

МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ  
имени М.В. ЛОМОНОСОВА  
ФИЗИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ

*На правах рукописи*

**Комлев Алексей Степанович**

**Релаксация намагниченности в объектах различной  
размерности на основе сплава FeRh**

Специальность 1.3.12 – «Физика магнитных явлений»

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание ученой степени  
кандидата физико-математических наук

Научный руководитель:  
д.ф.-м.н., профессор  
Перов Николай Сергеевич

Москва – 2024

## Оглавление

Введение .....	4
Глава 1. Основные особенности магнитных фазовых переходов первого рода (обзор литературы) .....	14
1.1. Практическая значимость материалов с магнитным фазовым переходом первого рода .....	14
1.2. Магнитные фазовые переходы первого рода .....	22
1.3. Особенности квази-статических параметров магнитных фазовых переходов первого рода .....	25
1.4. Магнитный фазовый переход в сплавах на основе FeRh .....	27
Глава 2. Описание исследуемых образцов. Методики экспериментальных исследований и модельных расчетов. ....	38
2.1. Синтез и пробоподготовка образцов .....	38
2.2. Экспериментальные методики .....	41
2.2.1. Рентгеноструктурный анализ .....	41
2.2.2. Просвечивающая электронная микроскопия .....	41
2.2.3. Сканирующая электронная микроскопия .....	42
2.2.4. Магнитометрия .....	42
2.2.5. FORC (First Order Reversal Curve) анализ .....	43
2.2.6. Измерение транспортных свойств .....	44
2.2.7. Магнитосиловая микроскопия .....	44
2.2.8. Керр микроскопия .....	45
2.2.9. Мессбауэровская спектроскопия .....	46
2.3. Теоретические расчеты .....	47
2.3.1. Оценка эффективной константы магнитной анизотропии .....	47
2.3.2. Расчет изменения энтропии в процессе фазового перехода .....	48
2.3.3. Расчет температурной зависимости намагниченности вблизи температуры фазового перехода .....	49
2.3.4. Феноменологическая модель кинетики магнитного фазового перехода первого рода в одномерном объекте .....	51
Глава 3. Магнитные свойства объемных сплавов и тонких пленок вблизи температуры фазового перехода первого рода .....	55
3.1. Структурные свойства .....	55
3.2. Температурные и полевые зависимости намагниченности .....	57
3.3. Магнитотепловые свойства .....	61
3.4. Магнитосиловая микроскопия .....	63
3.5. Релаксационное поведение намагниченности .....	68

3.6. Феноменологическая модель одномерной системы для описания динамики фазового перехода на основе метода молекулярной динамики .....	74
Глава 4. Особенности поведения магнитных свойств в тонких пленках сплава FeRh в процессе фазового перехода.....	77
4.1. Микромагнитная структура тонких пленок в процессе фазового перехода.....	77
4.2. TFORC - анализ.....	80
4.3. Магнитосопротивление .....	82
Глава 5. Магнитное упорядочение в наночастицах сплава FeRh .....	88
5.1. Структурные данные наночастиц.....	88
5.2. Магнитные свойства наночастиц .....	91
5.3. Сверхтонкие параметры наночастиц .....	95
Основные результаты.....	102
Заключение.....	105
Список условных обозначений .....	106
Список литературы.....	108

## Введение

Материалы, в которых наблюдаются магнитные фазовые переходы, изучаются более ста лет. Продолжающийся интерес со стороны ученых к подобным материалам объясним их важностью для практических применений. 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 газокompрессорные 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 продемонстрированы статические магнитные свойства этого материала [10,11\*]. Однако, больший интерес вызывает исследование его динамических свойств, которые мало изучены. Во-первых, изучение кинетики фазового перехода позволит дополнить существующие феноменологические модели [12,13], 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.

### **Цель и задачи исследования**

Целью диссертационной работы являлось исследование особенностей кинетики магнитного фазового перехода в сплавах на основе FeRh (объемных образцах с различной микроструктурой, а также тонких пленках и

наночастицах) для определения ключевых механизмов взаимосвязи микроструктурных особенностей и параметров магнитного фазового перехода, а также разработка феноменологических моделей, описывающих экспериментальные результаты нестационарного поведения намагниченности вблизи температуры фазового перехода из антиферромагнитного в ферромагнитное состояние.

Для достижения поставленной цели были решены следующие задачи:

- 1) Экспериментальные исследования структурных, магнитных и калорических свойств сплавов, тонких пленок и наночастиц сплава на основе FeRh вблизи температуры фазового перехода из антиферромагнитного в ферромагнитное состояние, определение характерных времен релаксации намагниченности. Анализ полученных экспериментальных данных;
- 2) Проведение микроскопических исследований процессов фазообразования вблизи температуры фазового перехода различными методами с целью выделения промежуточных этапов эволюции фазового перехода;
- 3) Разработка феноменологических моделей, описывающих экспериментальные данные температурных, полевых и временных зависимостей намагниченности в процессе фазового перехода первого рода из антиферромагнитного в ферромагнитное состояние с учетом конечной скорости нагрева или изменения внешнего магнитного поля;
- 4) Сопоставление результатов теоретических расчетов с результатами экспериментальных исследований поведения намагниченности вблизи температуры фазового перехода первого рода сплавов FeRh для определения границ применимости разработанных моделей;
- 5) Уточнение особенностей роста ферромагнитной фазы и изменения ее микромагнитной структуры, возникающих в процессе фазового

перехода в тонких пленках и наночастицах по сравнению с объемными сплавами.

### **Достоверность результатов**

Достоверность экспериментальных данных, содержащихся в диссертации, определяется использованием современного коммерческого научного оборудования и общепринятых методов обработки результатов, подтверждается воспроизводимостью при повторных измерениях, а также корреляцией основных закономерностей поведения физических свойств с опубликованными данными. Обоснованность применения предлагаемых феноменологических моделей и методик их численного расчета подтверждается использованием общеизвестных и широко используемых теоретических подходов к описанию рассматриваемых физических явлений с определенными границами применимости, а также высокой степенью совпадения полученных данных при моделировании результатов с экспериментальными кривыми.

### **Положения, выносимые на защиту**

1. Рост ферромагнитной фазы в процессе фазового перехода из антиферромагнитного в ферромагнитное состояние в сплаве FeRh осуществляется в несколько последовательных этапов, причем зарождение ферромагнитных кластеров происходит на поверхности образца и вдали от границ с другими кристаллографическими фазами, ограничение скорости роста ферромагнитной фазы обусловлено двумя механизмами: (i) возникновением локальных механических напряжений (ii) локальным изменением температуры.
2. Разработанная комбинированная феноменологическая модель, включающая в себя основные положения моделей Ландау, Бина и Родбелла количественно описывает поведение намагниченности изотропного материала в процессе фазового перехода первого рода из

антиферромагнитного в ферромагнитное состояние в зависимости от внешнего магнитного поля, температуры с учетом конечной скорости изменения этих параметров.

3. Рост ферромагнитной фазы и изменение ее микромагнитной структуры в процессе магнитного фазового перехода первого рода в сплавах на основе FeRh при температурном воздействии происходят изотропно, в случае инициирования фазового перехода внешним магнитным полем наблюдается анизотропия данных процессов.
4. В наночастицах сплава на основе FeRh с размерами менее 20 нм ферромагнитное упорядочение сохраняется до гелиевых температур.

### **Научная новизна**

На данный момент не существует первопринципной теории, которая описывала бы поведение намагниченности в процессе фазового перехода первого рода. Следовательно, нельзя предсказать места локализации новой магнитной фазы и характер ее роста в процессе фазового перехода. Наличие взаимодействий между отдельными зародышами магнитной фазы путем теплопередачи, механическими напряжениями и магнитными диполь-дипольными взаимодействиями усложняет процессы анализа экспериментальных данных и выявления доминирующего механизма, определяющего кинетику фазообразования.

В данной работе представлены разносторонние экспериментальные данные, позволяющие проанализировать поведение магнитных, структурных, калорических, электронных свойств сплавов железа и родия с различными микроструктурными особенностями и выявить основные этапы роста ферромагнитной фазы в процессе фазового перехода. Выявление и визуализация микромагнитных особенностей на различных этапах роста магнитной фазы позволяют повысить достоверность выводов, сделанных при объяснении причин существования длительной релаксации намагниченности в процессе фазового перехода.

В диссертации впервые описываются особенности кинетики ферромагнитной фазы в сплавах FeRh с различной микроструктурой и приводятся объяснения подобного поведения. Предложена феноменологическая модель, созданная на основе модели фазовых переходов Ландау и модели Бина и Родбелла, которая позволяет описать полученные экспериментальные результаты и способна предсказать поведение температурных и полевых зависимостей намагниченности при воздействии конечных по длительности внешних воздействий вблизи температуры фазового перехода из антиферромагнитного в ферромагнитное состояние.

Также ранее были неясны причины отсутствия фазового перехода из антиферромагнитного в ферромагнитное состояние в наночастицах железа с характерным размером менее 20 нм. В представленной работе путем всестороннего анализа магнитных свойств данного объекта в широком диапазоне температур был сделан вывод о причинах формирования того или иного магнитного упорядочения при различных температурах и внешних магнитных полях.

### **Практическая значимость**

Большинство устройств, работа которых основана на использовании материалов с магнитным фазовым переходом первого рода, работают в условиях циклических внешних воздействий. Поэтому при помощи информации о взаимосвязи микроструктурных особенностей сплавов на основе FeRh с кинетикой фазообразования в процессе фазового перехода первого рода возможно определить подходы к оптимизации параметров магнитного фазового перехода путем изменения процесса синтеза. Стоит отметить, что сплавы на основе FeRh не используются в коммерческих разработках. Однако, данный сплав является одним из типичных представителей класса материалов с магнитным фазовым переходом первого рода. Поэтому, основные выводы, полученные в результате изучения его

свойств, могут быть справедливы для остальных схожих коммерчески доступных материалов.

Предложенные феноменологические модели могут быть применимы для расчетов рабочих параметров и дальнейшей оптимизации конструктивных особенностей устройств, в которых материал с магнитным фазовым переходом первого рода используется в условиях циклических внешних воздействий. Разработанные в диссертации методики и полученные экспериментальные результаты представляют интерес для широкого круга специалистов. Они могут быть использованы в научно-исследовательских организациях, в частности, в МИРЭА, МГУ, ИФМ УрО РАН, ЦНИИЧерМет, ИМЕТ РАН, МИИТ, МИЭТ, МФТИ, ИФП РАН, ИФТТ РАН, ФИАН, ИОФАН, НИЦ Курчатовский институт, ИФ СОИ РАН и др., занимающихся разработкой и исследованием функциональных магнитных материалов с фазовыми переходами для криогенных устройств, электрогенераторов, запоминающих устройств, сенсоров и т.д.

### **Личный вклад автора**

Формулировка цели и постановка задач проводились соискателем совместно с научным руководителем. Пробоподготовка образцов, написание протоколов проведения всех экспериментальных исследований и обработка экспериментальных данных осуществлялась автором работы. Экспериментальные данные о температурном, полевом и временном поведении намагниченности в температурном диапазоне от 80 К до 800 К для всех образцов были получены диссертантом самостоятельно. Соискателем было выполнено построение феноменологических моделей и численные расчеты на их основе. Концептуализация общей модели и анализ полученных результатов проводились совместно с соавторами соответствующих опубликованных работ. Диссертант является первым автором публикаций по теме диссертации.

## **Апробация работы**

Основные результаты диссертационной работы были представлены на 14 российских и международных конференциях, школах и воркшопах в виде стендовых, устных и on-line докладов: 63-я Всероссийская научная конференция МФТИ (Москва, Россия, 2020), Уфимская осенняя математическая школа 2021 (Уфа, Россия, 2021), Workshop on i-Caloric Effects (Бразилия, 2021), XXII межвузовская молодежная научная школа-конференция имени Б. С. Ишханова "Концентрированные потоки энергии в космической технике, электронике, экологии и медицине" (Москва, Россия, 2021), Международный молодежный научный форум «Ломоносов-2021» (Москва, Россия, 2021), 5th Young Researchers in Magnetism (Испания, 2021), XXII Международная конференция “Новое в магнетизме и магнитных материалах” (Москва, Россия, 2021), Международный молодежный научный форум «Ломоносов-2022» (Москва, Россия, 2022), Перспективные материалы и технологии (Москва, Россия, 2022), 2nd International Conference on Magnetism and Its Applications (ICMIA) (Бали, Индонезия, 2022), XXX Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов-2023» (Москва, Россия, 2023), Дни калорики в Дагестане: функциональные материалы и их приложения (Дербент, Россия, 2023), Samarkand International Symposium on Magnetism SISM-2023 (Самарканд, Узбекистан, 2023), Китайско-российский форум аспирантов (Харбин, Китай, 2023).

## **Публикации по материалам работы**

По материалам диссертации опубликовано 5 научных статей, из которых 4 - индексируются по базам данных Web of Science и Scopus, и 10 тезисов докладов:

1. Aleksei S Komlev, Dmitriy Y Karpenkov, Dmitry A Kiselev, Tatiana S Iina, Alisa Chirkova, Radel R Gimaev, Takamasa Usami, Tomoyasu Taniyama, Vladimir

I Zverev, Nikolai S Perov, Ferromagnetic phase nucleation and its growth evolution in FeRh thin films / Journal of Alloys and Compounds. — 2021. — Vol. 874. — P. 159924. (SJR Q1 IF: **6.2** , DOI: 10.1016/j.jallcom.2021.159924) Личный вклад диссертанта: разработка протоколов измерений, измерение температурных, полевых и временных зависимостей намагниченности, пробоподготовка образцов, проведение FORC анализа, обработка экспериментальных данных, участие в разработке феноменологической модели, подготовка графических материалов, написание текста статьи ;

2. А. С. Комлев, Р. А. Макарьин, Р. Р. Гимаев, В. И. Зверев, Магнитотепловые свойства тяжелых редкоземельных металлов и сплавов на основе Fe–Rh / Вестник Московского университета. Серия 3: Физика, астрономия. — 2022. — № 5. — С. 1–22. (SJR Q3 IF: **0.536** , DOI: 10.3103/S0027134922050083) Личный вклад диссертанта: проведение части экспериментальных исследований, представленных в обзоре, участие в написании обзорной статьи, подготовка части графических материалов;

3. Aleksei S Komlev, Rodion A Makarin, Viktoria E Maltseva, Vladimir I Zverev, Alexey S Volegov, Nikolai S Perov ,Magnetoresistance features at the magnetic field-induced phase transition in ferh thin films / JOURNAL OF MATHEMATICAL AND FUNDAMENTAL SCIENCES. — 2023. — Vol. 55, no. 1. — P. 16–28. (SJR Q3 IF: **0.58** , DOI: 10.5614/j.math.fund.sci.2023.55.1.2) Личный вклад диссертанта: разработка протоколов измерений, измерение температурных и полевых зависимостей намагниченности, пробоподготовка образцов, обработка экспериментальных данных, участие в обсуждении результатов, подготовка графических материалов, написание текста статьи ;

4. A.S. Komlev, E. A. Koroleva, I. D. Shabalkin, V.S. Rusakov, D.I. Komleva, T. Yu. Kiseleva, A. Yu. Degtyarenko, V.I. Zverev, R. Gimaev, E. Y. Gerasimov, N.S. Perov, P. V. Krivoshapkin, Temperature-induced mixed magnetic states in FeRh@FeO composite nanoparticles / Materials Chemistry and Physics. — 2024. — Vol. 314. — P. 128855. (SJR Q1 IF: **4.9** , DOI:

10.1016/j.matchemphys.2023.128855) Личный вклад диссертанта: измерение температурных и полевых зависимостей намагниченности, пробоподготовка образцов для магнитных измерений, обработка экспериментальных данных, подготовка части графических материалов, написание текста статьи, участие в обсуждении результатов ;

5. A.S. Komlev, R.A. Makarin, T.S. Ilina, D.A. Kiselev, A.M. Chirkova, N.A. Kulesh, A.S. Volegov, V.I. Zverev, N.S. Perov, 3D time-resolved analysis of the evolution metamagnetic phase transition in FeRh system / Arxiv. — 2022. <https://doi.org/10.48550/arXiv.2211.15984>. Личный вклад диссертанта: постановка задачи работы, совместно с научным руководителем, разработка протоколов измерений, проведение статических и динамических магнитных измерений, разработка теоретической модели и проведение вычислительных расчетов, обработка экспериментальных данных и написание первого варианта рукописи.

Результаты диссертационного исследования были получены в рамках выполнения грантов РФФИ 22-22-00291 «Исследование механизмов роста ферромагнитной фазы в сплавах на основе FeRh», МОН 075-15-2021-1353 «Развитие синхротронных и нейтронных исследований и инфраструктуры для материалов энергетики нового поколения и безопасного захоронения радиоактивных отходов».

### **Структура и объем**

Диссертационная работа состоит из введения, пяти глав, основных результатов, заключения, списка условных обозначений, списка литературы из 124 наименований. Общий объем работы составляет 123 страницы, включая 33 рисунка, 27 формул и 3 таблицы.

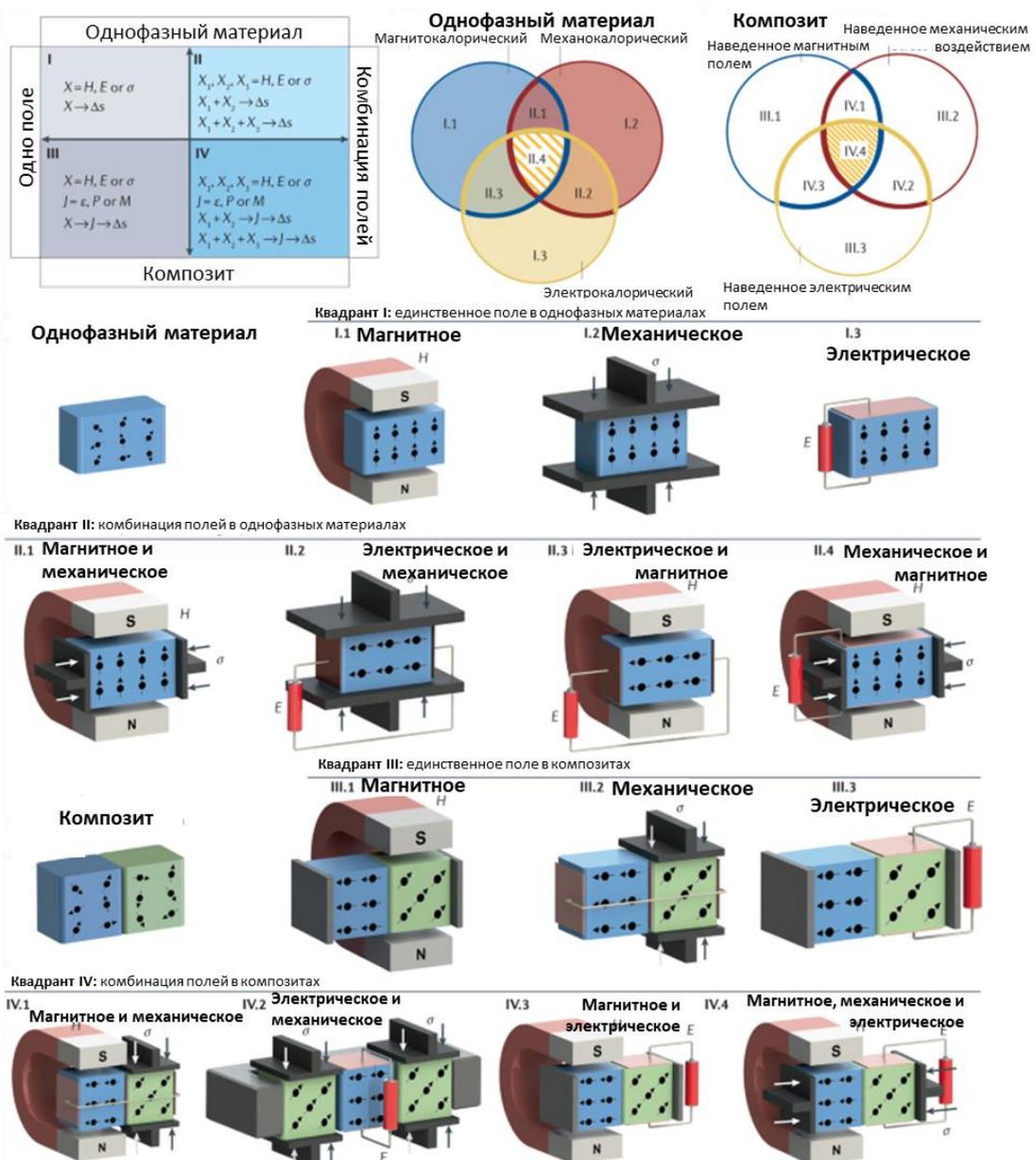
# Глава 1. Основные особенности магнитных фазовых переходов первого рода (обзор литературы)

## 1.1. Практическая значимость материалов с магнитным фазовым переходом первого рода

Интерес исследователей к физике магнитных фазовых переходов обусловлен двумя факторами. Во-первых, описание механизмов фазовых переходов является сложной фундаментальной задачей, которая предполагает изучение особенностей формирования электронной структуры магнетиков, корреляций между структурными, магнитными и электронными свойствами вещества. Во-вторых, зачастую эффекты, которые наблюдаются в процессе фазовых переходов имеют большие значения, по сравнению с теми же самими эффектами вдали от соответствующих температур, что имеет практический интерес.

Самым известным является эффект магнитокалорического охлаждения. Он основан на изменении температуры магнетика при адиабатическом включении внешнего магнитного поля. Данный эффект наблюдается во всех магнетиках, но значительных величин достигает в материалах вблизи температуры магнитного фазового перехода. Например, величина магнитокалорического эффекта железа в поле 2 Тл вблизи комнатной температуры составляет менее 0.1 К. Величина магнитокалорического эффекта в сплаве  $\text{LaFe}_{11.6}\text{Si}_{1.4}$  при температуре 190 К в циклическом магнитном поле 2 Тл достигает 6.9 К [5]. Материалы, в которых наблюдается значительная величина магнитокалорического эффекта, перспективны для реализации твердотельных охлаждающих устройств. На данный момент в мире существует несколько десятков прототипов охлаждающих устройств, работающих на основе магнитокалорического эффекта. Про их подробные технические характеристики написано в [14]. Для всех реализованных прототипов можно выделить важную особенность. Существуют две группы устройств: одни работают возвратно-поступательным (линейным) способом, а

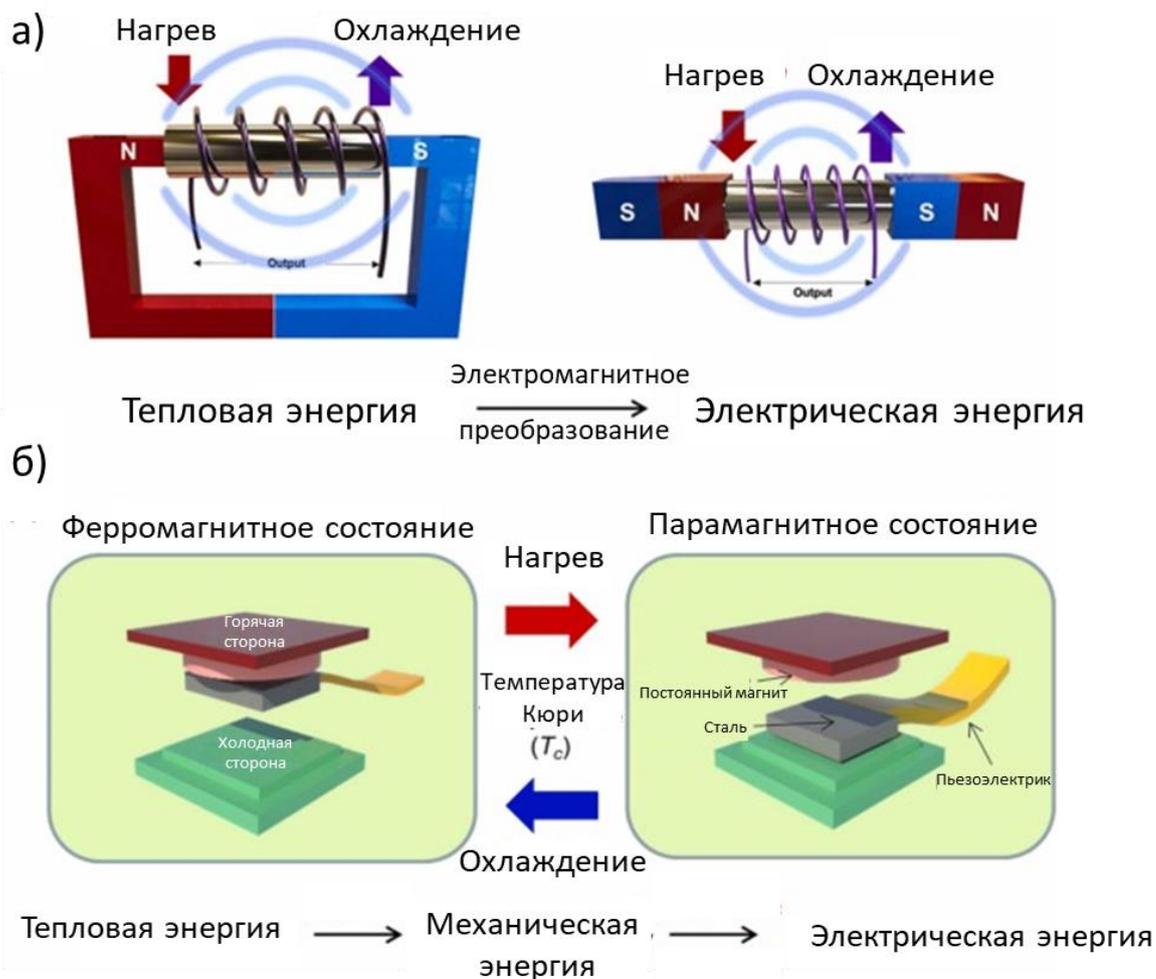
другие вращательным. Возвратно-поступательные и вращательные операции магнитокалорического устройства определяют, как магнитокалорический материал подвергается воздействию переменного магнитного поля. Линейное возвратно-поступательное движение магнитокалорического материала или постоянного магнита перемещает один из этих объектов в направлении «вперед и назад». В другой группе устройств реализуется вращение магнитокалорического материала или магнита друг относительно друга. Каждый из двух методов имеет свои плюсы и минусы, в зависимости от функциональности проектируемого устройства. Однако, в настоящее время коммерческое изготовление комнатных охлаждающих устройств экономически нецелесообразно из-за большой себестоимости источников магнитного поля [5]. Поэтому в данный момент ведутся активные исследования мультикалорического эффекта в материалах, при котором калорические свойства объекта меняются под воздействием различных обобщенных сил (магнитного поля, внешних механических напряжений, электрического поля) [15]. Предполагается, что реализация мультикалорического охлаждения в альтернативных устройствах твердотельного охлаждения приведет к увеличению их КПД и минимизации потерь, связанных с магнитным гистерезисом [16]. Схематическое изображение технологии мультикалорического охлаждения представлено на Рисунке 1.



**Рисунок 1.** Схематическое изображение магнитокалорических, механокалорических, электрокалорических и мультикалорических устройств на основе однофазных и композитных функциональных материалов. [15]

Помимо разработки охлаждающих устройств, работающих при комнатной температуре, ведутся работы по реализации устройств, работающих на магнитокалорическом эффекте для реконденсации гелия [17,18]. Данная технология охлаждения перспективна для коммерческого использования. Отдельно стоит отметить, что значительная часть коммерчески доступных и надежно работающих криосистем, в которых создаются температуры ниже температуры жидкого гелия, реализованы на технологии размагничивания солей редкоземельных металлов.

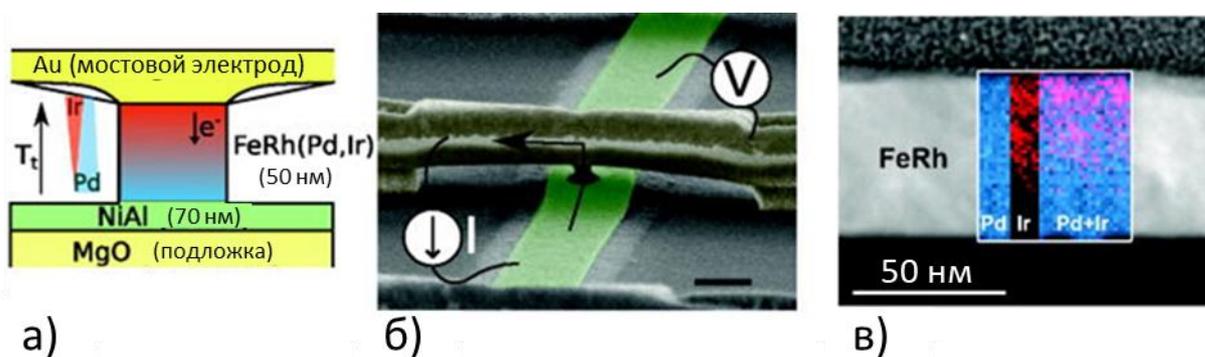
Смежной к технологии магнитокалорического охлаждения является технология преобразования тепловой энергии в электрическую, реализованная на основе материалов с магнитным фазовым переходом [19]. Работа термомагнитных генераторов основана на преобразовании тепловой энергии в электрическую за счет закона электромагнитной индукции Фарадея при прерывании магнитного потока в контуре, который содержит источник магнитного поля и материал с магнитным фазовым переходом, температура которого периодически изменяется во времени. Также существует альтернативный вариант преобразования энергии, согласно которому изменение магнитного состояния материала с фазовым переходом в процессе его нагрева или охлаждения сопровождается изменением механической энергии, которая преобразуется в электрическую путем пьезоэлектрического или пьезоэлектрического преобразования. Схематический вид обоих концептов термомагнитных генераторов представлен на Рисунке 2. Согласно опубликованным данным, использование термомагнитных генераторов может быть экономически целесообразнее в сравнении с ветрогенераторами и паровыми турбинами [8]. Однако, основным конкурентом для обсуждаемой технологии является прямое преобразование тепловой энергии в электрическую, реализующееся на основе эффекта Зеебека. Термоэлектрические модули обладают схожей величиной КПД, однако конструктивно менее сложны и являются коммерчески более доступными. Тем не менее, существует ряд специфических задач, в которых необходимо преобразовывать тепловую энергию в электрическую при относительно высоких температурах и значительном радиационном фоне. Например, такая задача существует на атомных станциях с малыми мощностями [20]. Использование комбинированного преобразования тепловой энергии в электрическую с использованием термоэлектриков и термомагнитных генераторов для подобных задач может способствовать увеличению электрической мощности электростанции.



**Рисунок 2.** Схема преобразования тепловой энергии в электрическую в термогенераторах а) без подвижных элементов и б) с подвижными элементами. [9]

Помимо калорических свойств вблизи температуры фазового перехода скачкообразно меняются электронные, магнитные и структурные свойства. Следовательно, в материалах с магнитным фазовым переходом первого рода могут наблюдаться: колоссальное магнитосопротивление, аномальная магнитострикция, значительная величина коэффициента Томпсона, аномальный эффект Холла, скачкообразное изменение намагниченности. Материалы, в которых проявляются большие значения транспортных и калорических эффектов, могут быть перспективны в качестве элементов спинтронных устройств [21], мемристоров [22], жестких дисков (технология HAMR – heat-assisted magnetic recording) [6].

