ФИЗИКА КОНДЕНСИРОВАННОГО СОСТОЯНИЯ ВЕЩЕСТВА

### Магнитные фазовые переходы в сплавах на основе FeRh

А.С. Комлев<sup>1, \*</sup>

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

(Поступила в редакцию09.09.2024; после доработки13.11.2024; подписана в печать15.11.2024)

Исследование механизмов магнитных фазовых переходов первого рода является одной из актуальных задач современной физики. Сложность определения данных механизмов связана с многочисленностью факторов, которые играют значительную роль при фазовом переходе. Сплавы на основе FeRh являются одними из наиболее типичных объектов, в которых наблюдается фазовый переход первого рода из антиферромагнитного в ферромагнитное состояние. Несмотря на то, что железо-родиевый сплав обладает достаточно простой кристаллической структурой и не изменяет симметрию кристаллической решетки при фазовом переходе, наблюдается ряд особенностей в поведении его физических свойств. В представленном обзоре описана актуальная информация о влиянии различных внешних факторов, влиянии кристаллических дефектов и размерных особенностей на статические и динамические свойства сплавов на основе FeRh.

РАСS:75.30.Кz, 75.50.-у УДК: 537.9

Ключевые слова:магнитный фазовый переход, сплавы на основе FeRh, релаксация намагниченности, размерные эффекты, магнитокалорика, спинтроника.

DOI: 10.55959/MSU0579-9392.79.2510501

#### введение

Материалы, в которых возникают магнитные фазовые переходы, изучаются на протяжении более века. Такой интерес со стороны ученых к подобным объектам объясним их важностью для практических применений, а также интересом со стороны фундаментальной физики. С одной стороны, ферромагнитное упорядочение в материалах существует в ограниченном диапазоне температур и одной из задач является увеличение температуры фазового перехода с сохранением магнитных свойств, например в постоянных магнитах [1]. С другой стороны, вблизи температуры магнитного фазового перехода зачастую изменяются структурные, магнитные, транспортные и калорические свойства, что также представляет интерес для прикладных задач. Например, с использованием элементов на основе Gd и сплавов на основе LaFeSi реализовано несколько работоспособных прототипов твердотельных охлаждающих устройств, которые по некоторым параметрам превосходят газокомпрессорные устройства охлаждения [2–5]. Также технология магнитного охлаждения нашла интерес в системах записи информации. В частности, применение технологии HAMR (Heat-assisted magnetic recording) позволяет уменьшить размер бита информации на жестком диске [6, 7]. Согласно недавним работам, использование новых материалов с магнитным фазовым переходом первого рода в качестве элемента

термомагнитного генератора, который преобразует тепловую энергию в электрическую, способно повысить конкурентоспособность данной технологии по сравнению с термоэлектриками [8, 9]. Наблюдаемые эффекты колоссального магнитосопротивления, гигантской магнитострикции, магнитокалорического эффекта вблизи температуры магнитного фазового перехода активно используются в сенсорике и приборостроении, а внедрение функциональных материалов с их наличием определяет развитие современных технологий.

Однако первопричина магнитных фазовых переходов, которые определяют вышеупомянутые эффекты, до сих пор полностью не ясна. Прогнозирование составов сплавов, которые обладали бы гигантскими значениями обозначенных эффектов в необходимом диапазоне температур, и прогнозирование поведения их свойств затруднительно. Следовательно, исследование физических свойств материалов с магнитным фазовым переходом первого рода является актуальной задачей и для фундаментальной физики.

Существует множество материалов, обладающих магнитным фазовым переходом первого рода. Однако с практической точки зрения для постановки эксперимента и последующего анализа результатов целесообразнее выбрать бинарный сплав с высокой намагниченностью насыщения и простой кристаллической структурой, у которого температура фазового перехода находится вблизи комнатной. Единственным объектом, который удовлетворяет всем этим требованиям, является бинарный сплав железа и родия. На данный момент существует множество работ, в которых продемонстрирова-

<sup>\*</sup> E-mail: komlev.as16@physics.msu.ru

ны статические магнитные свойства этого материала [10, 11]. Как видно из рис. 1, который иллюстрирует фазовую диаграмму сплава, наибольший интерес представляют соединения железа-родия с околоэквиатомным составом, так как в них наблюдается температурно-индуцируемый переход из антиферромагнитного в ферромагнитное состояние. Стоит отметить, что расположение линии раздела между областями устойчивого существования фаз и является предметом спора между учеными до сих пор [12]. Также стоит обратить внимание на то, что сплавы с околоэквиатомным составом обладают объёмно-центрированной упорядоченной кристаллической решеткой. Данный факт позволяет в процессе исследований строить наиболее достоверные предиктивные расчетные модели. Например, в работе [13] при помощи DFT (density functional theory) расчетов был продемонстрирован процесс изменения электронной структуры сплава в процессе фазового перехода, в результате чего на атомах родия наблюдается возникновение магнитного момента (в ферромагнитном состоянии).



Рис. 1. Фазовая диаграмма для бинарного соединения железа-родия, полученная на основе данных [12, 14]. Обозначения: ПМ — парамагнитный, ФМ — ферромагнитный, АФМ — антиферромагнитный

Несмотря на то, что в поведении квазистатических физических свойств соединений данного семейства остается ряд неразрешенных вопросов, больший интерес вызывает исследование его динамических свойств, которые мало изучены. Во-первых, изучение кинетики фазового перехода позволит дополнить существующие феноменологические модели [15, 16], описывающие фазовые переходы, с учетом обнаруженных особенностей. Во-вторых, большинство устройств, в конструкции которых используются детали из материала с магнитным фазовым переходом первого рода, работают в условиях циклических внешних воздействий. Поэтому изучение нестационарных процессов вблизи температуры магнитного фазового перехода первого рода в материалах с различной микроструктурой является актуальной задачей.

В данном обзоре приведена основная известная информация о поведении свойств сплавов на основе FeRh вблизи температуры фазового перехода. Рассмотрены механизмы, которые способны привести к изменению параметров магнитного фазового перехода в таких системах. Отдельно описано кинетическое поведение структурных параметров и намагниченности сплава в процессе фазового перехода.

#### 1. МЕХАНИЗМЫ, ОТВЕТСТВЕННЫЕ ЗА ИЗМЕНЕНИЕ ПАРАМЕТРОВ МАГНИТНОГО ФАЗОВОГО ПЕРЕХОДА В СПЛАВАХ НА ОСНОВЕ FERH

Как отмечалось ранее, кристаллическая, магнитная и электронная подсистемы в сплавах на основе FeRh неотделимо связаны друг с другом. Поэтому изменение параметров в одной из них приводит к значительному изменению физических свойств сплава, в том числе определяющих параметры фазового перехода. Далее будет описано, как различные внешние воздействия способны привести к изменению параметров фазового перехода в сплавах на основе FeRh.

#### 1.1. Внешнее магнитное поле

Наличие внешнего магнитного поля приводит к уменьшению температуры магнитного фазового перехода в сплавах на основе FeRh. Причем зависимость температуры фазового перехода от напряженности внешнего магнитного поля близка к линейной (рис. 2). Например, в [17] исследования зависимости температуры фазового перехода от величины внешнего магнитного поля проводились путем измерения магнитосопротивления. В [18] подобная зависимость была получена при измерениях намагниченности. Для бинарных сплавов коэффициент взаимосвязи изменения температуры фазового перехода близок к -8 К/Тл. Однако стоит обратить внимание на зависимости температуры фазового перехода от внешнего магнитного поля для легированных сплавов [19–22], которые были измерены методом магнитометрии в одной и той же лаборатории на магнитометре LakeShore 7407 (рис. 2). Из представленных результатов заметно увеличение коэффициента взаимосвязи между изменением температуры фазового перехода от величины внешнего магнитного поля до 12.5 К/Тл. Причины такого изменения на данный момент не установлены. Однако общее уменьшение температуры фазового перехода во внешнем магнитном поле обусловлено двумя механизмами. Во-первых, наличие внешнего магнитного поля приводит к уменьшению величины свободной энергии магнетика за счет зеемановского члена. Во-вторых, наличие эффекта магнитострикции в кристалле приводит к структурным изменениям сплава в магнитном поле, что также уменьшает температуру фазового перехода. Согласно имеющимся данным, увеличение внешнего магнитного поля не влияет на величину температурного гистерезиса.



Рис. 2. Зависимость температуры фазового перехода для различных сплавов на основе FeRh от внешнего магнитного поля. Данные взяты из статей [17–22]

Стоит заметить, что, несмотря на то, что температурное и полевое воздействие способно перевести сплав FeRh из антиферромагнитного в ферромагнитное состояние, между ними есть отличия, которые были подробно изучены в работе [23]. При полевом воздействии наблюдается анизотропия в процессах роста ферромагнитной фазы и изменении доменной структуры в образце. При температурном воздействии данные процессы происходят изотропно. Особый интерес вызывают исследования влияния переменного магнитного поля на физические свойства сплава, которые активно проводятся в лаборатории физики низких температур и магнетизма ДФИЦ РАН. Помимо полевого воздействия, температуру фазового перехода в сплавах на основе FeRh можно изменить при помощи приложения внешних механических напряжений [24].

