01,05,07,15

Магнитная фазовая диаграмма температура-давление сплава FeRh с содержанием фазы $Fe_{94}Rh_6$

© Т.Р. Арсланов, А.А. Амиров, Л.Н. Ханов

Институт физики им. Х.И. Амирханова, Дагестанский федеральный исследовательский центр РАН, Махачкала, Россия

E-mail: arslanovt@gmail.com

Поступила в Редакцию 20 ноября 2024 г.
В окончательной редакции 25 ноября 2024 г.
Принята к публикации 26 ноября 2024 г.

Исследована *T-P* магнитная фазовая диаграмма сплава $Fe_{50}Rh_{50}$ с содержанием обогащенной железом фазы $Fe_{94}Rh_6$ на основе измерений удельного сопротивления при гидростатическом давлении. До давлений 2 GPa температура Нееля $T_N \approx 370$ K демонстрирует закономерное смещение с положительным барическим коэффициентом $+42.3$ K/GPa. Влияние фазы $Fe_{94}Rh_6$ на поведение T_N выявляется при больших давлениях ($P > 3.5$ GPa), при которых происходит огибание области тройной точки на фазовой диаграмме в связи с возможным формированием новой антиферромагнитной структуры высокого давления.

Ключевые слова: FeRh, высокое давление, структура B2, удельное сопротивление, температура Нееля, магнитная фазовая диаграмма.

DOI: 10.61011/FTT.2024.12.59599.314

1. Введение

В последние годы интерес к необычным свойствам интерметаллического соединения железа и родия (FeRh) вызван возможностью получения тонкопленочных форм на его основе, ориентированных на усовершенствование архитектуры устройств [1–6]. Параллельно с этим, объемные формы FeRh занимают особое место в иерархии магнитокалорических материалов в связи с преобладанием существенных изменений энтропии в процессе магнитного фазового превращения первого рода [7–9]. Однако, несмотря на практическую значимость и многочисленные исследования последних лет, физическая природа фазового превращений в FeRh, обнаруженного более полувека назад [10], до сих пор остается противоречивой.

Упорядоченное соединение $Fe_{50}Rh_{50}$ может быть реализовано в двух типах кристаллических модификаций: химически упорядоченной структурой bcc-B2 (типа CsCl) и неупорядоченной структурой fcc при комнатной температуре. Находясь в фазе fcc сплав не проявляет заметных магнитных свойств [11]. В тоже время фаза bcc является антиферромагнетиком G-типа и претерпевает изоструктурный магнитный фазовый переход первого рода из антиферромагнитной фазы в ферромагнитную фазу в области ~ 370 K с повышением температуры [10,12]. С дальнейшем повышением температуры ферромагнитная фаза переходит в парамагнитную фазу при $T_C = 670$ K [12]. „Низкотемпературная“ фаза bcc-B2 характеризуется магнитной структурой, в которой локальные моменты Fe составляют $\pm 3\,\mu_B$ и почти нулевые моменты располагаются на атомах Rh, тогда как в высокотемпературной ферромагнитной фазе локальные моменты железа и родия составляют $\sim 3.2\,\mu_B$ и $\sim 1\,\mu_B$, соответственно. Фазовое превращение между этими магнитными структурами происходит путем метамагнитного перехода, сопровождаемого объемным расширением кубической фазы $\sim 1\%$ и большим падением удельного сопротивления, что указывает на тесную связь между электронными, магнитными и структурными свойствами в сплаве [12,13].

Исследования магнитных свойств FeRh в рамках расчетов из первых принципов в большинстве своем сходятся во мнении, что решающую роль в механизме магнитного превращения играют локальные моменты Rh [14,15]. Схожий вывод также следует из исследований при высоком давлении, которые отмечают, что атомы Rh не обладают магнитным моментом находясь в антиферромагнитной и парамагнитной фазах высокого давления [16]. Более того, температура перехода первого рода (T_N) под действием высокого давления возрастает, стабилизируя антиферромагнитное состояние в широкой области *T-P* фазовой диаграммы, а температура перехода при T_C наоборот, демонстрирует убывание. При этом на *T-P* магнитной фазовой диаграмме обсуждается существование тройной точки, в которой антиферромагнитная, ферромагнитная и парамагнитная фазы могут сосуществовать [16–19].