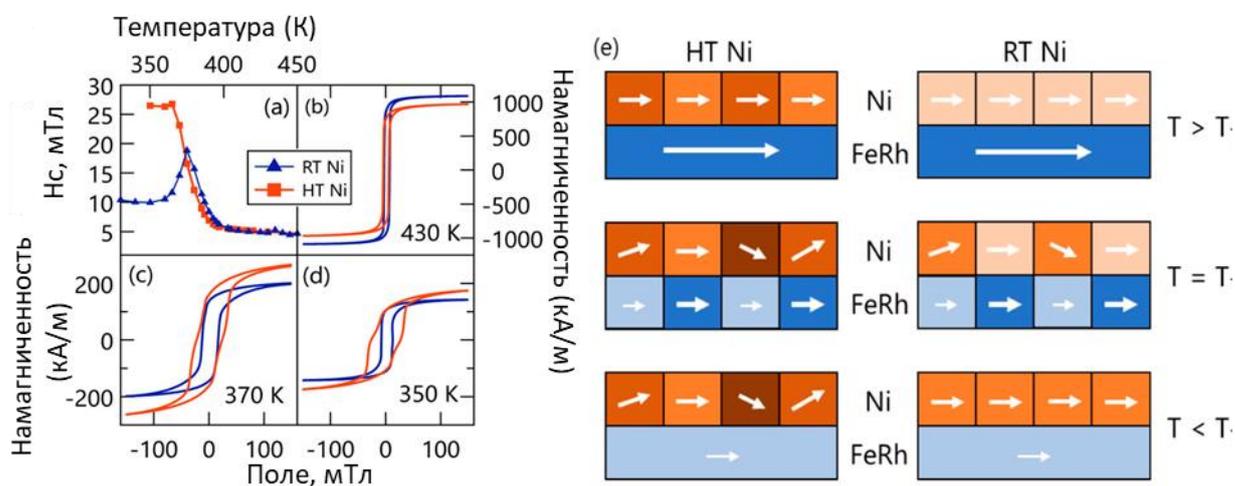
Например, в работе [22] было показано, что границу раздела между антиферромагнитной и ферромагнитной фазами в наностолбике FeRh(Pd, Ir) с градиентным легированием и диаметром 300 нм (Рисунок 3) возможно перемещать действием электрического тока в направлении потока электронов. Такое поведение магнитной 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.



**Рисунок 3.** а) Схематический вид мемристорной структуры на основе сплава FeRh(Pd, Ir) б) Изображение напыленной мемристорной структуры, сделанное при помощи электронной микроскопии в) Пространственное распределение атомов Pd и Ir по сечению наностолбика на основе FeRh. [22]

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

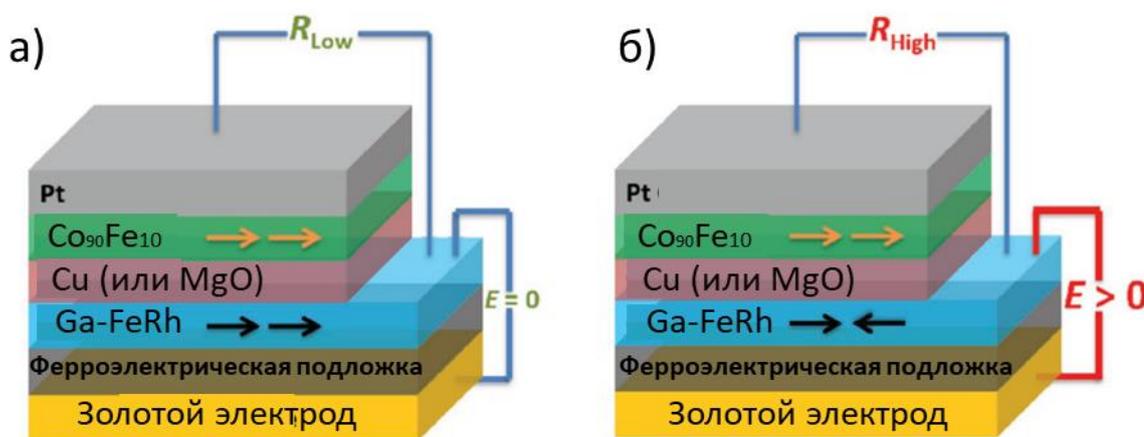
работе [23] описан общий механизм резкой настройки коэрцитивной силы ферромагнитных пленок в небольших диапазонах температур путем их взаимодействия с соседним слоем, который претерпевает структурный фазовый переход с большими изменениями объема. Метод продемонстрирован на примере бислоев Ni/FeRh, где 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 (Рисунок 4). 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.



**Рисунок 4.** а)-d) Температурные и полевые зависимости намагниченности пленок FeRh/Ni, напыленных при температурах 300К (RT) и 523 К (HT). е) Схематический вид микромагнитной структуры бислоев Ni/FeRh при различных температурах. [23]

Также в сплавах с магнитным фазовым переходом первого рода из антиферромагнитного в ферромагнитное состояние был обнаружен

топологический эффект Холла [24], на основе которого возможна реализация спинтронных устройств. Так, например, в работе [25] 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 (Рисунок 5). 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.



**Рисунок 5.** Схемы состояний низкого и высокого сопротивлений структуры спинового клапана на основе FeRh с магнитным туннельным переходом, управляемым электрическим полем, работающего при комнатной температуре. [25]

Выше были описаны различные варианты практического использования материалов с магнитным фазовым переходом первого рода. Однако, для поиска оптимальных по составу и структуре материалов для выбранных целей и подбора оптимальных режимов работ необходимо иметь достоверное

представление о кинетике роста фаз в процессе магнитного фазового перехода первого рода. К сожалению, данный вопрос не описывается в рамках существующих термодинамических теорий магнитных фазовых переходов первого рода, поэтому научная задача по изучению процессов нуклеации, роста и объединения ферромагнитных кластеров в процессе фазового перехода является актуальной и для практических задач. Изучение процессов кинетики фазового перехода является одной из целей данной диссертационной работы. Основные термодинамические теории, описывающие магнитный фазовый переход первого рода, будут описаны ниже.

## **1.2. Магнитные фазовые переходы первого рода**

Фазовый переход — переход вещества из одной термодинамической фазы в другую при изменении внешних условий. В процессе магнитного фазового перехода меняется тип магнитного упорядочения в веществе. В случае фазового перехода первого рода магнетик изменяет не только тип магнитного упорядочения, но и структурные параметры. Причем в процессе фазового перехода первого рода две различные термодинамические фазы могут сосуществовать внутри одного кристалла.

В настоящий момент невозможно достоверно точно определить температуру фазового перехода из одного магнитного состояния в другое для материала с произвольным составом. Причиной данного факта являются сложная зависимость обменного интеграла между атомами от внешних условий. На данный момент наиболее приближенные оценки значений температуры Кюри (температуры перехода из ферромагнитного в парамагнитное состояние в отсутствие внешнего магнитного поля) можно получить при помощи расчетов методом Монте-Карло. Наиболее актуальную информацию на эту тему можно найти в [26]. Получить оценку температуры магнитного фазового перехода первого рода представляется еще более трудной задачей, в силу необходимости учета структурных изменений

кристалла, влияния внешних воздействий (магнитных, электрических полей, механических напряжений) и флуктуаций ориентации магнитных моментов.

Согласно [27] 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 [27], Бина и Родбелла [13]. Модель Киттеля описывает фазовый переход антиферромагнетик – ферромагнетик. Она основана на рассмотрении двухподрешеточной модели, учитывающей зависимость обменных интегралов от межатомного расстояния. Предполагается, что в некоторых материалах при терморасширении 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:

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

Где  $R'$  - константа упругости,  $V$  – объем,  $a_T$  – величина параметра решетки, при котором обменная энергия между подрешетками А и В равна нулю,  $\rho$  – скорость изменения величины межподрешеточного обменного взаимодействия от межатомного расстояния  $a$ ,  $\vec{M}_A$ ,  $\vec{M}_B$  – векторы намагниченности подрешеток.

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

$$T_c = T_0(1 + \beta \frac{v-v_0}{v_0}) \quad (2)$$

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. Карпенова и соавторов [28] в следующем виде:

$$G = -HM_s\sigma - \frac{1}{2}Nk_B T_c \sigma^2 + \frac{1}{2\kappa} \left( \frac{v-v_0}{v_0} \right)^2 + P \frac{v-v_0}{v_0} - TS_{lattice} - TNk_B \left( \ln 2 - \frac{1}{2} \ln(1 - \sigma^2) - \sigma \tanh^{-1} \sigma \right) \quad (3)$$

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,  $\sigma = M_s(T) / M_s(T=0)$  – 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 внешним давлением

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

Где  $\alpha''$  – коэффициент температурного расширения объема кристаллической решетки,  $\beta$  – безразмерный параметр, характеризующий

чувствительность обменного взаимодействия к объему образца. Соответственно, при помощи такой модели можно оценить зависимости намагниченности от температуры, внешнего магнитного поля, внешних механических напряжений вблизи температур фазового перехода.

Однако, обе модели являются феноменологическими и макроскопическими. Из них не следует описание важных особенностей фазовых переходов первого рода: определение мест локализации зародышеобразования новой фазы, законов кинетики ее роста и объединения, взаимодействия кластеров фаз между собой. Данные вопросы являются важными, так как могут привести к более осмысленному пониманию механизмов магнитных фазовых переходов и формированию новых теорий. Далее рассмотрим основные особенности, которые сопровождают фазовый переход первого рода.

### **1.3. Особенности квази-статических параметров магнитных фазовых переходов первого рода**

Магнитные фазовые переходы первого рода можно разделить на два типа: (i) порядок-порядок, (ii) порядок-беспорядок. К магнитным фазовым переходам типа порядок-порядок относятся материалы, в которых наблюдается смена одного типа магнитного упорядочения на другое. Наиболее хорошо изучены фазовые переходы из антиферромагнитного в ферромагнитное состояние. К таким материалам относятся сплавы на основе  $\text{Fe}_{49}\text{Rh}_{51}$ , сплавы на основе  $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{35}\text{In}_{15}$ ,  $\text{Mn}_3\text{GaC}$ ,  $\text{Mn}_3\text{Ge}$ ,  $\text{MnP}$ ,  $\text{CrS}_{1.17}$ ,  $\text{MnSn}_2$ ,  $\text{Mn}_{0.9}\text{Li}_{0.1}\text{Se}$ . Помимо фазовых переходов между коллинеарными структурами, возможны фазовые переходы из ферромагнитного упорядочения в спиральную магнитную структуру. Например, такое наблюдается в  $\text{Dy}$ ,  $\text{Mn}_{2-x}\text{Cr}_x\text{Sb}$  ( $0.025 < x < 0.035$ ). Также можно утверждать, что любой антиферромагнетик может испытать магнитный фазовый переход первого рода из антиферромагнитного в ферромагнитное состояние под воздействием внешнего магнитного поля (спин-флоп переход). К магнитным фазовым

переходам типа порядок-беспорядок относятся материалы, в которых магнитоупорядоченные области переходят в парамагнитное состояние. Наиболее изученными соединениями с такого рода фазовым переходом из ферромагнитного состояния в парамагнитное являются:  $\text{La}(\text{FeSi})_{13}$ ,  $\text{MnAs}$ ,  $\text{Cr}_3\text{As}$ ,  $\text{RCO}_2$  ( $\text{R}=\text{Er}$ ,  $\text{Ho}$ ,  $\text{Dy}$ ),  $\text{Co}(\text{S}_{1-x}\text{Se}_x)_2$ ,  $\text{Gd}_5\text{Si}_2\text{Ge}_2$ , соединения на основе  $\text{MnFeP}$ . Соединения с фазовым переходом первого рода антиферромагнетик-парамагнетик:  $\text{KMnF}_3$ ,  $\text{TiCl}_3$ ,  $\text{MnBr}_2$ ,  $\text{UO}_2$ ,  $\text{Mn}_{2-x}\text{Cr}_x\text{Sb}$ ,  $\text{V}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Ti}_2\text{O}_3$ ,  $\text{NiS}$ .

Одной из отличительных особенностей фазового перехода первого рода является наличие температурного гистерезиса намагниченности. Физической причиной наличия температурного гистерезиса (согласно модели Бина и Родбелла) является существенное изменение объема кристаллической решетки в состояниях с различными типами магнитного упорядочения. Тем не менее экспериментально установлено, что объекты с одним и тем же элементным составом, но полученные различными процессами синтеза и пробоподготовки могут иметь различные значения ширины температурного гистерезиса [29]. Также согласно обобщению экспериментальных результатов можно заключить, что ширина температурного гистерезиса уменьшается при увеличении температуры фазового перехода для материалов с фазовым переходом типа порядок-порядок. Наличие в образце дополнительных кристаллографических фаз также способно привести к уширению температурного гистерезиса, что объясняется пиннингом фазы на дефектах (интерфейсе между двумя различными кристаллографическими фазами) [30,31]. Несмотря на обилие экспериментальной информации о поведении ширины температурного гистерезиса в изучаемых объектах, вопрос о первопринципном теоретическом описании данного явления остается открытым [32,33].

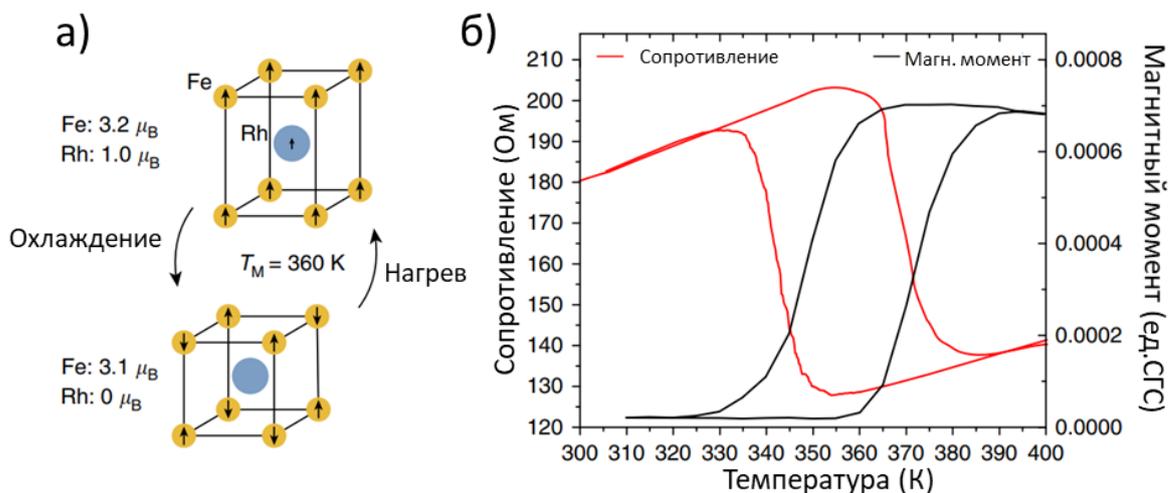
Также известны несколько механизмов, способных привести к изменению температуры фазового перехода первого рода. Во-первых, наличие внешнего магнитного поля приводит к уменьшению температуры фазового

перехода в материалах с фазовым переходом типа порядок-порядок и увеличению температуры фазового перехода в материалах с фазовым переходом типа порядок-беспорядок. Во-вторых, наличие внешних механических напряжений способно изменить температуру магнитного фазового перехода первого рода. Приложение сжимающих напряжений в материалах с фазовым переходом порядок-порядок способствует увеличению температуры фазового перехода. В материалах с фазовым переходом порядок-беспорядок наблюдается обратная зависимость. Оба этих механизма логично описываются в рамках модели Бина и Родбелла [13]. Также экспериментально показано, что легирование сплавов способно приводить к значительному изменению температуры фазового перехода. Одной из возможных причин такого поведения может быть изменение электронной структуры сплава в процессе легирования [26]. Второй возможной причиной может являться различие ионных радиусов замещаемого и замещающего элементов [30]. Изменение межатомных расстояний, искажения кристаллической решетки способны привести к преобразованию значений обменных интегралов, что в свою очередь вызовет изменение температуры фазового перехода. Обе возможные причины тесно взаимосвязаны, так как в рассматриваемых материалах присутствует сильная корреляция между структурными, магнитными и электронными свойствами [34,35]. Одним из типичных соединений, в котором наблюдаются описанные закономерности является сплав FeRh.

#### **1.4. Магнитный фазовый переход в сплавах на основе FeRh**

Бинарный сплав FeRh с около-эквиатомным стехиометрическим составом является интересным модельным материалом для анализа магнитных фазовых переходов первого рода. Фазовый переход из антиферромагнитного в ферромагнитное состояние происходит в этом соединении вблизи комнатной температуры, что упрощает постановку эксперимента. Кубическая симметрия кристаллической решетки (типа CsCl)

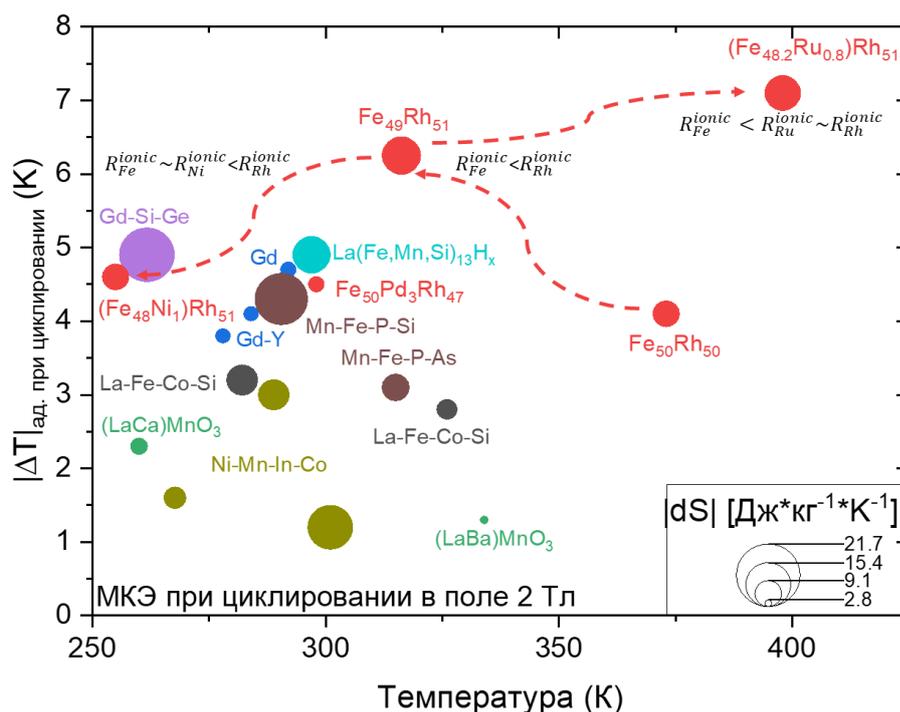
при переходе не меняется. Этот сплав демонстрирует рекордные значения ряда эффектов [5,36,37]. Схематическое изображение ориентации магнитных моментов на атомах кристаллической структуры сплава FeRh и температурные зависимости его магнитного момента и сопротивления вблизи температуры фазового перехода изображены на Рисунке 6.



**Рисунок 6.** а) Схематический вид кристаллической структуры сплава FeRh в антиферромагнитном и ферромагнитном состояниях. б) Температурные зависимости магнитного момента и сопротивления сплава FeRh. [38]

Перечисленные выше факторы упрощают процесс получения экспериментальных результатов и их корректную интерпретацию для данного семейства сплавов. Согласно предыдущим теоретическим [35] и экспериментальным [39] исследованиям, изменение кристаллической и магнитной структур в FeRh происходит одновременно. Поэтому считается, что изменение электронной структуры является доминирующим механизмом фазообразования [40,41]. Стоит отметить, что статические физические свойства этого соединения хорошо изучены [10,11\*]. Описанные в предыдущем разделе особенности квазистатического поведения намагниченности вблизи температуры фазового перехода экспериментально подтверждаются в железо-родиевых соединениях. Известно, что малейшие изменения элементного состава могут изменить температуру фазового

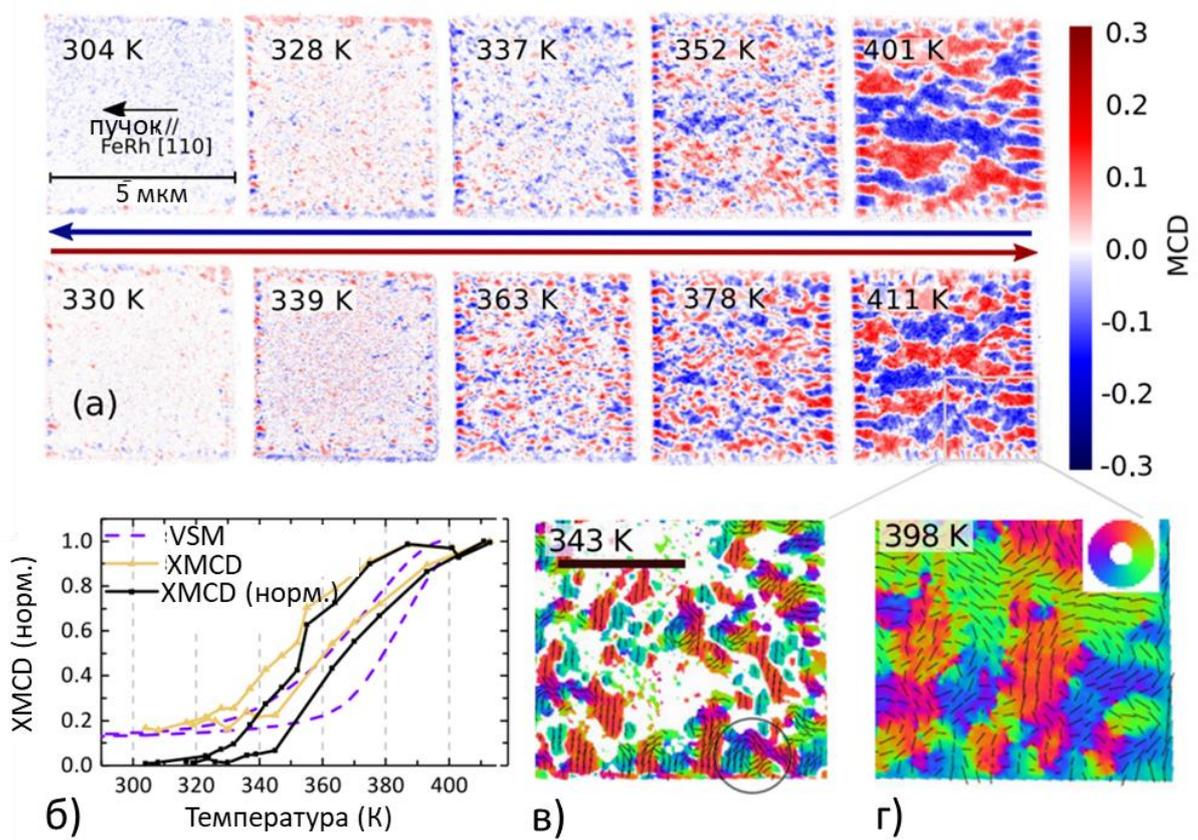
перехода [42]. Например, легирование сплава рутением в количестве 0.8 ат.% приводит к увеличению температуры фазового перехода почти на 100 К [43]. На Рисунке 7 представлена информация о связи температуры фазового перехода, величины магнитокалорического эффекта и изменения энтропии для бинарных и легированных сплавов на основе FeRh в циклическом поле 2 Тл, которая позволяет проследить основные тренды в поведении магнитных свойств, возникающих при легировании сплава.



**Рисунок 7.** Диаграмма Эшби, отражающая величину магнитокалорического эффекта в циклическом магнитном поле 2 Тл, для различных материалов, в том числе для семейства сплавов на основе FeRh (выделены красным цветом).[43]

Возникновение механических растяжений способно привести к повышению температуры фазового перехода [44,45]. Механические напряжения могут возникать внутри объемного образца из-за наличия дополнительных кристаллографических фаз (например,  $\gamma$ -фазы) [31] или локального межатомного отрицательного давления, возникающее вблизи вакансий [43,46]. Механические напряжения в пленочных образцах создаются вблизи интерфейса с подложкой [45,47,48].

С использованием таких методов визуализации микромагнитной структуры, как магнитосиловая микроскопия (МСМ) [49,50], рентгеновский магнитный круговой дихроизм (ХМСД) [51], магнитооптический эффект Керра (МОКЕ) [52], Лоренцевая микроскопия [53,54] было установлено, что зарождение новой фазы в процессе фазового перехода происходит, как правило, на дефектах образца. Например, в работе [55] показано, что в островках площадью 5 мкм эволюция ферромагнитной фазы в процессе нагрева происходит в трех различных режимах — зародышеобразовании, росте и слиянии (Рисунок 8), каждый из которых сопровождается последующими более высокими энергетическими затратами. Тем не менее особенности кинетики ферромагнитной фазы в этих трех режимах требуют дополнительного изучения. В островках размером 0.5 мкм, которые меньше типичного конечного размера домена, режим роста замедляется, и было обнаружено, что температура перехода снижается на 20 К. Изменение температуры перехода обнаружено с помощью сканирующей просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения. По мнению авторов, это происходит из-за химически разупорядоченного краевого зерна размером 100 нм, возникшего в результате повреждения ионной имплантации во время формирования рисунка. Задача по изучению роли размерных эффектов на величину температуры фазового перехода и эволюцию фазообразования остается актуальной.



**Рисунок 8.** ХРЕЕМ-изображение ферромагнитных доменов. (а) Изображения магнитного дихроизма островка пленки со стороной 5 мкм в зависимости от температуры в процессе охлаждения (верхний ряд изображений) и процесса нагрева (нижний ряд). Направление луча и магнитная чувствительность показаны на верхнем левом изображении. (б) Интегрированный абсолютный сигнал XMCD и магнитный момент измеренный на VSM в зависимости от температуры. Оба сигнала нормализованы к значению насыщения. (в), (г) Векторные карты намагниченности нижней правой части островка размером 5 мкм при нагреве. Масштабная линейка на (с) равна 1 мкм. Цвет представляет направление вектора, указанное на цветовом круге, а длина стрелки представляет локальную величину XMCD. Состояние вихря выделено на (с). [55]

Следует отметить, что динамика процессов зарождения ферромагнитной фазы остается до конца не изученной. 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 МОКЕ [56–58], рентгеновской фотоэмиссионной спектроскопии (XPS) [41], рентгеновской дифрактометрии [59,60], XMCD [61], выполненных методом накачки-зонда на

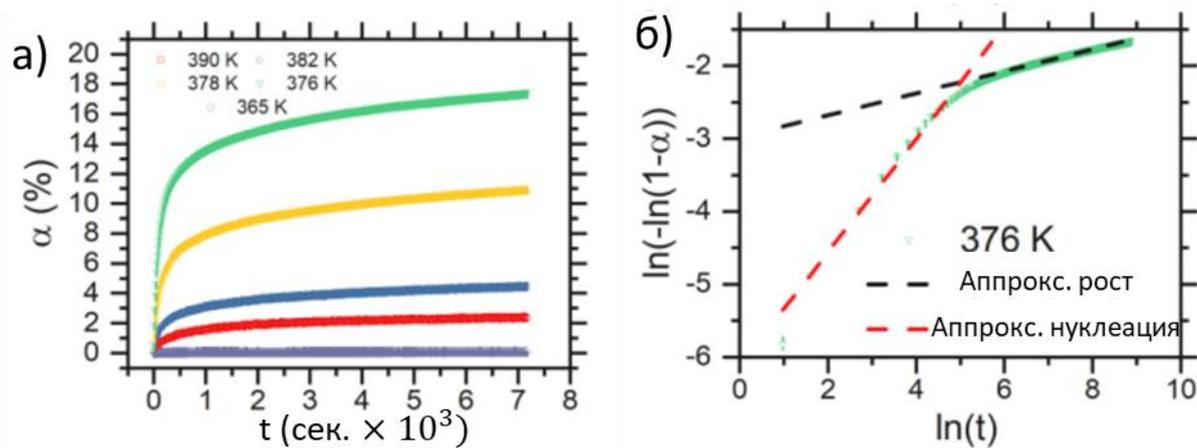
сплавах FeRh. В то же время измерения намагниченности методами вибрационной магнитометрии [62\*–65] и XMCD [66] на более длительном интервале времени демонстрируют релаксацию намагниченности в течение нескольких минут (Рисунок 9). Столь большие времена релаксации достаточно трудно объяснить при помощи существующих моделей, построенных на основе уравнения Ландау-Лифшица [67–69]. В работе [66] 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 Аврамы [66, 70]. Согласно предложенному подходу, экспериментальные данные временной зависимости намагниченности ( $M(t)$ ) аппроксимировались следующим образом:

$$\alpha^* = \frac{M(t) - M_i}{M_s - M_i} = 1 - e^{-Kt^{n'}} \quad (5)$$

Где  $M_i$  – намагниченность в начале процесса измерения,  $M_s$  – это либо намагниченность насыщения при нагреве, либо остаточная намагниченность для измерений, выполненных при охлаждении,  $K$  – скорость фазообразования,  $n'$  является показателем Аврамы и определяет размерность изменений, происходящих внутри системы. В рамках обсуждаемого подхода авторы определяли оба параметра  $K$  и  $n'$  при помощи формулы (6)

$$\ln[-\ln(1 - \alpha^*)] = \ln(K) + n' \ln(t) \quad (6)$$

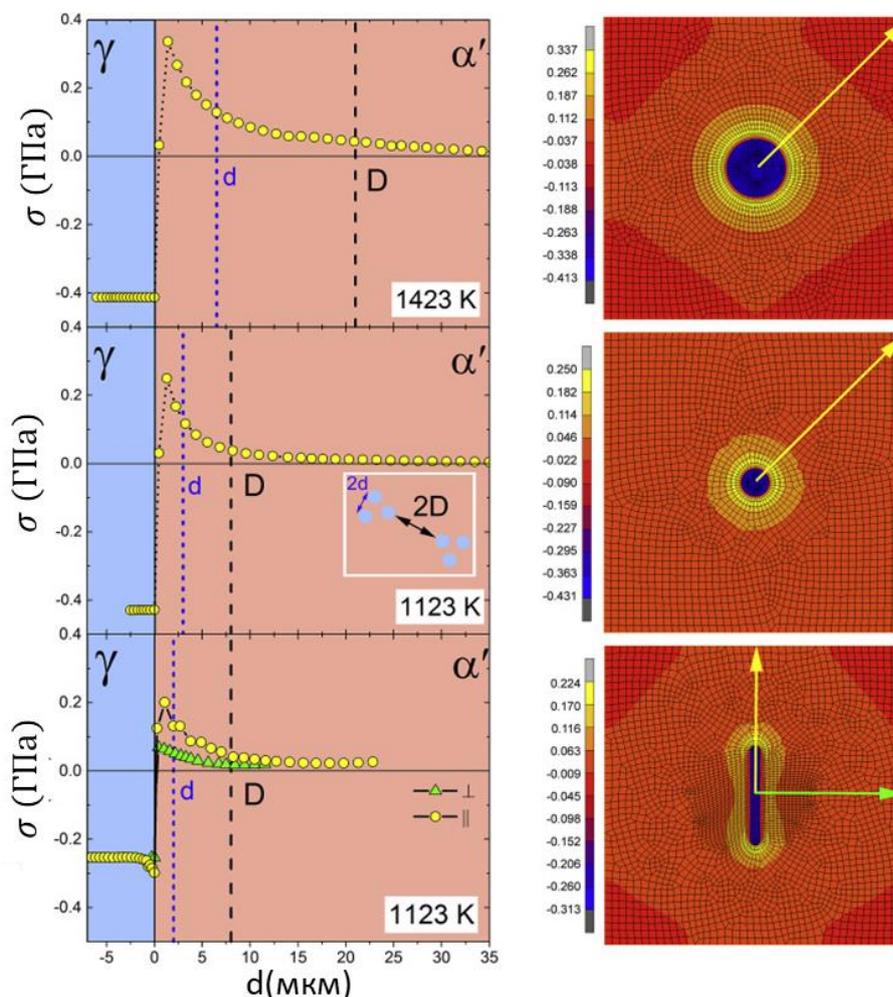
Различия в значениях параметра  $n'$ , которые видны на Рисунке 9б при аппроксимации экспериментальных данных, определяют области, в которых доминируют различные механизмы эволюции ферромагнитной фазы (нуклеация и рост). Тем не менее, при более детальном анализе данных в рамках предложенного подхода авторы статьи [66] получили нефизичные результаты – энергия активации оказалась отрицательной. Поэтому задача изучения релаксационного поведения намагниченности вблизи температуры магнитного фазового перехода первого рода осталась незавершенной.