#### 1.2. Механические напряжения

Согласно результатам работы [25] основной причиной магнитного фазового перехода первого рода может являться значительная зависимость обменных взаимодействий от межатомных расстояний. Данный механизм магнитных фазовых переходов называют обменно-стрикционным. Теоретические основы данного механизма впервые были рассмотрены в работах Киттеля [25], Бина и Родбелла [16]. Модель Киттеля описывает фазовый переход антиферромагнетик-ферромагнетик. Она основана на рассмотрении двухподрешеточной системы, учитывающей зависимость обменных интегралов от межатомного расстояния. Предполагается, что в некоторых материалах при тепловом расширении параметр кристаллической решетки переходит через критическое значение, при котором знак

обменного интеграла изменяется. В результате изменения знака обменного взаимодействия меняется тип магнитного упорядочения. В данной модели свободная энергия представляется в виде:

$$F = \frac{1}{2} R' a^2 V (a - a_T)^2 - \rho (a - a_T) V \mathbf{M}_A \mathbf{M}_B, \quad (1)$$

где R' — константа упругости, V — объем,  $a_T$  — величина параметра решетки, при котором обменная энергия между подрешетками A и B равна нулю,  $\rho$  — скорость изменения величины межподрешёточного обменного взаимодействия от межатомного расстояния a,  $\mathbf{M}_A$  и  $\mathbf{M}_B$  — векторы намагниченности подрешёток.

Модель Бина и Родбелла предполагает, что температура магнитного фазового перехода линейно зависит от относительного объема кристаллической решетки  $\frac{v-v_0}{v_0}$ :

$$T_c = T_0 \left( 1 + \beta \frac{v - v_0}{v_0} \right), \qquad (2)$$

где  $T_0$  — температура фазового перехода недеформированной решетки,  $\beta$  — коэффициент пропорциональности между температурой фазового перехода и объемом кристаллической решетки,  $v_0$  — объем высокотемпературной фазы. В первоначальной работе Бин и Родбелл рассмотрели энергию Гиббса для спина 1/2 для единичного объема без учета температурного расширения решетки, позднее рассмотрение энергии Гиббса с этим членом было опубликовано в работе Д.Ю. Карпенкова и соавторов [26] в следующем виде:

$$G = -HM_s\sigma - \frac{1}{2}Nk_BT_c\sigma^2 + \frac{1}{2\kappa}\left(\frac{v - v_0}{v_0}\right)^2 + P\frac{v - v_0}{v_0} - TS_{lattice} - TNk_B\left(\ln 2 - \frac{1}{2}\ln\left(1 - \sigma^2\right) - \sigma \,\mathrm{th}^{-1}\sigma\right).$$
 (3)

В данном выражении первый член соответствует энергии магнетика во внешнем магнитном поле, второй член отвечает за обменное взаимодействие, третий член — энергия упругих деформаций, четвертый член характеризует влияние внешних механических напряжений, пятый и шестой члены — энтропийные. В уравнении (3) H — напряженность внешнего магнитного поля,  $M_s$  — спонтанная намагниченность,  $\sigma = \frac{M_s(T)}{M_s(T=0)}$  — относительная спонтанная намагниченность, N — количество атомов,  $k_B$  — постоянная Больцмана, T — температура,  $T_c$  — температура фазового перехода, P — давление,  $\kappa = -\frac{1}{V}\frac{dV}{dP}$  — сжимаемость,  $S_{lattice}$  — энтропия кристаллической решетки. Путем минимизации (3) по объему с учетом (2) получаем, что относительное изменение объема кристаллической решетки  $\left(\frac{v-v_0}{v_0}\right)$  квадратично зависит от намагниченности, линейно изменяется с температурой и внеш-

ним давлением

$$\frac{v-v_0}{v_0} = \frac{1}{2} N \kappa k_B T_0 \beta \sigma^2 - P \kappa + \alpha'' T, \qquad (4)$$

где  $\alpha''$  — коэффициент температурного расширения объема кристаллической решетки,  $\beta$  — безразмерный параметр, характеризующий чувствительность обменного взаимодействия к размерам кристаллической решетки. Соответственно при помощи такой модели можно оценить зависимости намагниченности от температуры, внешнего магнитного поля, внешних механических напряжений вблизи температур фазового перехода.

Отдельно стоит отметить более развитую версию обменно-стрикционных моделей, которая была построена Э.З. Валиевым [27, 28]. Предложенный подход основан на рассмотрении двухподрешеточной модели, где предполагается, что от объема зависит только обменный интеграл между подрешетками. Свободная энергия в такой модели записана в виде:

$$F = \frac{1}{2}nJ_{11}s^{2}\sigma_{1}^{2} + \frac{1}{2}nJ_{22}s^{2}\sigma_{2}^{2} + nJ_{12}\sigma_{1}\sigma_{2}(e_{1}e_{2})s^{2} - nkT\left(\ln Z(y_{1}) + \ln Z(y_{2})\right) + \frac{1}{2}B\omega^{2} + P\omega + NkT\left(1 - e^{\theta/T}\right) - D\left(\frac{\theta}{t}\right).$$
 (5)

В уравнении (5) первые четыре члена являются вкладами магнитных (обменных) взаимодействий в приближении теории эффективного (молекулярного) поля, члены 5 и 6 являются вкладами объемных упругих деформаций при наличии всестороннего сжатия. Последний член является фононным вкладом в приближении Дебая-Грюнайзена. Кроме того, этот член учитывает тепловое расширение решетки через зависимость температуры Дебая от объема. Полученная модель позволяет учитывать взаимовлияния температур Кюри и Нееля в сплавах на основе FeRh. Дальнейшее развитие использования теории среднего поля позволило в работе [29] построить Н-Т диаграмму фазового перехода в сплаве FeRh и определить ориентацию векторов магнитного момента при условиях, когда наблюдается неколлинеарная магнитная структура.

Стоит отметить, что из представленных моделей следует зависимость температуры фазового перехода от внешнего давления. Данный факт был подтвержден экспериментально и показан в нескольких работах [24, 30, 31]. Так, например, в работе [24] было показано, что при приложении к образцу сплава FeRh гидростатического давления наблюдается увеличение температуры фазового перехода между антиферромагнитным и ферромагнитным состояниями (с коэффициентом ~4.4-5 К/кбар). При этом температура Кюри у данного сплава уменьшается при приложении внешнего давления. В результате при давлениях около 65 кбар и выше в сплаве возможны только два упорядочения: антиферромагнитное (низкотемпературное) и парамагнитное (высокотемпературное).

Механические напряжения в сплаве могут возникать не только в результате приложения внешнего механического давления. Зачастую образцы обладают внутренними механическими напряжениями, которые влияют как на температуру фазового перехода, так и на процессы фазообразования. Например, в пленочных образцах существуют механические напряжения вблизи интерфейса с подложкой [32]. Поэтому выбор материала подложки способен повлиять на физические свойства образца. Как правило, существующие в пленочных образцах интерфейсные механические напряжения приводят к росту температуры фазового перехода. Помимо этого, следует учитывать наличие механических напряжений в образце, которые возникают на интерфейсах с другими кристаллографическими фазами [33]. Например, в объемных образцах с элементным составом Fe<sub>49</sub>Rh<sub>51</sub> и Fe<sub>48</sub>Rh<sub>52</sub> зачастую содержится гамма фаза [34, 35]. Опубликованные результаты, представленные в работах [34, 35], демонстрируют факт увеличения температуры фазового перехода за счет механических напряжений от дополнительных кристаллографических фаз. Одним из возможных подходов к снятию остаточных механических напряжений является выбор параметров отжига сплава [33, 36]. При их выборе играет роль не только температура и время отжига, но и скорость охлаждения. Например, в таблице приведены сводные данные для нескольких сплавов на основе FeRh, которые иллюстрируют факт изменения физических свойств сплава в зависимости от выбора процесса закалки.

В работе [19] при помощи экспериментальных и теоретических подходов было изученовлияние скорости закалки на формирование магнитных свойств сплава Fe<sub>48</sub>Cr<sub>3</sub>Rh<sub>49</sub>. Результаты исследований продемонстрировали, что увеличение скорости закалки приводит к наличию в сплаве кристаллический дефектов (замещений, вакансий) и остаточных механических напряжений. Локальное изменение структурных свойств сплава является основной причиной изменения магнитных свойств, приведенных в табл. 1. Несмотря на то, что приложение к образцу внешних механических напряжений и формирование закалочных напряжений в процессе отжига являются наиболее распространенными методами воздействия, тем не менее существуют и другие способы изменения распределения механических напряжений в образце.

