном образце с палладием $\text{Fe}_{49}(\text{Rh}_{0.93}\text{Pd}_{0.07})_{51}$ говорится в работах [275, 276], при этом для исследования используются косвенные методы измерения электрического и магнитосопротивления. Обнаружена критически медленная динамика перехода в полях выше 6 Тл (температура перехода составляет в этом поле около 50 К) и полное исчезновение перехода в более высоких полях до 8 Тл, что приводит к сосуществованию АФМ–фазы и ферромагнитных

включений по типу спинового стекла (glass like arrested state (GLAS), которые исчезают при нагреве образца. Нейтронные исследования сплавов железо–родий и тем более сплавов с палладием также весьма редки. Единственной на сегодняшний день работой, описывающей систематические нейтронографические исследования объемных сплавов железо–родий с палладием $\text{FeRh}_{1-x}\text{Pd}_x$, где $x = 0.53 - 0.61$, является [272]. Важно отметить, что в данной работе рассматриваются такие концентрации палладия, при которых основной фазой сплава является объемно-центрированная тетрагональная, а не кубическая, которая обеспечивает рекордные величины магнитотепловых свойств. Авторами делаются следующие выводы: замещение родия палладием стабилизирует ОЦ тетрагональную решетку сплава при увеличении концентрации палладия; в зависимости от концентрации палладия в сплавах наблюдается либо переход АФМ–ПМ, либо АФМ–ФМ для $x = 0.35 - 0.53$ и $x = 0.53 - 0.61$ соответственно; ниже комнатной температуры обнаружена новая ФМ–фаза с орторомбической симметрией.

В работе [277] для всего класса трехкомпонентных сплавов $\text{Fe}_{50}\text{Rh}_{50-x}\text{Pd}_x$ ($x = 1.9; 3.7; 5.6; 6.3; 7.4; 9.3; 12.5; 18.8$ и 25.0) теоретически было установлено, что при низких концентрациях Pd ($x < 25$) по мере увеличения концентрации палладия параметр ячейки ФМ–фазы также увеличивается с соответствующим ростом объема ячейки (от 0.2 до 1.9%). Не наблюдается значительных изменений средних значений магнитных моментов атомов Fe ($3.16 \mu_B$) и Rh ($1.01 \mu_B$) по сравнению с бинарным сплавом FeRh, а атомы Pd приобретают магнитные моменты $\sim 0.3 \mu_B$. С увеличением концентрации палладия тетрагональная структура становится все более энергетически выгодной: с увеличением x разница в энергии между кубической структурой АФМ и ФМ уменьшается. Вместе с тем, по мере увеличения значения x АФМ–фаза становится менее стабильной по сравнению с ФМ, что приводит к уменьшению температуры перехода с увеличением концентрации палладия. Оценка изменения энтропии по данным плотности состояний дает значения от 1 до 9 Дж/(моль·К) в зависимости от концентрации палладия. Самое низкое значение плотности состояний на уровне Ферми наблюдается при концентрации палладия, равной 3.7, когда ФМ–фаза наиболее стабильна. Противоположная ситуация имеет место в случае, где указанная концентрация равна 6.3.

Экспериментальные значения магнитных моментов/атом в рассматриваемых образцах по данным дифракции нейтронов [278] хорошо согласуются с расчетными результатами. Результаты моделирования показывают, что в ферромагнитном состоянии уменьшение магнитного момента на кристаллическую ячейку связано с уменьшением магнитного момента на атом железа по мере роста концентрации Pd. Оно является следствием снижения обменного интеграла в результате тетрагонализации кристаллической решетки типа B2.

Изучение процесса тетрагонализации кристаллической решетки в случае добавления палладия

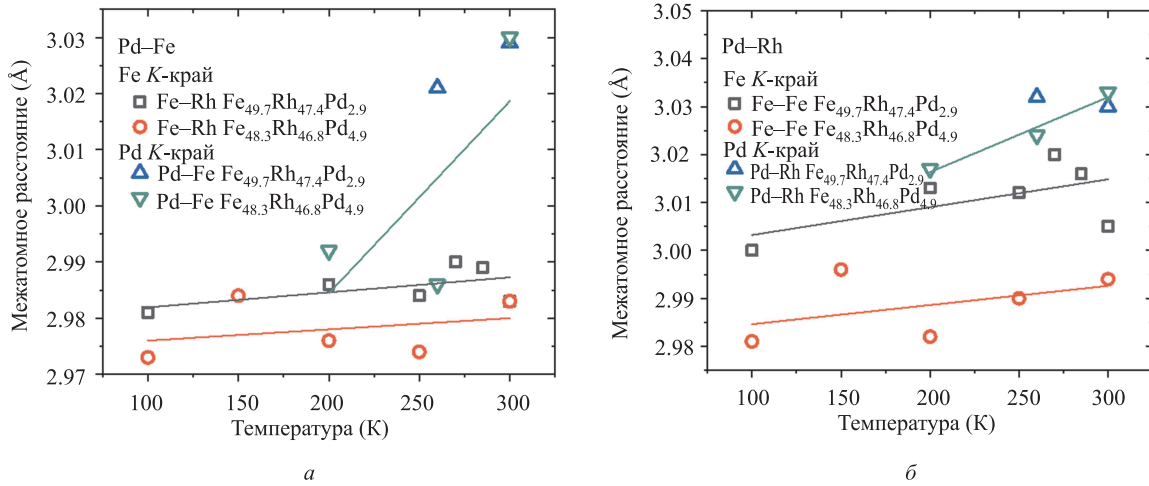


Рис. 6. Температурная зависимость межатомных расстояний в Fe_{49.7}Rh_{47.4}Pd_{2.9} и Fe_{48.3}Rh_{46.8}Pd_{4.9} для (а) ближайших соседей (NN) и (б) соседей, следующих за ближайшими

проводилось в работе [279] с помощью анализа EXAFS (Extended X-ray absorption fine structure). На рис. 6 показана температурная зависимость межатомных расстояний в сплавах Fe_{49.7}Rh_{47.4}Pd_{2.9} и Fe_{48.3}Rh_{46.8}Pd_{4.9} для (а) ближайших соседей, пара Pd–Fe (NN); полученное значение умножено на $2/\sqrt{3}$, согласно требованиям симметрии структуры B2 и (б) соседей, следующих за ближайшими, пара Pd–Rh.