**Рисунок 9.** Магнитная релаксация, измеренная с помощью магнитометрии. (а) Эволюция доли ферромагнитной фазы со временем  $t$  для измерений, выполненных при различных температурах при нагревании. (б) Анализ процессов эволюции ферромагнитной фазы при помощи феноменологического подхода Аврамы для измерения, выполненного при 376 К. [66]

Следует также учитывать, что характер эволюции фазового перехода определяется не только физическими параметрами материала, но и микроструктурой образца [21,71,72]. Например, в работе [31] 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 К. Согласно 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  $\alpha$ - фазы на 1%, которое происходит при фазовом переходе, могут возникать механические напряжения вблизи границы раздела  $\alpha$ - и  $\gamma$ -фаз. В обсуждаемой работе было показано, что элементный состав, параметр решетки, размер, форма и распределение  $\gamma$ -фазы изменяются в зависимости от температуры термообработки. При помощи расчетов методом конечных элементов (Рисунок 10) было показано, что микроструктурные параметры влияют на величину и область локализации полей механических напряжений на границах

кристаллографических фаз. Таким образом, изменение температуры перехода приписывается различиям в распределении напряжений.



**Рисунок 10.** Численное моделирование механических свойств  $\alpha$ -фазы сплава FeRh, испытывающей фазовый переход с изменением объема на 1% в присутствии вторичной парамагнитной  $\gamma$ -фазы и соответствующих профилей напряжений. [31]

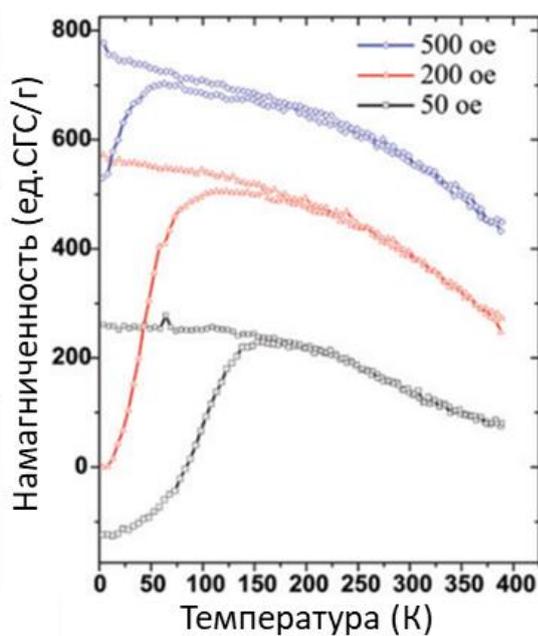
Недавние работы выявили некоторые особенности фазового перехода, наблюдающиеся при уменьшении характерного размера образцов [73–75]. Во-первых, как обсуждалось ранее, при работе с тонкими пленками существенные механические напряжения возникают на интерфейсах: пленка/подложка и пленка/защитный слой [74]. Наличие ярко выраженной магнитоупругой анизотропии приводит к изменению микромагнитной структуры пленок по сравнению с объемными сплавами [76], что влияет на процесс роста ферромагнитной фазы [62\*, 77]. Наличие дополнительного вклада в магнитную

анизотропию может стать причиной возникновения различий в процессах протекания фазового перехода, индуцируемого полем или температурой. Данная гипотеза проверена в четвертой Главе данной диссертации.

В последнее время опубликовано несколько работ, в которых сообщается об изменениях параметров фазового перехода в соединениях железа-родия при уменьшении размера объектов до наноразмерного уровня (наночастицы). Например, в работе [71] сообщается о наличии спин-стекольного поведения наноструктуры FeRh. Релаксационное поведение намагниченности в наночастицах железа-родия диаметром 5 – 35 нм описано в [78]. В частицах с диаметром  $\sim 2$  нм было обнаружено отсутствие магнитного момента у атомов родия при помощи XMCD-измерений [79]. Этот результат является неожиданным, поскольку в объемных сплавах FeRh магнитный момент на атомах родия в ферромагнитном состоянии составляет  $1 \mu_B$  [80]. Более того, в более поздней работе [81] 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. Наличие разнородной информации касательно обсуждаемых объектов исследования приводит к мысли, что требуются дополнительные исследования магнитных свойств наночастиц FeRh с учетом особенностей их синтеза. Поэтому одной из задач данной диссертации стало изучение релаксационного поведения намагниченности сплавов FeRh с различной микроструктурой вблизи температуры фазового перехода. Данные исследования представлены в третьей Главе данной диссертации.

Существует множество описанных методов синтеза наночастиц FeRh: метод лазерной абляции в жидкости (LAL) [82], растворо-химический метод [83], процесс соосаждения полиолов [84], твердотельное механохимическое совосстановление [73], лазерно-индуцированный рост нанокристаллов в вакуумной камере [81], физическое осаждение из паровой фазы [85]. 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 [86,87]. Пример нетипичных для объемных железородиевых сплавов температурных зависимостей намагниченности приведен на Рисунке 11.



**Рисунок 11.** Температурные зависимости намагниченности наночастиц FeRh в различных магнитных полях. [86]

Во-вторых, отчетливые процессы релаксации намагниченности наблюдались в частицах размером около 10 нм [78]. В-третьих, сообщается о возможном наличии поведения спинового стекла при низких температурах [71,88]. В-четвертых, наблюдается значительное снижение намагниченности насыщения наночастиц по сравнению с объемными сплавами [72]. Наиболее информативными методами исследования магнитной структуры таких объектов являются вибрационная магнитометрия образца и мессбауэровская спектроскопия. Сочетание этих двух методов позволяет определить тип магнитного порядка, сверхтонкое магнитное поле на ядрах железа,

валентность железа, намагниченность насыщения и т. д. Например, в работе [82] анализируется степень окисления железа на поверхности частиц. О релаксационном поведении намагниченности наночастиц размером около 10 нм сообщается в работе [89]. Температура перехода из антиферромагнитного состояния в ферромагнитное определяется при помощи анализа данных, полученных методами мессбауэровской спектроскопии [72]. Поведение спинового стекла было обнаружено в частицах при температурах ниже 80 К [88]. Особенности магнитного взаимодействия в наночастицах FeRh в магнитном поле до 7 Тл описаны в [90]. Тем не менее, до сих пор недостаточно информации о температурно-индуцируемой смене магнитного порядка в этих объектах. Детальное изучение данного вопроса приведено в пятой Главе данной диссертации.

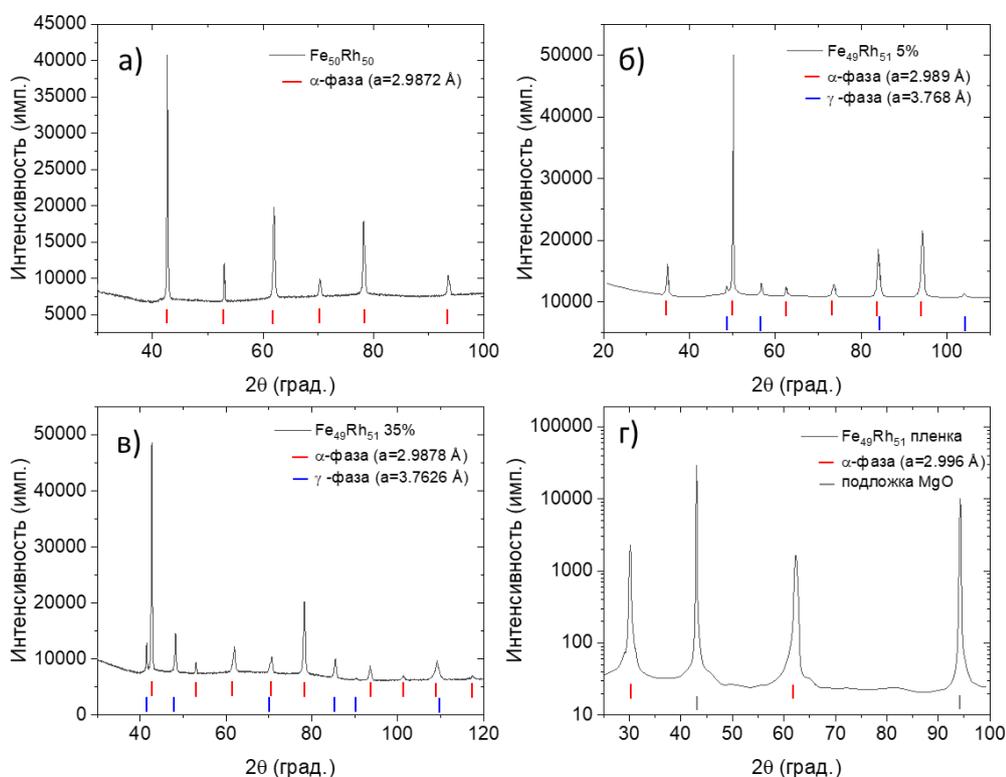
## Глава 2. Описание исследуемых образцов. Методики экспериментальных исследований и модельных расчетов.

### 2.1. Синтез и пробоподготовка образцов

В процессе проведения исследований были изучены объемные сплавы на основе FeRh (с различным элементным составом и различным содержанием дополнительной кристаллографической фазы), тонкие пленки и наночастицы сплава  $\text{Fe}_{49}\text{Rh}_{51}$ . Данный набор исследуемых образцов был выбран с целью изучения роли размерного фактора и микроструктурных особенностей сплава на параметры его магнитного фазового перехода. Так как в объемных сплавах  $\text{Fe}_{49}\text{Rh}_{51}$  в процессе синтеза всегда образуется дополнительная кристаллографическая парамагнитная фаза ( $\gamma$ -фаза), то было решено изучить данный сплав с различным объемным содержанием данной фазы (изготовить несколько образцов). Объемное содержание парамагнитной фазы составляло 5% (для образца  $\text{Fe}_{49}\text{Rh}_{51}$  (5%)) и 35% (для образца  $\text{Fe}_{49}\text{Rh}_{51}$  (35%)). Увеличение объема  $\gamma$ -фазы реализовывалось в том числе за счет завышения массы родия при плавке. Также был изучен объемный сплав с составом  $\text{Fe}_{50}\text{Rh}_{50}$ , который являлся однофазным.

Пленочный образец  $\text{Fe}_{49}\text{Rh}_{51}$  был выращен группой Prof. Tomoyasu Taniyama (Нагоя, Япония) на монокристаллической подложке MgO (001) при температуре 773 К путем совместного испарения металлов железа (Fe) и родия (Rh) в сверхвысоковакуумной камере молекулярно-лучевой эпитаксии. Давление в камере поддерживалось на уровне  $\sim 10^{-10}$  Торр. Перед ростом подложку отжигали при 873 К в течение 1 ч для получения плоских поверхностей. После процесса выращивания пленка подвергалась последующему отжигу в течение 1.5 ч при температуре 893 К. Процедура отжига проводилась с целью формирования упорядоченной объемноцентрированной кристаллической фазы типа CsCl (Рисунок 12Г) [62\*].

Объемные сплавы с номинальными составами  $\text{Fe}_{50}\text{Rh}_{50}$  и  $\text{Fe}_{49}\text{Rh}_{51}$  были переплавлены Алисой М. Чирковой в группе Prof. Oliver Gutfleisch (Дармштадт, Германия) в дуговой печи из чистых элементов Fe (99,995), Rh (99,98) в атмосфере аргона в водоохлаждаемом медном тигле. После плавки образцы запаивали в кварцевые трубки и отжигали в течение 72 ч при 1273 К в атмосфере аргона с последующей закалкой в воде. Первоначальная плавка образцов реализовывалась д.ф.-м.н. Н.В. Барановым (ИФМ, Екатеринбург, Россия). Для эксперимента образцы были распилены на длинные тонкие пластины пилой для монокристаллов с минимальным разрушающим воздействием. Для проведения микроскопических исследований поверхность подготавливалась при помощи стандартных металлографических методов: шлифовкой на бумаге SiC и полировкой алмазной суспензией и суспензиями оксидов Al и Si. Рентгенограммы изучаемых сплавов и параметры их кристаллических решеток приведены на Рисунках 12а)-в).



**Рисунок 12.** Рентгенограммы а)-в) образцов объемных сплавов и г) пленочного образца на основе сплава FeRh. На рисунках указаны параметры кристаллических решеток исследуемых сплавов.

Наночастицы железа-родия с оксидом железа на поверхности (FeRh@FeO) были синтезированы в группе д.х.н. П.В. Кривошапкина (ИТМО, Санкт Петербург, Россия) методом полиолового синтеза. Этот метод позволяет контролировать образование зародышей наночастиц, их рост и агломерацию [91]. К дифениловому эфиру (25 мл) со смесью олеиламина (0.16 мл) и олеиновой кислоты (0.17 мл) добавляли необходимые количества Трис (ацетилацетонато) железо - Fe(acac)<sub>3</sub> (0.7 ммоль), ацетилацетонат родия - Rh(acac)<sub>3</sub> (0.5 ммоль) и 1,2-гексадекандиола (0.26 г). Синтез проводили в атмосфере аргона. Для растворения прекурсоров температуру смешиваемых компонентов повышали до 100°C и перемешивали при 700 об/мин в течение 10 мин. После этого для восстановления железа и родия полученную смесь нагревали до 200°C в течение 2 ч при интенсивном перемешивании (700 об/мин). Для предотвращения разложения наночастиц при окислении добавляли NaBH<sub>4</sub> (0.19 г) и поддерживали температуру 260°C в течение 1 ч. Затем раствор продукта охлаждали до комнатной температуры. Приготовленные наночастицы очищали центрифугированием (10000 об/мин, 15 мин) с гексаном и этанолом 5 раз. Для получения химически упорядоченного α'-FeRh образец отжигался в течение 1 ч при 500 °C (скорость нагрева 50 град/мин) в атмосфере аргона. Последующий отжиг синтезированных наночастиц приводил к образованию на поверхности оксида железа. Подробный структурный анализ исследуемых наночастиц приведен в Главе 5.

С целью получения информации о зависимости магнитных свойств исследуемых объектов от их микроструктурных особенностей был выбран широкий круг экспериментальных методик, позволяющих охарактеризовать структурные, магнитные, калорические и электронные свойства образцов. Далее будут описаны особенности проведения экспериментов.

## **2.2. Экспериментальные методики**

### **2.2.1. Рентгеноструктурный анализ**

Для определения фазового состава порошкообразных образцов использовали широкоугольную рентгеновскую дифракцию на дифрактометре SmartLab 3 (Rigaku Corporation, Япония) с Cu/K $\alpha$ -излучением ( $\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$ ). Рентгенограммы для других образцов были получены на дифрактометре Miniflex (Rigaku Corporation, Япония) с Cu/K $\alpha$ -излучением ( $\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$ ), результаты для пленочного образца и объемного сплава с 5%  $\gamma$ -фазы были получены ранее и описаны в [62\*,92]. Рентгенограммы, с указанием параметров кристаллических решеток, исследуемых образцов представлены на Рисунке 12. Выявлено, что во всех исследуемых образцах после отжига сформировалась упорядоченная фаза CsCl, как и задумывалось при синтезе.

### **2.2.2. Просвечивающая электронная микроскопия**

Исследование структуры и микроструктуры наночастиц осуществлялось методом просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения (ПЭМВР) – на электронном микроскопе ThemisZ (Thermo Fisher Scientific, USA) с ускоряющим напряжением 200 кВ и предельным разрешением 0.07 нм. Запись изображений осуществлялась с помощью ПЗС матрицы Ceta 16 (Thermo Fisher Scientific, USA). Прибор оснащен энергодисперсионным спектрометром рентгеновского характеристического излучения (EDX) SuperX (Thermo Fisher Scientific, USA) с полупроводниковым Si-детектором с разрешением по энергии 128 эВ.

Для проведения исследований на электронном микроскопе частицы образцов наносились на дырчатые углеродные подложки, закрепленные на медных или молибденовых сетках, с использованием ультразвукового диспергатора УЗД-1УЧ2, что позволяло добиться равномерного распределения частиц по поверхности подложки. Более подробную информацию можно найти в [93\*].

### **2.2.3. Сканирующая электронная микроскопия**

Элементный состав и гомогенность полученных образцов была проверена с помощью сканирующего электронного микроскопа (СЭМ) Tescan Vega 3 с опцией EDX анализа. Для анализа изображений поверхности образцов использовался пакет программ Adobe Photoshop.

### **2.2.4. Магнитометрия**

Анализ магнитных свойств исследуемых образцов был выполнен на основе результатов магнитных измерений. Магнитные измерения проводились с помощью вибрационного магнитометра Lakeshore серии 7407 в широком диапазоне температур (80–800 К). Нагрев и охлаждение образца осуществлялись со скоростью 2 К/мин, перегрев не превышал 0.5 К. Полевые зависимости намагниченности измерялись из размагниченного состояния по протоколу, описанному ниже. Образец переводился из антиферромагнитного в ферромагнитное состояние путем нагрева в нулевом магнитном поле. После этого измерялась кривая намагничивания или петля гистерезиса. Нагрев образца из антиферромагнитного в ферромагнитное состояние в нулевом магнитном поле обеспечивал сохранение нулевой остаточной намагниченности. То есть при использовании такого протокола не требовалось дополнительное размагничивание образца перед началом измерений.

Для получения воспроизводимых результатов измерений временной зависимости намагниченности (измеренной при фиксированном магнитном поле и температуре) вблизи температуры фазового перехода, была разработана методика измерений, описанная ниже. Образец охлаждался до антиферромагнитного состояния в отсутствие магнитного поля перед каждым измерением. Затем он нагревался до необходимой (заранее выбранной) температуры (с возможным перегревом не более 0.5 К). Образец выдерживался в течение 5 мин без поля при заданной температуре для обеспечения температурного равновесия системы. После этого включалось

магнитное поле. Характерная скорость изменения поля составляла 1кЭ/с. Измерения временной зависимости намагниченности осуществлялись после стабилизации магнитного поля на выбранном значении. После завершения измерений образец охлаждался до температуры перехода в антиферромагнитное состояние. При охлаждении до температуры антиферромагнитного состояния остаточная намагниченность становится равной нулю. Этот метод измерения обеспечивает воспроизводимость результатов и позволяет избежать процедуры размагничивания [94].

Измерения в диапазоне температур от 4.2 К до 120 К для наночастиц, проводились с использованием PPMS-8 (Quantum Design), так как антиферромагнитное упорядочение в этом образце наблюдалось вблизи гелиевых температур. Остальные образцы не демонстрировали проявления особенностей изменения магнитной структуры при низких температурах, поэтому не нуждались в дополнительных измерениях.

### **2.2.5. FORC (First Order Reversal Curve) анализ**

Для детального исследования процессов изменения магнитного упорядочения в тонкой пленке вблизи температуры фазового перехода был проведен T-FORC (Temperature First Order Reversal Curve) анализ. Этот метод позволяет проанализировать поведение намагниченности исследуемого объекта в различных состояниях, а также в целом получить количественную информацию о процессах перемагничивания как в изолированных, так и во взаимодействующих системах магнитных частиц или кластеров. В работе были измерены температурные зависимости намагниченности в поле 1 кЭ, начальное состояние которых соответствовало различной температуре охлаждения. Затем полученный набор данных был обработан в программе doForc [95]. Так как описание подробностей измерений и анализа результатов FORC кривых является отдельным предметом для рассмотрения, то всю необходимую по этому поводу информацию можно найти в опубликованном в соавторстве с соискателем методическом пособии [96].

### **2.2.6. Измерение транспортных свойств**

Так как пленочный образец является однофазным и обладает маленькой площадью сечения, то на его примере были изучены магнитотранспортные свойства. Данные экспериментальные результаты были необходимы с целью выявления особенностей, связанных с изменением микроструктуры образца в процессе фазового перехода. Транспортные свойства тонкой пленки измеряли с помощью PPMS-8 (Quantum Design) четырехточечным методом. Токопроводящие контакты на пленке крепились при помощи серебряной пасты. Скорость развертки магнитного поля составляла 25 Э/с. Измерения проводились по двум протоколам (измерения при нагреве и измерения при охлаждении). По первому протоколу образец нагревался от температуры 300К в нулевом внешнем магнитном поле (полностью антиферромагнитное состояние) до заданной температуры, при которой измерялось магнитосопротивление. После каждого измерения образец охлаждался до исходного состояния в нулевом внешнем магнитном поле. Согласно протоколу охлаждения, образец нагревался без приложения магнитного поля до температуры 385К (полностью ферромагнитное состояние), а затем охлаждался до температуры, при которой измерялось магнитосопротивление. После каждого измерения образец нагревался до исходного состояния в отсутствии внешнего магнитного поля. Более подробное описание методики измерений можно найти в [97\*].

### **2.2.7. Магнитосиловая микроскопия**

Проведение микроскопических исследований процессов фазообразования вблизи температуры фазового перехода в объемном сплаве  $\text{Fe}_{49}\text{Rh}_{51}$  (35%) с целью выделения промежуточных этапов эволюции фазового перехода (при характерном размере сканируемой области в несколько десятков микрометров) были осуществлены при помощи магнитосиловой микроскопии. Так как образец  $\text{Fe}_{49}\text{Rh}_{51}$  (35%) обладает характерным размером включений  $\gamma$ -фазы несколько микрон и температура его фазового перехода

находится в доступном для эксперимента диапазоне, то именно он и был выбран для измерений. Изображения магнитно-силовой микроскопии (МСМ) были получены на коммерческом сканирующем зондовом микроскопе MFP-3D (Asylum Research, Голета, Калифорния, США) с использованием зонда MFM01 (Tipsnano, Таллинн, Эстония) с покрытием CoCr с радиусом кривизны  $\sim 40$  нм и жесткостью кантилевера 3 Н/м. Магнитное поле ( $H_{\text{ext}} = 0.8$  кЭ) прикладывалось перпендикулярно плоскости образца. Эволюцию доменной структуры исследовали с помощью столика нагрева в диапазоне температур от 296 до 573 К (температура стабилизировалась на уровне 0.05 К). МСМ-изображения были получены в диапазоне температур 303-352 К с шагом 2 К. При сканировании магнитной иглой МСМ был использован в двухпроходном режиме. Во время первого сканирования система работает в обычном режиме простукивания, записывая топографию образца. Во время второго сканирования игла приподнимается над поверхностью образца на фиксированную высоту (обычно несколько десятков или сотен нанометров, в нашем случае 150 нм). Затем он восстанавливает профиль поверхности, записанный при первом сканировании, при сохранении высоты подъема. Дальние силовые взаимодействия (т. е. градиенты силы) между магнитным зондом и магнитным образцом в МСМ записываются на втором проходе с учетом сдвига частоты ( $\Delta\omega$ ), амплитуды ( $\Delta A$ ) или фазы ( $\Delta\phi$ ) от начальных управляемых параметров (т. е.  $\omega_0$ ,  $A_0$  и  $\phi_0$  соответственно) колеблющегося кантилевера [98].

### **2.2.8. Керр микроскопия**

Микроскопические исследования процессов фазообразования вблизи температуры фазового перехода тонких пленок с целью выделения промежуточных этапов эволюции фазового перехода (при характерном размере области в несколько сотен микрометров) проводились при помощи Керр микроскопии. В качестве объекта исследования была выбрана тонкая пленка, так как температура ее фазового перехода находится в доступном для

эксперимента диапазоне, а также она является однофазной в пределах выбранной площади исследований. Микроскоп Evico Magnetics МОКЕ использовался для измерения петель гистерезиса и визуализации структуры магнитных доменов в пленочном образце. Из анализа данных, полученных методом Керровской магнитометрии и вибрационной магнитометрии были сделаны выводы о роли интерфейсных эффектов на формирование микромагнитной структуры. Из-за слабого контраста в продольном режиме все изображения были получены путем вычитания фонового изображения, записанного в полностью намагниченном состоянии. Для проведения температурно-контролируемых измерений с помощью микроскопа МОКЕ использовался термостат. Образец помещали на алюминиевый держатель, подключенный к системе нагрева. В центре держателя на одном уровне с образцом был установлен датчик температуры Pt1000. Датчик подключался к измерителю-источнику Keithley 2400 четырехточечным способом. Датчик был откалиброван в MPMS XL 7 для уменьшения погрешности измерения температуры. Держатель образца и нагреватель помещались в термостат с прозрачным смотровым окном. Из-за ограниченного пространства был использован 20-кратный объектив с относительно большой дистанцией фокусировки в сочетании с дополнительным 2.5-кратным объективом. Перед измерением петли гистерезиса образец нагревали до  $T = 380$  К, а затем медленно охлаждали до заданной температуры в отсутствие внешнего магнитного поля. Температурная нестабильность не превышала 0.2 К.

### **2.2.9. Мессбауэровская спектроскопия**

Эффект Мессбауэра является одним из самых точных методов изучения сверхтонкой структуры железосодержащих образцов. Для детального анализа релаксационного поведения намагниченности в наночастицах FeRh, которые проявляли суперпарамагнитное поведение, были проведены мессбауэровские исследования. Спектры образцов наночастиц железа-родия с оксидом железа на поверхности (FeRh@FeO) измерялись при 300 и 80 К на спектрометре MS-

1104Em, работающего в режиме постоянного ускорения с треугольной формой временной зависимости доплеровской скорости движения поглотителя относительно источника. В качестве источника  $\gamma$ -излучения использовали изотоп  $^{57}\text{Co}$  в матрице Rh. Для калибровки использовался спектр эталонного образца  $\alpha\text{-Fe}$ . Значения сдвигов мессбауэровской линии, полученные в ходе работы, указаны относительно ОЦК Fe.

Анализ полученных экспериментальных данных проводился с использованием метода модельной расшифровки сверхтонких параметров парциальных спектров с помощью компьютерной программы SpectrRelax [99], в том числе с использованием модели многоуровневой суперпарамагнитной релаксации [100] для анализа релаксационного поведения намагниченности наночастиц.

## 2.3. Теоретические расчеты

### 2.3.1. Оценка эффективной константы магнитной анизотропии

С целью анализа магнитных свойств, которые напрямую определяются значением магнитной анизотропии, была сделана оценка эффективной константы анизотропии для синтезированных образцов. По результатам измерений полевых зависимостей намагниченности получена оценка эффективного значения магнитной анизотропии для различных образцов. Согласно закону приближения намагниченности к насыщению (закон Акулова), полевая зависимость намагниченности  $M(H)$  вблизи насыщения может быть описана уравнением (7) [101]:

$$\frac{M}{M_s} = 1 - \left(\frac{2a^+K_{eff}}{M_s H}\right)^2 \quad (7)$$

Где  $M_s$  – намагниченность насыщения,  $a^+$  – параметр, отвечающий за ориентацию осей анизотропии,  $H$  – внешнее магнитное поле,  $K_{eff}$  – эффективное значение константы анизотропии. Далее можно записать (7) в следующем виде для изотропного образца:

$$M(H) = M_s - \frac{P_3}{M_s H^2} \quad (8)$$

Коэффициент  $a^+ = 0.5$ , поскольку оси анизотропии в поликристаллических сплавах распределены случайным образом. В этом случае коэффициент  $P_3$  равен  $K_{eff}^2$ . Экспериментальные результаты кривых намагничивания включают парамагнитный вклад, который является линейной функцией внешнего магнитного поля. Поэтому была учтена парамагнитная восприимчивость в виде добавления параметра  $P_2$ . В таком случае окончательную зависимость намагниченности вблизи состояния насыщения можно описать следующим образом:

$$M(H) = M_s + P_2 H - \frac{P_3}{M_s H^2} \quad (9)$$

Для определения эффективной константы анизотропии экспериментальные данные были аппроксимированы уравнением (9). Современное развитие теории Акулова можно найти в работах С.В. Комогорцева.

### 2.3.2. Расчет изменения энтропии в процессе фазового перехода

Калорические свойства объемных сплавов и тонкой пленки были оценены по изменению энтропии вблизи температур фазового перехода. Оценка изменения энтропии в процессе фазового перехода реализовывалась на основе экспериментальных данных температурной зависимости намагниченности в различных магнитных полях. Изменение энтропии ( $\Delta S$ ) и адиабатическое изменение температуры ( $\Delta T_{ad,max}$ ) рассчитывались из соотношений Максвелла:

$$\Delta S(T, \Delta H) = \int_0^H \frac{\partial M}{\partial T} dH \quad (10)$$

$$\Delta T_{ad,max} = -\frac{T_0}{C} \Delta S \quad (11)$$

Где  $C$  – теплоемкость при температуре фазового перехода,  $T_0$  – температура фазового перехода.

### 2.3.3. Расчет температурной зависимости намагниченности вблизи температуры фазового перехода

С целью описания экспериментальных данных температурной зависимости намагниченности при конечной скорости нагрева была разработана соответствующая феноменологическая теория. Температурная зависимость намагниченности рассчитывалась на основе теории Бина и Родбелла [13], которая была описана в первой главе, и теории фазовых переходов Ландау-Лившица [102]. Однако, в расчет были добавлены параметры, которые позволили в первом приближении учесть экспериментальную скорость нагрева образца. Для этого свободная энергия магнетика была записана в следующем виде:

$$F = -MH + \frac{1}{2}AM^2 + \frac{1}{4}BM^4 + \frac{1}{6}CM^6 - P\nu \quad (12),$$

Где предполагается, что коэффициент  $A$  плавно изменяется с температурой и обращается в ноль при  $T = T_0$  (температура фазового перехода в отсутствие внешних полей), при этом значение температуры фазового перехода зависит от изменения объема кристаллической решетки  $\left(\frac{\nu - \nu_0}{\nu_0}\right)$  (13). Коэффициенты  $B$  и  $C$ , согласно теории Ландау, слабо зависят от температуры (их температурной зависимостью можно пренебречь). В таком случае коэффициент  $A$  можно задать следующим образом:

$$A(T) = \alpha(T - T_0) \left(1 - \beta \frac{\nu - \nu_0}{\nu_0}\right) \quad (13)$$

Также был использован вывод теории Бина и Родбелла, согласно которой изменение объема кристаллической решетки описывается следующим образом:

$$\frac{\nu - \nu_0}{\nu_0} = \frac{1}{2} Nk k_B T_0 \beta M^2 - Pk \quad (14)$$

В итоге производную свободной энергии по намагниченности можно записать в следующем виде:

$$\frac{\partial F}{\partial M} = -H + \alpha TM - \alpha T_0 M + \alpha \beta^2 N k k_B T_0^2 M^3 - \alpha \beta T_0 P \kappa M + VM^3 + CM^5 \quad (15)$$

С целью учета скорости нагрева образца было применено уравнение Ландау-Халатникова [103], которое позволяет описать нестационарный процесс изменения намагниченности:

$$\frac{\partial M}{\partial t} = -\Gamma' \frac{\partial F}{\partial M} \quad (16)$$

Где  $\Gamma'$  – кинетический коэффициент (предполагается константой при данном рассмотрении), который в том числе зависит от механических свойств материала.