В последнее время было опубликовано много работ, в которых исследовалось поведение свойств железо-родиевых пленок, напыленных на пьезоэлектрическую подложки [38–40]. В качестве пьезоэлектрической подложки чаще всего используют ЦТС (цирконат-титанат свинца) [38, 41–43], ниобат магния свинца-титанат свинца [44–46], ВаТіО<sub>3</sub> [40, 47, 48]. Наличие пьезоэлектрической подложки позволяет управляемо создавать механические напряжения на интерфейсе между пленкой и подложкой за счет электрического воздействия. Так, например, в работе [40] при помощи использования раз-

Образец	$I_{sat},$ ед.СГС/г	$T_{ph.tr.}^{heating},$ K	$T_{ph.tr.}^{cooling},$ K	$\Delta T,$ K	$rac{\partial M}{\partial T_{max}},$ ед.СГС/г	$ \Delta S_M ^{max},$ Дж/(кг·К)	Ист.
Fe <sub>49</sub> Rh <sub>51</sub> медл. охл.	110	316 (2 Тл)	301 (2 Тл)	17	11 (2 Тл)	8.9 (2 Тл)	[37]
Fe <sub>49</sub> Rh <sub>51</sub> быстр. охл.	120	315 (2 Тл)	299 (2 Тл)	16	67 (2 Тл)	13.9 (2 Тл)	[37]
Fe <sub>48</sub> Cr <sub>3</sub> Rh <sub>49</sub> медл. охл.	103	221 (1.6 Тл)	206 (1.6 Тл)	15	7.6 (1.6 Тл)	5.1 (1.5 Тл)	[19]
Fe <sub>48</sub> Cr <sub>3</sub> Rh <sub>49</sub> быстр. охл.	111	210 (1.6 Тл)	193 (1.6 Тл)	17	51 (1.6 Тл)	8.2 (1.5 Тл)	[19]

Таблица. Физические свойства сплавов Fe<sub>49</sub>Rh<sub>51</sub> и Fe<sub>48</sub>Cr<sub>3</sub>Rh<sub>49</sub>, которые были медленно охлаждены и закалены после процесса отжига [19, 37]



Рис. 3. a — Одновременные измерения деформации образца FeRh и композита FeRh/PZT при 312 К.  $\delta$  — Схема эксперимента для одновременного измерения магнитокалорического эффекта и деформации [42]

личных экспериментальных методик было продемонстрировано, как изменяется место локализации ферромагнитной фазы в процессе фазового перехода в сечении пленки FeRh при различной деформации пьезоэлектрической подложки. Также за счет создания контролируемых механических напряжений от подложки можно изменять температуру фазового перехода сплава FeRh и величину магнитокалорического эффекта [41, 42]. Например, на рис. 3, б изображена схема эксперимента, реализованная в работе [42]. Полученные результаты, представленные на рис. 3, а, однозначно указывают на факт создания дополнительных механических напряжений от пьезоэлектрической подложки при приложении электрического поля. Помимо анализа взаимосвязи механических напряжений, создаваемых подложкой, и магнитных свойств сплава FeRh, были опубликованы работы, в которых оценивались обратные магнитоэлектрические свойства подобных систем [38, 49]. Суть экспериментов заключается в том, что при нагреве или приложении внешнего магнитного поля вблизи температуры фазового перехода сплав FeRh демонстрирует объемное расширение кристаллической решетки примерно на 1%. Следовательно, в образце можно создать механические напряжения воздействуя на него термически или прикладывая внешнее магнитное поле. Механические напряжения передаются на пьезоэлектрическую подложку, в результате чего на ее торцах возникает разность потенциалов. Так, например, в работе [38] было показано, что обратный коэффициент магнитоэлектрического преобразования вблизи комнатной температуры составляет порядка 1.5 мГс×см/Э. Помимо очевидного поведения физических свойств пленки FeRh на пьезоэлектрической подложке, которые были описаны выше, авторы работ [39, 50] показали изменения электрических свойств образца. В работе [50] был предложен подход к управлению временем перехода прецессирующих магнитных моментов их возбужденного в стационарное состояние за счет наличия двухмагнонного рассеяния и нелокальных процессов релаксации спина, в котором спиновые токи резонансно переносятся из антиферромагнитных доменов в ферромагнитную матрицу в метастабильном состоянии сплава FeRh. Это усиление затухания в FeRh чувствительно к соотношению антиферромагнитных и ферромагнитных фаз в образце, которые могут динамически настраиваться электрическими полями через деформационно-опосредованную магнитоэлектрическую связь.

В заключение подраздела следует заметить, что изменения в свойствах сплава FeRh под действием внешнего магнитного поля или механических напряжений заметны, но не являются значительными. Сильные изменения возникают в результате структурных изменений сплава, таких как легирование или разупорядочение.

#### 1.3. Разупорядочение кристаллической структуры сплава под воздействием облучения

Наиболее часто встречающимся методом, приводящим к разупорядочению кристаллической структуры сплава FeRh, является облучение ионами. Облучение ионами приводит к созданию дефектов в кристаллической решетке, что может вызывать разупорядочение структуры и изменения в фазовом состоянии сплава. Известно, что антиферромагнитное упорядочение может возникнуть только при условии выполнения условий симметрии кристаллической структуры. Разупорядочение кристаллической решетки сплава FeRh приволит к формированию магнитного упорядочения с ненулевой намагниченностью. Так, например, в работе [51] рассматривались различные конкурирующие магнитные взаимодействия в пленке FeRh после низкоэнергетического облучения ионами Не: метамагнитное, ферромагнитное и спин-стекольное. Авторы проанализировали данные рефлектометрии поляризованных нейтронов, моделирования облучения и расчеты теории функционала плотности и выявили прямую корреляцию между значением параметра беспорядка, зависящим от глубины проникновения в пленку, магнитным порядком и началом метамагнитного перехода. Структурные исследования показывают, что в результате облучения кристаллическая структура сплава изменяется с упорядоченной типа B2 на неупорядоченную типа A1 [52, 53]. Структурные изменения, происходящие в сплаве, являются обратимыми. Исходное состояние образца достигается за счет высокотемпературного отжига [54, 55]. Например, в работах [56, 57] подробно изучен процесс перехода к упорядоченному состоянию при различных температурных режимах отжига.

Отдельно стоит отметить, что облучать ионами можно не всю поверхность пленки, а локально за счет фокусировки ионного луча или использования различного рода масок. Например, в качестве маски могут выступать нанесенные на поверхность пленки наночастицы кремния [58]. Варьируя интенсивность облучения и размер наночастиц, используемых в качестве маски, можно добиться создания различных размеров наностолбцов разупорядоченного сплава в пленке FeRh (рис. 4). Создание различного рода паттернов на поверхности пленки FeRh при помощи фокусировки ионного пучка представлено в работе [59].

Помимо разупорядочения кристаллической структуры сплава при помощи облучения ионами, была предложена и реализована методика облучения сплава железа–родия лазерным излучением [60, 61]. В статье [60] был исследован эффект



Рис. 4. Трехмерное изображение магнитных фаз в пленке FeRh, где красный цвет соответствует ферромагнитному, а серый — парамагнитному упорядочению [58]

лазерного облучения в диапазоне энергий от 20 мВт до 200 мВт на магнитные свойства пленки Fe<sub>51</sub>Rh<sub>49</sub> толщиной 109 нм, нанесенной на подложку MgO (100). Первоначальная неупорядоченная структура А1 пленки с полностью парамагнитным упорядочением была достигнута после облучения образцов ионами Ne<sup>+</sup> с энергией 120 кэВ и плотностью потока 1 × 10<sup>16</sup> ион см<sup>2</sup>, что было подтверждено мессбауэровской спектроскопией на конверсионных электронах. Облучение пленки лазерным излучением привело к формированию магнитного упорядочения, при более высоких мошностях наблюдалось физическое повреждение образца, в то время как при самой низкой мощности магнитно-силовая микроскопия выявила четко определенную магнитную структуру, отражающую картину лазерного облучения. Представленные результаты потенциально могут быть использованы для лазерной абляции или позволяют создавать произвольный ферромагнитный рисунок в пределах однородных парамагнитных тонких пленок FeRh. Также были изучены свойства облученной пленки FeRh, изначальное состояние кристаллической структуры которой находилось в упорядоченном состоянии [61]. Зависимость магнитооптического сигнала от плотности потока лазерного излучения продемонстрировала сильную корреляцию между процессом абляции и магнитным поведением тонких пленок FeRh. Наблюдался переход из антиферромагнитного в ферромагнитное состояние в областях, подвергшихся лазерной абляции, в то время как окружающая исходная пленка сохранила свои антиферромагнитные свойства. Температурно-зависимые измерения с использованием непрерывного лазера, проведенные

как на исходной пленке, так и на созданных лазером структурах, показали, что магнитные свойства структур не демонстрируют той же обратимости, что и исходная пленка. Это открытие предполагает, что индуцированные лазером фазовые переходы и изменения магнитных свойств тонких пленок FeRh необратимы, если они выполняются на воздухе при комнатной температуре. К другим необратимым процессам, приводящим к значительному изменению физических свойств сплава, как упоминалось ранее, относится легирование.