Расстояния между соседями, следующими за ближайшими, больше по сравнению с расстояниями между ближайшими соседями, аналогично наблюдаемому поведению в бинарных сплавах [273, 274] то есть локальное искажение кристаллической решетки также существует и в сплавах FeRh, легированных Pd. При этом искажение наблюдается в более широком диапазоне температур, а не только выше температуры перехода АФМ–ФМ. Межатомные расстояния Fe–Rh, Fe–Fe и Rh–Rh в трехкомпонентных образцах на 0.02 Å и 0.04 Å соответственно больше, по сравнению с соответствующими значениями бинарного сплава Fe_{50.4}Rh_{49.6} [273]. Таким образом, локальная структура вокруг атома Pd в сплавах типа FeRhPd более искажена (расстояния между атомами увеличены) по сравнению с окружением атомов Rh в бинарных сплавах. Кроме того, межатомные расстояния Pd–Fe и Pd–Rh увеличиваются сильнее, чем расстояния Fe–Rh и Fe–Fe вблизи температуры перехода. Это может означать, что центрами зарождения новой фазы в трехкомпонентных системах являются атомы, расположенные вблизи палладия. Таким образом, замена родия на палладий приводит к локальному искажению кристаллической решетки (ее тетрагонализации), что, в свою очередь, способствует уменьшению расстояния между атомами железа, находящимися непосредственно рядом с палладием. В результате искажения увеличивается межатомное расстояние между первым и вторым ближайшими соседями палладия, что, в свою очередь, уменьшает величину обменного взаимодействия между ними. Наличие локальной тетрагонализации кристаллической решетки и уменьшение обменного взаимодействия между ближайшими атомами железа вызывает снижение температуры фазового перехода.

Данные нейтронной дифракции были получены в работе [278] для образцов Fe_{48.3}Rh_{46.8}Pd_{4.9} и Fe_{49.7}Rh_{47.4}Pd_{2.9} при охлаждении и нагреве в температурном диапазоне 218–320 К, а также для опорного образца Fe_{50.4}Rh_{49.6} при охлаждении в интервале 320–227 К. В АФМ–фазе магнитный момент Fe составляет около 3.3 μ_B для состава Fe_{46.3}Rh_{46.8}Pd_{4.9} и 3.0 μ_B для составов Fe_{50.4}Rh_{49.6} и Fe_{49.7}Rh_{47.4}Pd_{2.9}, что хорошо согласуется с ранее опубликованными данными для двухатомного сплава [256, 280]. В ФМ–фазе для состава Fe_{49.7}Rh_{47.4}Pd_{2.9} магнитный момент железа составляет 2.5 μ_B . Для Fe_{46.3}Rh_{46.8}Pd_{4.9} наблюдается более резкое уменьшение магнитного момента атома Fe при переходе ($\mu(\text{Fe}) = 2.3 \mu_B$). Магнитный момент в ФМ–состоянии в двухатомном сплаве Fe_{50.4}Rh_{49.6} был измерен в диапазоне температур 320–350 К в работе [205]: в ФМ–фазе он уменьшается до 3 μ_B .

Микромагнитная структура сплава Fe_{48.3}Rh_{46.8}Pd_{4.9} была визуализирована в момент фазового перехода с использованием методики холловской магнитометрии в работе [278]. Применение данного метода позволило также наблюдать пространственное изменение распределения намагниченности в процессе фазового перехода. Кривая на рис. 7 является результатом анализа всех изображений и представляет зависимость от температуры усредненного значения отношения доли ФМ–фазы к доле АФМ–фазы во всем образце. Вид кривой полностью соответствует данным нейтронной дифракции: резкий переход с явным гистерезисом наблюдается как локально, так и во всем образце, свидетельствуя о фазовом переходе первого рода.

На нижней вкладке рис. 7 представлена разница в величине сигнала от собственного магнитного поля образца при двух значениях температуры: когда фазовый переход в образце еще не начался (260 К) и когда он еще не завершился (286.5 К). Положительная разница сигналов на цветовой шкале обозначает существование областей, которые уже перешли в ФМ состояние. Можно отметить, что при таком выборе температур переход произошел практически во всем образце,

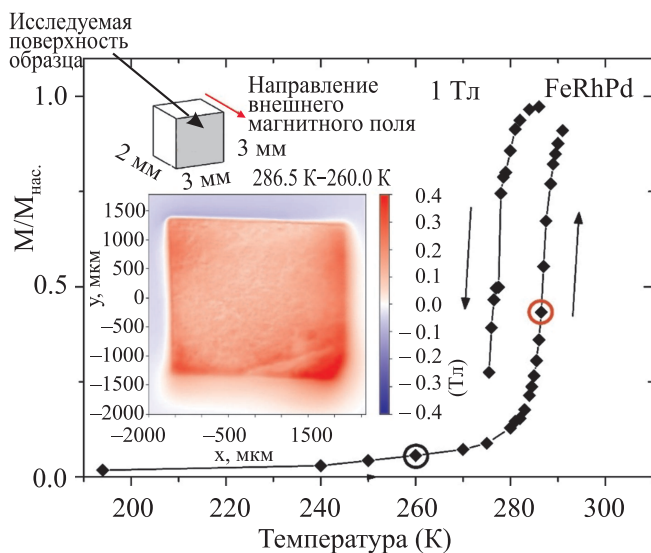


Рис. 7. а — Зависимость магнитного момента (отнесенного к величине намагниченности насыщения) от температуры в поле 1 Тл. Вкладки: верх: сканированная поверхность образца Fe_{48.3}Rh_{46.8}Pd_{4.9}, стрелкой указано направление внешнего магнитного поля; низ: изображение поверхности образца при 286.5 К в процессе нагрева (отмечено красным кругом на интегральной кривой), когда переход еще не завершен, из которого вычтено изображение при 260 К (отмечено черным кругом на интегральной кривой), когда переход еще начался

несмотря на то, что на интегральной кривой переход не прошел и половины при этой температуре. Так как области ФМ-фазы точно должны быть упорядочены во внешнем магнитном поле 1 Тл, можно заключить, что наблюдаемое различие интенсивностей сигналов объясняется динамически изменяющимся состоянием сосуществующих областей ФМ/АФМ-фаз.

Анализ изображений показывает, что АФМ — ФМ переход при нагреве начинается с краев образца, тогда как обратный ФМ — АФМ переход при охлаждении в основном начинается в центральных областях. Данное обстоятельство является, скорее, признаком влияния полей размагничивания, а не микроструктуры. Области ФМ-фазы с высокой намагниченностью и области АФМ-фазы с низкой/нулевой намагниченностью (в процессе перехода, когда они одновременно сосуществуют в образце) локализованы в основном в зонах относительно сильного и слабого внутреннего магнитного поля соответственно. Существование таких зон в образце определяется размагничивающим фактором. Такое влияние поля размагничивания объясняется очень слабой/нулевой магнитокристаллической анизотропией материала с ОЦК-решеткой: аналогичный результат при переходе наблюдается в семействе кубически упорядоченных материалов La(Fe,Si)₁₃ [281, 282].