В настоящей работе рассматривается влияние обогащенной железом фазы $Fe_{94}Rh_6$ в упорядоченном сплаве $Fe_{50}Rh_{50}$ на состояние его *T-P* магнитной фазовой диаграммы. В рамках настоящего исследования были выполнены высокотемпературные измерения удельного сопротивления под давлением, главным образом, акцентированные на температуру перехода из антиферромагнитного состояния в ферромагнитное состояние.

Показано, что наличие фазы $Fe_{0.94}Rh_{0.06}$ ведет к обходу фазовой линии температуры Нееля от предполагаемой тройной точки на T-P магнитной фазовой диаграмме $Fe_{50}Rh_{50}$.

2. Методика эксперимента

Образец состава $Fe_{50}Rh_{50}$ был получен методом дуговой плавки из чистых элементов родия Rh (99.9%) и железа (99.99%). После плавки образец был подвергнут гомогенизационному отжигу при температуре $T = 1000°C$ в течении недели, далее был очищен и вырезан в форме пластины. Для последующей характеризации полученного образца методом рентгеновской дифракции использовался порошок мелкой фракции ($10-15\,\mu$m), полученный механическим путем. На рис. 1 показана типичная рентгенограмма этого порошка. По данным рентгенофазового анализа (РФА) в образце идентифицировалась кубическая фаза FeRh с пространственной группой Fm-$3m$ ($a = 3.74$ Å, $V = 52.31$ Å^3), содержание которой составляло 95.4%. Помимо основной этой фазы, данные РФА отмечали присутствие 4.6% кубической фазы $Fe_{0.94}Rh_{0.06}$ с пространственной группой Im-$3m$ ($a = 2.88$ Å, $V = 24.1$ Å^3).

Удельное сопротивление образца измерялось в диапозоне температур между 290 K и 470 K при высоком гидростатическом давлении в камере Тороид-15 [20] с использованием модифицированного шести контактного метода. Исследуемые образцы были вырезаны в форме параллепипеда с типичными размерами $2.8 \times 0.9 \times 0.9\,\text{mm}^3$. Постоянный ток, пропускаемый через образец, составлял 100 mA. Контакты для измерения электротранспортных свойств изготовлялись методом пайкой на основе оловянно-свинцового припоя. В качестве среды предающей давление во фторопластовой капсуле с рабочим объемом $80\,\text{mm}^3$, использовалась полиэтилсилоксановая жидкость (ПЭС-5), которая позволяет проводить высокотемпературные измерения в условиях гидростатического сжатия. Давление внутри капсулы контролировалось манганиновым датчиком, откалиброванным по точкам фазовых переходов в висмуте (2.55 GPa, 2.69 GPa и 7.7 GPa).

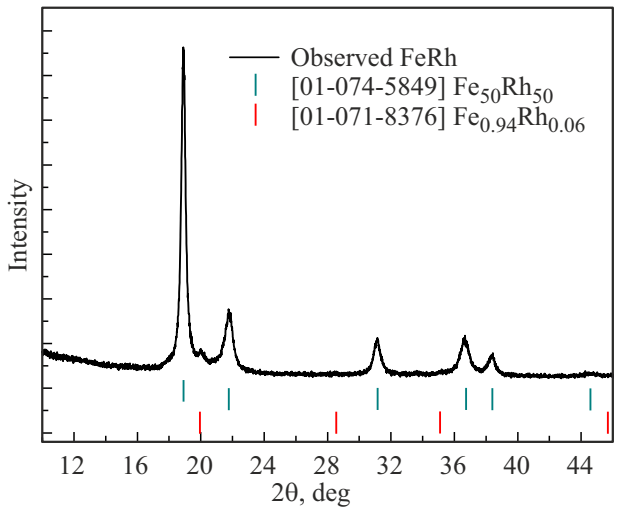


Рис. 1. Порошковая рентгенограмма образца $Fe_{50}Rh_{50}$. Черная линия соответствует экспериментальным данным, а вертикальные черточки соответствуют положению брэгговских пиков для фаз $Fe_{50}Rh_{50}$ и $Fe_{0.94}Rh_{0.06}$, как указано в обозначениях.