#### 1.4. Легирование

Известно, что малейшие изменения элементного состава могут изменить температуру фазового перехода [20]. Например, легирование сплава кобальтом в количестве менее 2 ат.% приводит к уменьшению температуры фазового перехода более чем на 150 К. Или при легировании сплава 0.8 ат.% рутения температура фазового перехода увеличивается более чем на 80 К (рис. 5). Подобные изменения, несомненно, вызывают интерес. С одной стороны, при легировании незначительно изменяется параметр кристаллической решетки сплава. Так как магнитные фазовые переходы первого рода носят обменно-стрикционных характер, то изменение параметра кристаллической решетки способно привести к изменению температуры фазового перехода. С другой стороны, ключевую роль при фазовом переходе в сплавах на основе FeRh играет s-dгибридизация вблизи атомов родия. Легирование приводит к значительному изменению электронной структуры и, как следствие, к изменению условий возникновения фазового перехода. Несомненно, эти два механизма имеют место на существование, но задача по выделению доминирующего механизма на данный момент не решена. Помимо сдвига температуры фазового перехода при легировании наблюдается изменение и других физических свойств. На рис. 5 представлена информация о связи температуры фазового перехода, величины магнитокалорического эффекта и изменения энтропии для бинарных и легированных сплавов на основе FeRh в циклическом поле 2 Тл, которая позволяет проследить основные тренды в поведении магнитных свойств, возникающих при легировании сплава.

Например, отклонение от эквиатомного состава сплава приводит к увеличению изменения энтропии и магнитокалорического эффекта соответственно. У сплавов с большей температурой фазового перехода наблюдается тенденция к увеличению магнитокалорического эффекта. Одной из причин изменения температуры фазового перехода, по мнению авторов [20], является различие между ионными радиусами замещаемого и замещающего атома. Изменение величины магнитокалорического эффекта на рис. 5 может быть связано с влиянием ширины температурного гистерезиса. В условиях измерений в переменном магнитном поле важную роль играет



Рис. 5. Диаграмма Эшби, отражающая величину магнитокалорического эффекта в циклическом магнитном поле 2 Тл, для различных сплавов на основе FeRh

ширина температурного гистерезиса. Чем уже температурный гистерезис, тем больше величина магнитокалорического эффекта в условиях циклирования.



Рис. 6. Набор данных, иллюстрирующий значения величин ширины температурного гистерезиса намагниченности и температуры фазового перехода для различных сплавов на основе FeRh [20, 21, 62–65]

На рис. 6 изображены обобщенные данные, демонстрирующие ширину температурного гистерезиса для различных образцов. Заметно, что наблюдается общая тенденция к уменьшению ширины температурного гистерезиса при увеличении температуры фазового перехода сплава. Механизмы, которые определяют ширину температурного гистерезиса намагниченности в сплавах с фазовым переходом первого рода на данный момент однозначно не определены. Но из результатов ряда работ можно сделать вывод, что размерный фактор образцов также играет роль при формировании обсуждаемого параметра.

#### 1.5. Размерный фактор

В последнее время опубликовано несколько работ, в которых сообщается об изменениях параметров фазового перехода в соединениях железародия при уменьшении размера объектов до наноразмерного уровня (наночастицы). Например, в работе [66] сообщается о наличии спин-стекольного поведения наноструктуры FeRh. Релаксационное поведение намагниченности в наночастицах железа-родия диаметром 5-35 нм описано в [67]. В частицах с диаметром ~ 2 нм у атомов родия при помощи XMCD-измерений было обнаружено отсутствие магнитного момента [68]. Этот результат является неожиданным, поскольку в объемных сплавах FeRh магнитный момент на атомах родия в ферромагнитном состоянии составляет 1 [69]. Более того, в более поздней работе [70] авторы отметили наличие магнитного момента у атомов родия в нанокристаллах FeRh ( $\sim 3$  нм), которые были синтезированы другим методом, при температуре 3 К и магнитном поле 5 Тл. Анализ литературы указывает на тот факт, что методика синтеза наночастиц значительно влияет на их физические свойства.

В литературе описано множество методов синтеза наночастиц FeRh: метод лазерной абляции в жидкости (LAL) [71], растворно-химический метод [72], процесс соосаждения полиолов [73], твердотельное механохимическое совосстановление [74], лазерноиндуцированный рост нанокристаллов в вакуумной камере [70], физическое осаждение из паровой фазы [75]. Разные технологии синтеза позволяют получать наночастицы различного диаметра, формы и процентного содержания оксида железа на поверхности, что может влиять на их магнитные свойства. Во-первых, у более мелких частиц исчезает характерное резкое увеличение намагниченности вблизи комнатной температуры при нагреве [76, 77]. Тем не менее в работе [78] был показан факт формирования антиферромагнитного упорядочения в наночастицах железа-родия с характерным размером в 10 нм. Во-вторых, отчетливые процессы релаксации намагниченности наблюдались в частицах размером около 10 нм [67]. В-третьих, сообщается о возможном формировании спинового стекла при низких температурах [66, 79]. В-четвертых, наблюдается значительное снижение намагниченности насыщения наночастиц по сравнению с объемными сплавами [80]. Описанные выше обстоятельства делают наночастицы сплава железа-родия интересным объектом для исследований. Обобщение имеющихся в литературе данных по синтезу и исследованию нано- и микроразмерных объектов FeRh представлено на рис. 7.

Из представленных данных видно, что наблюдается общая тенденция к уменьшению температуры



Рис. 7. График зависимости температуры фазового перехода от характерного размера образцов сплава FeRh

фазового перехода с уменьшением размера частиц в образцах. Отмечу, что унификация обсуждаемых данных затруднительна, так как часть исследуемых материалов были синтезированы в виде наночастиц [67, 74, 78] или гранул [81], а часть в виде осажденных на подложку нанокристаллических кластеров или пленок [82-84], напыленных под маску. Отсюда объяснима высокая температура нанокристаллических кластеров в работе [83]. Результаты, представленные в [74], отличаются от остальных по поведению, так как исследуемые авторами частицы отличались не только размером, но и температурой отжига. Для образцов с характерным размером менее 10 нм достаточно трудно определить температуру фазового перехода, так как нет прямых доказательств перехода частиц в полностью антиферромагнитное состояние [67, 78]. Отдельно стоит заметить, что диапазон от 70 нм до 300 нм является наименее изученным. Данное обстоятельство связано с тем фактом, что частицы размером более 300 нм получаются, как правило, механическим помолом, а частицы менее 70 нм — химическими методами. Детальное изучение магнитных свойств наночастиц в диапазоне 20 нм-450 нм особенно важно, так как в нем лежат (по разным оценкам [85, 86]) стабильные размеры ферромагнитных кластеров с различной микромагнитной структурой. Размер минимально возможного стабильного ферромагнитного кластера является одним из определяющих параметров, который формирует кинетику фазового перехода.

#### 2. ОСОБЕННОСТИ КИНЕТИКИ ПРОЦЕССОВ ЗАРОЖДЕНИЯ ФЕРРОМАГНИТНОЙ ФАЗЫ

Кинетика процессов зарождения ферромагнитной фазы в сплавах на основе FeRh остается до конца не изученной. При описании динамических процессов изменения намагниченности в процессе магнитного фазового перехода первого рода следует разделять между собой исследование быстрых процессов, проходящих в течение десятков наносекунд, и медленных процессов, длительность которых способна достигать десятков минут. Методы измерения этих процессов и механизмы их возникновения различаются, поэтому они будут описаны отдельно друг от друга.

#### 2.1. Медленная релаксация намагниченности

Факт наличия длительных процессов релаксации намагниченности был продемонстрирован при помощи измерения магнитных свойств сплава методами вибрационной магнитометрии [85, 87-89] и XMCD [90]. Столь большие времена релаксации достаточно трудно объяснить при помощи существующих моделей, построенных на основе уравнения Ландау–Лифшица [50, 91, 92]. В работе [90] была предпринята одна из первых попыток отделить друг от друга этапы нуклеации и роста ферромагнитной фазы в процессе релаксации магнитной системы при фиксированных внешних условиях. Для этого авторы использовали адаптированную модель Аврами [93]. Тем не менее при более детальном анализе данных в рамках предложенного подхода авторы статьи [90] получили нефизичные результаты — энергия активации оказалась отрицательной. Поэтому задача изучения длительного релаксационного поведения намагниченности вблизи температуры магнитного фазового перехода первого рода осталась незавершенной. Свое развитие она получила при учете микроструктурных и стрикционных особенностей.