Таким образом, согласно прямым визуальным наблюдениям фазовой динамики, смешанная фаза существует в масштабе, меньшем или сравнимом с 15 мкм. Переход при нагревании начинается с краев образца, что говорит о доминирующем влиянии формы образца и размагничивающего поля.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В обзоре проведен всесторонний анализ основных типов, изучаемых в настоящее время в мире магнитокалорических материалов. Основными параметрами, характеризующими магнитокалорические свойства, являются: изотермическое изменение магнитной части энтропии ΔS_M , адиабатическое изменение температуры ΔT , температура фазового перехода и ширина петли гистерезиса. Величина МКЭ зависит от многих параметров: стехиометрический состав, кристаллическая структура, атомный порядок, температурная обработка материала, величина и частота изменения внешнего магнитного поля, гистерезисные явления. Наиболее перспективные магнитокалорические свойства проявляют следующие материалы: металлический гадолиний, сплавы Гейслера, соединения на базе La-Fe-Si, сплавы на основе железа и родия, соединения гадолиния и германия и их производные. При этом при анализе возможности практического использования обнаружена тенденция к полному отказу от применения материалов, содержащих токсичные, дефицитные и драгоценные элементы. Теоретически и экспериментально обнаружено взаимовлияние магнитотепловых свойств: МКЭ, намагниченности, теплоемкости.

В обзоре проведено комплексное теоретико-экспериментальное рассмотрение магнитотепловых свойств тяжелых редкоземельных металлов с уточнением их магнитных фазовых диаграмм. В рамках модели среднего поля выявлен ряд общих закономерностей магнитного упорядочения в тяжелых РЗМ. Проведенные исследования закладывают основу универсального подхода к рассмотрению свойств целого класса магнитных материалов — тяжелых редкоземельных металлов. При этом наука о редкоземельном магнетизме все еще стоит на пороге понимания того, как взаимодействие электронов с различных подоболочек приводит к формированию многообразных магнитных структур и наблюдаемым спектрам возбуждений. Цель создания полноценной микроскопической теории магнетизма лантаноидов — в достижении максимально возможного понимания магнитных структур, магнитных свойств, выраженных в терминах электронных структур *f*- и *s*-электронов, а также их взаимодействий друг с другом и кристаллической решеткой.

Продемонстрирован теоретико-расчетный подход на основе модели Бина-Родбелла, с помощью которого установлен механизм фазового перехода первого рода в бинарных сплавах железо-родий. Движущей силой АФМ — ФМ фазового перехода в сплавах FeRh является появление ненулевого магнитного момента на атомах родия при одновременном увеличении объема решетки в сочетании с уменьшением абсолютного значения обменного интеграла \mathcal{J}_{12} между подрешетками атомов железа и родия.

Достижение воспроизводимости и максимально возможных значений магнитотепловых свойств в сплавах FeRh требует понимания того, как меняющиеся параметры синтеза влияют на магнитоструктурный переход. В обзоре показано сильное влияние скорости охлаждения на магнитотепловые свойства бинарного сплава железо-родий. Индукци-

онная плавка является преимущественным методом изготовления сплавов семейства железо–родий, поскольку она обеспечивает лучшую однородность материала для получения воспроизводимых характеристик фазового перехода в любой части синтезируемого образца и, после соответствующего термического отжига, высокоупорядоченной структуры типа В2. Несмотря на окончательный выбор метода изготовления объемных сплавов семейства железо–родий, изучение воспроизводимости характеристик фазового перехода в указанных материалах является чрезвычайно сложной задачей и требует дальнейших исследований для получения более глубоких знаний о влиянии конкретных параметров синтеза на достижение воспроизводимой высокой степени химического и кристаллографического порядков около эквиатомных сплавов FeRh и неизбежно возникающих при изготовлении столь чувствительных сплавов дефектов структуры. Эффект «невозвращения» МКЭ выражается в том, что 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 показано, что данный эффект может быть объяснен наличием дополнительного динамического взаимодействия между областями АФМ- и ФМ–упорядочения.

Результаты расчетов из первых принципов и экспериментальных исследований показывают взаимосвязь между структурными и магнитными свойствами в сплавах $\text{Fe}_{50}\text{Rh}_{50-x}\text{Pd}_x$. Легирование бинарных сплавов FeRh атомами Pd приводит к тетрагонализации кристаллической решетки и уменьшению магнитного момента атома железа без заметного изменения магнитных моментов атомов Rh и Pd. Такое изменение энергетических значений магнитной подсистемы снижает энергию фононной подсистемы, которая пропорциональна температуре. Соответственно температура фазового перехода уменьшается с увеличением концентрации легирующего элемента, что было продемонстрировано в ходе экспериментов. Практическая значимость рассмотрения легированных сплавов железо–родий состоит в смещении температуры фазового перехода в область комнатных температур без значительного уменьшения магнитокалорических параметров по сравнению с двухатомным сплавом.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант 22-22-00291). Оригинальные исследования авторов, представленные в работе, выполнены на оборудовании, приобретенном в рамках программы развития МГУ. А. С. Комлев благодарит Фонд «БАЗИС» за стипендиальную поддержку.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Зверев В.И. Магнитокалорические свойства тяжелых редкоземельных металлов, сплавов на основе Fe–Rh, наночастиц ферромагнитных оксидов в области фазовых переходов: дисс.... д.ф.-м.н. МГУ им. М.В. Ломоносова, 2022. 328 с.
2. Tishin A.M., Spichkin Y.I. The Magnetocaloric Effect and its Applications. IOP Publishing, Bristol, 2003.
3. Gschneidner K.A. Jr., Pecharsky V.K. // Annual Review of Materials Science. 2000. **30**, N 1. P. 387.
4. Tishin A.M., Gschneidner K.A., Pecharsky V.K. // Phys. Rev. B. 1999. **59**, N 1. P. 503.
5. Gschneidner Jr. K.A. et al. // Rare Earths '98. Trans Tech Publications. 1999. **315**. P. 69.
6. Kuz'min M.D., Tishin A.M. // Cryogenics. 1992. **32**, N 6. P. 545.
7. Zverev V.I., Tishin A.M., Kuz'min M.D. // J. of Appl. Phys. 2010. **107**, N 4. P. 043907.
8. Zarkevich N.A., Johnson D.D. // Phys. Rev. Lett. 2014. **113**, N 26. P. 265701.
9. Zarkevich N.A., Johnson D.D. // Phys. Rev. B. 2014. **90**, N 6. P. 060102.
10. Nikitin S.A. et al. // Phys. Lett., Section A: General, Atomic and Solid State Physics. 1990. **148**, N 6–7. P. 363.
11. Ibarra M.R., Algarabel P.A. // Phys. Rev. B. 1994. **50**, N 6. P. 4196.
12. Algarabel P.A. et al. // Appl. Phys. Lett. 1995. **66**, N 22. P. 3061.
13. Kowel J.S., Hartelius C.C. // J. of Appl. Phys. 1962. **33**. P. 1343.
14. Morellon L. et al. // Phys. Rev. B. 2000. **62**, N 2. P. 1022.
15. Hu F. et al. Negative Thermal Expansion in the Materials With Giant Magnetocaloric Effect. Front. Chem. Frontiers, 2018. **6**.
16. Zhang J. et al. // J. of Appl. Phys. 2015. **118**, N 13. P. 133903.
17. du Tremolet de Lacheisserie E. // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. 1988. **73**, N 3. P. 289.
18. Owens-Baird B. et al. // Chem. Sci. The Royal Society of Chemistry, 2020. **11**, N 19. P. 5007.
19. Ponomarev B.K. // JETP. 1973. **36**, N 1. P. 105.
20. Zakharov A.I. et al. // Sov. Phys. JETP. 1964. **19**. P. 1348.
21. Shirane G., Nathans R., Chen C.W. // Phys. Rev. 1964. **134**, N 6A. P. A1547.
22. Sánchez-Valdés C.F. et al. // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. 2020. **498**. P. 166130.
23. Chirkova A. et al. // Acta Materialia. 2016. **106**. P. 15.
24. Annaorazov M.P. et al. // J. of Appl. Phys.. 1996. **79**, N 3. P. 1689.
25. Pecharsky V.K., Gschneidner Jr. K.A. // Phys. Rev. Lett. 1997. **78**, N 23. P. 4494.
26. Zarkevich N.A., Johnson D.D., Pecharsky V.K. // J. Phys. D: Appl. Phys. 2017. **51**, N 2. P. 024002.
27. Zarkevich N.A., Zverev V.I. // Crystals. 2020. **10**, N 9. P. 815.
28. Pathak A.K. et al. Modified La-Fe-Si magnetocaloric alloys: pat. US20190272933A1 USA. 2019.
29. Bez H.N. et al. Highly tunable, inexpensive and easily fabricated magnetocaloric materials: pat. US20190214169A1 USA. 2019.
30. Dan'kov S.Yu. et al. // Phys. Rev. B. 1998. **57**, N 6. P. 3478.
31. Dong Q.Y. et al. // J. of Appl. Phys. 2020. **127**, N 3. P. 033904.
32. Pecharsky V.K. et al. Magnetocaloric Properties of Gd_3Al_2 / Cryocoolers 10. Springer, Boston, MA, 2002. P. 639.
33. Pecharsky V.K., Gschneidner K.A. Gd-Zn Alloys as Active Magnetic Regenerator Materials for Magnetic Refrigeration / Cryocoolers 10 / Ross R.G. (ed.) Boston, MA: Springer US, 2002. P. 629.
34. Samanta T. et al. // Appl. Phys. Lett. 2012. **101**, N 24. P. 242405.
35. Liu J. et al. // Scientific Reports. 2016. **6**, N 1. P. 23386.