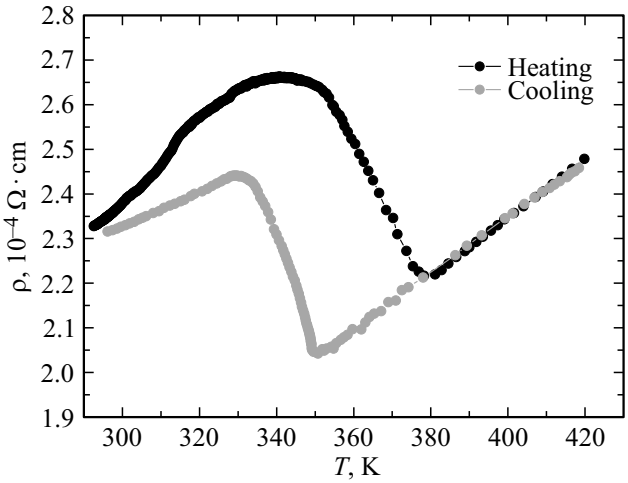


Рис. 2. Температурная зависимость удельного сопротивления $Fe_{50}Rh_{50}$ при атмосферном давлении, измеренная в режиме нагрева и охлаждения.

3. Результаты и обсуждение

Закономерной особенностью температурного поведения удельного сопротивления для большинства сплавов системы Fe-Rh является преобладание выраженной аномалии в области превращения из антиферромагнитной фазы в ферромагнитную фазу, которая очень схожа с проявлением волны зарядовой плотности. На рис. 2 приводится температурная зависимость удельного сопротивления $\rho(T)$ для образца $Fe_{50}Rh_{50}$ с начальным значением $\rho_0 = 2.32 \cdot 10^{-4}\,\Omega \cdot \text{cm}$ при атмосферном давлении. С нагревом и последующим охлаждением зависимость $\rho(T)$ демонстрирует характерное гистерезисное поведение в области вышеупомнутого фазового перехода перого рода и хорошо согласуется с данными предыдущих исследований [12,13].

Температура магнитного перехода в режиме нагрева, опередеднная как проивздная $d\rho/dT$, составляет $T_N \approx 370$ K. Из зависимости $\rho(T)$ следует отметить, что наличие дополнительной фазы $Fe_{94}Rh_6$ в образце на данном этапе не демонстрирует какого-либо вклада в транспортное поведение.

На рис. 3. показана зависимость удельного сопротивления от температуры $\rho(T, P)$ в условиях приложения высоких давлений до 3.47 GPa для образца $Fe_{50}Rh_{50}$, в котором исходное значение $\rho_0 = 1.98 \cdot 10^{-4}\,\Omega \cdot \text{cm}$.

С повышением давления происходит заметное смещение кривых нагрева и охлаждения $\rho(T, P)$, а также области фазового превращения в сторону высоких температур. Уже при давлении $P = 3.45$ GPa температура Нееля выходит за пределы измеряемого температурного диапазона ($T < 470$ K). Температура перехода T_N для давлений 0.25 GPa и 2 GPa определялась аналогичным образом по минимумам зависимости $d\rho(T)/dT$ (см. как пример вставку к рис. 4) за исключением кривой при $P = 3.45$ GPa. Оцененное значение барического коэффициента в интервале этих давлений составляет $dT_N/dP = +42.3$ K/GPa, что очень близко к значению +44 K/GPa из работы [17]. С другой стороны, в соответствии с результатами этой же работы, происходит понижение ширины температурного гистрезиса при повышении давления, указывающее о постепенном изменении рода фазового превращения с первого на второй. В этой связи отсутствие гистерезиса для кривой $\rho(T, P)$ при 3.47 GPa на рис. 3 не следует ассоциировать с наступления фазового перехода второго рода, поскольку магнитный фазовый переход еще не был реализован.

Следует отметить, что столь сильное смещение T_N с ростом давления в эквиатомного $Fe_{50}Rh_{50}$, подразумевает, что барический коэффициент dT_N/dP остается постоянным по знаку вплоть до давлений $P = 8.3$ GPa. [17]. Дальнейшие наши измерения $\rho(T, P)$, выполненные в области более высоких давлений ($P > 7$ GPa) выявили неожиданное поведение, происходящее в нашем образце. Как показано на рис. 4, для давлений $P = 7$ GPa и 7.7 GPa, аномальное поведение $\rho(T, P)$, связанное с вероятно тем же магнитным превращением из антиферромагнитного состояния в ферромагнитное, снова реализуется в диапозоне измеряемых температур, что может говорить об имеющей место тенденции смены знака dT_N/dP. Как показано на вставке к рис. 4, зависимость $d\rho(T)/dT$ отмечает значения $T_N \approx 455$ K и $T_N \approx 450$ K для давлений $P = 7.15$ GPa и $P = 7.72$ GPa, соотвественно. Таким образом, понижение T_N при $P > 7$ GPa, идет в разрез с результатами, как для эквиатомного состава $Fe_{50}Rh_{50}$, так и для ряда нестехиометрических и допированных соединений $Fe_{49}Rh_{451}$, $Fe_{51.5}Rh_{48.5}$, $Fe_{50.5}Rh_{49.5}$, $Fe_{44}Rh_{49.5}Ir_{6.5}$ [17,21].