Следует учитывать, что характер эволюции фазового перехода определяется не только физическими параметрами материала, но и микроструктурой образца [58, 66, 80]. Например, в работе [33] было продемонстрировано, что в образцах FeRh с одинаковым химическим составом, в которых химическое упорядочение и параметр решетки магнитной  $\alpha$ -фазы во всех трех образцах не менялись с температурой термообработки, температура метамагнитного перехода между антиферромагнитным и ферромагнитным состояниями изменялась на 50 K. Coгласно проведенным исследованиям на границах кристаллографических  $\alpha$ - и  $\gamma$ -фаз не было обнаружено градиентов химического состава в масштабе длины более 10 нм. Авторы работы предполагают, что из-за объемного расширения α-фазы на 1%, которое происходит при фазовом переходе, могут возникать механические напряжения вблизи границы раздела α- и γ-фаз. В обсуждаемой работе было показано, что элементный состав, параметр решетки, размер, форма и распределение у-фазы изменяются в зависимости от температуры термообработки.

Позднее, в работах [94, 95], была исследована кинетика намагниченности в процессе магнитного фа-

зового перехода на примере образцов с различным элементным составом и различным содержанием дополнительной гамма фазы. Результаты показали, что основными механизмами, приводящими к изменению температуры фазового перехода и ширины температурного гистерезиса намагниченности в образцах с одинаковым элементным составом, являются различное распределение механических напряжений (закалочных и на интерфейсах) [33] и наличие отклонения элементного состава сплавов от номинального [20]. На основании полученных данных четко прослеживается тенденция к уширению температурного гистерезиса в объемных сплавах с увеличением объемной доли дополнительной  $\gamma$ -фазы. На интерфейсе между  $\alpha$ - и  $\gamma$ -фазами возникают дополнительные механические напряжения, которые приводят к увеличению температуры фазового перехода и к уширению температурного гистерезиса.

В литературе встречаются результаты визуализации процессов роста ферромагнитной фазы в процессе фазового перехода, которые были получены при помощи различных экспериментальных методик [35, 85, 86, 94, 96]. Установлено, что эволюция ферромагнитной фазы в процессе фазового перехода проходит в несколько этапов: (i) первичное зарождение ферромагнитных кластеров на поверхности сплава, которые локализуются вдали от границ с другими кристаллографическими фазами или в местах с незначительными закалочными напряжениями; (ii) зарождение и рост ферромагнитных кластеров на поверхности сплава; (iii) рост и объединение ферромагнитных кластеров на поверхности сплава; (iv) прорастание ферромагнитной фазы с поверхности в объем сплава; (v) уменьшение количества антиферромагнитных кластеров, локализованных вблизи кристаллических дефектов. Данная информация была необходима для корректной интерпретации временных зависимостей намагниченности, измеренных вблизи температуры фазового перехода первого рода.

Характерный вид полученных в [94, 95] результатов представлен на вставке рис. 8. Отклонение закона роста от экспоненциального объясняется за счет зависимости температуры фазового перехода от величины механических напряжений и влиянием магнитокалорического эффекта в процессе роста ферромагнитной фазы. Во-первых, возникновение ферромагнитной фазы приводит к увеличению параметра кристаллической решетки, что, в свою очередь, создает локальные механические напряжения. В областях, где присутствуют созданные механические напряжения, увеличивается температура фазового перехода. Следовательно, рост ферромагнитной фазы приостанавливается до тех пор, пока механические напряжения не отрелаксируют по объему образца. Во-вторых, рост ферромагнитной фазы приводит к локальному уменьшению температуры вследствие наличия магнитокалорического эффекта. За счет конечного значения теплопроводности образца требуется определенное



Рис. 8. Температурные зависимости характерного времени релаксации для различных образцов FeRh, полученные путем аппроксимации временных зависимостей намагниченности экспоненциальным законом, при температурах вблизи температуры фазового перехода в присутствии внешнего магнитного поля 1 кЭ, рисунок на вставке отражает частный пример аппроксимации временной зависимости намагниченности, полученной в поле 1 кЭ [94]

время до того момента, когда локальная температура поднимется до температуры фазового перехода и рост фазы в образце продолжится. Предложенные механизмы способны объяснить оба экспериментальных факта: длительную релаксацию намагниченности и наличие ступеней на измеренных кривых. Также детальный анализ экспериментальных данных показал, что за счет изменения микроструктуры образца (например, варьирование объемной доли ү-фазы) можно повлиять на доминирующий механизм возникновения ферромагнитной фазы. В образцах с большим содержанием  $\gamma$ -фазы ферромагнитная фаза преимущественно возникает за счет процесса ее зарождения, а не за счет процессов роста, как происходит в однофазном образце. Как следствие, в образцах с различной микроструктурой изменяется характерное время релаксации намагниченности. Все исследуемые образцы продемонстрировали увеличение характерного времени релаксации до нескольких сотен секунд вблизи температуры фазового перехода, как видно из рис. 8. Общая тенденция к уменьшению характерного времени релаксации при увеличении температуры объяснима за счет увеличения роли температурных флуктуаций.

Авторы статьи [94] предложили подход к модельному описанию временной зависимости доли ферромагнитной фазы в одномерной цепочке атомов. Полученные результаты продемонстрировали качественное согласие с экспериментальными данными. Анализ расчетных данных показывает, что наиболее значительные и быстрые скачки намагниченности (в начале процесса релаксации) связаны с зарождением ферромагнитной фазы. Размер возникающих ферромагнитных кластеров зависит от начальных условий. Увеличение среднего отклонения атомов (начального) от положения равновесия (аналогично увеличению температуры в эксперименте) приводит как к увеличению среднего размера возникающих кластеров, так и к увеличению скорости появления новых кластеров. Также повышение температуры приводит к полной неразличимости пропессов зарождения и роста фаз. В начальный момент времени эти процессы практически неразделимы, так как они протекают одновременно. Задержка роста ферромагнитной фазы (появление ступеней) в середине процесса релаксации предположительно связана с появлением механических напряжений в областях между двумя ферромагнитными кластерами, которые релаксируют вдоль цепочки атомов. Поэтому требуется некоторое время, чтобы в этой области произошла необходимая флуктуация положений атомов, приводящая к переходу в ферромагнитное состояние. Следует отметить, что по результатам моделирования слияние ферромагнитных кластеров происходит только на заключительной стадии фазового перехода. Одномерная модель не выявила закономерностей, которые указывали бы на то, что зарождение ферромагнитной фазы будет формироваться преимущественно с края цепочки. Возможно, трехмерная модель фазового перехода покажет, что зарождение фазы происходит с поверхности образца, как показали экспериментальные работы [32, 86]. Тем не менее все описанные выше процессы связаны с макроскопическими явлениями. Для анализа спин переориентационных процессов, которые почти не связаны с макроскопическими особенностями, необходимо проанализировать релаксационные процессы намагниченности, которые происходят быстрее, чем наносекунды.

#### 2.2. Быстрая релаксация намагниченности

В последнее время активно развиваются экспериментальные методики, включающие в себя метод накачки-зондирования. Эти измерения демонстрируют сверхбыструю динамику системы после импульса накачки (в течение десяти наносекунд). В литературе имеется информация о результатах, полученных методами XMCD [97, 98], MOKE [99– 101], рентгеновской фотоэмиссионной спектроскопии (XPS) [13], рентгеновской дифрактометрии [10, 103, 104], терагерцовой эмиссионной спектроскопией [101], а также выполненных методом накачкизондирования для сплавов FeRh.

# 2.2.1. Рентгеноструктурные и магнитооптические исследования с временным разрешением

Рентгеноструктурные исследования, выполненные при помощи метода накачки-зондирования, позволяют проанализировать структурные изменения вещества с временным разрешением порядка 100 фс. При этом сканирование по углу, как правило, происходит в пределах 1-2° вблизи заданного значения. Результаты подобных исследований для сплава FeRh представлены в работах [102, 103, 105, 106]. Из полученных данных в [103] следует, что характерное время, за которое полностью происходят структурные изменения (объемное расширение), составляет 100-200 пс. В то же время авторы отмечают, что структурные изменения в кристалле, которые приводят к формированию ферромагнитного упорядочения, происходят примерно через 30 пс после возбуждения системы лазерным импульсом. В этой же статье авторы при помощи измерений эффекта Керра оценили время формирования магнитного отклика от системы в 60 пс. Причем различия в характерных временах структурного и магнитного откликов авторы объясняют в рамках модели Аврами, принимая во внимание факт взаимодействия отдельных ферромагнитных зародышей.