36. *Giguere A.* et al. // Phys. Rev. Lett. 1999. **83**, N 11. P. 2262.
37. *Pecharsky A.O., Gschneidner K.A., Pecharsky V.K.* // J. of Appl. Phys. 2003. **93**, N 8. P. 4722.
38. *Zhou X.* et al. // J. Phys.: Condens. Matter. 2004. **16**, N 6. P. L39.
39. *Pasquale M.* et al. // Phys. Rev. B. 2005. **72**, N 9. P. 094435.
40. *Wada H., Tanabe Y.* // Appl. Phys. Lett. 2001. **79**, N 20. P. 3302.
41. *Wada H.* et al. // Physica B: Condensed Matter. 2003. **328**, N 1. P. 114.
42. *von Ranke P.J., de Oliveira N.A., Gama S.* // Phys. Lett. A. 2004. **320**, N 4. P. 302.
43. *Zhang Y.Q., Zhang Z.D.* // Journal of Alloys and Compounds. 2004. **365**, N 1. P. 35.
44. *Fujita A.* et al. // Phys. Rev. B. 2003. **67**, N 10. P. 104416.
45. *Fujieda S., Fujita A., Fukamichi K.* // Sci. Technol. Adv. Mater. 2003. **4**, N 4. P. 339.
46. *Terwey A.* et al. // Phys. Rev. B. 2020. **101**, N 6. P. 064415.
47. *Debnath J.C.* et al. // Appl. Phys. A. 2012. **106**, N 1. P. 245.
48. *Neves Bez H.* et al. // Acta Materialia. 2019. **173**. P. 225.
49. *Biswas A.* et al. // Acta Materialia. 2019. **180**. P. 341.
50. *Yan J.L.* et al. // J. of Alloys and Compounds. 2010. **506**, N 2. P. 516.
51. *Gottschall T.* et al. // Acta Materialia. 2016. **107**. P. 1.
52. *Gottschall T.* et al. // Appl. Phys. Lett. 2015. **106**, N 2. P. 021901.
53. *Gottschall T.* et al. // Advanced Energy Materials. 2019. **9**, N 34. P. 1901322.
54. *Medvedeva I.V.* et al. // J. of Alloys and Compounds. 1992. **178**, N 1. P. 403.
55. *Feng-xia H.* et al. // Chin. Phys. 2000. **9**, N 7. P. 550.
56. *Hu F.* et al. // Appl. Phys. Lett. 2001. **78**, N 23. P. 3675.
57. *Shen B.G.* et al. // Advanced Materials. 2009. **21**, N 45. P. 4545.
58. *Ilyn M.* et al. // J. of Magnetism and Magnetic Materials. 2005. **290–291**. P. 712.
59. *Hu F.X.* et al. // J. of Appl. Phys.. American Institute of Physics, 2005. **97**, N 10. P. 10M303.
60. *Spichkin Y.I., Pecharsky V.K., Gschneidner K.A.* // J. of Appl. Phys. 2001. **89**, N 3. P. 1738.
61. *Brown G.V.* // J. of Appl. Phys. 1976. **47**, N 8. P. 3673.
62. *Gottschall T.* et al. // Phys. Rev. B. 2019. **99**, N 13. P. 134429.
63. *Pandey S.* et al. // J. of Appl. Phys. 2017. **121**, N 13. P. 133901.
64. *Sokolovskiy V.* et al. // J. of Appl. Phys. 2020. **127**, N 16. P. 163901.
65. *Liu F.S.* et al. // Physica B: Condensed Matter. 2013. **412**. P. 74.
66. *Quetz A.* et al. // J. of Alloys and Compounds. 2016. **683**. P. 139.
67. *Dilmieva E.T.* et al. R // IEEE Transactions on Magnetics. 2017. **53**, N 11. P. 1.
68. *Buchelnikov V.D.* et al. // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. 2010. **322**, N 9. P. 1597.
69. *Entel P.* et al. // J. Phys. D: Appl. Phys. 2006. **39**, N 5. P. 865.
70. *Phejar M., Paul-Boncour V., Bessais L.* // Intermetallics. 2010. **18**, N 12. P. 2301.
71. *Chen Y.* et al. // J. of Appl. Phys. 2003. **93**, N 10. P. 6981.
72. *Zverev V.I.* et al. // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. 2021. **524**. P. 167593.
73. *Amaral J.S., Amaral V.S.* // Physica Status Solidi (A). 2014. **211**, N 5. P. 971.
74. *Niknia I.* et al. // J. of Appl. Phys. 2017. **121**, N 6. P. 064902.
75. *Tishin A.M.* et al. // International Journal of Refrigeration. 2016. **68**. P. 177
76. *Zverev V.I.* et al. // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. 2018. **459**. P. 182
77. *Miwa H., Yosida K.* // Prog. Theor. Phys. 1961. **26**, N 5. P. 693.
78. *Kitano Y., Nagamiya T.* // Prog. Theor. Phys. . 1964. **31**, N 1. P. 1.
79. *Nagamiya T., Nagata K., Kitano Y.* // Prog. Theor. Phys. 1962. **27**, N 6. P. 1253.
80. *Cooper B.R.* et al. // Phys. Rev. 1962. **127**, N 1. P. 57.
81. *Kaplan T.A.* // Phys. Rev. 1961. **124**, N 2. P. 329.
82. *Yosida K., Watabe A.* // Prog. Theor. Phys. 1962. **28**, N 2. P. 361.
83. *Dybrich K.M.* et al. // Phys. Rev. Lett. 2010. **104**, N 24. P. 246401.
84. *Dybrich K.M.* et al. // Phys. Rev. B. 2010. **81**, N 1. P. 012401.
85. *Hughes I.D.* et al. // Nature. 2007. **446**, N 7136. P. 650.
86. *Locht I.L.M.* et al. // Phys. Rev. B. 2016. **94**, N 8. P. 085137.
87. *Mendive-Tapia E., Staunton J.B.* T // Phys. Rev. Lett. 2017. **118**, N 19. P. 197202.
88. *Mendive-Tapia E., Staunton J.B.* // J. of Appl. Phys. 2020. **127**, N 11. P. 113903.
89. *Tapia E.M.* Ab initio Theory of Magnetic Ordering: Electronic Origin of Pair- and Multi-Spin Interactions. Springer International Publishing, 2020.
90. *Spedding F.H., Hanak J.J., Daane A.H.* // Journal of the Less Common Metals. 1961. **3**, N 2. P. 110.
91. *Spedding F.H., Daane A.H., Herrmann K.W.* // Acta Cryst. 1956. **9**, N 7. P. 559.
92. *Banister J.R., Legvold S., Spedding F.H.* // Phys. Rev. 1954. **94**, N 5. P. 1140.
93. *Barson F., Legvold S., Spedding F.H.* // Phys. Rev. 1957. **105**, N 2. P. 418.
94. *Behrendt D.R., Legvold S., Spedding F.H.* // Phys. Rev. 1958. **109**, N 5. P. 1544.
95. *Elliott J.F., Legvold S., Spedding F.H.* // Phys. Rev. 1953. **91**, N 1. P. 28.
96. *Gerstein B.C.* et al. // J. Chem. Phys. 1957. **27**, N 2. P. 394.
97. *Green R.W., Legvold S., Spedding F.H.* // Phys. Rev. 1961. **122**, N 3. P. 827.
98. *Rhodes B.L., Legvold S., Spedding F.H.* // Phys. Rev. 1958. **109**, N 5. P. 1547.
99. *Jennings L.D., Stanton R.M., Spedding F.H.* // J. Chem. Phys. 1957. **27**, N 4. P. 909.
100. *Gimaev R.R.* et al. // Crystals. 2021. **11**, N 2. P. 82.
101. *Komlev A.S.* et al. // Materialia. 2021. **18**. P. 101166.
102. *Liechtenstein A.I., Anisimov V.I., Zaanen J.* // Phys. Rev. B. 1995. **52**, N 8. P. R5467.
103. *Harmon B.N.* et al. // Journal of Physics and Chemistry of Solids. 1995. **56**, N 11. P. 1521
104. *Ylvisaker E.R., Pickett W.E., Koepernik K.* // Phys. Rev. B. 2009. **79**, N 3. P. 035103.
105. *Steinbrecher M.* et al. // Nature Communications. 2016. **7**, N 1. P. 10454.
106. *Miyamachi T.* et al. // Nature. 2013. **503**, N 7475. P. 242.
107. *Jacobsson A.* et al. // Phys. Rev. B. 2013. **88**, N 13. P. 134427.