Ещё одной обнаруженной особенностью поведения $\rho(T, P)$ на рис. 4 является наличие гистерезиса, который демонстрирует незначительный скачек в районе $T = 320-322$ K с нагревом и болле выраженный скачек вблизи $T = 334-336$ K в режиме охлаждения (рис. 4). По данным $T-P$ магнитной фазовой диаграммой для сплава $Fe_{50}Rh_{50}$ выше давления 6 GPa (в области тройной точки) реализуется фазовый переход второго рода из антиферромагнитного состояния в парамагнитное при котором происходит понижение темпа от dT_N/dP от +10 до +6 K/GPa [16,17], что по всей видимости не наблюдается для нашего случая.

Резонным объяснением такого поведения может выступать факт присутствия фазы $Fe_{94}Rh_6$, которая начинает вносить вклад в транспортное поведение при более высоких давлениях.

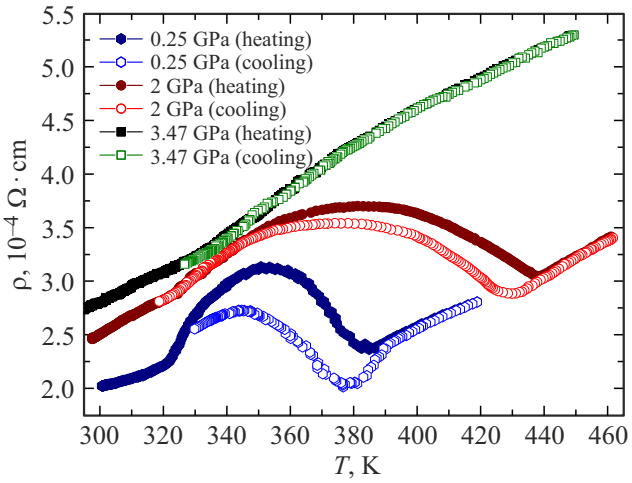


Рис. 3. Температурная зависимость удельного сопротивления $Fe_{50}Rh_{50}$ при различных давлениях до 3.47 GPa, измеренная в режиме нагрева и охлаждения при атмосферном давлении.

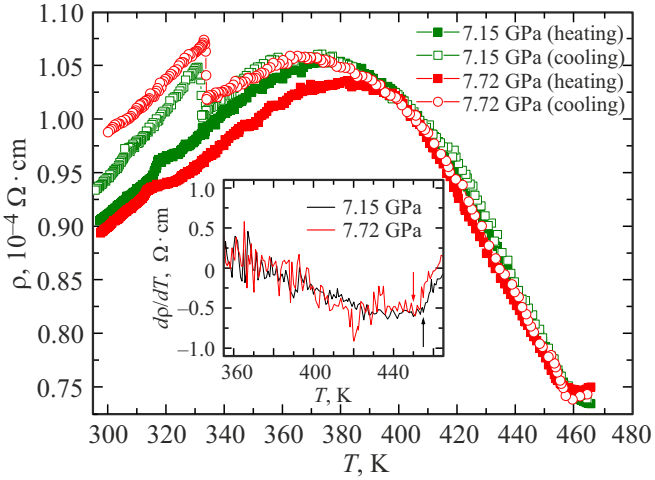


Рис. 4. Температурная зависимость удельного сопротивления $Fe_{50}Rh_{50}$ при давлениях 7.15 GPa и 7.72 GPa, измеренная в режиме нагрева и охлаждения при атмосферном давлении. На вставке приведена температурная зависимость $d\rho/dT$ для этих давлений.