Дифференциальное уравнение (16) решалось при помощи метода Рунге-Кутты 4-го порядка, расчеты проводились по написанной на C++ программе.

Феноменологические параметры, которые использовались при расчетах были подобраны на основе опыта работ с похожими моделями [28,103].

$$A(T) = -37(T - T_0 \left(1 - 6 \frac{v-v_0}{v_0}\right)) \text{ Э} \times (\text{Г} \times \text{ед. СГС}^{-1}), \quad B = 0.01 \text{ Э} \times (\text{Г} \times \text{ед. СГС}^{-1})^3,$$

$$C = 2.7 \times 10^{-5} \text{ Э} \times (\text{Г} \times \text{ед. СГС}^{-1})^5, \quad \Gamma' = 0.001 \text{ ед. СГС} \times (\text{Г} \times \text{Э} \times \text{с})^{-1}, \quad \kappa = 0.6, \quad \frac{dT}{dt} =$$

$$2 \left(\frac{\text{К}}{\text{мин}}\right) \text{ (величина выбрана согласно экспериментальным параметрам нагрева).}$$

Температура  $T_0$  выбиралась при моделировании согласно экспериментальным данным для каждого выбранного образца.

С учетом описанного выше проведем оценку характерного времени релаксации намагниченности вблизи температуры фазового перехода. Для простоты рассмотрим уравнение (12) в виде:

$$F = \frac{1}{2}AM^2 + \frac{1}{4}VM^4 \quad (17)$$

Минимизируя свободную энергию по намагниченности получим

$$\frac{\partial F}{\partial M} = M(A + BM^2) = 0 \quad (18)$$

В таком случае, намагниченность в ферромагнитной фазе вблизи фазового перехода задается следующим образом:  $M_0^2 = -\frac{A}{B}$ . Запишем уравнение (16) с учетом перечисленных фактов, раскладывая производную свободной энергии по намагниченности в ряд по разности  $M - M_0$ :

$$\frac{\partial M}{\partial t} = -\Gamma' A(M - M_0) = \Gamma' BM_0^2(M - M_0) = \frac{1}{\tau}(M - M_0) \quad (19)$$

В таком случае время релаксации намагниченности можно представить в следующем виде:

$$\tau = \frac{1}{\Gamma' BM_0^2} = -\frac{1}{\Gamma' \alpha (T - T_0 \left(1 - \beta \frac{v - v_0}{v_0}\right))} \quad (20)$$

Из вида характерного времени релаксации следует, что вблизи температуры фазового перехода должно наблюдаться значительное увеличение времени релаксации, в идеале стремящееся к бесконечности. С учетом использованных параметров, взятых для расчета кинетики фазового перехода, выходит, что вблизи единиц Кельвин от температуры фазового перехода характерное время релаксации намагниченности должно превышать десятки секунд. Экспериментальные данные, демонстрирующие наличие данной аномалии представлены в третьей Главе. Ниже описана модель, с помощью которой были проанализированы микроструктурные особенности, возникающие в сплаве в процессе фазового перехода.

#### **2.3.4. Феноменологическая модель кинетики магнитного фазового перехода первого рода в одномерном объекте**

С целью подтверждения гипотезы о влиянии процесса релаксации механических напряжений в кристаллической решетке на длительную релаксацию намагниченности и качественного описания экспериментальных временных зависимостей намагниченности была разработана феноменологическая модель кинетики магнитного фазового перехода первого

рода. За основу была взята цепочка упруго взаимодействующих атомов (180 штук), начальное положение которых соответствовало неравновесному состоянию. Логнормальное распределение вероятности отклонения положения атома от равновесного задавалось стандартной функцией языка C++ `lognormal_distribution<>` из библиотеки `<random>`. Далее рассчитывалось положение каждого атома с течением времени. Шаг по времени был выбран таким образом, чтобы обеспечить сходимость результатов расчета. Подобная модель является классической для анализа фононных свойств кристаллических структур [104]. Динамика одномерной системы атомов рассчитывалась с помощью программы на языке C++. В рамках рассматриваемой модели движение атома описывается уравнением:

$$m\ddot{x}_l - k_l(x_l - x_{l-1}) - k_l(x_l - x_{l+1}) = 0 \quad (21)$$

Где  $m$  – масса атома,  $x_l$  – координата положения атома в цепочке с номером  $l$ ,  $k_l$  – коэффициент жесткости пружины между атомами  $l$  и  $l - 1$ . Численное решение нового положения атома в следующий момент времени рассчитывалось как:

$$x_l(t + \Delta t) = \frac{\Delta t^2}{m} (k_l(x_{l-1} - x_l) + k_l(x_{l+1} - x_l)) + 2x_l - x_l(t - \Delta t) \quad (22)$$

В качестве начального условия задавались отклонения атомов вблизи положения равновесия ( $\delta'$ ). Модуль плотности вероятности  $\delta'$  отклонения подчинялся логнормальному распределению

$$|f(\delta')| = \frac{1}{\sqrt{2\pi\bar{\sigma}}\delta'} e^{-\frac{\ln^2(\delta'/\delta'_0)}{2\bar{\sigma}^2}} \quad (23)$$

Где  $\bar{\sigma}$  — стандартное отклонение,  $\delta'_0$  — среднее значение отклонения атомов от положения равновесия. Чтобы установить связь между температурой и значениями  $\delta'_0$  и  $\bar{\sigma}$ , рассматривалось Максвелловское распределение скоростей. Было сделано предположение, что функция для нашего случая будет иметь схожий вид. Наиболее вероятная скорость молекул

$v_p = \sqrt{\frac{2k_B T}{m}}$ , стандартное отклонение  $\bar{\sigma} = \sqrt{k_B T}$  от распределения Максвелла.

Поэтому в данной модели предполагалось, что  $\delta'_0 = Z_1 \sqrt{T} + Z_2$ ,  $\bar{\sigma} = Z_3 \sqrt{T} + Z_4$ . При этом коэффициенты  $Z_1, Z_2, Z_3, Z_4$  были выбраны таким образом, чтобы диапазон температур моделирования был близок к температуре фазового перехода для однофазного объемного образца.

Величина межатомного расстояния рассматривалась как феноменологический критерий фазового перехода. Экспериментально известно, что параметр кристаллической решетки FeRh в антиферромагнитном и ферромагнитном состояниях различается. Поэтому предполагалось, что равновесное положение атомов в кристаллической решетке необратимо изменится, как только расстояние между двумя соседними атомами станет равным  $a_{FM}$ . Следовательно, уравнение (22) для атома, перешедшего в ферромагнитное состояние, изменится.

$$x_l(t + \Delta t) = \frac{\Delta t^2}{m} (k_l((x_{l-1} - \Delta_{l-1}) - (x_l + \Delta_l)) + k_{l+1}(x_{l+1} - (x_l + \Delta_l))) + 2x_l - x_l(t - \Delta t) \quad (24)$$

(24) представляет собой форму уравнения (22) для случая, когда пара атомов  $l$  и  $l - 1$  переходит в ферромагнитную фазу. Здесь  $(x_{l-1} - \Delta_{l-1})$  и  $(x_l + \Delta_l)$  — новые положения равновесия для атомов  $l-1$  и  $l$ , соответственно, а расстояние  $x_l - x_{l-1} + \Delta_l + \Delta_{l-1} = a_{FM}$  (параметр решетки в ферромагнитном состоянии).

Если пара атомов  $l$  и  $l+1$  переходит в ферромагнитное состояние, то уравнение (22) принимает следующий вид:

$$x_l(t + \Delta t) = \frac{\Delta t^2}{m} (k_l(x_{l-1} - (x_l - \Delta_l)) + k_{l+1}((x_{l+1} + \Delta_{l+1}) - (x_l - \Delta_l))) + 2x_l - x_l(t - \Delta t) \quad (25)$$

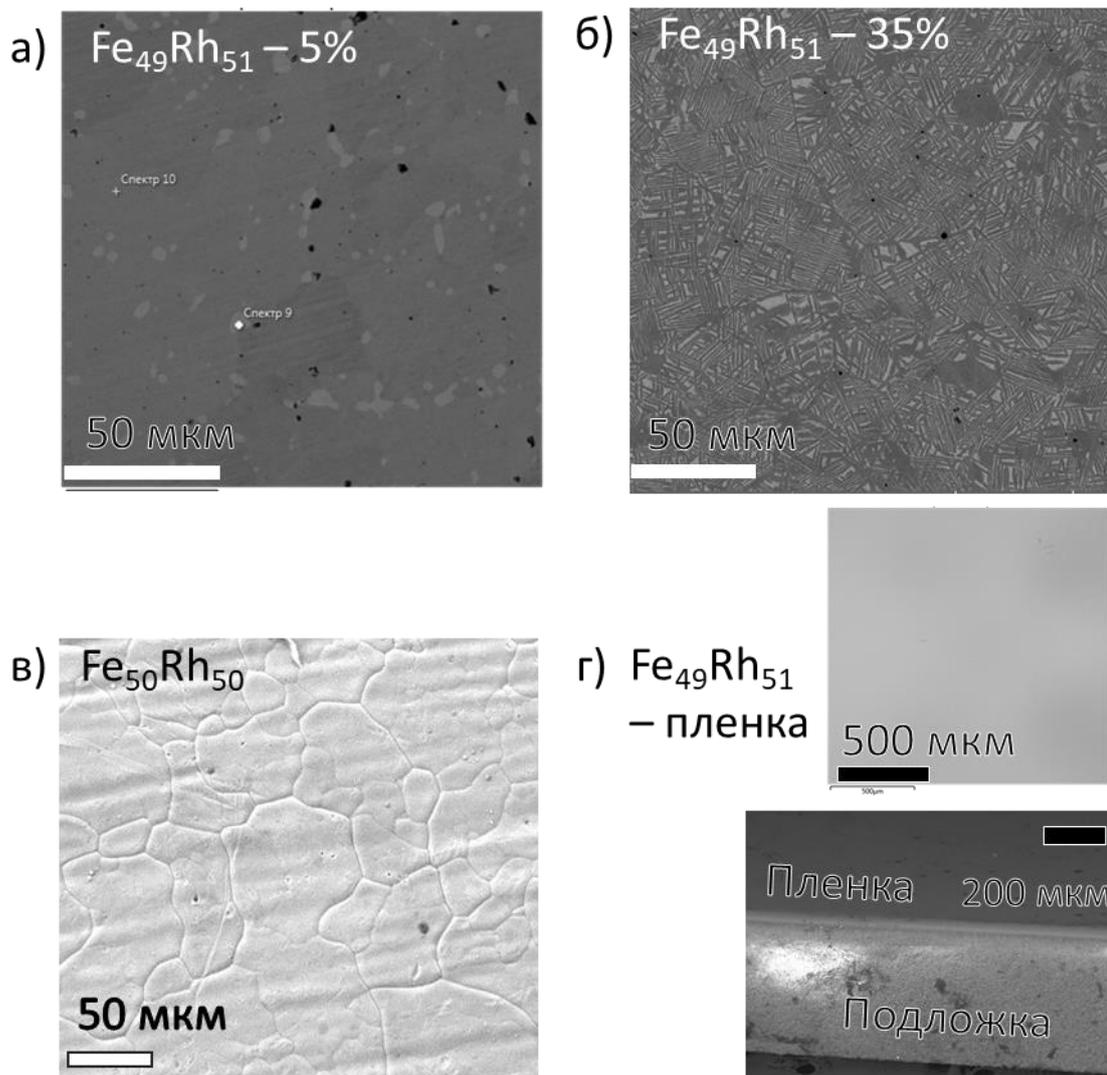
здесь  $(x_l - \Delta_l)$  и  $(x_{l+1} + \Delta_{l+1})$  — новые равновесные положения атомов  $l-1$  и  $l$ , соответственно, и расстояние  $x_{l+1} - x_l + \Delta_{l+1} + \Delta_l = a_{FM}$ .

Следует отметить, что предложенная модель пригодна лишь для грубой оценки качественного вида зависимости доли ферромагнитной фазы от времени. Корреляции модели с экспериментальными результатами дают возможность сделать вывод о справедливости гипотезы о взаимозависимости динамического поведения магнитных и фононных свойств. Более детальное моделирование требует серьезной доработки предложенной модели или создание более достоверной в будущем.

## Глава 3. Магнитные свойства объемных сплавов и тонких пленок вблизи температуры фазового перехода первого рода

### 3.1. Структурные свойства

С целью дальнейшего анализа магнитных свойств образцов были исследованы и определены их структурные свойства. Исследуемые сплавы обладают объемноцентрированной упорядоченной кристаллической решеткой типа CsCl ( $\alpha$ -фаза) (Рисунок 12). Данные рентгеноструктурного анализа для объемного сплава с 5% об.  $\gamma$ -фазы были опубликованы в [92]. Данные рентгеноструктурного анализа для пленочного образца опубликованы в [62\*]. Образец с экваторным составом ( $\text{Fe}_{50}\text{Rh}_{50}$ ) является однофазным (Рисунок 12а). Однако, в образцах с номинальным элементным составом  $\text{Fe}_{49}\text{Rh}_{51}$  содержится дополнительная кристаллографическая гранецентрированная фаза ( $\gamma$ -фаза) (Рисунок 12 б,в).  $\gamma$ -фаза имеет состав  $\text{Fe}_{36}\text{Rh}_{64}$  и является парамагнитной во всем диапазоне температур [11\*,30]. С целью определения количества  $\gamma$ -фазы была проведена статистическая обработка изображений электронной микроскопии в графическом редакторе Adobe Photoshop. Геометрическая форма кристаллитов  $\alpha$ -фазы и включений  $\gamma$ -фазы весьма разнообразна (Рисунок 13 а, б). Пленочный образец является однофазным (Рисунок 13 г). Отсутствие дополнительных кристаллографических фаз в пленочном образце может быть следствием особенности его синтеза. В результате напыления пленки не возникают значительные локальные перегревы или градиенты температур, как это возможно в случае синтеза сплава в дуговой печи.



**Рисунок 13.** Изображение поверхности образцов а)  $\text{Fe}_{49}\text{Rh}_{51} - 5\%$  б)  $\text{Fe}_{49}\text{Rh}_{51} - 35\%$  в)  $\text{Fe}_{50}\text{Rh}_{50}$ , г)  $\text{Fe}_{49}\text{Rh}_{51}$  – пленка, сделанные при помощи сканирующей электронной микроскопии с EDX анализом [62\*,105\*]

Результаты статистической обработки изображений представлены в Таблице 1. На основании данных Таблицы 1 можно сделать вывод, что появление небольшого количества  $\gamma$ -фаз (5 об. %) приводит к незначительному уменьшению размера зерна  $\alpha$ -фазы на 2.4 мкм. При увеличении содержания  $\gamma$ -фазы в образце до 35 об.% уже невозможно определить размер зерна  $\alpha$ -фазы из результатов микроскопии. Также следует отметить, что эффективный размер зерна  $\gamma$ -фазы увеличивается на 10% при увеличении содержания  $\gamma$ -фазы от 5 об.% до 35 об.%. Изменение характерных

размеров монокристаллитов может приводить к перераспределению остаточных напряжений в образце, что, в свою очередь, способно повлиять на параметры фазового перехода [31]. Поэтому, следующим шагом исследования стала характеристика магнитных свойств исследуемых образцов.

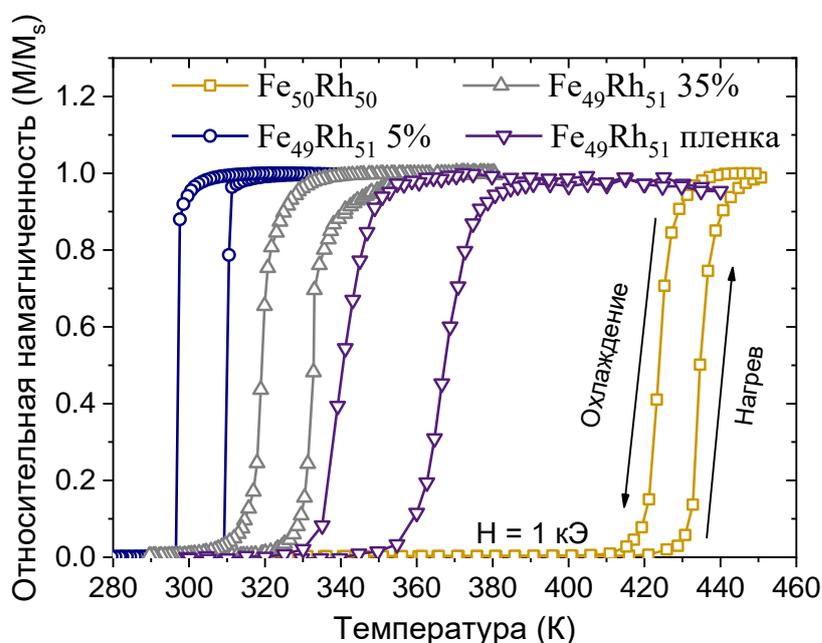
**Таблица 1.** Структурные данные для объемных сплавов и тонкой пленки сплава FeRh.

Образец	Элементный состав ( $\alpha$ -фазы)	Элементный состав ( $\gamma$ -фазы)	Объемное содержание $\gamma$ -фазы, % (СЭМ)	Размер зерна ( $\alpha$ -фазы), мкм	Размер включений ( $\gamma$ -фазы), мкм
Fe <sub>50</sub> Rh <sub>50</sub>	Fe <sub>50</sub> Rh <sub>50</sub>	-	0	39.17	-
Fe <sub>49</sub> Rh <sub>51</sub> (пленка)	Fe <sub>49</sub> Rh <sub>51</sub>	-	0	-	-
Fe <sub>49</sub> Rh <sub>51</sub> (35%)	Fe <sub>48.8</sub> Rh <sub>51.2</sub>	Fe <sub>36</sub> Rh <sub>64</sub>	35	-	3.93
Fe <sub>49</sub> Rh <sub>51</sub> (5%)	Fe <sub>48.5</sub> Rh <sub>51.5</sub>	Fe <sub>38</sub> Rh <sub>62</sub>	5	36.74	3.57

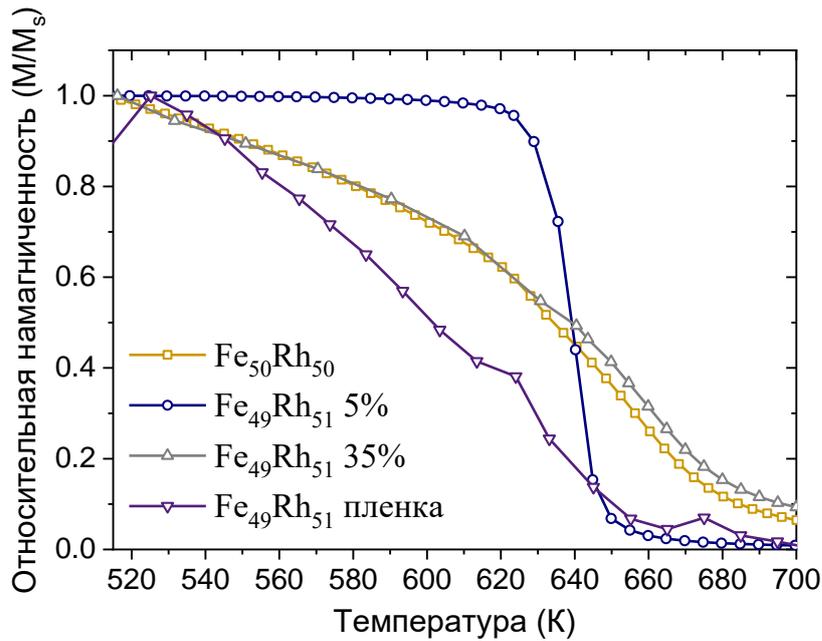
### 3.2. Температурные и полевые зависимости намагниченности

С целью определения температуры фазового перехода и ширины температурного гистерезиса были измерены температурные зависимости намагниченности для объемных сплавов и пленочного образца. На Рисунке 14 представлены температурные зависимости намагниченности в поле 1 кЭ (значение поля указано с учетом размагничивающего фактора). Значения температур фазового перехода и ширины температурного гистерезиса для каждого из образцов приведены в Таблице 2. Температуры фазового перехода образцов с различным элементным составом согласуются с ранее опубликованными результатами [42,106]. Несоответствие температуры фазового перехода для образцов с разным содержанием  $\gamma$ -фазы могло быть вызвано как механическими напряжениями со стороны  $\gamma$ -фазы [31], так и

небольшим отклонением элементного состава сплава  $\text{Fe}_{49}\text{Rh}_{51}$  (35%) от номинального [42]. На основании полученных данных четко прослеживается тенденция к уширению температурного гистерезиса в объемных сплавах с увеличением объемной доли  $\gamma$ -фазы (Таблица 2). Такое влияние микроструктуры на гистерезисные свойства фазового перехода было предсказано ранее [31,33]. На интерфейсе между  $\alpha$ - и  $\gamma$ -фазами возникают дополнительные механические напряжения, которые приводят к увеличению температуры фазового перехода и к уширению температурного гистерезиса. Похожий эффект наблюдается и в пленочном образце, где механические напряжения возникают на интерфейсе между подложкой и пленкой.

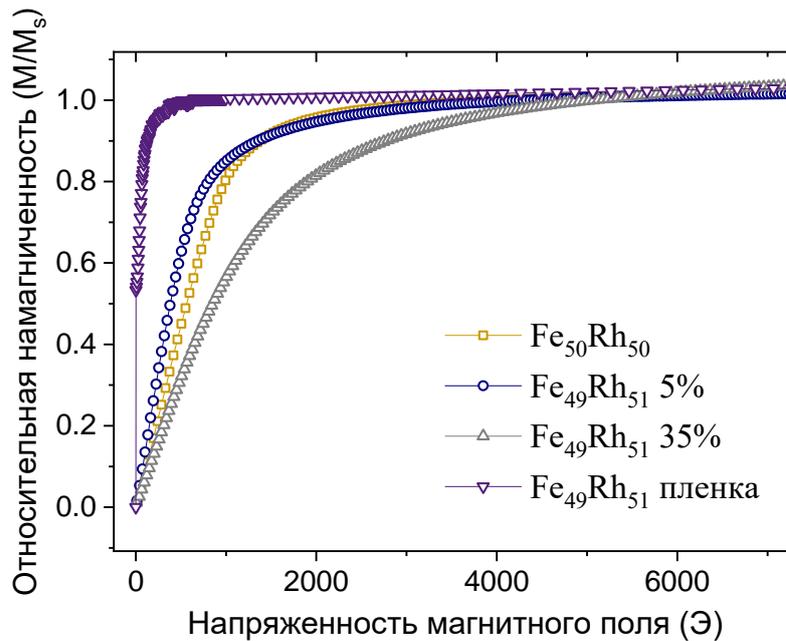


**Рисунок 14.** Температурные зависимости удельной намагниченности для объемных сплавов и тонкой пленки FeRh в поле  $1 \text{ кЭ}$  [ $10^5$ ]



**Рисунок 15.** Высокотемпературные зависимости намагниченности для исследуемых образцов, измеренные в поле 3 кЭ.

Также были измерены температурные зависимости намагниченности вблизи температуры Кюри в поле 3 кЭ (Рисунок 15). Значения температур Кюри согласуются с ранее опубликованными [107] (под термином температура Кюри в данном случае имеется ввиду не истинная температура Кюри в отсутствие магнитного поля, а измеренная в поле 3кЭ). Также не было обнаружено ранее опубликованных результатов с температурой Кюри для тонкой пленки, поэтому данный результат был получен впервые [105\*]. Температура Кюри для образца Fe<sub>50</sub>Rh<sub>50</sub> выше, чем для других образцов. Этот результат может быть связан с общей тенденцией для ферромагнитных материалов, согласно которой температура Кюри коррелирует с концентрацией железа в образце. Например заметно, что температура Кюри образца Fe<sub>49</sub>Rh<sub>51</sub> 35% выше, чем у образца Fe<sub>49</sub>Rh<sub>51</sub> 5% (Таблица 2). Предполагается, что реальная концентрация железа в α-фазе этого образца колеблется от 49 до 50%. К сожалению, погрешность измерения EDX анализа не позволяет определить состав с более высокой точностью. Тем не менее полученные результаты могут свидетельствовать о незначительной вариации элементного состава в пределах 0.5%.



**Рисунок 16.** Кривые намагничивания исследуемых образцов, измеренные в ферромагнитном состоянии.

С целью дальнейшего выяснения влияния изменений структурных свойств на магнитные в выбранных образцах были измерены полевые зависимости намагниченности (измерения проводились в ферромагнитном состоянии для всех образцов, температура выбиралась согласно методике описанной в [30]), полученные результаты представлены на Рисунке 16. Эффективные константы магнитной анизотропии (Таблица 2) были рассчитаны при помощи аппроксимации кривой намагничивания вблизи поля насыщения по закону Акулова (описание приведено в Главе 2) [101]. Предположительно, наличие в образце парамагнитной  $\gamma$ -фазы приводит к пиннингу магнитных доменов на кристаллических дефектах. Также ранее было отмечено, что наблюдается уменьшение размера монокристаллитов в образцах с  $\gamma$ -фазой, что может привести к изменению моды перемагничивания. Наличие озвученных двух механизмов связи между структурными и магнитными свойствами в данных образцах способно объяснить изменение величины эффективной магнитной анизотропии в образцах с различным объемным содержанием  $\gamma$ -фазы. Полученные эффективные константы анизотропии будут использованы далее в диссертации для оценок размеров однодоменных кластеров и скорости

релаксации суперпарамагнитных частиц. Также стоит отметить, что монокристаллы соединения FeRh до сих пор не были синтезированы в силу их крайне высокой стоимости, поэтому предложенный метод оценки эффективной константы магнитной анизотропии для выбранных объектов является наиболее доступным.

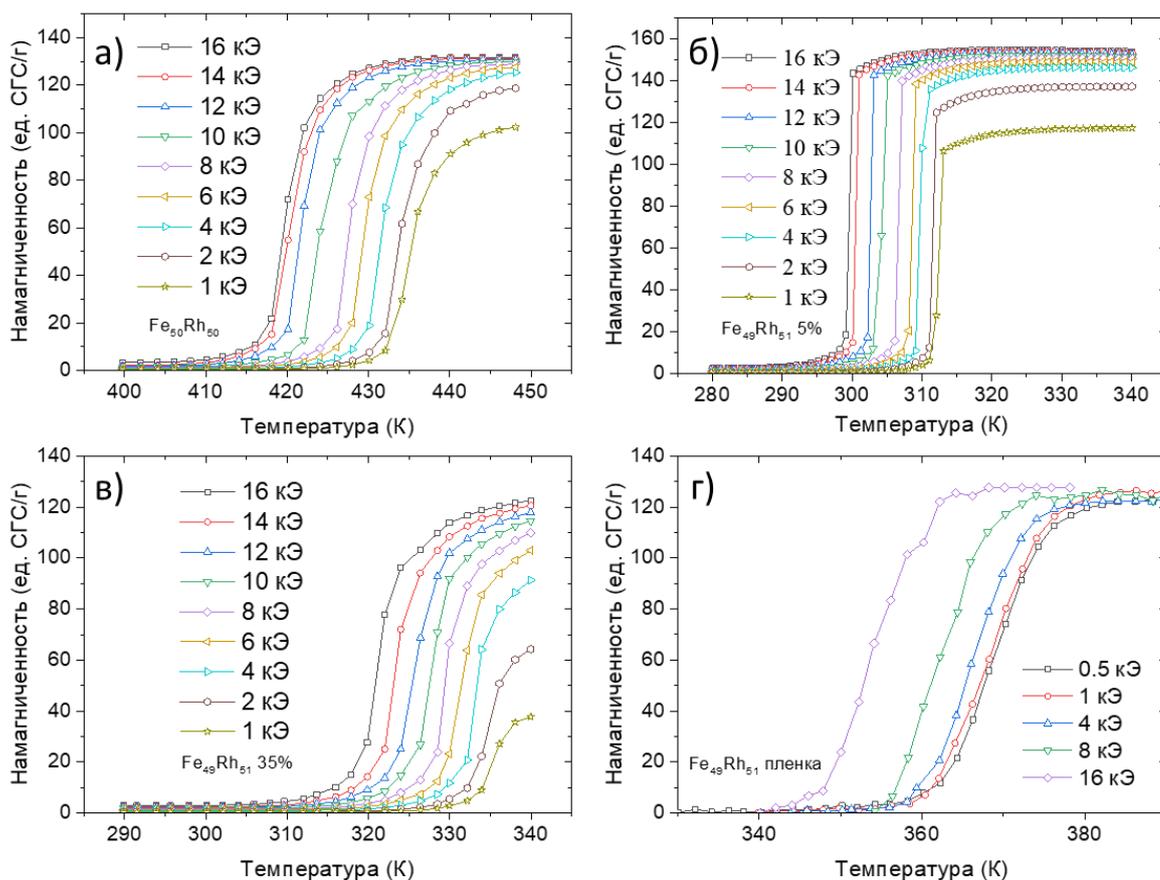
**Таблица 2.** Магнитные и калорические свойства сплавов на основе FeRh: температура фазового перехода при нагреве ( $T_{ph. tr.}^{\uparrow}$ ) и охлаждении ( $T_{ph. tr.}^{\downarrow}$ ) в поле 1 кЭ, ширина температурного гистерезиса ( $\Delta T$ ), изменение энтропии ( $\Delta S$ ) в полях 1 кЭ и 16 кЭ, эффективная константа магнитной анизотропии ( $K_{eff}$ ), температура Кюри ( $T_C$ ).