108. *Glasbrenner J.K., Bussmann K.M., Mazin I.I.* // Phys. Rev. B. 2014. **90**, N 14. P. 144421.
109. *Elliott R.J.* Phenomenological Discussion of Magnetic Ordering in the Heavy Rare-Earth Metals // Phys. Rev. 1961. **124**, N 2. P. 346.
110. *Smart J.S.* Effective Field Theories of Magnetism. Saunders, 1966. 216 p.
111. *Gimaev R.R., Zverev V.I., Mello V.D.* // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. 2020. **505**. P. 166781.
112. Magnetic Properties of Rare Earth Metals / Elliott R. (ed.) Springer US, 1972.
113. *Kuz'min M.D., Tishin A.M.* Chapter Three Theory of Crystal-Field Effects in 3d-4f Intermetallic Compounds. Handbook of Magnetic Materials / Buschow K.H.J. (ed.) Elsevier, 2007. **17**. P. 149.
114. *Coqblin B.* The Electronic Structure of Rare-Earth Metals and Alloys: the Magnetic Heavy Rare-Earths. London-New York: Academic Press, 1977. 648 p.
115. *Carrizo A.S., Camley R.E.* // Phys. Rev. B. 1992. **45**, N 22. P. 13117.
116. *Carrizo A.S., Camley R.E., Stamps R.L.* // Phys. Rev. B. 1994. **50**, N 18. P. 13453.
117. *Camley R.E., Tilley D.R.* // Phys. Rev. B. 1988. **37**, N 7. P. 3413.
118. *Camley R.E.* // Phys. Rev. B. 1989. **39**, N 16. P. 12316.
119. *Landau L.D., Lifshitz E.M.* Statistical Physics, Part 1. (3rd ed.) UK: Butterworth-Heinemann, 1980. **5**. 544 p.
120. *Yu J.* et al. // Phys. Rev. B. 2015. **91**, N 1. P. 014404.
121. *Legvold S.* Chapter 3 Rare earth metals and alloys / Handbook of Ferromagnetic Materials. Elsevier, 1980. **1**. P. 183.
122. *Zverev V.I.* et al. // J. Phys.: Condens. Matter. 2014. **26**, N 6. P. 066001.
123. *Zverev V.I.* et al. // J Phys Condens Matter. 2015. **27**, N 14. P. 146002.
124. *Fort D., Pecharsky V.K., Gschneidner K.A.* // Journal of Alloys and Compounds. 1995. **226**, N 1. P. 190.
125. *Chernyshov A.S.* et al. // Phys. Rev. B. 2005. **71**, N 18. P. 184410.
126. *Pechan M.J., Stassis C.* // J. of Appl. Phys. 1984. **55**, N 6. P. 1900.
127. *Pecharsky V.K., Gschneidner K.A., Fort D.* // Phys. Rev. B. 1993. **47**, N 9. P. 5063.
128. *Nikitin S.A., Tishin A.M., Leontiev P.I.* // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. 1991. **92**, N 3. P. 405.
129. *Nikitin S.A., Tishin A.M., Red'ko S.V.* // Physics of Metals and Metallography. 1990. **66**, N 1. P. 77.
130. *Andreenko A.S.* et al. // Sov. Phys. Usp. 1989. **32**, N 8. P. 649.
131. *Belov K.P.* et al. // Sov. Phys. JETP. 1961. **13**, N 6. P. 1096.
132. *Belov K.P., Levitin R.Z., Ponomarev B.K.* // JETP. 1967. **24**, N 6. P. 1101.
133. *Alkhafaji M.T., Ali N.* // J. of Alloys and Compounds. 1997. **250**, N 1. P. 659.
134. *Bartholin H., Bloch D.* // Journal of Physics and Chemistry of Solids. 1968. **29**, N 6. P. 1063.
135. *Alberts L., du Plessis P. de V.* // J. of Appl. Phys. 1968. **39**, N 2. P. 581.
136. *Darnell F.J.* // Phys. Rev. 1963. **132**, N 3. P. 1098.
137. *Ali N.* et al. // Phys. Rev. B. 1989. **40**, N 16. P. 11414.
138. *Bates S.* et al. // J. Phys. C: Solid State Phys. 1988. **21**, N 22. P. 4125.
139. *Brits G.H.F., du Plessis P. de V.* // J. Phys. F: Met. Phys. 1988. **18**, N 12. P. 2659.
140. *Cowley R.A., Bates S.* // J. Phys. C: Solid State Phys. 1988. **21**, N 22. P. 4113.
141. *Andrianov A.V.* et al. // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. 1991. **97**, N 1. P. 246.
142. *Astrom H.U., Benediktsson G.* // J. Phys. F: Met. Phys. 1988. **18**, N 9. P. 2113.
143. *Ali N., Willis F.* // Phys. Rev. B. 1990. **42**, N 10. P. 6820.
144. *Buck S., Föhnle M.* // Phys. Rev. B. 1998. **57**, N 22. P. R14044
145. *Cooper B.R.* // Phys. Rev. Lett. 1967. **19**, N 16. P. 900.
146. *Cooper B.R.* Solid State Physics / Seitz F., Turnbull D., Ehrenreich H. (ed.) Academic Press, 1968. **21**. P. 393.
147. *Cooper B.R.* // Phys. Rev. 1968. **169**, N 2. P. 281.
148. *Zverev V.I., Gimaev R.R.* // Physica B: Condensed Matter. 2016. **502**. P. 187.
149. *Spichkin Y.I., Tishin A.M.* // Journal of Alloys and Compounds. 2005. **403**, N 1–2. P. 38.
150. *Никитин С.А.* Магнитные свойства редкоземельных металлов и их сплавов. М.: Изд-во МГУ, 1989.
151. *Klemm W., Bommer H.* // Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie. 1937. **231**, N 1–2. P. 138.
152. *Trombe F.* // Ann. Phys. EDP Sciences, 1937. **11**, N 7. P. 385.
153. *Trombe M.F.* // J. Phys. Radium. Revue Générale de l'Electricité. 1951. **12**, N 3. P. 222.
154. *Beaudry B.J., Gschneidner K.A.* Chapter 2 Preparation and basic properties of the rare earth metals / Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths. Elsevier, 1978. **1**. P. 173.
155. *Kurti N., Safrata R.S.* // The Philosophical Magazine: A Journal of Theoretical Experimental and Applied Physics. 1958. **3**, N 31. P. 780.
156. *Crane L.T.* // J. Chem. Phys. 1962. **36**, N 1. P. 10.
157. *Lounasmaa O.V.* // Phys. Rev. 1963. **129**, N 6. P. 2460.
158. *Roeland L.W.* et al. // J. Phys. F: Met. Phys. 1975. **5**, N 12. P. L233.
159. *Miller A.E.* et al. // J. Chem. Phys. 1971. **55**, N 6. P. 2647.
160. *Cadieu F.J., Douglass D.H.* // Phys. Rev. Lett. 1968. **21**, N 10. P. 680.
161. *Voronel A.V., Garber S.R., Mamnitskii V.M.* // Sov. Phys. JETP. 1968. **28**, N 6. P. 1065.
162. *Амитин Е.Б.* et al. // ФТТ. 1970. **12**, N 3. P. 774.
163. *Боярский Л.А., Стариков М.А.* // ФТТ. 1970. **12**, N 11. P. 3179.
164. *Amitin E.B.* et al. // The Journal of Chemical Thermodynamics. 1983. **15**, N 2. P. 181.
165. *Amitin E.B., Bessergenev V.G., Kovalevskaya Y.A.* // JETP. 1983. **57**, N 1. P. 117.
166. *Amitin E.B., Bessergenev V.G., Kovalevskaya Y.A.* // J. Phys. F: Met. Phys. 1984. **14**, N 12. P. 2935.
167. *Бессергенов В.Г., Боярский Л.А.* // ФТТ. 1982. **24**, N 6. P. 1822.
168. *Амитин Е.Б.* et al. // ФТТ. 1982. **24**, N 1. P. 245.
169. *Marshak H., Brewer W.D., Roman P.* // Phys. Rev. C. 1989. **40**, N 4. P. 1759.
170. *Brewer W.D., Roman P., Marshak H.* // Hyperfine Interact. 1989. **51**, N 1. P. 1129.
171. *Boysen J.* et al. // Phys. Rev. B. 1987. **35**, N 4. P. 1500.
172. *Roman P.* et al. // Phys. Rev. Lett. 1986. **56**, N 18. P. 1976.
173. *Капоор J.* et al. // Phys. Rev. Lett. 1996. **76**, N 9. P. 1537.
174. *Brewer W.D.* et al. // Phys. Rev. B. 1995. **51**, N 18. P. 12595.
175. *Brewer W.D.* et al. // Journal of Alloys and Compounds. 1995. **225**, N 1. P. 456.
176. *Burkhanov G.S.* et al. // Appl. Phys. Lett. 2014. **104**, N 24. P. 242402.