На рис. 5 приводится сравнение между данными $\rho(T, P)$, извлеченными из рис. 3 и рис. 4 при $T = 297$ K и барической зависимостью прямых измерений $\rho(P)/\rho_0$ при той же температуре на образце $Fe_{50}Rh_{50}$ с $\rho_0 = 2.345 \cdot 10^{-4}\ \Omega \cdot$ cm.

Обе эти зависимости, несмотря на различие в начальных значения ρ_0, демонстрируют максимум при $P \approx 3.45$ GPa. Отметим, что подобное куполообразное поведение $\rho(P)$ наблюдаюсь для соединения MnAs, которое сопровождалось индуцированным давлением магнитным переходом, в частности, в ферромагнитную фазу высокого давления [22]. Однако, в случае $Fe_{50}Rh_{50}$

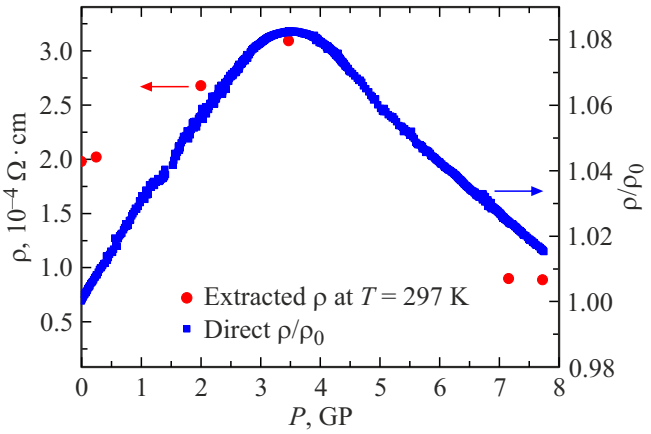


Рис. 5. Зависимости удельного сопротивления для двух образцов $Fe_{50}Rh_{50}$ от давления. Левая шкала по оси ординат соответствует значениям $\rho(T, P)$ извлеченных из рис. 3 и рис. 4 при $T = 297$ K, в то время как прявая шкала отображает нормализованое значение ρ/ρ_0 для образца $Fe_{50}Rh_{50}$ с $\rho_0 = 2.345 \cdot 10^{-4}\,\Omega \cdot$ cm измеренного при изотермическом повышении давления.

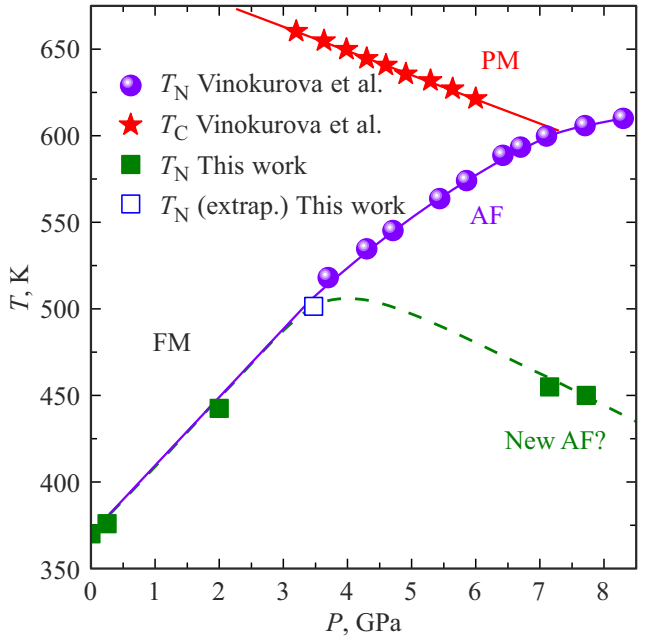


Рис. 6. *T-P* магнитная фазовая диаграмма $Fe_{50}Rh_{50}$, сконструированная по измерениям $\rho(T, P)$ и данным литературы [17]. Обозначения FM, AF, PM соответствуют ферромагнитному, антиферромагнитному и парамагнитному состояниям, соответственно. Сплошные линии обозначают фазовый линии для температур T_N и T_C. Штрихованная линия показывает обход T_N от области тройной точки, предлагая формирования новой AF фазы.

можно сделать вывод, что измененииее барического хода $\rho(P)$ выше 3.45 GPa скорее вызвано влиянием фазы $Fe_{94}Rh_6$, из-за которой происходит смена знака dT_N/dP.