Исследования в этой области были продолжены авторами работы [104]. При помощи рентгеноструктурных исследований с временным разрешением, проведенных на синхротроне BESSY-II, удалось определить время увеличения структурного параметра порядка (8 пс), которое не зависело от внешних условий. В статье отмечается, что зарождение ферромагнитной фазы не ограничено временем, которое требуется волнам деформации для прохождения пленки со скоростью звука, так как это время в исследуемой геометрии образца потребовало бы всего 2.5 пс. Эксперименты на пленках с другой толщиной показали, что характерное время до начала структурных изменений также составляет 8 пс. Например, на рис. 9, *a*, *б* представлены временные зависимости деформационного отклика для пленок различной толщины. Также авторы предположили, что ограничение во временном диапазоне начала фазового перехода может быть связано с процессами переноса тепла в образце. Проведенное моделирование (рис. 9, 6, c) показало, что рост фазы, вызванный почти равновесным переносом тепла, значительно медленнее, чем шкала времени зарождения 8 пс после нагрева. Тем не менее учет тепловых процессов позволил построить модель, которая описала результаты, представленные на рис. 9, a, b. По мнению авторов, это указывает на решающую роль оптически индуцированных нетермических состояний для кинетики фазового перехода.

Наиболее строгий теоретический подход к описанию кинетических процессов фазообразования в сплавах на основе FeRh был предложен в [101], где рассматриваемая феноменологическая модель базируется на двухподрешеточной системе. Авторы статьи предположили, что величина обменного взаимодействия может быть изменена за счет деформационных эффектов. Однако даже если обменное взаимодействие между парой магнитных моментов на атомах мгновенно меняет знак, динамика этих спинов может быть вызвана только флуктуациями, поскольку в коллинеарной ситуации нет чистого крутящего момента. Таким образом, реакция системы характеризуется многодоменным состоянием с задержкой между изменением знака обменного взаимолействия и возникновением чистой намагниченности.

Так, на рис. 10 представлены результаты моделирования временной зависимости намагниченности для случаев, когда обменное взаимодействие в системе изменяется мгновенно (а) и когда скорость изменения обменного взаимодействия взаимосвязана с расширением кристаллической решетки (б). Полученные результаты показывают наличие латентного периода в процессе увеличения спонтанной намагниченности. В заключение авторы отмечают, что в реальных образцах появление ферромагнитных зародышей с заданной направленностью намагниченности происходит в случайных направлениях и определяет более сложную динамику процесса. Более реалистичная модель должна состоять из многих антипараллельных спинов, которые после периода ожидания будут зарождаться во многих различных областях. Однако такое вычислительное исследование, включающее движущиеся стенки доменов, в настоящее время является сложной задачей. Несмотря на широкий круг задач, который может быть решен при помощи использования рентгеноструктурных и магнитооптических экспериментов с временным разрешением, остаются вопросы о формировании электронных свойств сплава FeRh в процессе фазового перехода.

## 2.2.2. Рентгеновская фотоэмиссионная спектроскопия с временным разрешением

В одной из первых статей, где была использована методика XPS для изучения особенностей фазового перехода в сплаве FeRh, было показано, что интерфейсная диффузия, потенциально вызванная



Рис. 9. Временные зависимости термоупругого деформационного отклика для (a) пленки FeRh толщиной 12 нм (символы) при возбуждении с потоком 0.5 мДж/см<sup>2</sup>; (б) для пленки FeRh толщиной 44 нм и слоя W (символы) при потоке 1.6 мДж/см<sup>2</sup>. Результаты моделирования соответствующего пространственно-временного повышения температуры  $\Delta T(z,t)$  (b) и деформации  $\eta(z,t)$  (c) для пленки толщиной 44 нм [104]



Рис. 10. Результаты моделирования временной зависимости намагниченности M(t) с использованием модели, имитирующей поведение FeRh с использованием 2 макроспинов. В случае (*a*) обменное взаимодействие изменяется мгновенно, в случае (*б*) скорость изменения обменного взаимодействия взаимосвязана с расширением кристаллической решетки [101]

деформацией решетки, влияет на магнитный переход на границе раздела [107]. Позднее были проведены более подробные исследования поведения электронных свойств сплава вблизи интерфейса с другими материалами [108]. В этой работе была построена простая феноменологическая модель, основанная на предположении о различных глубинах зондирования для XAS и фотоэмиссии, которая показала, что 5 атомных плоскостей, 3 из Rh и 2 из Fe, являются ферромагнитными. Эти результаты показывают, как релаксация поверхности и интерфейса может вызывать определенные электронные и магнитные конфигурации, и объясняют, как несколько результатов, приписываемых химической связи с покрывающим слоем, могут быть также связаны с процессом релаксации на интерфейсе. Данные исследования заложили фундамент для серии экспериментов фотоэмиссионной спектроскопии с временным разрешением, которые были проведены позднее [13, 109, 110] с использованием синхротронного излучения. В работе [109] было показано, что переход в ферромагнитную фазу полностью завершается в течение 100 пс с момента лазерного возбуждения, что согласуется с опубликованными результатами рентгеновской дифракции.

Наиболее детальный анализ процессов изменения электронной структуры в пикосекундном временном диапазоне после возбуждения был представлен в [13]. Авторы представили исследование, объединяющее фотоэлектронную спектроскопию с временным разрешением и расчеты динамики электронов *ab-initio*, проясняющие переходные субпикосекундные процессы, управляемые фотоиндуцированной генерацией ферромагнитного порядка в сплаве FeRh. Переходные спектры фотоэмиссии объясняются предположением, что не только заполнение электронных состояний изменяется во время процесса фотовозбуждения. Фотогенерированное нетепловое распределение электронов изменяет электронную зонную структуру. Лазерное возбуждение приводит к переносу электронов с занятых *d*-орбиталей ниже уровня Ферми на незанятые *d*-орбитали выше уровня Ферми, с частичным переносом электронов из узлов Rh в узлы Fe. В обсуждаемой работе данный процесс был смоделирован при помощи DFT расчетов, результаты которых продемонстрировали корреляцию с экспериментальными данными. Также была обнаружена переходная электронная фаза, которая существует до 500 фс после лазерного возбуждения. Появление ферромагнитной фазы может сопровождаться появлением неосновной зоны Fe вблизи уровня Ферми с характерным временем существования  $\tau = 220 \pm 110 \,\mathrm{dc}$ . Фотовозбужденные электроны релаксируют через уровень Ферми и устанавливают структуру электронной зоны ферромагнитной фазы через 400 фс после лазерного возбуждения. Таким образом, авторами был получен вывод, что метамагнетизм в FeRh запускается в субпикосекундном масштабе времени.

#### 3. ВОЗМОЖНЫЕ ПРАКТИЧЕСКИЕ ПРИМЕНЕНИЯ

Наиболее известным практическим применением магнитокалорических материалов, к которым относится сплав FeRh, является технология магнитокалорического охлаждения. Тем не менее, несмотря на высокую величину магнитокалорического эффекта в этом материале, реализация охлаждающего устройства с его применением невозможна в силу значительной себестоимости материала. Поэтому наиболее перспективными для реализации устройствами с использованием сплава FeRh являются те, в которых предполагается пленочное нанесение этого сплава.

В таком случае наиболее интересными для рассмотрения являются эффекты колоссального магнитосопротивления, аномальная магнитострикция, значительная величина коэффициента Томпсона [111], аномальный эффект Холла, скачкообразное изменение намагниченности. Материалы, в которых проявляются большие значения транспортных и калорических эффектов, могут быть перспективны в качестве элементов спинтронных устройств [58], мемристоров [112], жестких дисков (технология HAMR) [6].

Например, в работе [112] было показано, что границу раздела между антиферромагнитной и ферромагнитной фазами в наностолбике FeRh(Pd, Ir) с градиентным легированием и диаметром 300 нм (рис. 11) возможно перемещать действием электрического тока в направлении потока электронов. Такое поведение магнитной структуры связывается с инжекцией спина из одной магнитоупорядоченной фазовой области в другую, что приводит к фазовому переходу в области, расположенной непосредственно рядом с фазовой границей. Связанное с этим изменение сопротивления наностолбиков демонстрирует мемристорные свойства, что предполагает их потенциальное применение в качестве ячеек памяти или искусственных синапсов в схемах для нейроморфных вычислений.