177. *Burkhanov G.S.* et al. // *Dokl. Phys.* 2016. **61**, N 4. P. 168–171.
178. *Blinov A.G.* et al. // *International Journal of Materials and Product Technology.* 1993. 8, N 1. P. 23.
179. *Charifoulline Z.* // *IEEE Transactions on Applied Superconductivity.* 2006. **16**, N 2. P. 1188.
180. *Strukov B.A.* // *Phase Transitions.* Taylor & Francis, 1989. **15**, N 2–3. P. 143.
181. *Gor'kov L.P., Sokol A.V.* // *Sov. Phys. JETP.* 1987. **66**, N 6. P. 1267.
182. *Levanyuk A.P.* et al. // *Sov. Phys. JETP.* 1979. **49**, N 1. P. 176.
183. *Gschneidner K.A.* // *Journal of Alloys and Compounds.* 1993. **193**, N 1. P. 1.
184. *Tsang T.-W.E.* et al. // *Phys. Rev. B.* 1985. **31**, N 1. P. 235.
185. *Hill R.W.* et al. // *J. Phys. F: Met. Phys.* 1987. **17**, N 9. P. 1867.
186. *Herchenroeder J.W., Gschneidner K.A.* // *Bulletin of Alloy Phase Diagrams.* 1988. **9**, N 1. P. 2.
187. *Gschneidner K.A.* // *Bulletin of Alloy Phase Diagrams.* 1990. **11**, N 2. P. 106.
188. *Alonso T.* et al. // *Scripta Metallurgica et Materialia.* 1991. **25**, N 7. P. 1607.
189. *Alonso T.* et al. // *Scripta Metallurgica et Materialia.* 1992. **26**, N 12. P. 1931.
190. *Peierls R.* // *Proc. Phys. Soc.* 1940. **52**, N 1. P. 34.
191. *Nabarro F.R.N.* // *Materials Science and Engineering: A.* 1997. **234–236**. P. 67.
192. *Nabarro F.R.N.* // *Proc. Phys. Soc.* IOP Publishing, 1947. **59**, N 2. P. 256.
193. *Rosenfield A.R.* *Dislocation Dynamics.* McGraw-Hill, 1968. 806 p.
194. *Thiele J.-U., Maat S., Fullerton E.E.* // *Appl. Phys. Lett.* 2003. **82**, N 17. P. 2859.
195. *Zverev V.I.* et al. Smart magnetocaloric coatings for implants: controlled drug release for targeted delivery // Submitted to *Smart Materials and Structures.*
196. *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 или биологически активного вещества с регулируемой десорбцией: pat. RU 2373957 C2 USA.
197. *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.
198. *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.
199. *Mariager S.O.* et al. // *Phys. Rev. Lett.* 2012. **108**, N 8. P. 087201.
200. *Gray A.X.* et al. // *Phys. Rev. Lett.* 2012. **108**, N 25. P. 257208.
201. *Cooke D.W.* et al. // *Phys. Rev. Lett.* 2012. **109**, N 25. P. 255901.
202. *Derlet P.M.* // *Phys. Rev. B.* 2012. **85**, N 17. P. 174431.
203. *Vries M.A.* et al. // *New J. Phys.* 2013. **15**, N 1. P. 013008.
204. *Staunton J.B.* et al. // *Phys. Rev. B.* 2014. **89**, N 5. P. 054427.
205. *Гимаев P.P.* Особенности магнитокалорического эффекта и магнитных свойств сплавов Fe-Rh в области фазового перехода антиферромагнетизм– ферромагнетизм: дисс.... к.ф.-м.н. МГУ им. М.В. Ломоносова, 2017.
206. *Гимаев P.P.* et al. // *Физика металлов и металловедение.* РАН. 2020. **121**, N 9.
207. *Swartzendruber L.J.* // *Bulletin of Alloy Phase Diagrams.* 1984. **5**, N 5. P. 456.
208. *Falloy M.* // *Ann. Phys. (Paris).* 1938. **10**. P. 291.
209. *Falloy M., Horcart R.* // *Rev. Sci.* 1939. **77**. P. 498.
210. *Kouvel J.S.* // *J. of Appl. Phys.* 1966. **37**, N 3. P. 1257.
211. *Muldawer L., de Bergevin F.* // *The J. of Chem. Phys.* 1961. **35**, N 5. P. 1904.
212. *Jiménez M.J., Schvool A.B., Cabeza G.F.* // *Computational Materials Science.* 2020. **172**. P. 109385.
213. *Kren E., Pal L., Szabo P.* // *Phys. Lett.* 1964. **9**, N 4. P. 297.
214. *de Bergevin F., Muldawer L.* // *C. R. Hebd. Seances Acad. Sci.* 1961. **253**. P. 1347.
215. *Shirane G.* et al. // *J. Appl. Phys.* 1963. **34**. P. 1044.
216. *Bertaut E.F.* et al. // *J. of Appl. Phys.* 1962. **33**, N 3. P. 1123.
217. *Gruner M.E., Hoffmann E., Entel P.* // *Phys. Rev. B.* 2003. **67**, N 6. P. 064415.
218. *Shirane G., Chen C.W., Nathans R.* // *Phys. Rev.* 1964. **134**. P. A1547.
219. *Kunitomi N., Kohgi M., Nakai Y.* // *Physics Letters A.* 1971. **37**, N 4. P. 333.
220. *Hargitai Cs.* // *Phys. Lett.* 1965. **17**. P. 178.
221. *Annaorazov M.P.* et al. // *Pisma Zh. Tekh. Phys.* 1991. **12**, N 38.
222. *Annaorazov M.P.* et al. // *Cryogenics.* 1992. **32**, N 10. P. 867.
223. *Annaorazov M.P., Güven H.M., Bärner K.* // *Journal of Alloys and Compounds.* 2005. **397**, N 1–2. P. 26.
224. *Zverev V.I.* et al. // *Appl. Phys. Lett.* 2016. **108**, N 19. P. 192405.
225. *Barua R., Jiménez-Villacorta F., Lewis L.H.* // *J. of Appl. Phys.* 2014. **115**, N 17. P. 17A903.
226. *Liu J.* et al. // *Nat. Mater.* 2012. **11**, N 7. P. 620.
227. *Kittel C.* // *Phys. Rev.* 1960. **120**, N 2. P. 335.
228. *Ricodreau J.A., Melville D.* // *J. Phys. F: Met. Phys.* 1972. **2**, N 2. P. 337.
229. *Koenig C.* // *J. Phys. F: Met. Phys.* 1982. **12**, N 6. P. 1123.
230. *Moruzzi V.L., Marcus P.M.* // *Phys. Rev. B.* 1992. **46**, N 5. P. 2864.
231. *Gu R.Y., Antropov V.P.* // *Phys. Rev. B.* 2005. **72**, N 1. P. 012403.
232. *Sandratskii L.M., Mavropoulos P.* // *Phys. Rev. B.* 2011. **83**, N 17. P. 174408.
233. *Staunton J.B.* et al. // *Phys. Rev. B.* 2014. **89**, N 5. P. 054427.
234. *Turek I.* et al. // *Czechoslovak Journal of Physics.* 2002. **52**, N 2. P. 203.
235. *Turek I.* et al. // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials.* 2002. **240**, N 1–3. P. 162.
236. *Moruzzi V.L., Marcus P.M.* // *Phys. Rev. B.* 1993. **48**, N 21. P. 16106.
237. *Hernando A.* et al. // *Acta. Phys. Pol. A.* 1997. **90**, N 6. P. 1227.
238. *Tu P.* et al. // *J. of Appl. Phys.* 1969. **40**, N 3. P. 1368.
239. *Lu W., Nam N.T., Suzuki T.* // *J. of Appl. Phys.* 2009. **105**, N 7. P. 07A904.
240. *Bean C.P., Rodbell D.S.* // *Phys. Rev.* 1962. **126**, N 1. P. 104.
241. *Rodbell D.S., Bean C.P.* // *J. of Appl. Phys.* 1962. **33**, N 3. P. 1037.
242. *Ju G.* et al. // *Phys. Rev. Lett.* 2004. **93**, N 19. P. 197403.