На основе полученных нами данных $\rho(T, P)$ до давлений 7.72 GPa, а также и данных работы [17] была построена *T-P* магнитная фазовая диаграмма $Fe_{50}Rh_{50}$ (рис. 6). На данной фазовой диаграмме значение $T_N \sim 508$ K при $P = 3.45$ GPa было получено путем экстраполяции данных с учетом постоянного барического коэффициента $dT_N/dP = +42.3$ K/GPa до этого диапозона давлений. Как можно видеть, качественное поведение T_N для $Fe_{50}Rh_{50}$, содержащего фазу $Fe_{94}Rh_6$, заметно отличается, демонстрируя отклонение от фазовой линии T_N литературных данных. Понижение T_N выше давления 3.45 GPa формально можно рассматривать как отсутствие тройной точки на фазовой диаграмме $Fe_{50}Rh_{50}$ из-за обхода фазовой области сосуществования трех фаз. В свою очередь это может обозначать, что область высокотемпературной ферромагнитной фазы будет стабилизироваться с ростом давления и стремиться в область низких температур.

Наличие обогощенной железом фазы $Fe_{94}Rh_6$, хотя и не значительно по сравнению с основной кубической фазой $Fe_{50}Rh_{50}$, но может вносить сильное влияние в намагниченность образца из-за её ферромагнитного состояния. Известно, что даже незначительное отклонение (1–2%) от стехиометрического состава системы Fe-Rh в сторону увеличения концентрации железа может сформировать ферромагнитный порядок в широком диапазоне температур, как это было показано для случая $Fe_{51.5}Rh_{48.5}$ [21]. Таким образом, для нашей системы $Fe_{50}Rh_{50}$–$Fe_{94}Rh_6$ будет характерно наличие такого ферромагнитного вклада. По аналогии с выводами работы [21], можно заключить, что плавное повышение удельного сопротивления с ростом давления (рис. 5) связано с доминированием ферромагнитной составляющей для образца, который находиться в неоднородном магнитном состоянии (т. е. содержит одновременно ферро- и антиферромагнитную компоненты). В условиях высокого давления, ферромагнитная фаза $Fe_{94}Rh_6$ может трансформироваться в антиферромагнитную структуру через фазовый переход первого рода и данное фазовое превращение совпадает с точкой максимума при $P \approx 3.5$ GPa (рис. 5). Далее с убыванием удельного сопротивления выше 3.5 GPa на ряду с кубической антиферромагнитной структурой $Fe_{50}Rh_{50}$ будет развиваться антиферромагнитная структура $Fe_{94}Rh_6$, что в итоге может привести к формированию новой модулированной антиферромагнитной структуры, отличной от исходной G-типа, как проиллюстрированно на *T-P* магнитной фазовой диаграмме (рис. 6).

4. Заключение

В рамках настоящего исследования было изучено влияние фазы $Fe_{94}Rh_6$, идентифицированной в эквиатомном сплаве $Fe_{50}Rh_{50}$, на состояние его *T-P* магнитной фазовой диаграммы по результатам высокотемпературных исследований удельного сопротивления до давлений 7.72 GPa. При атмосферном давлении зависимость $\rho(T)$ демонстрирует фазовое превращение из антиферромаг-

нитной фазы в ферромагнитную фазу при $T_N \approx 370\,\mathrm{K}$ и не отображает влияние фазы $Fe_{94}Rh_6$. Смещение T_N с приложением давления до 2 GPa происходит с темпом $dT_N/dP = +42.3\,\mathrm{K/GPa}$, в хорошем соответствии с литературными данными. Заметное влияние фазы $Fe_{94}Rh_6$ было установлено в области больших давлений при $P > 7\,\mathrm{GPa}$, которое приводит к снижению T_N до 450 K при $P = 7.72\,\mathrm{GPa}$. Отклонение фазовой линии T_N, происходящее выше давления 3.45 GPa по данным зависимости $\rho(P)$, указывает об отсутствии тройной точки на T-P магнитной фазовой диаграмме, а также о возможном формировании новой антиферромагнитной структуры высокого давления.