Образец	$T_{ph. tr.}^{\uparrow}$ , К (1 кЭ)	$T_{ph. tr.}^{\downarrow}$ , К (1 кЭ)	$\Delta T$ , К	$\Delta S$ , Дж/(кг×К) (1 кЭ)	$\Delta S$ , Дж/(кг×К) (16 кЭ)	$K_{eff} \times 10^4$ , эрг/см <sup>3</sup>	$T_C$ , К
Fe <sub>50</sub> Rh <sub>50</sub>	434	424	10	0.2	9.5	54.7	663
Fe <sub>49</sub> Rh <sub>51</sub> (5%)	310	297	13	0.6	15.2	59.6	642
Fe <sub>49</sub> Rh <sub>51</sub> (35%)	333	319	14	0.3	11.5	124.1	651
Fe <sub>49</sub> Rh <sub>51</sub> (пленка)	367	340	27	4.5	13.3	6.1	640

### 3.3. Магнитотепловые свойства

Исходя из общих соображений ясно, что вариация в магнитных свойствах образца является причиной изменения его магнитотепловых свойств. С целью оценки магнитотепловых свойств исследуемых образцов, были измерены температурные зависимости намагниченности в разных магнитных полях от 0.5 кЭ до 16 кЭ (Рисунок 17). Из полученных данных при помощи термодинамических соотношений Максвелла было рассчитано изменение энтропии. Стоит отметить, что выбранный метод является косвенным, так как истинное поведение магнитотепловых свойств корректнее

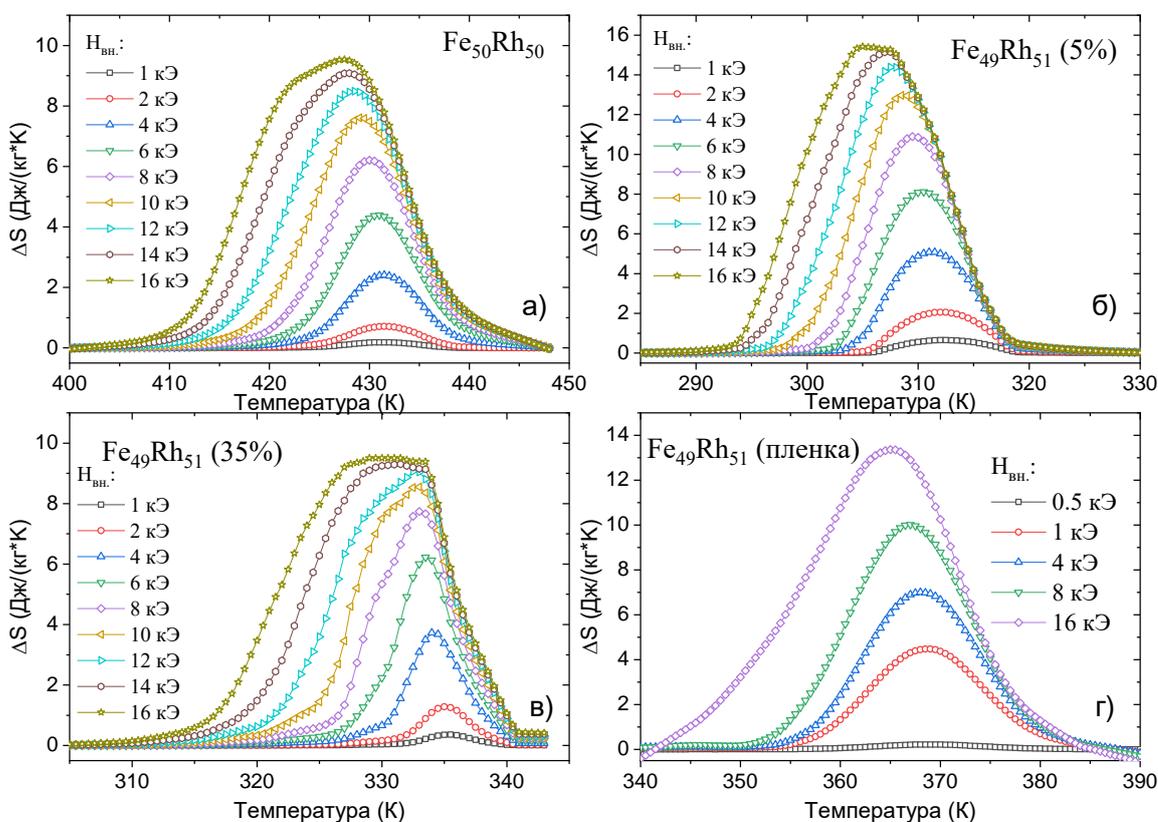
исследовать при помощи измерений прямым методом. Однако, выбранная методика обосновывается тем фактом, что прямые измерения магнитокалорического эффекта для тонкой пленки крайне затруднительны. Поэтому, с целью получения однотипных данных для всех образцов была выбрана обсуждаемая методика.



**Рисунок 17.** Температурные зависимости намагниченности в различных магнитных полях для образцов а) Fe<sub>50</sub>Rh<sub>50</sub>, б) Fe<sub>49</sub>Rh<sub>51</sub> (5%), в) Fe<sub>49</sub>Rh<sub>51</sub> (35%), г) Fe<sub>49</sub>Rh<sub>51</sub> (пленка) [62\*, 105\*]

Полученные результаты расчетов изменения энтропии для объемных сплавов и для тонкой пленки представлены на Рисунке 18. Данные для объемных сплавов Fe<sub>49</sub>Rh<sub>51</sub> и Fe<sub>50</sub>Rh<sub>50</sub> коррелируют с ранее представленными в литературе [108]. Также закономерен тот факт, что изменение энтропии в одном и том же поле для образца с большим количеством  $\gamma$ -фазы становится меньше. Однако, примечательно то, что пленочный образец обладает большим изменением энтропии в полях до 4 кЭ по сравнению с объемными сплавами.

Данное явление может быть объяснено тем, что поле насыщения в пленке меньше, чем в объемном сплаве за счет наличия дополнительной магнитоупругой анизотропии от интерфейса между пленкой и подложкой. Выявленное увеличение магнитокалорического эффекта в тонкой пленке в малых полях будет учтено далее при анализе временных зависимостей намагниченности с целью выявления механизмов роста ферромагнитной фазы в процессе фазового перехода.



**Рисунок 18.** Рассчитанные изменения энтропии для образцов а)  $Fe_{50}Rh_{50}$ , б)  $Fe_{49}Rh_{51}$  (5%), в)  $Fe_{49}Rh_{51}$  (35%), г)  $Fe_{49}Rh_{51}$  (пленка) в полях до 16 кЭ, полученные для перехода из антиферромагнитного в ферромагнитное состояние. [ $105^*$ ]

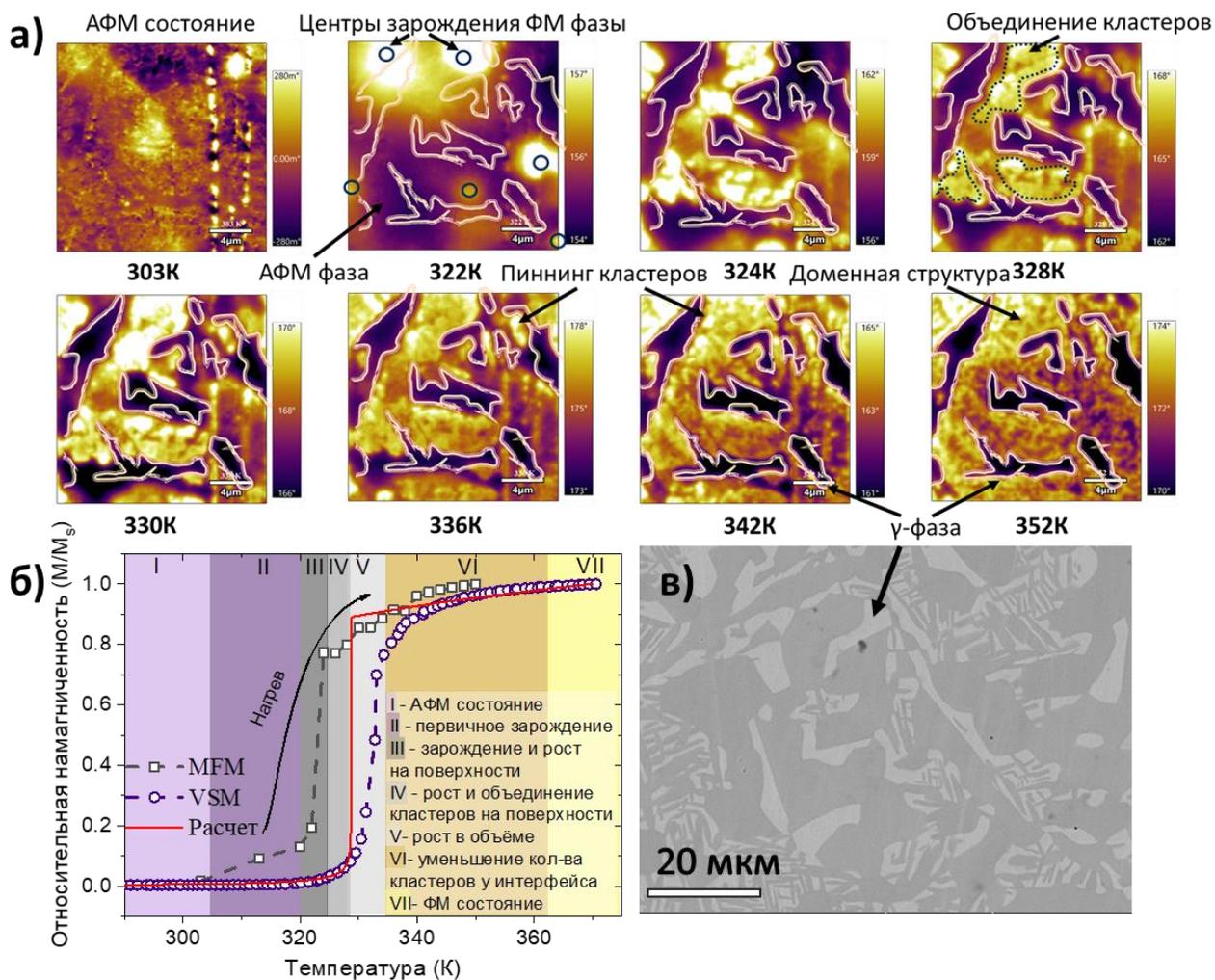
### 3.4. Магнитосиловая микроскопия

Визуализация процессов роста ферромагнитной фазы в процессе фазового перехода также является важным этапом для понимания его формирования. С целью детального изучения процессов зародышеобразования ферромагнитной фазы были проведены исследования

МСМ (магнитно-силовым микроскопом) двухфазного образца  $\text{Fe}_{49}\text{Rh}_{51}$  (35%) при различных температурах. Температура фазового перехода для данного образца находится в доступной для экспериментов области. Фазовый переход сплава  $\text{Fe}_{49}\text{Rh}_{51}$  (35%) более контролируемый (для образца наблюдается менее резкий скачок намагниченности с увеличением температуры) по температуре по сравнению с образцом  $\text{Fe}_{49}\text{Rh}_{51}$  (5%). Следовательно, на примере сплава  $\text{Fe}_{49}\text{Rh}_{51}$  (35%) можно исследовать особенности образования ферромагнитной фазы вблизи границы раздела  $\alpha/\gamma$ -фаз. На Рисунке 19а представлены МСМ-изображения поверхности одного и того же участка образца, полученные при разных температурах в процессе нагрева. Локализация  $\gamma$ -фазы отмечена светло-оранжевым цветом для облегчения интерпретации обсуждаемых результатов. Размер и форма областей  $\gamma$ -фазы по результатам МСМ-изображений совпадают с результатами, полученными при помощи электронной микроскопии (Рисунок 19 в).

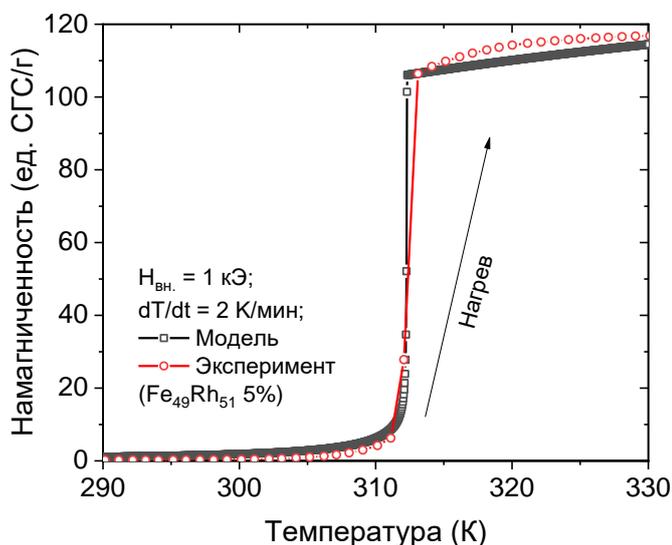
При температуре 303 К исследуемый образец находится в антиферромагнитном состоянии (область I на Рисунке 19б). При этой температуре заметно наличие незначительных магнитных полей рассеяния (остаточной ферромагнитной фазы) вблизи царапины на поверхности образца. Дальнейший нагрев до температуры 322 К сопровождается зарождением ферромагнитных кластеров на локальных поверхностных дефектах (область II на Рисунке 19б). Стоит отметить, что ярко-желтые области интерпретируются как ферромагнитные кластеры, потому что они имеют самые большие магнитные поля рассеяния из-за их размера и топологии. Важно также отметить, что ферромагнитные кластеры появляются в местах, наиболее удаленных от локализации  $\gamma$ -фазы. Резкое увеличение доли ферромагнитной фазы на поверхности образца при нагреве от 322 К до 324 К происходит за счет процессов ее зарождения и роста (область III на Рисунке 19б). Дальнейшее увеличение намагниченности при нагреве до 332 К обеспечивается ростом и зарождением ферромагнитных кластеров на поверхности образца (область IV

на Рисунке 19б). Слияние ферромагнитных кластеров приводит к уменьшению магнитных полей рассеяния, что заметно на Рисунке 19а. Также стоит отметить, что процессы, происходящие в областях III и IV, по результатам вибрационной магнитометрии приводят к наблюдаемому увеличению намагниченности (Рисунок 19 б).



Резкий рост намагниченности (в области V) может быть связан с увеличением доли ферромагнитной фазы в объеме образца. Уменьшение полей рассеяния в области этих температур на поверхности образца подтверждает справедливость этой гипотезы. Нагрев образца выше температуры 336 К сопровождается слиянием ферромагнитных кластеров, оставшихся локализованными вблизи границы раздела  $\gamma$ -фазы (область VI). Дальнейший значительный нагрев выше температуры 360 К переводит образец в полностью ферромагнитное состояние. Наличие доменной структуры внутри ферромагнитной фазы прослеживается на МСМ изображении при температуре 352К [105\*]. Размеры и форма доменов качественно согласуются с результатами работы [109]. Также на Рисунок 19б нанесена расчетная кривая температурной зависимости намагниченности, полученная из комбинированной модели Ландау, Бина и Родбелла. Подробное описание расчетов приведено в Главе 2. Низкотемпературная область модельной кривой (до резкого увеличения намагниченности) хорошо согласуется с экспериментальными данными, полученными на вибрационном магнитометре. При данных температурах доминируют процессы зарождения и роста ферромагнитной фазы, при которых ферромагнитные кластеры слабо взаимодействуют друг с другом. Поэтому модель Ландау, в которой профиль свободной энергии содержит два локальных минимума, соответствующих двум магнитным состояниям, адекватно описывает полученные экспериментальные данные. Предположительно отсутствие резкого скачка намагниченности с увеличением температуры в образце  $\text{Fe}_{49}\text{Rh}_{51}$  (35%) связано с неоднородностью образца по составу и по остаточным закалочным напряжениям. Следовательно, отдельные элементы образца могут обладать немного отличной от среднего значения температурой фазового перехода от среднего значения. Высокотемпературная область модельной кривой (после резкого увеличения намагниченности) также обладает некоторыми отличиями от экспериментальных данных. В модели образец считается анизотропным, поэтому на температурной зависимости намагниченности не отражаются

процессы, связанные с объединением ферромагнитных кластеров и перестройкой доменной структуры. Также следует отметить, что образец  $\text{Fe}_{49}\text{Rh}_{51}$  (5%) имеет значительно меньшее содержание  $\gamma$ -фазы. Поэтому переходная область VI на Рисунке 14 незаметна.



**Рисунок 20.** Температурные зависимости намагниченности рассчитанные из модели и экспериментальные данные для образца  $\text{Fe}_{49}\text{Rh}_{51}$  (5%) в поле 1 кЭ и при скорости нагрева 2 К/мин.

С целью подтверждения высказанных выше гипотез относительно расчетных данных на Рисунок 20 нанесены расчетные и экспериментальные данные для образца  $\text{Fe}_{49}\text{Rh}_{51}$  (5%) в поле 1 кЭ и при скорости нагрева 2 К/мин. Образец  $\text{Fe}_{49}\text{Rh}_{51}$  (5%) является более однородным по составу, поэтому он обладает более резким скачком намагниченности по температуре. Поэтому наблюдается более точная сходимость экспериментальных и модельных результатов. Однако высокотемпературная часть намагниченности имеет отличия в силу отсутствия в модели учета взаимодействия между ферромагнитными кластерами и магнитными доменами внутри ферромагнитных кластеров.

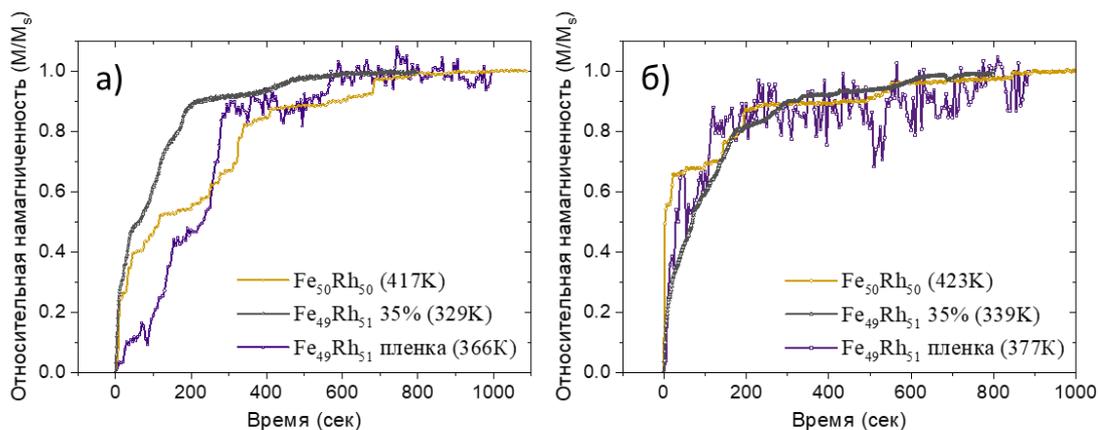
Анализ роста ферромагнитной фазы при помощи магнитосиловой микроскопии в пленочном образце был подробно рассмотрен автором в [94],

который также продемонстрировал факт наличия ферромагнитной фазы на поверхности образца. Описание особенностей фазового перехода в пленочном образце по сравнению с объемными сплавами вынесены в Главу 4 данной диссертации и будут описаны далее. Тем не менее, как было видно из сравнения модельных и экспериментальных зависимостей намагниченности, учет кинетики фазового перехода только при помощи уравнения (16) не позволяет учесть роль микроскопических особенностей. Поэтому далее будет проанализировано релаксационное поведение намагниченности в различных образцах вблизи температуры фазового перехода.

### **3.5. Релаксационное поведение намагниченности**

С целью углубленного понимания процессов зарождения и роста ферромагнитной фазы в исследуемых образцах были измерены временные зависимости намагниченности при фиксированной температуре и внешнем магнитном поле. На Рисунках 21а,б представлены наиболее типичные временные зависимости намагниченности. На Рисунке 21а представлены кривые релаксации, измеренные в состоянии, когда ферромагнитная фаза преимущественно находится на поверхности образца. Можно заметить, что при включении магнитного поля происходит ее рост в объем образца (область V на Рисунке 19б). На Рисунке 21б представлены релаксационные кривые для образцов в состоянии VI, отмеченном на Рисунке 19б. Как видно из экспериментальных кривых, высокое отношение шума к сигналу для пленочного образца не позволяет в дальнейшем более детально изучить поведение этой системы. Также следует отметить, что фазовый переход в образце  $\text{Fe}_{49}\text{Rh}_{51}$  (5%) происходит скачкообразно (Рисунок 14). По этой причине не удалось измерить релаксационные зависимости намагниченности с помощью вибрационного магнитометра. На Рисунке 21Рисунок 21а видно наличие характерных ступенек на временных зависимостях намагниченности для всех образцов. Но из-за высокого отношения шум/сигнал кривых для

пленочного образца, анализ этих ступеней будет произведен только для двух образцов (объемных сплавов).

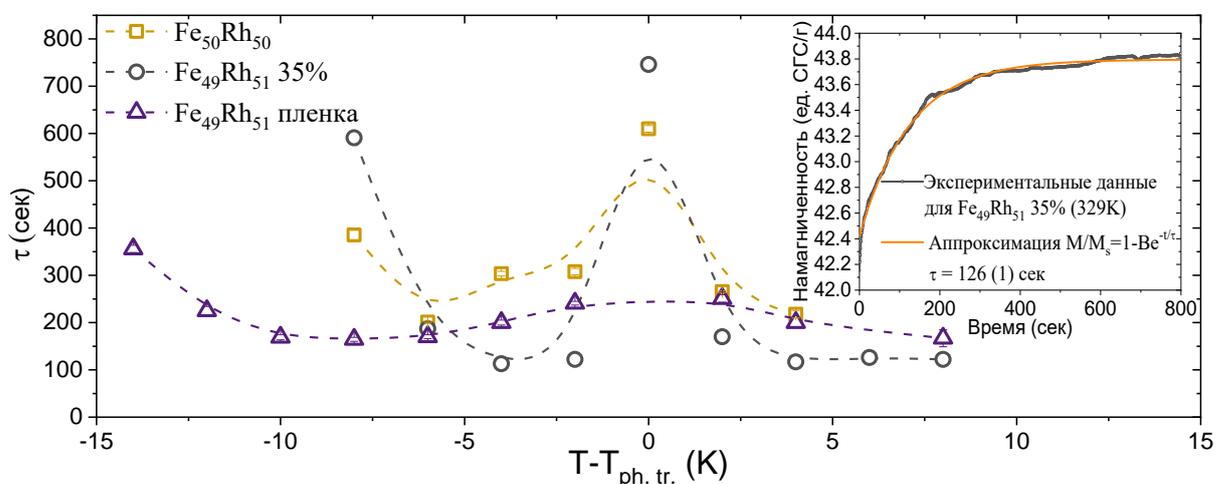


**Рисунок 21.** Временные зависимости намагниченности для различных образцов FeRh, измеренных при температурах, где в объеме образца преобладает а) антиферромагнитная фаза б) ферромагнитная фаза, в поле 1 кЭ. [105\*]

Отклонение закона роста от экспоненциального можно объяснить за счет зависимости температуры фазового перехода от механических напряжений (температура фазового перехода увеличивается при сжатии) и присутствия магнитокалорического эффекта в процессе роста ферромагнитной фазы (за счет наличия теплопроводности время перехода системы к термодинамическому равновесию является конечным). 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 наличия конечного значения теплопроводности образца, требуется определенное количество времени 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 [105\*]. Отдельно отметим, что длительное время релаксации намагниченности вблизи температуры фазового перехода было предсказано из уравнения (20).

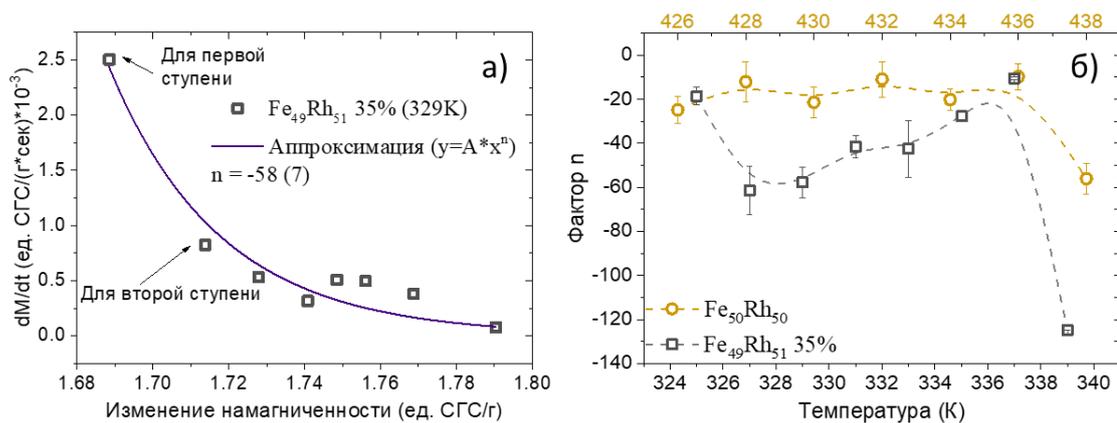
Изучение образцов с различной микроструктурой позволяет также исследовать влияние микроструктуры образца на процессы роста ферромагнитной фазы во время фазового перехода. Стоит отметить, что наличие  $\gamma$ -фазы в объемном образце способствует приближению формы экспериментальных кривых к экспоненциальной, т.е. ступени на кривых становятся менее заметными. Для более детального анализа эволюции фазового перехода была проведена оценка характерных времен релаксации при разных температурах в исследуемых образцах (Рисунок 22, процесс оценки времени описан в [62\*] и в Главе 2).



**Рисунок 22.** 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. [105\*]

Температурные зависимости параметров времени релаксации приведены в нормированном виде (относительно температуры фазового

перехода) для удобства сравнения. Для всех образцов характерный вид полученных зависимостей одинаков. Общая тенденция к уменьшению времени релаксации с ростом температуры может быть связана как с увеличением объемной доли ферромагнитной фазы [30], так и увеличением тепловой энергии, которая за счет флуктуационного характера способствует изменению магнитного порядка. Значительное увеличение характерного времени релаксации вблизи температуры фазового перехода было предсказано на основе уравнения (20). Конечность времени релаксации при температуре фазового перехода может быть объяснена за счет наличия в образцах микроструктурных особенностей, ограниченных параметров теплопроводности и отсутствием идеальной температурной стабильности на эксперименте. С микроскопической точки зрения его возрастание может быть связано с интенсивным ростом ферромагнитной фазы, вызывающее появление механических напряжений, которые способствуют уменьшению скорости распространения ферромагнитной фазы по образцу. Время релаксации двухфазного образца больше, чем однофазного при температурах меньше температуры фазового перехода. Такое поведение можно объяснить преобладанием процессов зародышеобразования ферромагнитной фазы в этом интервале температур. Предполагается, что двухфазный образец имеет большое количество кристаллических дефектов, следовательно, он имеет большее количество центров зародышеобразования. При приближении к температуре фазового перехода процессы роста новой фазы начинают преобладать. Кристаллические включения  $\gamma$ -фазы в двухфазном образце ограничивают рост и слияние ферромагнитных кластеров. Уменьшение вклада этих процессов приводит к уменьшению времени релаксации в двухфазном образце, что подтверждается экспериментом.



**Рисунок 23.** а) Зависимость изменения намагниченности от времени длительности ступени, проанализированной на временной зависимости намагниченности, как функция намагниченности образца в анализируемом состоянии. Представленная зависимость получена путем анализа кривой релаксации при температуре 329К для образца  $\text{Fe}_{49}\text{Rh}_{51}$  (35%). Результаты эксперимента аппроксимированы степенным законом. б) Температурные зависимости фактора  $n$  для образцов  $\text{Fe}_{50}\text{Rh}_{50}$  и  $\text{Fe}_{49}\text{Rh}_{51}$  (35%). Температурная шкала для  $\text{Fe}_{50}\text{Rh}_{50}$  указана сверху. [105\*]

Кроме того, был проведен подробный анализ ступенчатого поведения экспериментальных кривых. Для этого на каждой кривой было выбрано положение ступенек. Для каждой ступени определялись ее характерные параметры (величина скачка намагниченности, его длительность и величина намагниченности в этом состоянии). Выше было отмечено, что для корректной интерпретации результатов необходимо учитывать механические напряжения в системе. Поэтому была проведена попытка провести оценку параметров ступеней на релаксационных зависимостях намагниченности по аналогии с анализом роста усталостных трещин. Рост усталостной трещины происходит за счет накопления напряжений вблизи дефекта. Изменение длины трещины под действием нагрузки подчиняется степенному закону в зависимости от коэффициента интенсивности напряжений согласно уравнению Пэриса [110]. По аналогии была установлена связь между  $\frac{dM}{dt}$  и  $M_n$  (намагниченностью образца в момент прохождения  $n$ -ой ступени). В результате параметры ступени на каждой из кривых временных релаксаций при разных температурах

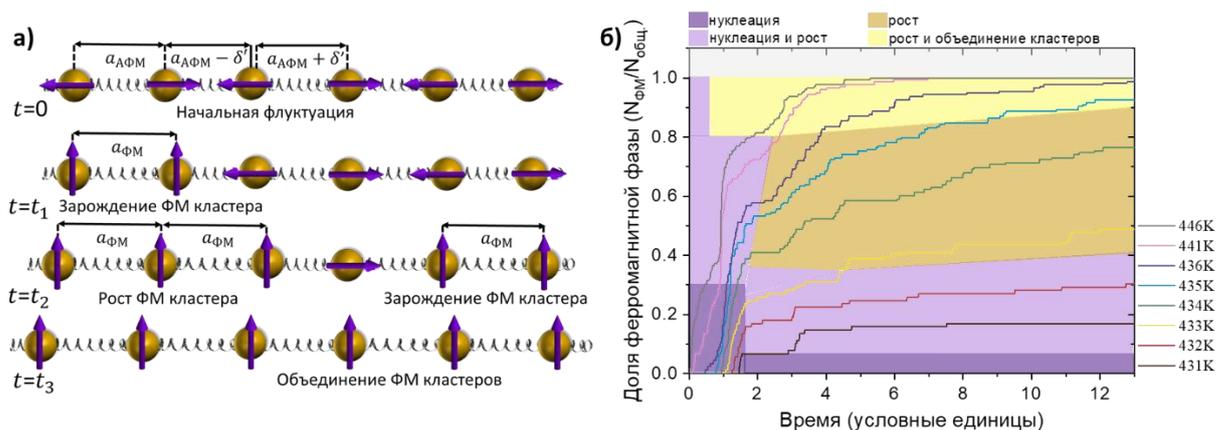
были проанализированы при помощи следующего соотношения  $\frac{dM}{dt} \sim A'' * (M_n)^n$  (Рисунок 23а). Значение показателя степени  $n$  определялось аппроксимацией экспериментальных данных приведенным выше степенным законом. Температурные зависимости параметра  $n$  были получены (Рисунок 23 б) в результате анализа ступеней на кривых релаксации для образцов  $Fe_{50}Rh_{50}$  и  $Fe_{49}Rh_{51}$  (35%). Отрицательное значение параметра  $n$  предположительно связано с тем фактом, что наиболее резкие скачки намагниченности наблюдаются в начале процесса роста фазы. Интересен тот факт, что координаты экстремумов на полученных немонотонных кривых (Рисунок 23 б) близки к температурам, при которых происходит смена механизмов роста ферромагнитной фазы. Например, при температурах до 326 К в двухфазном образце преобладают процессы зародышеобразования (область III на Рисунке 19б) и параметр  $n$  имеет малое значение. Возникновение процессов слияния кластеров (сопровождается увеличением механических напряжений), судя по всему, приводит к увеличению показателя степени  $n$ . Накопленные механические напряжения релаксируют за счет интенсивного роста ферромагнитной фазы (так как парамагнитная  $\gamma$ -фаза служит буфером механических напряжений) при повышении температуры. Этот процесс сопровождается уменьшением показателя степени  $n$ . Второй пример немонотонного поведения для двухфазного образца наблюдается при температуре 337 К (начало области VI на Рисунке 19). Процессы зародышеобразования и интенсивного роста ферромагнитной фазы в этом интервале температур отсутствуют. Медленная релаксация механических напряжений в состоянии слияния кластеров приводит к увеличению показателя степени  $n$ . В однофазном образце  $Fe_{50}Rh_{50}$  наблюдается схожая зависимость поведения параметра  $n$  от температуры. Однако, отсутствует немонотонность поведения в области температур, где доминируют процессы слияния кластеров на поверхности, так как отсутствие  $\gamma$ -фазы в образце приводит к меньшей роли зародышеобразования в процессе фазового

перехода. Обобщая полученные данные, можно заключить, что модуль параметра  $n$  судя по всему определяет насколько сильно процесс роста ферромагнитной фазы в отдельной области зависит от процесса роста фазы в соседних областях. Увеличение модуля этого параметра связывается с объединением большого числа ферромагнитных кластеров, в результате которого возникают длительные релаксации механических напряжений по объему образца. Данный процесс требует дальнейшего более глубокого анализа при помощи дополнительных экспериментальных результатов и модельных расчетов. В следующем разделе будет описана одна из попыток промоделировать процесс перехода системы из одной фазы в другую с течением времени.