243. *Quirin F.* et al. // *Phys. Rev. B.* 2012. **85**, N 2. P. 020103.
244. *Shymanovich U.* et al. // *AIP Conference Proceedings.* 2010. 1278. P. 558.
245. *Thiele J.-U., Buess M., Back C.H. S* // *Appl. Phys. Lett.* 2004. **85**, N 14. P. 2857.
246. *Radu I.* et al. // *Phys. Rev. B.* 2010. **81**, N 10. P. 104415.
247. *Kirilyuk A., Kimel A.V., Rasing T.* // *Rev. Mod. Phys.* 2010. **82**, N 3. P. 2731.
248. *Gonthier S.* et al. // *Phys. Rev. B.* 2014. **90**, N 18. P. 180407.
249. *Valiev E.* et al. // *Intermetallics.* 2019. **108**. P. 81.
250. *de Oliveira N.A.* et al. // *Phys. Rev. B.* 2002. **66**, N 9. P. 094402.
251. *Grazhdankina N.P.* // *Physics-Uspokhi.* 1969. **11**, N 5. P. 727.
252. *Lewis L.H., Marrows C.H., Langridge S.* // *J. Phys. D: Appl. Phys.* 2016. **49**, N 32. P. 323002.
253. *Zavadskii E.A., Valkov V.I.* *Magnitnye fazovye perekhody* (in Russian). Kiev: Naukova Dumka, 1980.
254. *Shirane G.* et al. // *J. of Appl. Phys.* 1963. **34**, N 4. P. 1044.
255. *Moruzzi V.L., Marcus P.M.* // *Solid State Communications.* 1992. **83**, N 9. P. 735.
256. *Nishimura K.* et al. // *Materials Transactions.* 2008. **49**, N 8. P. 1753.
257. *Manekar M., Roy S.B.* // *J. Phys. D: Appl. Phys.* 2008. **41**, N 19. P. 192004.
258. *Lommel J.M., Kouvel J.S.* // *J. of Appl. Phys.* 1967. **38**, N 3. P. 1263.
259. *Takahashi M., Oshima R.* // *Materials Transactions.* 1995. **36**, N 6. P. 735.
260. *Barua R., Jiménez-Villacorta F., Lewis L.H.* // *Appl. Phys. Lett.* 2013. **103**, N 10. P. 102407.
261. *Arreguín-Hernández M.L.* et al. // *J. of Alloys and Compounds.* 2021. **871**. P. 159586.
262. *Gutfleisch O.* et al. // *Philosophical Transactions of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences.* 2016. **374**, N 2074. P. 20150308.
263. *Zhou T.* et al. // *Physics Letters A.* 2013. **377**, N 42. P. 3052.
264. *Barua R., Jiménez-Villacorta F., Lewis L.H.* // *J. of Appl. Phys.* 2014. **115**, N 17. P. 17A903.
265. *Manekar M., Roy S.B.* // *J. of Physics D: App. Phys.* 2011. **44**, N 24. P. 242001.
266. *Baranov N.V., Barabanova Y.A., Kozlov A.I.* // *Physics of metals and metallography.* 1991. **72**, N 5. P. 65.
267. *Baranov N.V., Barabanova E.A.* // *Journal of Alloys and Compounds.* 1995. **219**, N 1–2. P. 139.
268. *Chirkova A.M.* et al. // *Solid State Phenomena.* 2012. **190**. P. 299.
269. *Yuasa S.* et al. // *IEEE Translation Journal on Magnetics in Japan.* 1994. **9**, N 6. P. 202.
270. *Yuasa S.* et al. // *J. Phys. Soc. Jpn.* 1995. **64**, N 10. P. 3978.
271. *Miyajima H., Yuasa S., Otani Y.* // *Jpn. J. Appl. Phys.* 1993. **32**, N S3. P. 232.
272. *Yuasa S.* et al. // *J. Phys. Soc. Jpn.* 1995. **64**, N 12. P. 4906.
273. *Miyajima T.* et al. // *J. Phys.: Conf. Ser.* 2009. **190**, N 1. P. 012097.
274. *Wakisaka Y.* et al. // *Phys. Rev. B.* 2015. **92**, N 18. P. 184408.
275. *Kushwaha P.* et al. // *J. Phys.: Condens. Matter.* 2012. **24**, N 9. P. 096005.
276. *Kushwaha P.* et al. // *Phys. Rev. B.* 2009. **80**, N 17. P. 174413.
277. *Jiménez M.I.* et al. // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials.* 2021. **538**. P. 168258.
278. *Zverev V.I.* et al. // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials.* 2021. **522**. P. 167560.
279. *Komlev A.S.* et al. // *Journal of Alloys and Compounds.* 2022. **898**. P. 163092.
280. *Lu W., Nam N.T., Suzuki T.* // *IEEE Transactions on Magnetics.* 2009. **45**, N 6. P. 2716.
281. *Lovell E.* et al. // *Advanced Energy Materials.* 2015. **5**, N 6. P. 1401639.
282. *Lovell E.* et al. // *Advances in Science and Technology.* 2014. **93**. P. 219. URL: /AST.93.219 (accessed: 25.04.2020).