Финансирование работы

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (РНФ) в рамках проекта № 23-22-00324. Авторы выражают благодарность Чирковой А. (Hochschule Bielefeld University of Applied Sciences and Arts, Bielefeld, Germany) за предоставленный образец, ценные замечания и обсуждения результатов.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

[1] D. Hamara, M. Strungaru, J. R. Massey, Q. Remy, X. Chen, G.N. Antonio, O.A. Santos, M. Hehn, R.F. L. Evans, R.W. Chantrell, S. Mangin, C. Ducati, C. H. Marrows, J. Barker, C. Ciccarelli, Nat. Commun. **15**, 4958 (2024).
[2] X. Yuan, Z. Zhang, R. Li, Q. Li, H. Lai, Y. Song, F. Liu, Y. Liu, Z. Lu, and R. Xiong. J. Alloys Compd. **1007**, 176330 (2024).
[3] K. Kang, H. Omura, D. Yesudas, O. Lee, K.-J. Lee, H.-W. Lee, T. Taniyama, G.-M. Choi. Nat. Commun. **14**, 3619 (2023).
[4] C. Cao, S. Chen, B. Cui, G. Yu, C. Jiang, Z. Yang, X. Qiu, T. Shang, Y. Xu, Q. Zhan. ACS Nano **16**, *8*, 12727–12737 (2022).
[5] D. G. Merkel, G. Hegedüs, M. Gracheva, A. Deák, L. Illés, A. Németh, F. Maccari, I. Radulov, M. Major, A.I. Chumakov, D. Bessas, D.L. Nagy, Z. Zolnai, S. Graning, K. Sájerman, E. Szilágyi. ACS Appl. Nano Mater. **5**, *4*, 5516–5526 (2022).
[6] D.G. Merkel, A. Lengyel, D.L. Nagy, A. Németh, Z.E. Horváth, C. Bogdán, M.A. Gracheva, G. Hegedüs, S. Sajti, G.Z. Radnóczi, E. Szilágyi. Sci. Rep. **10**, 13923 (2020).
[7] J.-Z. Hao, F.-X. Hu, Z.-B. Yu, F.-R. Shen, H.-B. Zhou, Y.-H. Gao, K.-M. Qiao, J. Li, C. Zhang, W.-H. Liang, J. Wang, J. He, J.-R. Sun, B.-G. Shen. Chin. Phys. B **29**, *4*, 047504 (2020).
[8] A.P. Kamantsev, A.A. Amirov, V.D. Zaporozhets, I.F. Gribanov, A.V. Golovchan, V.I. Valkov, O.O. Pavlukhina, V.V. Sokolovskiy, V.D. Buchelnikov, A.M. Aliev, V.V. Koledov. Metals **13**, *5*, 956 (2023).
[9] R. Joshi, S. Karmakar, K. Kumar, M. Gupta, R. Rawat. J. Appl. Phys. **133**, 173904 (2023).
[10] M. Fallot. Ann. Phys. **10**, 291 (1938).
[11] H. Miyajima, S. Yuasa. J. Magn. Magn. Mater. **202**, 104–107 (1992).
[12] J.S. Kouvel and C.C. Hartelius. J. Appl. Phys. **33**, 1343 (1962).
[13] L.H. Lewis, C.H. Marrows, S. Langridge. J. Phys. D: Appl. Phys. **49**, 323002 (2016).
[14] L.M. Sandratskii, P. Mavropoulos. Phys. Rev. B **83**, 174408 (2011).
[15] J.B. Staunton, R. Banerjee, M. dos S. Dias, A. Deak, L. Szunyogh. Phys. Rev. B **89**, 054427 (2014).
[16] R.C. Wayne. Phys. Rev. **170**, 523 (1968).
[17] L.I. Vinokurova, A.V. Vlasov, M. Pardavi-Horváth. Physica Status Solidi (b) **78**, *1*, 353–357 (1976).
[18] M.E. Gruner, P. Entel. Phase Transitions **78**, *1–3*, 209–217 (2005).
[19] E. Mendive-Tapia and T. Castán. Phys. Rev. B **91**, 224421 (2015).
[20] L.G. Khvostantsev, V.N. Slesarev, V.V. Brazhkin. High Pressure Res. **24**, 371 (2004).
[21] L.I. Vinokurova, A.V. Vlasov, N.I. Kulikov, M. Pardavi-Horváth. J. Magn. Magn. Mater. **25**, *2*, 201–206 (1981).
[22] Т.Р. Арсланов, Л.Н. Ханов, Г.Г. Ашуров, А.И. Риль. ФТТ **66**, *1*, 3–7 (2024).

Редактор Ю.Э. Китаев