### **3.6. Феноменологическая модель одномерной системы для описания динамики фазового перехода на основе метода молекулярной динамики**

С целью иллюстрации гипотезы о наличии взаимосвязи между длительной релаксацией намагниченности и механическими напряжениями был смоделирован процесс фазового перехода из антиферромагнитного в ферромагнитное состояние методом молекулярной динамики. Модель рассматривает одномерную цепочку упруго взаимодействующих друг с другом атомов (Рисунок 24а). Расстояние между атомами в начальный момент времени равно  $a \pm \delta'$ . Где  $a$  — постоянная решетки в антиферромагнитном состоянии,  $\delta'$  — отклонение атомов от положения равновесия. Параметр  $\delta'$  соответствует логнормальному распределению, наиболее вероятное значение которого пропорционально температуре (причины такого выбора приведены в Главе 2). Условием перехода атомов из антиферромагнитного состояния в ферромагнитное является увеличение расстояния между соседними атомами до значения постоянной решетки в ферромагнитном состоянии (феноменологический критерий). Причем переход является необратимым (в силу существования температурного гистерезиса намагниченности).

Предложенная модель позволяет анализировать временное поведение магнитного фазового перехода за счет учета возникающих локальных напряжений между атомами. Результаты моделирования временной зависимости доли ферромагнитной фазы в цепочке атомов для различных начальных условий показаны на Рисунке 24б.



**Рисунок 24.** а) Схематичная иллюстрация упруго взаимодействующих атомов в одномерной цепочке при различных состояниях с течением времени. В начальный момент времени система находится в антиферромагнитном состоянии, атомы смещены относительно положений равновесия. Процессы зарождения, роста и объединения ферромагнитных кластеров изображены ниже. Фиолетовые стрелки изображают направление ориентации магнитных моментов. б) Временные зависимости доли ферромагнитной фазы системы, рассчитанные при различных начальных условиях. Различные цветовые области соответствуют условиям, при которых доминируют разные механизмы эволюции ферромагнитной фазы в процессе фазового перехода. [105\*]

Полученные кривые демонстрируют хорошее качественное согласие с экспериментальными зависимостями (Рисунок 24 а,б). Этот результат интересен, хотя предложенная модель опирается на очень простое приближение. Тем не менее из полученных данных были выявлены доминирующие процессы фазовой эволюции в разные моменты времени и при разных температурах в процессе релаксации (Рисунок 24 б). 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 (от температуры). Повышение температуры приводит как к увеличению среднего размера возникающих кластеров, так и к

увеличению скорости появления новых кластеров. Также повышение температуры приводит к полной неразличимости процессов 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 положения атома, приводящая к переходу в ферромагнитное состояние. При низких температурах завершающая часть процесса релаксации связана как с зарождением, так и с ростом ферромагнитной фазы. Повышение температуры приводит к тому, что заключительная часть релаксации в основном определяется ростом ферромагнитной фазы. Рост фазы сопровождается процессами слияния ферромагнитных кластеров при температурах практически полного перехода 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 демонстрирует, что зарождение фазы происходит с поверхности образца, как показали экспериментальные работы [47,53].

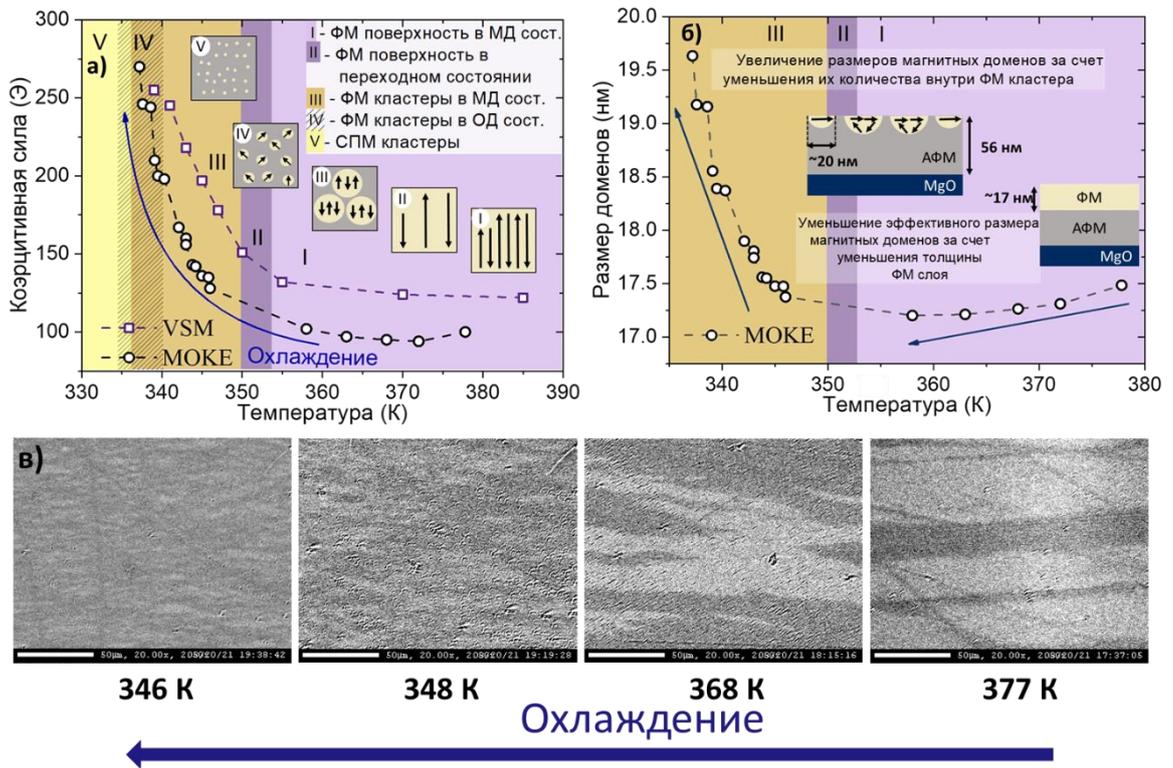
Из представленных данных следует, что особенности микроструктуры образца и распределения закалочных механических напряжений способны в значительной мере повлиять на параметры магнитного фазового перехода. Поэтому в следующей Главе будут проанализированы основные особенности магнитного фазового перехода, которые возникают в тонких пленках по сравнению с объемными образцами.

## **Глава 4. Особенности поведения магнитных свойств в тонких пленках сплава FeRh в процессе фазового перехода**

### **4.1. Микромагнитная структура тонких пленок в процессе фазового перехода**

Выше было отмечено, что микромагнитная структура пленочных образцов в значительной мере отличается от микромагнитной структуры объемных сплавов в силу наличия дополнительной магнитоупругой анизотропии. С целью анализа магнитных свойств поверхности тонкой пленки были измерены петли гистерезиса при помощи магнитооптического эффекта Керра при различных температурах. Из полученных данных были определены значения коэрцитивной силы. Температурные зависимости коэрцитивной силы, определенные при помощи двух различных типов измерений (Керр магнитометрии и вибрационной магнитометрии) представлены на Рисунке 25а. Результаты, полученные при помощи вибрационного магнитометра, дают информацию о перемагничивании всего образца. Петли гистерезиса, измеренные с помощью эффекта Керра, дают информацию о перемагничивании поверхностного слоя пленки (~30 нм) [111]. Сравнение результатов, полученных разными методами, позволяет выявить особенности поведения магнитных свойств поверхности в процессе фазового перехода. Увеличение коэрцитивной силы при охлаждении объясняется уменьшением размеров ферромагнитных кластеров до около однодоменного состояния [62\*]. Важным результатом является наличие более высокой температуры фазового перехода, определенной из результатов вибрационной магнитометрии по сравнению с результатами Керр магнитометрии. Данный факт объясним наличием механических напряжений со стороны подложки, которые приводят к увеличению температуры фазового перехода той части пленки, которая находится ближе к интерфейсу с подложкой. Таким образом, для корректного объяснения эволюции системы вблизи температуры фазового перехода необходимо учитывать локальные механические напряжения в образце.

Следует подчеркнуть, что согласно результатам Керр магнитометрии наблюдается более низкое значение коэрцитивной силы, чем следует из результатов вибрационной магнитометрии [105\*]. Уменьшение коэрцитивной силы на поверхности подтверждает ранее упомянутую в [62\*] гипотезу. Охлаждение пленки приводит к уменьшению доли ферромагнитной фазы вблизи подложки (в первую очередь). Так как эффективная магнитная анизотропия верхнего слоя пленки меньше, то и измеряемая при помощи магнитооптического эффекта Керра коэрцитивная сила меньше по сравнению с результатами вибрационной магнитометрии. Результаты, представленные в работе [62\*], позволяют выделить несколько стадий эволюции ферромагнитной фазы при охлаждении (Рисунок 25 а,б). При температурах выше 350 К поверхность образца находится в ферромагнитном состоянии (области 1 и 2). Понижение температуры приводит к изменению доменной структуры (Рисунок 25в). Охлаждение ниже 350 К приводит к появлению на поверхности образца антиферромагнитной фазы. Возникновение многодоменных ферромагнитных кластеров, взаимодействующих с антиферромагнитной фазой, является причиной увеличения коэрцитивной силы при охлаждении (область 3). Максимум коэрцитивной силы достигается вблизи температуры 337 К, что достигается за счет перехода большей части ферромагнитных кластеров в однодоменное состояние (область 4). Скорее всего, распределение кластеров по размерам неравномерно. Поэтому температурные диапазоны существования однодоменных кластеров определены приближенно. Дальнейшее понижение температуры (область 5) приводит к уменьшению размеров ферромагнитных кластеров и их переходу в суперпарамагнитное состояние [62\*,105\*].



**Рисунок 25.** а) Температурная зависимость коэрцитивной силы пленки образца FeRh. Измерения проводились с помощью VSM и MOKE при охлаждении из ферромагнитного состояния в антиферромагнитное. Разными цветами обозначены температурные интервалы, в которых образец находится в разных магнитных состояниях. На вставке указан тип магнитного состояния в каждой области. На вставке схематически показано магнитное состояние образца при различных температурах (вид пленки сверху). Ферромагнитная фаза отмечена желтым цветом, антиферромагнитная фаза — серым. Стрелки внутри ферромагнитной фазы показывают направление намагниченности внутри магнитного домена. б) Температурная зависимость эффективного размера магнитных доменов на поверхности пленки. По результатам MOKE оценен эффективный размер магнитных доменов. На вставках на рисунке схематично показано магнитное состояние пленки (вид сбоку) в низкотемпературной и высокотемпературной областях. в) MOKE-снимки поверхности пленки, сделанные при различных температурах (при охлаждении). Длина белой полосы 50 мкм. Обозначения: ФМ – ферромагнитный, МД – многодоменный, ОД – однодоменный, СПМ – суперпарамагнитный. [105\*]

Далее приведена оценка эффективных размеров доменов в различных состояниях из результатов температурной зависимости коэрцитивной силы, измеренной при помощи магнитооптического эффекта Керра. Для дальнейшего анализа были выбраны полученные результаты магнитооптической магнитометрии, так как значительные изменения магнитной структуры в процессе фазового перехода происходят на

поверхности образца. В качестве модели ферромагнитные кластеры в антиферромагнитной матрице описываются как малые частицы. Поэтому, эффективный размер магнитных доменов в ферромагнитных кластерах оценивался из уравнения, описывающего температурную зависимость коэрцитивной силы ферромагнитных частиц [112].

$$H_c = \frac{2K_{eff}}{M_s} \left[ 1 - 7 \left( \frac{k_B T}{K_{eff} d^3} \right)^{1/2} \right] \quad (26)$$

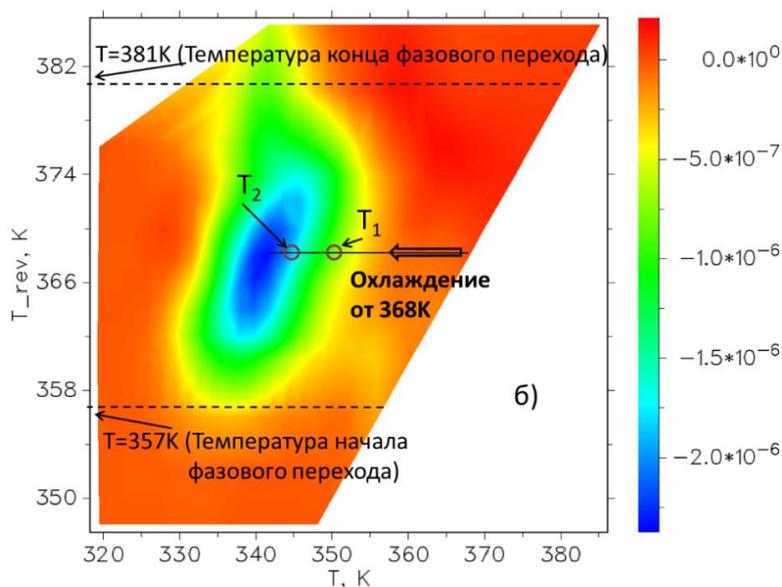
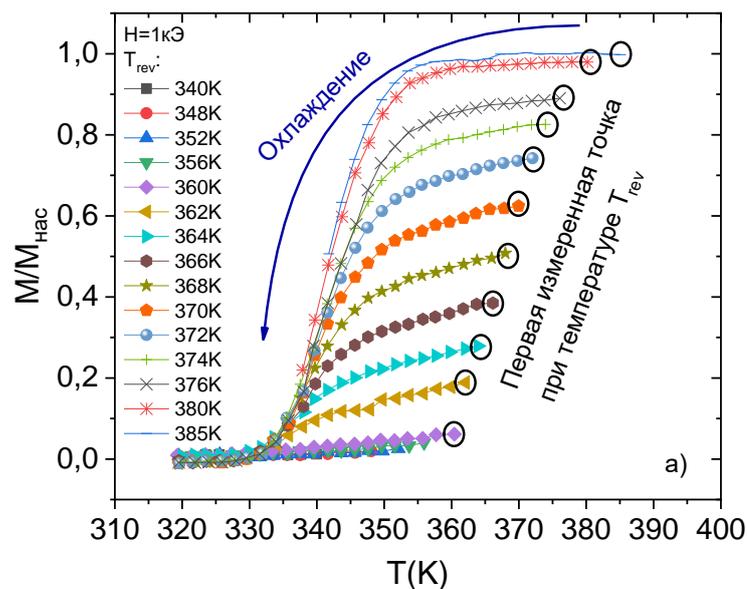
здесь  $K_{eff}$  — эффективная константа магнитной анизотропии,  $M_s$  — намагниченность насыщения,  $k_B$  — постоянная Больцмана,  $T$  — температура,  $d$  — диаметр частицы. Уравнение (26) было переписано в следующем виде для нашего случая

$$d = \left( \frac{k_B T}{K_{eff} \left( \frac{1}{7} - \frac{H_c M_s}{14 K_{eff}} \right)} \right)^{1/3} \quad (27)$$

Константа магнитной анизотропии для вычислений была взята из Таблицы 2. Уменьшение размера доменов при охлаждении в области 1 может быть связано с уменьшением эффективной толщины ферромагнитной фазы. Увеличение эффективного размера доменов в области 3 может быть связано с уменьшением числа доменов, вызванным уменьшением размеров ферромагнитных кластеров. Оценочный размер однодоменных кластеров на поверхности пленки составляет около 20 нм. Это значение коррелирует с другими опубликованными результатами [53,113]. Дополнительные сведения о процессе изменения магнитной структуры в процессе фазового перехода были получены при помощи TFORC анализа.

## 4.2. TFORC - анализ

Для построения TFORC диаграммы для пленки были измерены дополнительные температурные кривые в поле  $H = 1 \text{ кЭ}$  в процессе охлаждения (Рисунок 26а). Измеренные кривые были обработаны в программе doFORC [95].



**Рисунок 26.** а) Кривые TFORC и б) диаграмма TFORC, полученные при охлаждении из метастабильных состояний при фазовом переходе из антиферромагнитного в ферромагнитное состояние в тонкой пленке FeRh в поле 1 кЭ. [62\*]

На основе полученного набора данных была построена соответствующая TFORC диаграмма (Рисунок 26 б). При данной методики можно определить температурные границы фазового перехода. В данном случае температура, при которой начинает образовываться ферромагнитная фаза составляет 357 К, а конечная температура, при которой весь образец становится ферромагнитным, составляет 381 К в поле 1 кЭ (Рисунок 26б) [62\*].

Процессы изменения доли ферромагнитной фазы в пленке, которые были описаны выше, прослеживаются на TFORC диаграмме. В частности, температура  $T_1$  на краю пика TFORC диаграммы соответствует уменьшению ферромагнитной фазы вблизи интерфейса с подложкой. Температура  $T_2$ , при которой наблюдался максимум коэрцитивной силы, находится вблизи центра пика в случае охлаждения из метастабильного состояния.

Полученная диаграмма демонстрирует, что в диапазоне температур от 355 К до 330 К, происходят необратимые процессы изменения ориентации намагниченности в образце при охлаждении. Таким образом, предлагается новый подход к интерпретации диаграмм TFORC, который основывается на сравнении зависимостей коэрцитивной силы и коэффициента прямоугольности от температуры и положения пика на диаграмме [62\*].

#### **4.3. Магнитосопротивление**

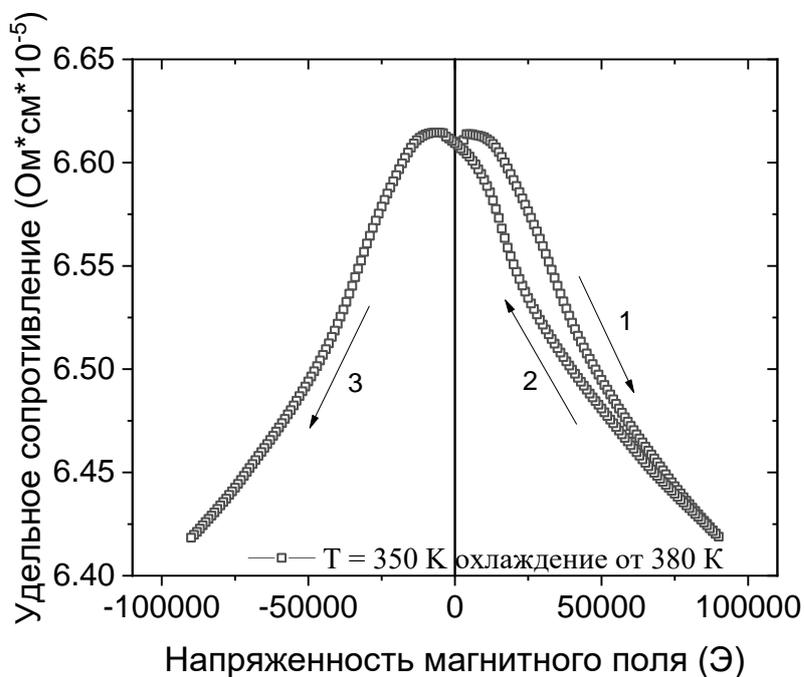
Выше было продемонстрировано, что изменение микромагнитной структуры в процессе фазового перехода в тонкой пленке обладает рядом особенностей по сравнению с фазовым переходом, наблюдающимся в объемном сплаве. Поэтому, интересно изучить как изменения в микромагнитной структуре пленки способны повлиять на параметры фазового перехода. Для этого были выявлены отличия в эволюции фазового перехода, который индуцируется температурой и внешним магнитным полем при помощи измерений магнитосопротивления. Данный метод был выбран, так как величина магнитосопротивления в том числе зависит от количества доменных стенок и от неоднородностей в образце.

В выбранных образцах наблюдается сосуществование антиферромагнитной и ферромагнитной фаз вблизи температуры фазового перехода. Изменение количества границ между магнитоупорядоченными фазами и количества доменных границ в образце должно влиять на изменение электропроводности. Для установления основных закономерностей эволюции

магнитного фазового превращения были проведены измерения магнитополевых зависимостей удельного сопротивления при различных температурах.

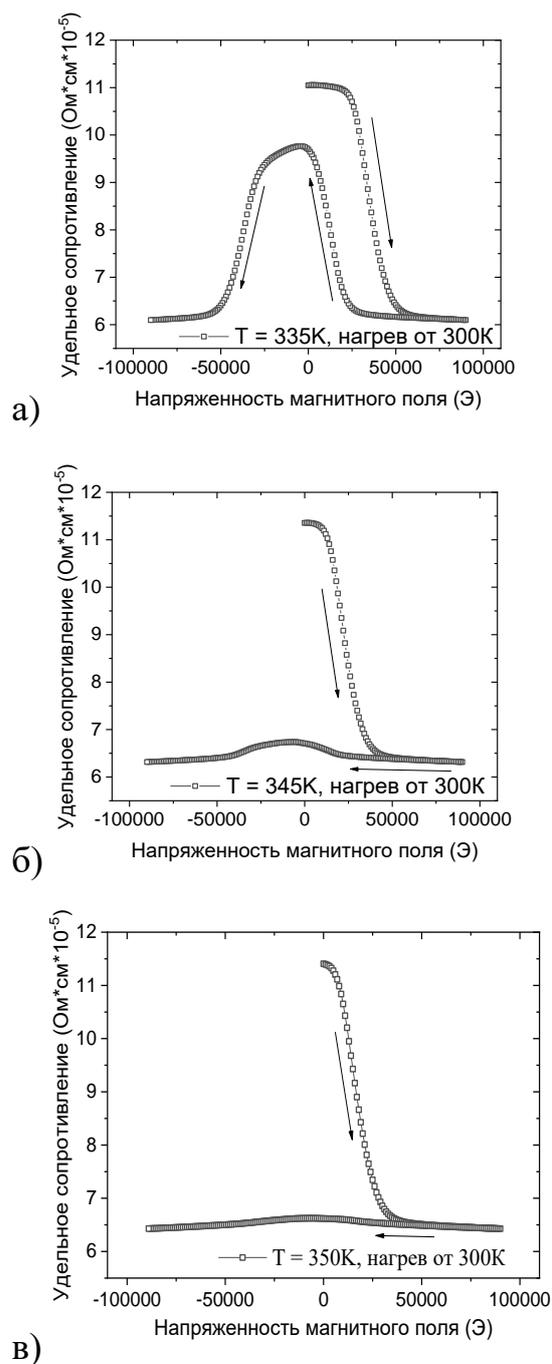
Ранее в диссертации было показано, что появление ферромагнитных кластеров на поверхности пленки при охлаждении наблюдается при температуре 350 К (Рисунок 14). Поэтому измерения магнитосопротивления (полевой зависимости удельного сопротивления) были проведены при этой температуре (Рисунок 27). В начале измерения наблюдается увеличение удельного сопротивления, которое можно связать с изменением микромагнитного состояния ферромагнитной фазы. Предполагается, что максимум сопротивления достигается, когда число магнитных доменов в ферромагнитной фазе становится максимальным [97\*]. Дальнейшее увеличение внешнего магнитного поля (от  $\sim 0$  кЭ до 90 кЭ) приводит к переходу сплава в полностью ферромагнитное состояние, что сопровождается уменьшением магнитосопротивления. Заметим, что при уменьшении внешнего магнитного поля (от 90 кЭ до 0 кЭ) кривые магнитосопротивления (кривая 1 и кривая 2 на Рисунке 27) не совпадают. Это может свидетельствовать об изменении механизмов эволюции фазового перехода при включении и выключении магнитного поля. В результате фазового перехода, вызванного внешним магнитным полем, возникают остаточные механические напряжения за счет эффекта магнитострикции [114] (помимо объемного расширения кристаллической решетки при нагреве). Согласно структурным исследованиям, представленным в [48,115], приведенные рассуждения справедливы и для тонких пленок. Важность рассмотрения наличия механических напряжений состоит в том, что температура фазового перехода повышается в областях, где они присутствуют [44]. Следовательно, это приводит к тому, что появление антиферромагнитной фазы происходит при меньших магнитных полях (кривая 2 на Рисунке 27). Кривые 1 и 3 на Рисунке 27 симметричны. Поскольку существует асимметрия в поведении

фазового перехода при переходе из антиферромагнитного в ферромагнитное состояние и наоборот [66], то было решено подробно проанализировать полевые зависимости удельного сопротивления при нагреве.



**Рисунок 27.** Полевая зависимость удельного сопротивления при температуре 350K. [97\*]

На Рисунках 28а-в представлены зависимости магнитосопротивления при температурах 335K (антиферромагнитное состояние), 345K, 350K. Измерения происходили в процессе нагрева. Исходное состояние (в отсутствие внешнего магнитного поля) высокорезистивное при всех температурах (Рисунок 28). Большое значение удельного сопротивления в отсутствие поля связано с тем, что в этом состоянии сосуществуют антиферромагнитная и ферромагнитная фазы. Увеличение магнитного поля приводит к возникновению фазового перехода и уменьшению удельного сопротивления. Необратимое изменение величины удельного сопротивления при уменьшении магнитного поля от максимума до нуля обусловлено наличием температурного и полевого гистерезиса при фазовом переходе первого рода. Данный факт приводит к тому, что при уменьшении магнитного поля доля антиферромагнитной фазы не достигает изначального значения. Также наблюдается закономерная



**Рисунок 28.** Полевые зависимости удельного сопротивления пленки  $\text{Fe}_{49}\text{Rh}_{51}$  при температурах а) 335 К б) 345 К в) 350 К, измеренные в процессе нагрева. [97\*]

сопротивления в этом диапазоне полей (результаты представлены на Рисунке 27 и Рисунке 28а). При перемагничивании пленки в полностью ферромагнитное состояние (Рисунок 27) изменение микромагнитной структуры происходит при полях менее 1 кЭ. Если пленка находится преимущественно антиферромагнитном состоянии, то для ориентации

тенденция, согласно которой удельное сопротивление в нулевом внешнем магнитном поле (после возврата от 90 кЭ) уменьшается с ростом температуры, что свидетельствует об уменьшении доли антиферромагнитной фазы с ростом температуры. Также следует отметить, что асимметрия кривых магнитосопротивления проявляется во внешнем магнитном поле от 20 кЭ до -20 кЭ. Резкий рост удельного сопротивления в диапазоне от 20 кЭ до 0 кЭ может быть связан с увеличением объемной доли антиферромагнитной фазы. Дальнейшее снижение удельного сопротивления во внешнем магнитном поле от 0 кЭ до -20 кЭ может быть связано с процессами зарождения ферромагнитной фазы и изменением ее микромагнитной структуры, что сопровождается небольшим уменьшением удельного сопротивления. Отдельно проанализируем поведение удельного

магнитных моментов в ферромагнитных кластерах необходимо приложить внешнее магнитное поле порядка 20 кЭ. Такие существенные различия в поведении фазового перехода могут быть связаны с наличием в пленке однонаправленной магнитной анизотропии между антиферромагнитной и ферромагнитной фазами [66]. Увеличение внешнего магнитного поля от -20 кЭ до -50 кЭ сопровождается резким уменьшением удельного сопротивления (Рисунок 28а). Этот факт может быть описан наличием процессов роста ферромагнитной фазы. Полученные результаты хорошо согласуются с результатами модельной эволюции ферромагнитной фазы, описанной в [62\*,116].

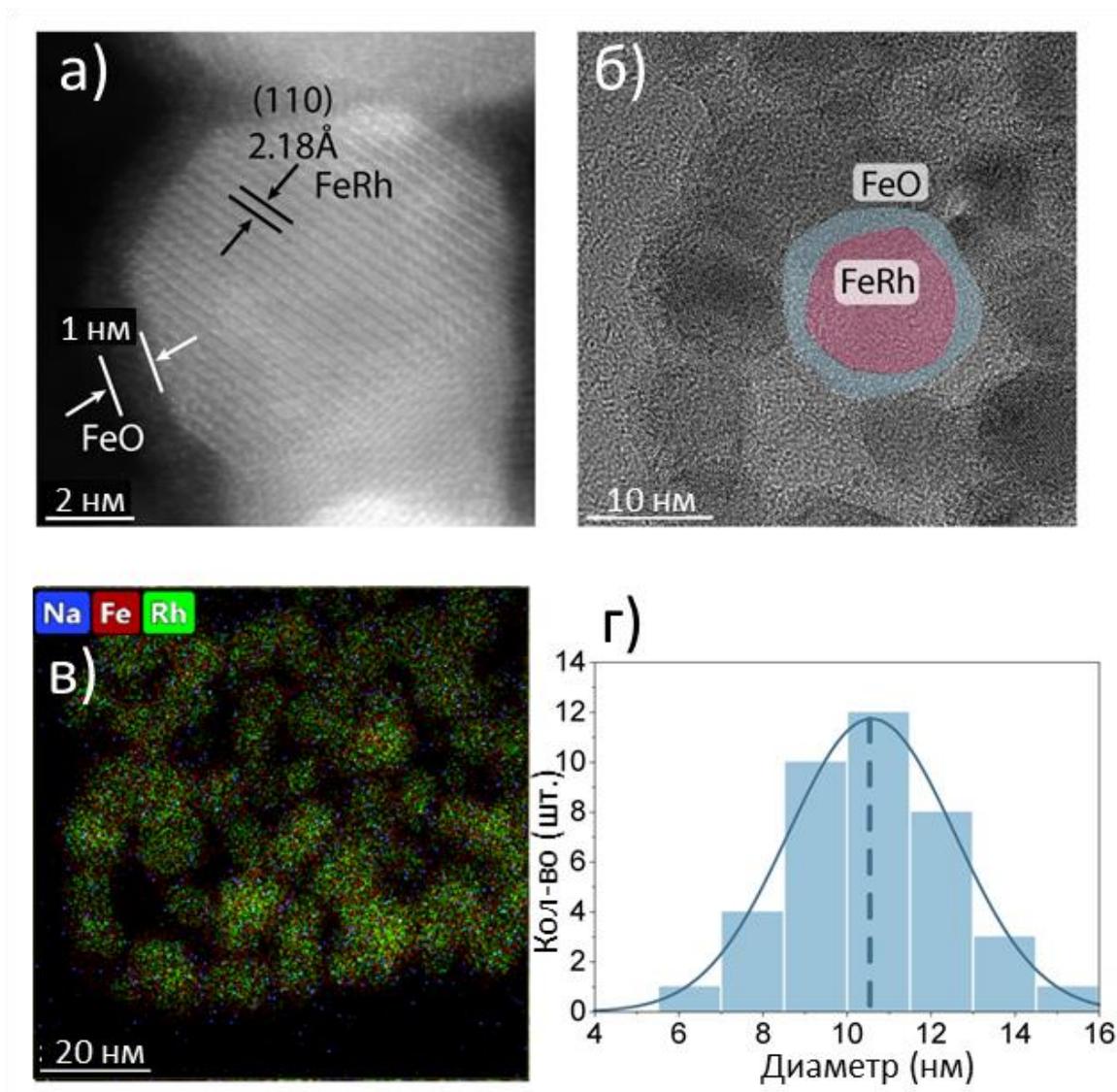
Следует отметить основные особенности в зависимостях магнитосопротивления для тонкопленочных образцов, которые ранее не наблюдались в объемных сплавах [116,117]. Во-первых, в тонких пленках отчетливо проявляется наличие остаточной ферромагнитной фазы при выключении внешнего магнитного поля. Значения удельного сопротивления вблизи нулевого поля не совпадают при переключении магнитного поля. Как отмечалось выше, это можно объяснить наличием в образце пленки механических напряжений со стороны подложки. Во-вторых, относительное изменение сопротивления в пленочном образце (77%) меньше, чем в объемном сплаве (~85%) [116]. Есть несколько факторов, которые могут объяснить этот результат. Тонкая пленка имеет более совершенную кристаллическую структуру, чем объемный сплав (как правило, объемные сплавы FeRh содержат дополнительную парамагнитную кристаллографическую фазу [118], а также ряд других кристаллических дефектов). Важную роль также играет остаточная антиферромагнитная фаза вблизи подложки [62\*]. Ее наличие препятствует уменьшению магнитосопротивления. Выявленные особенности транспортных свойств тонких пленок FeRh следует учитывать при возможных практических применениях в спинтронике. Дальнейшее уменьшение размерности образца

способно привести к новым особенностям в эволюции его фазового перехода, которые будут рассмотрены в следующей Главе.