Рис. 11. Схематический вид мемристорной структуры на основе сплава FeRh(Pd, Ir) [112]

Упомянутая выше технология магнитной записи с подогревом (HAMR) перед записью на нее информации, основана на нагреве локальной области диска, который на мгновение снижает коэрцитивную силу ферромагнитного носителя записи и тем самым уменьшает затраты энергии на каждую операцию записи. Однако в настоящее время этот процесс требует локального повышения температуры на несколько сотен градусов Кельвина, что, в свою очередь, может привести к распространению избыточного тепла, повреждению записывающей головки и ограничению скорости записи. В работе [113] описан общий механизм резкой настройки коэрцитивной силы ферромагнитных пленок в небольших диапазонах температур путем их взаимодействия с соседним слоем, который претерпевает структурный фазовый переход с большими изменениями объема. Метод продемонстрирован на примере бислоев Ni/FeRh, где слой Ni был нанесен при 300 К и 523 К (температуры выше и ниже метамагнитного перехода FeRh). В случае когда слой Ni выращивался при высоких температурах, наблюдалось изменение кристаллографической текстуры Ni и увеличение его коэрцитивной силы на 500% при охлаждении за счет метамагнитного перехода FeRh. Проведенный анализ показывает, что этот эффект связан с закреплением доменных стенок на границах зерен с различной ориентацией и деформированным состоянием. Опубликованная работа подчеркивает перспективность термической настройки коэрцитивной силы ферромагнитных материалов посредством структурного соединения с нижележащими пленками, что может позволить упростить конструкцию радиаторов и расширить выбор материалов, совместимых с HAMR.

Также в сплавах с магнитным фазовым переходом первого рода из антиферромагнитного в ферромагнитное состояние был обнаружен топологический эффект Холла [114], на основе которого возможна реализация спинтронных устройств. Так, например, в работе [115] обобщены недавние результаты по гигантской модуляции намагниченности и удельного сопротивления в метамагнитном интерметаллическом сплаве FeRh, которая достигается за счет управляемых электрическим полем магнитных фазовых переходов в мультиферроидных многослойных системах. Более того, рассмотренный подход распространяется на топологическую антиферромагнитную спинтронику, которая в настоящее время привлекает внимание магнитного сообщества. Антиферромагнитный параметр порядка может переключаться под действием небольшого электрического поля. Как следствие, предусматривается возможность манипулирования экзотическими физическими явлениями в возникающем топологическом антиферромагнетике со спинтронной структурой с помощью электрического поля.

#### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Несмотря на большое количество опубликованных работ, в которых демонстрируются макеты различного рода устройств с использованием сплава FeRh, их серийное изготовление видится маловероятным. Это связано с тем фактом, что малейшие изменения параметров синтеза в значительной степени влияют на физические свойства сплава. Следовательно, воспроизводимость результатов при массовом производстве труднодостижима. С другой стороны, существование большого количества особенностей фазового перехода в такой системе, которые были описаны в данной работе, дают надежду на то, что исследования, связанные с этим объектом изучения, позволят получить новую информацию для развития фундаментальной физики в области магнитных фазовых переходов.

Автор благодарен проф. Н.С. Перову, А.М. Чирковой, А.А. Амирову, Dr. Daniel Merkel за плодотворное обсуждение современных проблем, связанных с исследованием фазового перехода в сплавах на основе FeRh. Автор благодарит фонд «БАЗИС» за стипендиальную поддержку. Автор выражает благодарность за поддержку Минобрнауке России (грант № 075-15-2021-1353). Работа выполнена при частичной поддержке Программы развития МГУ им. М.В. Ломоносова.

- Gavrikov I.S. et al. // Journal of Physics: Condensed Matter. 32, N 42. 425803 (2020).
- [2] Aprea C. et al. // International Journal of Refrigeration. 61, N Supplement C. 1 (2016).
- [3] Lozano J.A. et al. // Proc. of Fifth IIF-IIR International Conference on Magnetic Refrigeration at Room Temperature. 373. (2012).
- [4] Romero Gymez J. et al. // International Journal of Refrigeration. 36, N 4. 1388 (2013).
- [5] Gottschall T. et al. // Advanced Energy Materials.
  9, N 34. 1901322 (2019).
- [6] Wang X. et al. // IEEE transactions on magnetics. IEEE, 49, N 2. 686 (2013).
- [7] Zhou T.J. et al. // J. of Appl. Phys. 111, N 7. 07C116 (2012).
- [8] Dzekan D. et al. // APL Materials. American Institute of Physics, 9, N 1. 011105 (2021).
- [9] Hur S. et al. // Nano Energy. Elsevier, 108596 (2023).
- [10] Lewis L.H., Marrows C.H., Langridge S. // J. Phys.
  D: Appl. Phys. 49, N 32. 323002 (2016).
- [11] Komlev A.S. et al. // Moscow Univ. Phys. 77, N 5.

690 (2022).

- [12] Takahashi M., Oshima R. // Materials Transactions, JIM. 36, N 6. 735 (1995).
- [13] Pressacco F. et al. // Nat. Commun. 12, N 1. 5088 (2021).
- [14] Okamoto H. // J. Phase Equilib. Diffus. 32, N 5. 472 (2011).
- [15] Makarin R.A., Zheleznyi M.V., Karpenkov D.Y. // Челябинский физико-математический журнал. 8, N 2. 280 (2023).
- [16] Rodbell D.S., Bean C.P. // J. of Appl. Phys. American Institute of Physics, 33, N 3. 1037 (1962).
- [17] Ibarra M.R., Algarabel P.A. // Phys. Rev. B. 50, N 6. 4196 (1994).
- [18] Maat S., Thiele J.-U., Fullerton E.E. // Phys. Rev. B. 72, N 21. 214432 (2005).
- [19] Komlev A.S. et al. // Metals. Multidisciplinary Digital Publishing Institute, 13, N 10. 1650 (2023).
- [20] Komlev A.S. et al. // Metall Mater Trans A. 54, N 10. 3683 (2023).
- [21] Komlev A.S. et al. // Journal of Alloys and

Compounds. 898. 163092 (2022).

- [22] Chirkova A.M. et al. // Phys. Rev. Materials. American Physical Society, 5, N 6. 064412 (2021).
- [23] Komlev A.S. et al. // Journal of Mathematical and Fundamental Sciences. **55**, N 1. 16 (2023).
- [24] L. I. Vinokurova, A. V. Vlasov, M. Pardavi-Horvóth. // Physica Status Solidi (b). 78, N 1. 353(1976).
- [25] Kittel C. // Phys. Rev. 120, N 2. 335 (1960).
- [26] KarpenkovD.Yu. et al. // Phys. Rev. Applied. American Physical Society, 13, N 3. 034014 (2020).
- [27] Valiev E. et al. // Intermetallics. 108. 81 (2019).
- [28] Valiev E.Z. // The Physics of Metals and Metallography. 96, N 2. 121 (2003).
- [29] Buzdakov A.G. et al. // Phys. Rev. B. 108, N 18. 184420 (2023).
- [30] Heeger A.J. // J. of Appl. Phys. 41, N 11. 4751 (1970).
- [31] Chirkova A.M. et al. // Solid State Phenomena. 190.
  299 (2012).
- [32] Kumar H. et al. // J. of Appl. Phys. AIP Publishing LLC, **124**, N 8. 085306 (2018).
- [33] Chirkova A. et al. T // Acta Materialia. 131. 31 (2017).
- [34] Kamantsev A.P. et al. // Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. 79, N 9. 1086 (2015).
- [35] Taaev T.A. et al. // Physics of Metals and Metallography. Springer, 123, N 4. 402 (2022).
- [36] Rodionov V. et al. // Processes. Multidisciplinary Digital Publishing Institute, **9**, N 5. 772 (2021).
- [37] Arregunn-Hernóndez M.L. et al. // Journal of Alloys and Compounds. 871. 159586 (2021).
- [38] Amirov A.A. et al. // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. 479. 287 (2019).
- [39] Feng Z., Yan H., Liu Z. // Adv Elect Materials. 5, N 1. 1800466 (2019).
- [40] Lengyel A. et al. // Materials Science and Engineering: B. Elsevier, 285, 115939 (2022).
- [41] Amirov A.A. et al. // AIP Advances. AIP Publishing, 10, N 2. (2020).
- [42] Amirov A.A. et al. // J. of Phys. D: Applied Physics. IOP Publishing, 54, N 50. 505002 (2021).
- [43] Amirov A.A. et al. // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. Elsevier, 470. 77 (2019).
- [44] Hu Q.B. et al. // Appl. Phys. Lett. 110, N 22. 222408 (2017).
- [45] *Qiao K.* et al. // Nano Energy. **59**. 285 (2019).
- [46] Xie Y. et al. // AIP Advances. 8, N 5. 055816 (2018).
- [47] Chen J. et al. // J. of Appl. Phys. 121, N 19. 194101 (2017).
- [48] Suzuki I., Itoh M., Taniyama T. // Appl. Phys. Lett. 104, N 2. 022401 (2014).
- [49] Clarkson J.D. et al. // Sci. Rep. Nature Publishing Group UK London, 7, N 1. 15460 (2017).
- [50] Nan T. et al. // Sci. Adv. American Association for the Advancement of Science. 6, N 40. eabd2613
- [51] Bennett S.P. et al. // Materials Research Letters. Taylor & Francis, 6, N 1. 106 (2018).
- [52] Fujita N. et al. // J. of Appl. Phys. AIP Publishing, 107, N 9. (2010).
- [53] Fujita Nao. et al. // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms. 267, N 6. 921 (2009).
- [54] Tohki A. et al. // J. of Appl. Phys. 111, N 7. 07A742 (2012).
- [55] Kosugi S. et al. // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions

with Materials and Atoms. 269, N 9. 869 (2011).