Magnetothermal Properties of Heavy Rare Earth Metals and Fe–Rh-Based Alloys

A. S. Komlev^a, R. A. Makarin^b, R. R. Gimaev^c, V. I. Zverev^d

Department of Physics, Lomonosov Moscow State University, Moscow 119991, Russia

E-mail: ^akomlev.as16@physics.msu.ru, ^bmakarin.ra16@physics.msu.ru, ^cgimaev@physics.msu.ru, ^dvi.zverev@physics.msu.ru

The review is devoted to the magneto-thermal properties theoretical and experimental studies of several classes of magnetic materials: heavy rare-earth metals and a family of binary and three-component iron-rhodium based alloys. The results of properties calculations from first principles, the mean field model, empirical and ad hoc models, and numerical simulation methods are presented and analyzed. Numerous experimental data are also presented (direct determination of the magnetocaloric effect (MCE), measurement of magnetic characteristics (field and temperature dependences of magnetization and magnetic susceptibility), measurement of temperature dependences of heat capacity, differential calorimetry, Hall magnetometry, EXAFS spectroscopy, scanning and transmission electron microscopy).

Keywords: rare-earth metals, magnetocaloric effect, FeRh, magnetic refrigeration, magnetic phase transitions.

PACS: 71.20.Eh.

Received Received 11 May 2022.

English version: *Moscow University Physics Bulletin.* 2022. **77**, No. 5. Pp. 690–712.

Сведения об авторах

1. Комлев Алексей Степанович — мл. науч. сотрудник; e-mail: komlev.as16@physics.msu.ru.

2. Макарыин Родион Алексеевич — мл. науч. сотрудник; e-mail: makarin.ra16@physics.msu.ru.

3. Гимаев Радэль Радикович — канд. физ.-мат. наук, физик; e-mail: gimaev@physics.msu.ru.

4. Зверев Владимир Игоревич — доктор физ.-мат. наук, науч. сотрудник; e-mail: vi.zverev@physics.msu.ru.