## Глава 5. Магнитное упорядочение в наночастицах сплава FeRh

### 5.1. Структурные данные наночастиц

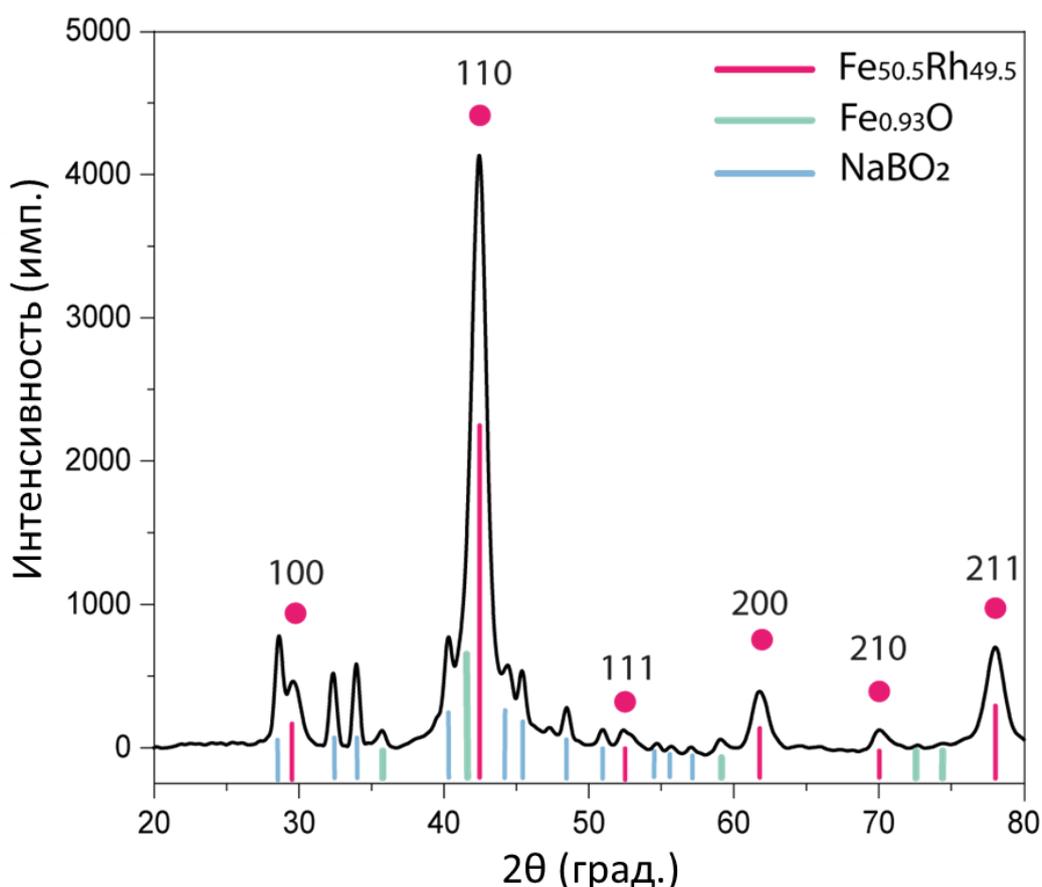
В качестве ноль-мерного образца с проявляющимся фазовым переходом были изучены наночастицы FeRh с небольшим оксидным слоем на поверхности. Морфология поверхности и структурные свойства наночастиц FeRh@FeO были проанализированы с помощью просвечивающей электронной микроскопии (ТЕМ). Морфология ядро/оболочка синтезированных наночастиц FeRh@FeO четко прослеживается путем сопоставления изображений сканирования ТЕМ с картированием EDS. Изображения HAADF-STEM (Рисунок 29 а, б) показывают структуру ядра/оболочки образца с толщиной оболочки 0.8 - 1 нм. Кроме того, при помощи картирования EDS было выявлено процентное соотношение родия и железа в ядре и наличие атомов кислорода и железа в оболочке (Рисунок 29в). Средний диаметр наночастиц FeRh@FeO, оцененный по ТЕМ -изображениям, составляет 10.58 нм. (распределение размеров частиц в образце показано на Рисунке 29г). Распределение Гаусса было выбрано для аппроксимации полученной статистики, так как оно лучше всего соответствует картине распределения, поскольку размерное распределение наночастиц FeRh@FeO соответствует нормальному распределению. Расстояние между кристаллическими плоскостями, полученное при помощи сканирующей просвечивающей электронной микроскопии в темном поле под большим углом (HAADF-STEM), указывает на высокую кристалличность наночастиц и подтверждает их кубическую объемно-центрированную структуру.



**Рисунок 29.** а) Изображения HAADF-STEM наночастиц FeRh@FeO с указанием межплоскостного расстояния и толщины оболочки. б) Изображение наночастицы FeRh@FeO с выделенными зонами ядра и оболочки. в) Изображения HAADF-STEM с EDS-картографированием распределения элементов в наночастицах FeRh@FeO. г) гистограмма распределения наночастиц по размерам на основе анализа изображений (проанализировано 50 частиц). [93\*]

Порошковая рентгеновская дифракция подтверждает сформировавшуюся в образце в процессе отжига объемно-центрированную кубическую (ОЦК) структуру  $\alpha$  фазы FeRh с пространственной группой  $Pm - 3m$  (CsCl структура) (Рисунок 30). Расчетное межплоскостное расстояние этой структуры составляет 2.11 Å. Теоретическое расчетное значение близко к экспериментальному (Рисунок 29а) для пика 110. Размер кристаллитов ядер FeRh был рассчитан по уравнению Дебая-Шеррера и оказался равным  $8.5 \pm 0.1$

нм. Расчетный параметр ОЦК решетки равен  $a=b=c=2.984(22)$  Å. Это значение очень близко к справочным данным (2.99 Å) для  $\text{Fe}_{50}\text{Rh}_{50}$ . Поэтому предполагается, что содержание железа в элементарной ячейке немного превышает 50%, что может привести к сжатию решетки. Определение точного состава соотношения компонентов с помощью программы TOPAS-Academic дает величины для Fe 50.5 % и Rh 49.5 %. Более того, наличие рефлексов оксида железа ( $\text{Fe}_{0.93}\text{O}$ ) соответствует распределению железа и кислорода,



**Рисунок 30.** Рентгенограмма наночастиц  $\text{Fe}_{50.5}\text{Rh}_{49.5}@\text{Fe}_{0.93}\text{O}$  отожженных при температуре 500 °С в течение 1 ч. [93\*]

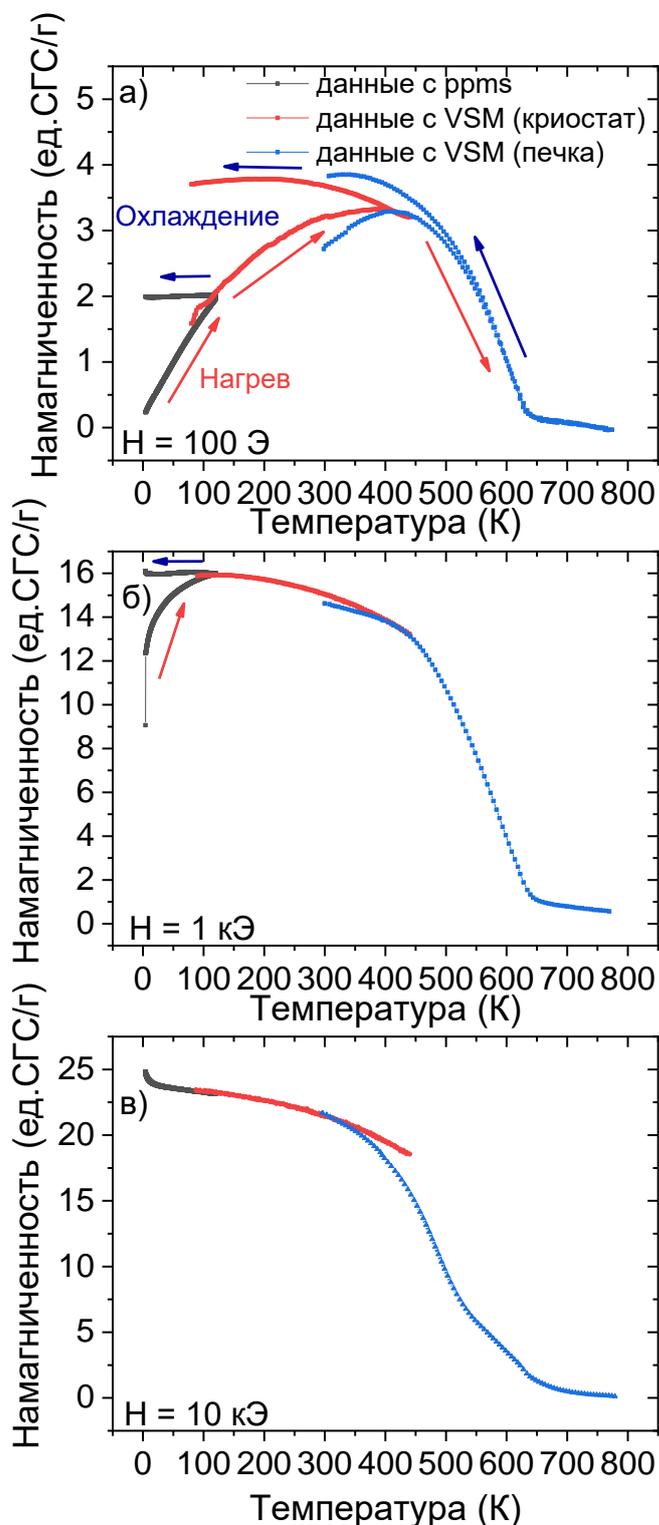
визуализируемого с помощью EDX анализа. Это указывает на образование оболочки FeO на поверхности ядра FeRh. Остальные рефлексы указывают на примесь бората натрия ( $\text{NaBO}_2$ ), которая образовалась в результате разложения боргидрида натрия ( $\text{NaBH}_4$ ) во время реакции.

## 5.2. Магнитные свойства наночастиц

Температурная зависимость намагниченности была измерена в широком диапазоне температур для определения магнитного порядка системы в различных состояниях. Охлаждение в нулевом поле (ZFC) и охлаждение в поле (FC) при приложенных магнитных полях 100 Э, 1 кЭ и 10 кЭ показаны на Рисунках 31а-г, соответственно. Кривые, измеренные с использованием различных экспериментальных методик, отмечены разными цветами. Измерения проводились с помощью PPMS-8 в диапазоне температур от 4 до 120К (серая линия). В диапазоне 80–450К измерения проводились на VSM в криостате (красная линия). В диапазоне температур 300–800 К измерения проводились с помощью VSM в печи (синяя линия). Вблизи гелиевых температур образец находился преимущественно в антиферромагнитном упорядочении. Температурный гистерезис в насыщающем поле 1 кЭ, который наблюдается вблизи температуры 50 К (Рисунок 31б), является прямым свидетельством этого факта. Большинство частиц переходят из антиферромагнитного состояния в ферромагнитное при последующем нагреве. Следует отметить, что для данного образца достаточно трудно выделить конкретную температуру фазового перехода, так как частицы разного размера переходят в ферромагнитное состояние при разных температурах [71,73]. Можно предположить, что фазовый переход наблюдается при температурах ниже 4 К в поле 10 кЭ. Так как температура фазового перехода первого рода зависит от внешнего магнитного поля, то логично, что ее значение уменьшается при увеличении внешнего магнитного поля. Поэтому на Рисунке 31в не наблюдается температурного гистерезиса. Наиболее интересный результат представлен на Рисунке 31а. Температурный гистерезис, измеренный в диапазоне температур 4–120 К, связан с гистерезисом фазового перехода из антиферромагнитного в ферромагнитное состояние. Низкая температура фазового перехода может быть связана со сжатием решетки со стороны оболочки частицы и наличием большого количества кристаллических дефектов (например, кристаллические

замещения атомов) в единице объема образца. Большое количество кристаллических дефектов может быть связано с большой долей поверхностных атомов в наночастицах. Наличие внутренних напряжений и дефектов в образце способствует формированию ферромагнитного упорядочения [75,115]. Отдельно стоит обратить внимание на то, что абсолютная величина намагниченности в этом интервале температур невелика, что может свидетельствовать о малой доле частиц с фазовым переходом из антиферромагнитного в ферромагнитное состояние. Об этом свидетельствует наклон кривой охлаждения в зависимости от температуры (Рисунок 31 а). Намагниченность несколько уменьшается при охлаждении из-за перехода небольшой доли частиц из ферромагнитного в антиферромагнитное состояние. Второй интересной особенностью является максимум намагниченности, который наблюдается при температуре 400 К в процессе нагрева. Такое поведение намагниченности в малом поле (100 Э) характерно для суперпарамагнитных частиц [119]. При температуре 400 К (температура блокировки -  $T_b$ ) большая часть малых частиц переходит из ферромагнитного в суперпарамагнитное состояние (при нагреве). Увеличение намагниченности при охлаждении от температуры выше 450К подтверждает этот факт. Оценка эффективной константы анизотропии наночастиц FeRh@FeO при приравнивании  $K_{eff}V$  (энергию анизотропии) к тепловой энергии  $k_B T_b$ , при которой большая часть частиц переходит в суперпарамагнитное состояние, где  $V$  – средний объем частиц вместе с оксидным слоем железа, дает величину  $9 \times 10^4$  эрг/см<sup>3</sup>. Эта величина характеризует частицы вместе с оксидным слоем, поэтому является малополезной. В следующем разделе будет приведен способ, позволяющий дать более точную оценку, которая будет коррелировать с результатами, приведенными в Таблице 2 для объемных сплавов. Также на красной кривой охлаждения в диапазоне 250 – 80 К заметно уменьшение намагниченности, что дополнительно подтверждает наличие перехода части образца из ферромагнитного в антиферромагнитное состояние. Температура Кюри в

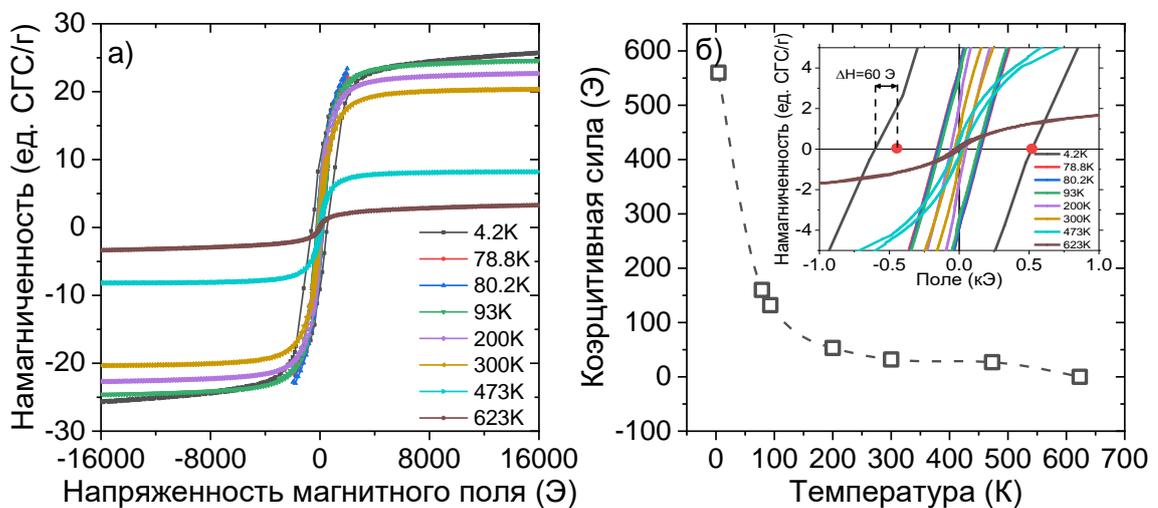
насыщающем поле (1 кЭ) равна 642 К, что коррелирует с данными для объемных сплавов FeRh [107].



**Рисунок 31.** Температурные зависимости намагниченности наночастиц в полях а) 100 Э, б) 1 кЭ, в) 10кЭ [93\*]

Также были измерены полевые зависимости намагниченности образца при разных температурах (Рисунок 32а) с целью верификации сделанных выше выводов. Необходимо отметить, что намагниченность насыщения образца равна 23 ед. СГС/г. Данное значение в несколько раз меньше величины намагниченности насыщения в объемном [30] или пленочном [62\*] образцах FeRh, однако хорошо согласуется с результатами для подобных наночастиц [72,78]. Предположительно существует несколько возможных причин, которые способны привести к уменьшению намагниченности насыщения. Во-первых, наночастицы обладают большой площадью

поверхности, следовательно, в кристаллической структуре может содержаться большое количество различных дефектов. Из-за этого некая доля атомов в частице может оставаться в антиферромагнитном или ферромагнитном состояниях во всем диапазоне температур (ниже температуры Кюри). Во-вторых, образец обладает не монодисперсным распределением по диаметру частиц. Как следствие частицы с малыми диаметрами находятся в суперпарамагнитном состоянии при низких температурах. Суперпарамагнитное состояние характеризуется меньшей величиной намагниченности. Третьей причиной может являться наличие скоса магнитных моментов на приповерхностных атомах частиц (кантинг). Также стоит отметить тот факт, что частицы являются композитными, т.е. состоят из ядра FeRh и оболочки оксида железа. Намагниченность FeO меньше намагниченности FeRh сплава. Следовательно, данный факт приводит к уменьшению намагниченности насыщения образца в целом.



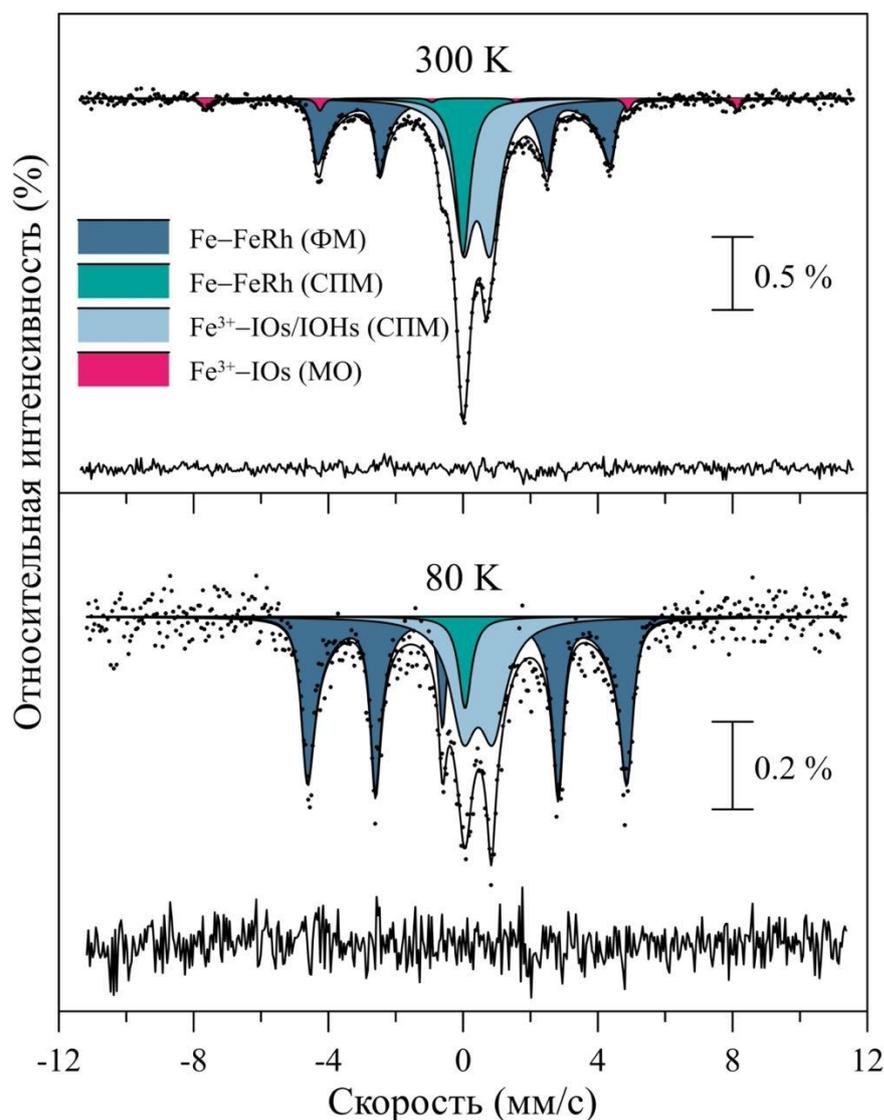
**Рисунок 32.** а) Полевые зависимости намагниченности при различных температурах. б) Температурная зависимость коэрцитивной силы. Вставка на рисунке демонстрирует увеличенное изображение петель гистерезиса вблизи поля коэрцитивной силы. [93\*]

Еще одной важной характеристикой образца является его коэрцитивная сила. Результаты измерений полевых зависимостей намагниченности при различных температурах приведены на Рисунке 32б. На вставке Рисунка 32б

изображен увеличенный вид петель гистерезиса вблизи поля коэрцитивной силы. Особое внимание стоит уделить петле гистерезиса при температуре 4.2 К. При этой температуре образец демонстрирует большое значение коэрцитивной силы (560 Э). При этом петля смещена относительно нулевого поля на 60 Э (вставка на Рисунке 32 б). Данный экспериментальный факт свидетельствует о наличии однонаправленной анизотропии между антиферромагнитным ядром железо-родий и ферромагнитной оболочкой из оксида железа. Схожее поведение полевого гистерезиса частиц, в которых сосуществует антиферромагнитное и ферромагнитное упорядочение, наблюдалось в работах [62\*,120]. Уменьшение коэрцитивной силы с ростом температуры объяснимо за счет двух факторов: перехода частиц из антиферромагнитного в ферромагнитное состояние и преобладание суперпарамагнитного вклада [93\*]. При температурах выше 500 К наблюдаются безгистерезисные петли гистерезиса, характерные для суперпарамагнитных частиц [119,121]. Для определения скорости релаксации вектора намагниченности в суперпарамагнитных и ферромагнитных частицах в следующем параграфе будут проанализированы Мессбауэровские спектры, измеренные при различных температурах.

### **5.3. Сверхтонкие параметры наночастиц**

Для изучения электрических и магнитных сверхтонких взаимодействий ядер  $^{57}\text{Fe}$  в наночастицах композита  $\text{FeRh@FeO}$  были проведены Мессбауэровские исследования. На Рисунке 33 представлены спектры наночастиц  $\text{FeRh@FeO}$ , измеренные при комнатной температуре и при температуре 80 К. В обоих случаях спектры демонстрируют сложную сверхтонкую структуру, которая характеризуется совокупностью нескольких хорошо разрешённых резонансных линий с различными интенсивностями.



**Рисунок 33.** Мессбауэровские спектры наночастиц FeRh@FeO, полученные при 300 К и при 80 К. [93\*]

Визуально спектры представляют собой совокупность квадрупольного дублета, синглета и Зеемановского секстета с сильно выраженной асимметрией резонансных линий, характерной для спектров релаксационного типа. При комнатной температуре обнаруживается также малоинтенсивный Зеемановский секстет с существенно бóльшим значением сверхтонкого магнитного поля. В случае спектра, измеренного при 80 К, аналогичный ему секстет не обнаруживается. По-видимому, это связано с существенным различием в значениях дебаевских температур для колебательных спектров

атомов Fe, соответствующих различным наблюдаемым парциальным спектрам.

Для расшифровки обоих спектров наночастиц композита FeRh@FeO использовалась совокупность квадрупольного дублета, синглета и релаксационного секстета в модели многоуровневой суперпарамагнитной релаксации [100]. Для спектра, полученного при комнатной температуре, учитывалось еще наличие малоинтенсивного Зеемановского секстета. В результате модельной расшифровки спектров были определены такие параметры, как: относительная интенсивность парциального спектра ( $I$ ), изомерный сдвиг ( $\delta$ ), квадрупольное смещение компонент спектра ( $\varepsilon$ ), сверхтонкое магнитное поле ( $H_n$ ), скорость релаксации ( $R$ ), параметр релаксационной модели ( $\alpha'$ ), равный отношению энергии магнитной анизотропии  $E_{ma}$  к тепловой энергии  $k_B T$  ( $\alpha' = \frac{E_{ma}}{k_B T}$ ), а также полуширина компонент парциального спектра ( $\Gamma/2$ ) (см. Таблицу 3).

**Таблица 3.** Параметры мессбауэровских спектров  $^{57}\text{Fe}$  наночастиц FeRh@FeO, измеренных при 300 К и 80 К. [93\*]

$T$ (К)	Состояние–фаза	$\delta$ (мм/с)	$\varepsilon$ (мм/с)	$H_n$ (кЭ)	$I$ (%)	$\Gamma/2$ (мм/с)	$R$ ( $10^5 \text{ c}^{-1}$ )	$\alpha'$
300	Fe–FeRh (ФМ)	0.018 $\pm 0.003$	0.005 $\pm 0.003$	278.3 $\pm 1.0$	36.2 $\pm 0.7$	0.110 $\pm 0.006$	3.7 $\pm 1.3$	5.2 $\pm 0.3$
	Fe–FeRh (СПМ)	-0.001 $\pm 0.013$	0	0	17.6 $\pm 0.8$	0.252 $\pm 0.010$	–	–
	Fe $^{3+}$ –IOs/IOHs (СПМ)	0.406 $\pm 0.012$	0.393 $\pm 0.009$	0	43.0 $\pm 1.2$	0.357 $\pm 0.006$	–	–
	Fe $^{3+}$ –IOs (МО)	0.285 $\pm 0.014$	-0.038 $\pm 0.014$	489.5 $\pm 1.1$	3.2 $\pm 0.4$	0.123 $\pm 0.020$	–	–
80	Fe–FeRh (ФМ)	0.117 $\pm 0.004$	0.005 $\pm 0.004$	306.8 $\pm 2.4$	61.0 $\pm 1.5$	0.120 $\pm 0.012$	11 $\pm 5$	6.3 $\pm 0.7$
	Fe–FeRh (СПМ)	0.059 $\pm 0.040$	0	0	6.9 $\pm 1.8$	0.230 $\pm 0.050$	–	–
	Fe $^{3+}$ –IOs/IOHs (СПМ)	0.448 $\pm 0.040$	0.441 $\pm 0.026$	0	32.1 $\pm 2.9$	0.464 $\pm 0.035$	–	–

Значения изомерного сдвига и квадрупольного смещения для релаксационного секстета и синглета близки к нулю (Таблица 3), что характерно для атомов Fe в металлах и интерметаллидах. Эти два парциальных спектра можно отнести к атомам Fe в сплаве FeRh, образующим ядро

наночастиц  $\text{FeRh@FeO}$ . Значение сверхтонкого магнитного поля релаксационного секстета  $\sim 278$  kOe (Таблица 3) в соответствии с работами [72,78,122] позволяет идентифицировать его как спектр атомов железа в сплаве  $\alpha'$ -FeRh с CsCl структурой, находящемся в ферромагнитном (ФМ) состоянии. Что касается синглета, то можно предположить, что он соответствует атомам железа в достаточно малых по размеру частицах нанокompозита  $\text{FeRh@FeO}$ , находящихся в суперпарамагнитном (СПМ) состоянии [78].

Одновременное наличие парциальных спектров атомов Fe в сплаве FeRh в виде релаксационного секстета и суперпарамагнитного синглета обусловлено широким распределением наночастиц  $\text{FeRh@FeO}$  по размерам от 6 до 16 нм (Рисунок 29). Релаксационный секстет соответствует частицам с большим размером, а суперпарамагнитный синглет относится к частицам меньших размеров. В общем случае вид релаксационного спектра при данной температуре зависит как от скорости релаксации  $R$ , так и от отношения энергии магнитной анизотропии к тепловой энергии ( $\alpha'$ ). Чем меньше размер частиц, тем меньше энергия магнитной анизотропии и больше скорость релаксации. Релаксационный секстет соответствует частицам с большими размерами, для которых время релаксации сравнимо с временем жизни ядра  $^{57}\text{Fe}$  в возбужденном состоянии  $\sim 10^{-7}$  с, а суперпарамагнитный синглет относится к частицам меньших размеров, для которых время релаксации меньше времени ларморовской прецессии  $\sim 10^{-8}$  с спина ядра вокруг вектора сверхтонкого магнитного поля на ядре.

В соответствии со значениями изомерного сдвига и квадрупольного смещения квадрупольного дублета (Таблица 3) можно утверждать, что он соответствует атомам железа, которые находятся в трехвалентном высокоспиновом состоянии. Его можно отнести к малым нанобластям оксидов и/или оксигидроксидов железа (iron oxides (IOs) или/и iron oxyhydroxides (IOHs)), находящимся в суперпарамагнитном состоянии (СПМ)

[78]. Наблюдаемые большие значения ширин резонансных линий квадрупольного дублета по сравнению с ширинами остальных парциальных спектров обусловлены в основном локальной неоднородностью окружения атомов Fe в этих областях. В соответствии с данными электронной микроскопии эти области вероятнее всего расположены на поверхности наночастиц композита FeRh@FeO [93\*].

Наблюдаемый при комнатной температуре малоинтенсивный (~3 %) Зеемановский секстет со значениями сверхтонких параметров, приведенными в Таблице 3, можно отнести к магнитоупорядоченному (МО) оксиду железа, вероятнее всего маггемиту  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [123,124].

При понижении температуры значения изомерных сдвигов  $\delta$  всех парциальных спектров благодаря наличию доплеровского сдвига второго порядка увеличиваются на 0.04 – 0.10 мм/с (см. Таблицу 3). Близкое к нулю значение квадрупольного смещения  $\epsilon$  для релаксационного спектра атомов Fe в сплаве FeRh, остается практически без изменений. При этом для релаксационного секстета увеличивается сверхтонкое магнитное поле  $H_n$  на ~29 кЭ, связанное с увеличением среднего значения магнитного момента атомов железа с понижением температуры.

Квадрупольное смещение для парциального спектра трехвалентных атомов железа, относящихся к малым нанообластям оксидов и/или оксигидроксидов железа, с понижением температуры увеличилось. Это может быть связано с уменьшением расстояния между атомами и, как следствие, с увеличением градиента электрического поля в области расположения ядра <sup>57</sup>Fe, создаваемого локализованными зарядами и электрическими моментами окружающих атомов.

С понижением температуры измерения наблюдается также изменение соотношения интенсивностей парциальных спектров атомов Fe в сплаве FeRh, релаксационного секстета и суперпарамагнитного синглета: с 67:33 (при

300 К) к 90:10 (при 80 К). Такое изменение свидетельствует о том, что с понижением температуры уменьшается число атомов железа в суперпарамагнитных частицах и соответственно увеличивается их число в частицах, находящихся в релаксационном состоянии. Это вызвано тем, что при понижении температуры происходит увеличение отношения энергии магнитной анизотропии к тепловой энергии для каждой из частиц, что приводит к переходу наиболее крупных суперпарамагнитных частиц в релаксационное состояние.