- [56] Merkel D.G. et al. // Sci Rep. Nature Publishing Group, 10, N 1. 13923 (2020).
- [57] Merkel D.G. et al. // Materials Research Express. (2024).
- [58] Merkel D.G. et al. // ACS Appl. Nano Mater. American Chemical Society, (2022).
- [59] Koide T. et al. // Japanese Journal of Applied Physics. 53, N 5S1. 05FC06 (2014).
- [60] Merkel D.G. et al. // Materials Research Express. IOP Publishing, 10, N 7. 076101 (2023).
- [61] Varlamov P. et al. // Magnetochemistry. MDPI, 9, N 7. 186 (2023).
- [62] Chirkova A. et al. // Acta Materialia. 106. 15 (2016).
- [63] Qiao K. et al. // ACS Appl. Mater. Interfaces. 14, N 16. 18293 (2022).
- [64] Gimaev R. et al. // EPJ Web Conf. 185. 05008 (2018).
- [65] Nishimura K. et al. // Materials Transactions. 49, N 8. 1753 (2008).
- [66] Ye X. et al. // Advanced Materials. 34, N 11. 2108793 (2022).
- [67] Ziogas et al. // Metals. Multidisciplinary Digital Publishing Institute, 12, N 8. 1355 (2022).
- [68] Smekhova A. et al. // IEEE Transactions on Magnetics. 44, N 11. 2776 (2008).
- [69] Kunitomi N., Kohgi M., Nakai Y. // Phys. Lett. A. 37, N 4. 333 (1971).
- [70] Hillion A. et al. // Phys. Rev. Lett. 110, N 8. 087207 (2013).
- [71] Nadarajah R. et al. // Nanomaterials. Multidisciplinary Digital Publishing Institute, 10, N 12. 2362 (2020).
- [72] Ko H.Y.Y. et al. // J. of Appl. Phys. 103, N 7. 07D508 (2008).
- [73] Jia Z., Harrell J.W., Misra R.D.K. // Appl. Phys. Lett. 93, N 2. 022504 (2008).
- [74] Biswas A. et al. // Journal of Alloys and Compounds. 921. 165993 (2022).
- [75] Benzo et al. // Crystal Growth & Design. ACS Publications, 20, N 6. 4144 (2020).
- [76] Liu M. et al. // EPL. IOP Publishing, 116, N 2. 27006 (2016).
- [77] Ko H.Y.Y., Suzuki T. // J. of Appl. Phys. 101, N 9. 09J103 (2007).
- [78] Komlev A.S. et al. // Materials Chemistry and Physics. 314. 128855 (2024).
- [79] Rosenberg M. et al. // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. 177–181, Part 1. 135 (1998).
- [80] Nadarajah R. et al. // Sci. Rep. Nature Publishing Group, 11, N 1. 13719 (2021).
- [81] Barua R. et al. // J. of Appl. Phys. 113, N 17. 17B523 (2013).
- [82] Temple R.C. et al. // Phys. Rev. Materials. 2, N 10. 104406 (2018).
- [83] Motyukovó L. et al. // ACS Appl. Mater. Interfaces.
  15, N 6. 8653 (2023).
- [84] Arregi J.A. et al. // J. Phys. D: Appl. Phys. IOP Publishing, **51**, N 10. 105001 (2018).
- [85] Komlev A.S. et al. // Journal of Alloys and Compounds. 874. 159924 (2021).
- [86] Almeida T.P. et al. // Phys. Rev. Materials. American Physical Society, 4, N 3. 034410 (2020).
- [87] Manekar M., Roy S.B. // J. Phys.: Condens. Matter. IOP Publishing, 20, N 32. 325208 (2008).
- [88] Manekar M., Chattopadhyay M.K., Roy S.B. // J. Phys.: Condens. Matter. IOP Publishing, 23, N 8.

086001 (2011).

- [89] Lu W., Nam N.T., Suzuki T. // IEEE Transactions on Magnetics. 45, N 10. 4011 (2009).
- [90] Massey J.R. et al. // Phys. Rev. B. American Physical Society, **102**, N 14. 144304 (2020).
- [91] Massey J.R. et al. // Phys. Rev. Materials. American Physical Society, 4, N 2. 024403 (2020).
- [92] Wang Y. et al. // Nature Communications. Nature Publishing Group, 11, N 1. 275 (2020).
- [93] Loving M.G. Understanding the magnetostructural transformation in FeRh thin films: PhD Thesis. Northeastern University, (2013).
- [94] Komlev A.S. et al. 3D time-resolved analysis of the evolution metamagnetic phase transition in FeRh system: arXiv:2211.15984. arXiv, (2022).
- [95] Комлев А.С. Механизмы магнитных фазовых переходов в сплавах на основе FeRh. МГУ, 2022.
- [96] Yokoyama Y. et al. // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. 177–181. 181(1998).
- [97] Radu I. et al. // Phys. Rev. B. 81, N 10. 104415 (2010).
- [98] *Bnal A.A.* et al. // Ultramicroscopy. Elsevier, **183**. 104 (2017).
- [99] Bergman B. et al. // Phys. Rev. B. American Physical Society, 73, N 6. 060407 (2006).
- [100] Awari N. et al. // Appl. Phys. Lett. American Institute of Physics, 117, N 12. 122407 (2020).
- [101] Li G. et al. // Nature Communications. 13, N 1

(2022).

- [102] Frazer T.D. et al. // Sci. Rep. Nature Publishing Group, 11, N 1. 19322 (2021).
- [103] Mariager S.O. et al. // Phys. Rev. Lett. 108, N 8. 087201 (2012).
- [104] Mattern M. et al. // APL Materials. 12, N 5. 051124 (2024).
- [105] Quirin F. et al. // Phys. Rev. B. 85, N 2. 020103 (2012).
- [106] Grimes M. et al. // Sci. Rep. Nature Publishing Group UK London, 12, N 1. 8584 (2022).
- [107] McLaren M.J. et al. // J. Phys.: Conf. Ser. 371, N 1. 012031 (2012).
- [108] Pressacco F. et al. // Sci. Rep. Nature Publishing Group UK London, 6, N 1. 22383 (2016).
- [109] Pressacco F. et al. // Structural Dynamics. AIP Publishing, 5, N 3 (2018).
- [110] Zhang Y. et al. // Journal of Alloys and Compounds. Elsevier, 921. 166080 (2022).
- [111] Modak R. et al. // Appl. Phys. Rev. American Institute of Physics, 9, N 1. 011414 (2022).
- [112] Temple R.C. et al. // Appl. Phys. Lett. American Institute of Physics, 118, N 12. 122403 (2021).
- [113] Need R.F. et al. // APL Materials. 7, N 10. 101115 (2019).
- [114] Zhang S. et al. // Appl. Phys. Lett. AIP Publishing, 115, N 2. (2019).
- [115] Cherifi R.O. et al. // Nat. Mater. 13, N 4. 345 (2014).

## Magnetic phase transitions in FeRh-based alloys

## A.S. Komlev

Department of magnetism, Faculty of Physics, Lomonosov Moscow State University. Moscow 119991, Russia E-mail: komlev.as16@physics.msu.ru

The study of the first-order magnetic phase transitions mechanisms is one of the urgent problems of modern physics The difficulty in determining these mechanisms is due to the numerous factors that play a significant role during the phase transition. FeRh-based alloys are among the most typical objects in which a first-order phase transition from the antiferromagnetic to the ferromagnetic state is observed. Despite the fact that the iron-rhodium alloy has a fairly simple crystal structure and does not change the symmetry of the crystal lattice during the phase transition, a number of features in the behavior of its physical properties are observed. The presented review describes current information on the influence of various external factors, the influence of crystal defects and dimensional features on the static and dynamic properties of FeRh-based alloys.

PACS: 75.30.Kz, 75.50.-y

Keywords: magnetic phase transition, FeRh-based alloys, magnetization relaxation, size effects, magnetocalorics, spintronics.

Received 2024.

English version: Moscow University Physics Bulletin. 2025. 79, No. 1. Pp. .

Сведения об авторе

Комлев Алексей Степанович — канд. физ.-мат. наук, инженер; e-mail: komlev.as16@physics.msu.ru.