Для релаксационного секстета в обоих экспериментальных спектрах среднее время релаксации оказалось сравнимо с временем жизни ядра  $^{57}\text{Fe}$  в возбужденном состоянии  $(0.9 - 2.7) \cdot 10^{-7}$  с. Применение модели многоуровневой суперпарамагнитной релаксации позволило оценить средние значения энергии магнитной анизотропии  $E_{ma}$  частиц, находящихся в релаксационном состоянии при 300 и 80 К:  $(21.1 \pm 1.2) \cdot 10^{-21}$  Дж и  $(6.9 \pm 0.7) \cdot 10^{-21}$  Дж. Уменьшение средней энергии  $E_{ma}$  при понижении температуры можно объяснить переходом наиболее крупных суперпарамагнитных частиц в релаксационное состояние. При этом уменьшается средний объем частиц, находящихся в релаксационном состоянии, а значит и средняя энергия магнитной анизотропии. Оценка эффективной константы магнитной анизотропии для железо-родиевого ядра частиц при комнатной температуре представлена ниже. Для этого вычисленная энергия делится на средний объем железо-родиевого ядра частиц (8.5 нм). В результате получается, что эффективная константа анизотропии равняется  $(65 \pm 4) \times 10^4$  эрг/см<sup>3</sup>. Вычисленная величина находится в согласии с результатами, приведенными в Таблице 2 для объемных сплавов.

Обобщая полученные результаты, можно утверждать, что наличие антиферромагнитного состояния в наночастицах обнаружено лишь вблизи гелиевых температур [93\*]. Такая низкая температура фазового перехода может быть связана со сжатием решетки со стороны оболочки частицы и

наличием большого количества дефектов в единице объема. Наличие внутренних напряжений и дефектов в образце способствует формированию ферромагнитного упорядочения. Также было выявлено, что в образовавшихся ферромагнитных кластерах преобладает суперпарамагнитное поведение. Характерные скорости релаксации наночастиц были определены при различных температурах с помощью мессбауэровской спектроскопии. Применение модели многоуровневой суперпарамагнитной релаксации позволило оценить долю частиц, с быстрой и медленной релаксацией намагниченности при различных температурах. Детальный анализ мессбауэровских измерений характеризует электрические и магнитные сверхтонкие взаимодействия зондовых ядер  $^{57}\text{Fe}$  в нанокompозите  $\text{FeRh@FeO}$ . Кроме того, были выполнены численные оценки эффективной энергии магнитной анизотропии. Характерные температуры различных магнитных упорядочений (антиферромагнитных, суперпарамагнитных, парамагнитных) наблюдались при различных напряженностях поля. Путем всестороннего и последовательного анализа было установлено, что низкая намагниченность насыщения и отсутствие фазового перехода из антиферромагнитного в ферромагнитное состояние вблизи комнатной температуры в наночастицах  $\text{FeRh}$  являются следствием суперпарамагнитных релаксаций.

## Основные результаты

1. Исследованы структурные, магнитные и калорических свойства объемных сплавов, тонких пленок и наночастиц сплава FeRh вблизи температуры фазового перехода из антиферромагнитного в ферромагнитное состояние, определены характерные времена релаксации намагниченности при температурах вблизи фазового перехода первого рода. Анализ полученных экспериментальных данных показал, что в сплавах с большим количеством кристаллических дефектов преобладают процессы зарождения ферромагнитной фазы, что приводит к росту характерного времени релаксации. В общем случае было выделено два механизма, обуславливающие ограничение скорости роста ферромагнитной фазы: (i) переход кристаллической решетки из антиферромагнитной в ферромагнитную фазу сопровождается возникновением локальных механических напряжений, которые приводят к увеличению температуры фазового перехода, (ii) при переходе области сплава из антиферромагнитной фазы в ферромагнитную происходит локальное уменьшение температуры на величину магнитокалорического эффекта. В случае наночастиц релаксационные процессы намагниченности обусловлены суперпарамагнитным эффектом.
2. Проведена визуализация процессов фазообразования вблизи температуры фазового перехода при помощи магнитосиловой и Керровской микроскопии. Было 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) проращение ферромагнитной фазы с поверхности в объем сплава, (v) уменьшение количества антиферромагнитных кластеров, локализованных вблизи кристаллических дефектов, при этом микромагнитное состояние ферромагнитной фазы в процессе ее роста изменяется от суперпарамагнитного через однодоменное до многодоменного. Размер ферромагнитных кластеров, которые находятся в однодоменном состоянии оценивается в 20 нм.

3. Разработана феноменологическая модель, описывающая в хорошей степени согласованности с экспериментальными данными температурные зависимости намагниченности в процессе фазового перехода первого рода из антиферромагнитного в ферромагнитное состояние с учетом конечной скорости нагрева. Анализ данных показал, что модель применима для изотропных материалов, в которых можно пренебречь процессами взаимодействия отдельных ферромагнитных кластеров.
4. Разработана феноменологическая модель, качественно воспроизводящая основные особенности временных зависимостей намагниченности сплава FeRh при фиксированных внешних условиях вблизи температуры фазового перехода первого рода. Из полученных результатов следует, что при увеличении температуры начинают доминировать процессы роста ферромагнитной фазы.
5. Проведено сопоставление результатов численных оценок с результатами экспериментальных исследований поведения намагниченности вблизи температуры фазового перехода первого рода сплавов FeRh. Из анализа полученных данных было определено, что для корректной интерпретации экспериментальных данных необходимо учитывать релаксацию механических напряжений внутри кристаллической решетки, магнитные взаимодействия между

ферромагнитными кластерами и между кластерами и антиферромагнитной матрицей.

- б. Определены особенности роста ферромагнитной фазы и изменения ее микромагнитной структуры, возникающие в процессе фазового перехода в тонких пленках. Микромагнитная структура ферромагнитных кластеров в тонких пленках имеет меньшее количество доменов в случае инициирования магнитного фазового перехода внешним магнитным полем по сравнению с температурным воздействием.

## Заключение

Полученные в работе результаты демонстрируют, что изменение магнитного упорядочения в процессе магнитного фазового перехода первого рода в сплавах на основе FeRh происходит в несколько этапов.

Предложенные подходы по исследованию квазистатических особенностей фазообразования изучаемых объектов позволили выявить дополнительные этапы эволюции фазового перехода из антиферромагнитного в ферромагнитное состояние и определить общие тенденции в процессе роста ферромагнитной фазы. Поэтому ожидается, что использование описанных протоколов измерений при изучении схожих объектов более современными методами (например, при помощи источников синхротронного излучения) даст возможность расширить понимание механизмов магнитных фазовых переходов.

Отдельно стоит отметить, что результаты релаксационного поведения намагниченности, измеренные при температурах близких к температуре фазового перехода, и их анализ не только представляют кумулятивный интерес с точки зрения развития физики магнитных фазовых переходов, но и отражают взаимосвязь магнитных, кристаллических и тепловых свойств, которая является ограничивающим фактором скорости фазообразования. Корреляция полученных экспериментальных и теоретических результатов, в рамках предложенных феноменологических моделей, указывает на перспективность их развития.

### Список условных обозначений

Обозначение	Значение
$H$	напряженность магнитного поля
$T$	температура
$M$	намагниченность
$M_s$	спонтанная намагниченность
$H_c$	коэрцитивная сила
$F$	свободная энергия
$R'$	константа упругости
$a$	параметр решетки
$a_T$	параметр решетки, при котором обменная энергия между подрешетками А и В равна нулю
$\rho$	скорость изменения величины межподрешеточного обменного взаимодействия от межатомного расстояния $a$
$\vec{M}_A, \vec{M}_B$	векторы намагниченности подрешеток А, В
$v$	объем элементарной ячейки кристаллической решетки
$v_0$	объем элементарной ячейки высокотемпературной фазы кристаллической решетки
$T_c$	температура Кюри
$T_0$	температура фазового перехода недеформированной решетки
$\beta$	коэффициент пропорциональности между температурой фазового перехода и объемом элементарной ячейки кристаллической решетки
$G$	энергия Гиббса
$\sigma$	относительная спонтанная намагниченность
$N$	количество атомов
$k_B$	постоянная Больцмана
$\kappa$	сжимаемость
$P$	давление
$S_{lattice}$	энтропия кристаллической решетки
$\alpha'$	коэффициент температурного расширения объема кристаллической решетки
$\alpha^*$	доля ферромагнитной фазы в образце
$M_i$	намагниченность в начале процесса измерения
$K$	скорость фазообразования
$n'$	показатель Авраами
$a^+$	параметр, отвечающий за ориентацию осей анизотропии
$K_{eff}$	эффективное значение константы магнитной анизотропии
$P_2$	восприимчивость вещества в области полей выше поля насыщения

$P_3$	параметр аппроксимации для определения эффективной константы магнитной анизотропии
$\Delta S$	изменение энтропии
$\Delta T_{ad,max}$	адиабатическое изменение температуры
$C$	теплоемкость при температуре фазового перехода
$A, B, C$	коэффициенты разложения свободной энергии магнетика по четным степеням намагниченности
$\alpha$	коэффициент пропорциональности между $A$ и $T - T_0$
$m$	масса атома
$x_l$	координата положения атома с номером $l$ в цепочке
$k_l$	коэффициент жесткости пружины между атомами $l$ и $l - 1$
$\delta'$	отклонение атомов вблизи положения равновесия
$f(\delta')$	плотности вероятности величины $\delta'$
$\bar{\sigma}$	стандартное отклонение
$\delta'_0$	среднее значение отклонения атомов от положения равновесия
$Z_1, Z_2$	коэффициенты, задающие функцию $\delta'_0(T)$
$Z_3, Z_4$	коэффициенты, задающие функцию $\bar{\sigma}(T)$
$a_{FM}$	параметр решетки в ферромагнитном состоянии
$\Delta t$	шаг по времени при численном расчете
$T_{ph. tr.}^\uparrow$	температура фазового перехода при нагреве
$T_{ph. tr.}^\downarrow$	температура фазового перехода при охлаждении
$\Delta T$	ширина температурного гистерезиса намагниченности
$M_n$	намагниченностью образца в момент прохождения $n$ -ой ступени
$n$	показатель степени (1нения Пэриса для намагниченности
$d$	диаметр однодоменной частицы
$I$	относительная интенсивность парциального спектра
$\delta$	изомерный сдвиг
$\varepsilon$	квадрупольное смещение компонент спектра
$H_n$	сверхтонкое магнитное поле
$R$	скорость релаксации
$\alpha'$	параметр релаксационной модели
$E_{ma}$	энергия магнитной анизотропии
$\Gamma$	ширина компонент парциального спектра
$T_b$	Температура блокировки

## Список литературы

1. I.S. Gavrikov, D.Y. Karpenkov, M.V. Zheleznyi, A.V. Kamynin, E.S. Khotulev, A.I. Bazlov. Effect of Ni doping on stabilization of Sm (Co<sub>1-x</sub>Fe<sub>x</sub>)<sub>5</sub> compound: thermodynamic calculation and experiment // *Journal of Physics: Condensed Matter*. — 2020. — Vol. 32. — P. 425803.
2. C. Aprea, A. Greco, A. Maiorino, C. Masselli. The energy performances of a rotary permanent magnet magnetic refrigerator // *International Journal of Refrigeration*. — 2016. — Vol. 61. — P. 1-11. <https://doi.org/10.1016/j.ijrefrig.2015.09.005>.
3. J.A. Lozano, K. Engelbrecht, C.R.H. Bahl, K.K. Nielsen, J.R. Barbosa Jr., A.T. Prata, N. Pryds, Experimental and numerical results of a high frequency rotating active magnetic refrigerator // *Proc. of Fifth IIF-IIR International Conference on Magnetic Refrigeration at Room Temperature*. — 2012. — Vol. 1. — P. 373.
4. J. Romero Gómez, R. Ferreiro Garcia, J. Carbia Carril, M. Romero Gómez, Experimental analysis of a reciprocating magnetic refrigeration prototype // *International Journal of Refrigeration*. — 2013. — Vol. 36. — P. 1388–1398. <https://doi.org/10.1016/j.ijrefrig.2013.01.008>.
5. T. Gottschall, K.P. Skokov, M. Fries, A. Taubel, I. Radulov, F. Scheibel, D. Benke, S. Riegg, O. Gutfleisch, Making a Cool Choice: The Materials Library of Magnetic Refrigeration // *Advanced Energy Materials*. — 2019. — Vol. 9. — P. 1901322. <https://doi.org/10.1002/aenm.201901322>.
6. X. Wang, K. Gao, H. Zhou, A. Itagi, M. Seigler, E. Gage, HAMR recording limitations and extendibility // *IEEE Transactions on Magnetics*. — 2013. — Vol. 49. — P. 686–692.
7. T.J. Zhou, K. Cher, J.F. Hu, Z.M. Yuan, B. Liu, The concept and fabrication of exchange switchable trilayer of FePt/FeRh/FeCo with reduced switching field // *Journal of Applied Physics*. — 2012. — Vol. 111. — P. 07C116. <https://doi.org/10.1063/1.3677838>.
8. D. Dzekan, A. Waske, K. Nielsch, S. Fähler, Efficient and affordable thermomagnetic materials for harvesting low grade waste heat // *APL Materials*. — 2021. — Vol. 9. — P. 011105. <https://doi.org/10.1063/5.0033970>.
9. S. Hur, S. Kim, H.-S. Kim, A. Kumar, C. Kwon, J. Shin, H. Kang, T.H. Sung, J. Ryu, J.M. Baik, Low-grade waste heat recovery scenarios: Pyroelectric, thermomagnetic,

- and thermogalvanic thermal energy harvesting // *Nano Energy*. — 2023. — Vol. 1. — P. 108596.
10. L.H. Lewis, C.H. Marrows, S. Langridge, Coupled magnetic, structural, and electronic phase transitions in FeRh // *J. Phys. D: Appl. Phys.* — 2016. — Vol. 49. — P. 323002. <https://doi.org/10.1088/0022-3727/49/32/323002>.
  - 11\*. **A.S. Komlev**, R.A. Makarin, R.R. Gimaev, V.I. Zverev. Magnetothermal Properties of Heavy Rare Earth Metals and Fe–Rh-Based Alloys // *Moscow Univ. Phys.* — 2022. — Vol. 77. — P. 690–712. <https://doi.org/10.3103/S0027134922050083>.
  12. R.A. Makarin, M.V. Zheleznyi, D.Y. Karpenkov. Generalized model of the magnetostructural phase transition in La(Fe, Si)<sub>13</sub> compounds under the simultaneous action of temperature, magnetic field and pressure // *Челябинский Физико-Математический Журнал*. — 2023. — Vol. 8. — P. 280–291.
  13. D.S. Rodbell, C.P. Bean, Some Magnetic First-Order Transitions // *Journal of Applied Physics*. — 1962. — Vol. 33. — P. 1037–1041. <https://doi.org/10.1063/1.1728593>.
  14. A. Kitanovski, J. Tušek, U. Tomc, U. Plaznik, M. Ožbolt, A. Poredoš, Overview of Existing Magnetocaloric Prototype Devices, in: *Magnetocaloric Energy Conversion* // Springer International Publishing, Cham. — 2015. — Vol. 1. — P. 269–330. [https://doi.org/10.1007/978-3-319-08741-2\\_7](https://doi.org/10.1007/978-3-319-08741-2_7).
  15. H. Hou, S. Qian, I. Takeuchi, Materials, physics and systems for multicaloric cooling // *Nat Rev Mater*. — 2022. — Vol. 7. — P. 633–652. <https://doi.org/10.1038/s41578-022-00428-x>.
  16. D.Yu. Karpenkov, R.A. Makarin, A.Yu. Karpenkov, A.V. Korotitskiy, **A.S. Komlev**, M.V. Zheleznyi, Adjusting of the performance characteristics of the La(Fe,Si)<sub>13</sub> compounds and their hydrides for multi-stimuli cooling cycle application // *Journal of Alloys and Compounds*. — 2023. — Vol. 962. — P. 171154. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2023.171154>.
  17. M. Patra, S. Majumdar, S. Giri, Y. Xiao, T. Chatterji, Magnetocaloric effect in RA12 (R= Nd, Sm, and Tm): Promising for cryogenic refrigeration close to liquid helium temperature // *Journal of Alloys and Compounds*. — 2012. — Vol. 531. — P. 55–58.
  18. J. Ćwik, Y. Koshkid'ko, K. Nenkov, A. Mikhailova, M. Małecka, T. Romanova, N. Kolchugina, N.A. De Oliveira, Experimental and theoretical analysis of magnetocaloric behavior of Dy<sub>1-x</sub>Er<sub>x</sub>Ni<sub>2</sub> intermetallics ( x = 0.25 , 0.5 , 0.75 )

- and their composites for low-temperature refrigerators performing an Ericsson cycle // *Phys. Rev. B.* — 2021. — Vol. 103. — P. 214429. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.103.214429>.
19. A. Waske, D. Dzekan, K. Sellschopp, D. Berger, A. Stork, K. Nielsch, S. Fähler, Energy harvesting near room temperature using a thermomagnetic generator with a pretzel-like magnetic flux topology // *Nature Energy.* — 2019. — Vol. 4. — P. 68–74. <https://doi.org/10.1038/s41560-018-0306-x>.
  20. N. Rogalev, A. Rogalev, V. Kindra, O. Zlyvko, S. Osipov, An Overview of Small Nuclear Power Plants for Clean Energy Production: Comparative Analysis of Distributed Generation Technologies and Future Perspectives // *Energies.* — 2023. — Vol. 16. — P. 4899. <https://doi.org/10.3390/en16134899>.
  21. D.G. Merkel, G. Hegedűs, 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, A. Lengyel, A Three-Dimensional Analysis of Magnetic Nanopattern Formation in FeRh Thin Films on MgO Substrates: Implications for Spintronic Devices // *ACS Appl. Nano Mater.* — 2022. — Vol. 1. <https://doi.org/10.1021/acsanm.2c00511>.
  22. R.C. Temple, M.C. Rosamond, J.R. Massey, T.P. Almeida, E.H. Linfield, D. McGrouther, S. McVitie, T.A. Moore, C.H. Marrows, Phase domain boundary motion and memristance in gradient-doped FeRh nanopillars induced by spin injection // *Appl. Phys. Lett.* — 2021. — Vol. 118. — P. 122403. <https://doi.org/10.1063/5.0038950>.
  23. R.F. Need, J. Lauzier, L. Sutton, B.J. Kirby, J. de la Venta, Using structural phase transitions to enhance the coercivity of ferromagnetic films // *APL Materials.* — 2019. — Vol. 7. — P. 101115. <https://doi.org/10.1063/1.5118893>.
  24. S. Zhang, S. Xia, Q. Cao, D. Wang, R. Liu, Y. Du, Observation of topological Hall effect in antiferromagnetic FeRh film // *Applied Physics Letters.* — 2019. — Vol. 115. <https://sci-hub.ru/https://pubs.aip.org/aip/apl/article/115/2/022404/37647> (accessed February 5, 2024).
  25. R.O. Cherifi, V. Ivanovskaya, L.C. Phillips, A. Zobelli, I.C. Infante, E. Jacquet, V. Garcia, S. Fusil, P.R. Briddon, N. Guiblin, A. Mougin, A.A. Ünal, F. Kronast, S. Valencia, B. Dkhil, A. Barthélémy, M. Bibes, Electric-field control of magnetic order

- above room temperature // *Nat Mater.* — 2014. — Vol. 13. — P. 345–351.  
<https://doi.org/10.1038/nmat3870>.
26. V.V. Sokolovskiy, O.N. Miroshkina, V.D. Buchelnikov, Review of modern theoretical approaches for study of magnetocaloric materials // *Physics of Metals and Metallography.* — 2022. — Vol. 123. — P. 319–374.
  27. C. Kittel, Model of Exchange-Inversion Magnetization // *Phys. Rev.* — 1960. — Vol. 120. — P. 335–342. <https://doi.org/10.1103/PhysRev.120.335>.
  28. D.Yu. Karpenkov, A.Yu. Karpenkov, K.P. Skokov, I.A. Radulov, M. Zheleznyi, T. Faske, O. Gutfleisch, Pressure Dependence of Magnetic Properties in LaFeSi13: Multistimulus Responsiveness of Caloric Effects by Modeling and Experiment // *Phys. Rev. Applied.* — 2020. — Vol. 13. — P. 034014. <https://doi.org/10.1103/PhysRevApplied.13.034014>.
  29. **A.S. Komlev**, G.F. Cabeza, A.M. Chirkova, N. Ukrainczyk, E.A. Sherstobitova, V.I. Zverev, R. Gimaev, N.V. Baranov, N.S. Perov. Influence of Structural Disorder on the Magnetic Order in FeRhCr Alloys // *Metals.* — 2023. — Vol. 13. — P. 1650. <https://doi.org/10.3390/met13101650>.
  30. **A.S. Komlev**, D.Y. Karpenkov, R.R. Gimaev, A. Chirkova, A. Akiyama, T. Miyanaga, M.F. Hupalo, D.J.M. Aguiar, A.M.G. Carvalho, M.J. Jiménez, G.F. Cabeza, V.I. Zverev, N.S. Perov. Correlation between magnetic and crystal structural sublattices in palladium-doped FeRh alloys: Analysis of the metamagnetic phase transition driving forces // *Journal of Alloys and Compounds.* — 2022. — Vol. 898. — P. 163092. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2021.163092>.
  31. A. Chirkova, F. Bittner, K. Nenkov, N.V. Baranov, L. Schultz, K. Nielsch, T.G. Woodcock, The effect of the microstructure on the antiferromagnetic to ferromagnetic transition in FeRh alloys // *Acta Materialia.* — 2017. — Vol. 131. — P. 31–38. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2017.04.005>.
  32. V. Basso, C.P. Sasso, K.P. Skokov, O. Gutfleisch, V.V. Khovaylo, Hysteresis and magnetocaloric effect at the magnetostructural phase transition of Ni-Mn-Ga and Ni-Mn-Co-Sn Heusler alloys // *Phys. Rev. B.* — 2012. — Vol. 85. — P. 014430. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.85.014430>.
  33. F. Scheibel, T. Gottschall, A. Taubel, M. Fries, K.P. Skokov, A. Terwey, W. Keune, K. Ollefs, H. Wende, M. Farle, M. Acet, O. Gutfleisch, M.E. Gruner, Hysteresis

- Design of Magnetocaloric Materials—From Basic Mechanisms to Applications // Energy Technology. — 2018. — Vol. 6. — P. 1397–1428. <https://doi.org/10.1002/ente.201800264>.
34. V.V. Khovaylo, K.P. Skokov, O. Gutfleisch, H. Miki, R. Kainuma, T. Kanomata, Reversibility and irreversibility of magnetocaloric effect in a metamagnetic shape memory alloy under cyclic action of a magnetic field // Appl. Phys. Lett. — 2010. — Vol. 97. — P. 052503. <https://doi.org/10.1063/1.3476348>.
  35. P.M. Derlet, Landau-Heisenberg Hamiltonian model for FeRh // Phys. Rev. B. — 2012. — Vol. 85. — P. 174431. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.85.174431>.
  36. S.A. Nikitin, G. Myalikgulyev, A.M. Tishin, M.P. Annaorazov, K.A. Asatryan, A.L. Tyurin, The magnetocaloric effect in Fe<sub>49</sub>Rh<sub>51</sub> compound // Physics Letters, Section A: General, Atomic and Solid State Physics. — 1990. — Vol. 148. — P. 363–366.
  37. R. Modak, M. Murata, D. Hou, A. Miura, R. Iguchi, B. Xu, R. Guo, J. Shiomi, Y. Sakuraba, K. Uchida, Phase-transition-induced giant Thomson effect for thermoelectric cooling, Applied Physics Reviews. — 2022. — Vol. 9. — P. 011414. <https://doi.org/10.1063/5.0077497>.
  38. V. Uhlíř, J.A. Arregi, E.E. Fullerton, Colossal magnetic phase transition asymmetry in mesoscale FeRh stripes // Nature Communications. — 2016. — Vol. 7. — P. 13113. <https://doi.org/10.1038/ncomms13113>.
  39. Ultrafast Emergence of Ferromagnetism in Antiferromagnetic FeRh in High Magnetic Fields, (n.d.). [https://scholar.google.com/citations?view\\_op=view\\_citation&hl=ru&user=PgCAsSYAAAAJ&sortby=pubdate&citation\\_for\\_view=PgCAsSYAAAAJ:Bg7qf7VwUHIC](https://scholar.google.com/citations?view_op=view_citation&hl=ru&user=PgCAsSYAAAAJ&sortby=pubdate&citation_for_view=PgCAsSYAAAAJ:Bg7qf7VwUHIC) (accessed March 5, 2022).
  40. M.J. Jiménez, A.B. Schvval, G.F. Cabeza, Ab initio study of FeRh alloy properties // Computational Materials Science. — 2020. — Vol. 172. — P. 109385. <https://doi.org/10.1016/j.commatsci.2019.109385>.
  41. F. Pressacco, D. Sangalli, V. Uhlíř, D. Kutnyakhov, J.A. Arregi, S.Y. Agustsson, G. Brenner, H. Redlin, M. Heber, D. Vasilyev, J. Demsar, G. Schönhense, M. Gatti, A. Marini, W. Wurth, F. Sirotti, Subpicosecond metamagnetic phase transition in FeRh driven by non-equilibrium electron dynamics // Nature Communications. — 2021. — Vol. 12. — P. 5088. <https://doi.org/10.1038/s41467-021-25347-3>.

42. R.R. Gimaev, A.A. Vaulin, A.F. Gubkin, V.I. Zverev, Peculiarities of Magnetic and Magnetocaloric Properties of Fe–Rh Alloys in the Range of Antiferromagnet–Ferromagnet Transition // *Physics of Metals and Metallography*. — 2020. — Vol. 121. <https://doi.org/10.1134/S0031918X20090045>.
43. **A.S. Komlev**, R.A. Makarin, K.P. Skokov, A.M. Chirkova, R.R. Gimaev, V.I. Zverev, N.V. Baranov, N.S. Perov. Tuning Magnetocaloric Effect in Ternary FeRh-Based Alloys by Slight Doping // *Metall Mater Trans A*. — 2023. — Vol. 54. — P. 3683–3690. <https://doi.org/10.1007/s11661-023-07138-1>.
44. L. I. Vinokurova, A. V. Vlasov, M. Pardavi-Horváth, Pressure effects on magnetic phase transitions in FeRh and FeRhIr alloys // *physica status solidi (b)* . — 1976. — Vol. 78. — P. 353–357.
45. P. Saha, Seema, V.R. Reddy, P. Gupta, M. Gupta, R. Rawat, Effect of substrate and Fe/Rh stoichiometry on first order antiferromagnetic–ferromagnetic transition in FeRh thin films // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. — 2022. — Vol. 551. — P. 169095. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2022.169095>.
46. N.V. Baranov, Y.A. Barabanova, A.I. Kozlov, The effect of partial substitution of rhodium on the magnetic and electrical properties of the FeRh alloy // *Physics of Metals and Metallography*. — 1991. — Vol. 72. — P. 65–70.
47. H. Kumar, D.R. Cornejo, S.L. Morelhao, S. Kycia, I.M. Montellano, N.R. Alvarez, G. Alejandro, A. Butera, Strain effects on the magnetic order of epitaxial FeRh thin films // *Journal of Applied Physics*. — 2018. — Vol. 124. — P. 085306.
48. J.A. Arregi, O. Caha, V. Uhlíř, Evolution of strain across the magnetostructural phase transition in epitaxial FeRh films on different substrates // *Phys. Rev. B*. — 2020. — Vol. 101. — P. 174413. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.101.174413>.
49. J.L. Warren, C.W. Barton, C. Bull, T. Thomson, Topography dependence of the metamagnetic phase transition in FeRh thin films // *Sci Rep*. — 2020. — Vol. 10. — P. 4030. <https://doi.org/10.1038/s41598-020-60767-z>.
50. Y. Lee, Z.Q. Liu, J.T. Heron, J.D. Clarkson, J. Hong, C. Ko, M.D. Biegalski, U. Aschauer, S.L. Hsu, M.E. Nowakowski, J. Wu, H.M. Christen, S. Salahuddin, J.B. Bokor, N.A. Spaldin, D.G. Schlom, R. Ramesh, Large resistivity modulation in mixed-phase metallic systems // *Nature Communications*. — 2015. — Vol. 6. — P. 5959. <https://doi.org/10.1038/ncomms6959>.

51. D.J. Keavney, Y. Choi, M.V. Holt, V. Uhlíř, D. Arena, E.E. Fullerton, P.J. Ryan, J.-W. Kim, Phase Coexistence and Kinetic Arrest in the Magnetostructural Transition of the Ordered Alloy FeRh // *Scientific Reports*. — 2018. — Vol. 8. — P. 1–7. <https://doi.org/10.1038/s41598-018-20101-0>.
52. J.A. Arregi, M. Horký, K. Fabianová, R. Tolley, E.E. Fullerton, V. Uhlíř, Magnetization reversal and confinement effects across the metamagnetic phase transition in mesoscale FeRh structures // *J. Phys. D: Appl. Phys.* — 2018. — Vol. 51. — P. 105001. <https://doi.org/10.1088/1361-6463/aaaa5a>.
53. T.P. Almeida, D. McGrouther, R. Temple, J. Massey, Y. Li, T. Moore, C.H. Marrows, S. McVitie, Direct visualization of the magnetostructural phase transition in nanoscale FeRh thin films using differential phase contrast imaging // *Phys. Rev. Materials*. — 2020. — Vol. 4. — P. 034410. <https://doi.org/10.1103/PhysRevMaterials.4.034410>.
54. C. Gatel, B. Warot-Fonrose, N. Biziere, L.A. Rodríguez, D. Reyes, R. Cours, M. Castiella, M.J. Casanove, Inhomogeneous spatial distribution of the magnetic transition in an iron-rhodium thin film // *Nature Communication*. — 2017. — Vol. 8. — P. 15703. <https://doi.org/10.1038/ncomms15703>.
55. R.C. Temple, T.P. Almeida, J.R. Massey, K. Fallon, R. Lamb, S.A. Morley, F. Maccherozzi, S.S. Dhesi, D. McGrouther, S. McVitie, T.A. Moore, C.H. Marrows, Antiferromagnetic-ferromagnetic phase domain development in nanopatterned FeRh islands // *Phys. Rev. Materials*. — 2018. — Vol. 2. — P. 104406. <https://doi.org/10.1103/PhysRevMaterials.2.104406>.
56. B. Bergman, G. Ju, J. Hohlfeld, R.J.M. van de Veerdonk, J.-Y. Kim, X. Wu, D. Weller, B. Koopmans, Identifying growth mechanisms for laser-induced magnetization in FeRh // *Phys. Rev. B*. — 2006. — Vol. 73. — P. 060407. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.73.060407>.
57. N. Awari, A. Semisalova, J.-C. Deinert, K. Lenz, J. Lindner, E. Fullerton, V. Uhlíř, J. Li, B. Clemens, R. Carley, A. Scherz, S. Kovalev, M. Gensch, Monitoring laser-induced magnetization in FeRh by transient terahertz emission spectroscopy // *Appl. Phys. Lett.* — 2020. — Vol. 117. — P. 122407. <https://doi.org/10.1063/5.0019663>.
58. G. Li, R. Medapalli, J.H. Mentink, R.V. Mikhaylovskiy, T.G.H. Blank, S.K.K. Patel, A.K. Zvezdin, T. Rasing, E.E. Fullerton, A.V. Kimel, Ultrafast kinetics of the

- antiferromagnetic-ferromagnetic phase transition in FeRh // *Nature Communications*. — 2022. — Vol. 13. <https://doi.org/10.1038/s41467-022-30591-2>.
59. T.D. Frazer, Y. Zhu, Z. Cai, D.A. Walko, C. Adamo, D.G. Schlom, E.E. Fullerton, P.G. Evans, S.O. Hruszkewycz, Y. Cao, H. Wen, Optical transient grating pumped X-ray diffraction microscopy for studying mesoscale structural dynamics // *Sci Rep*. — 2021. — Vol. 11. — P. 19322. <https://doi.org/10.1038/s41598-021-98741-y>.
60. S.O. Mariager, F. Pressacco, G. Ingold, A. Caviezel, E. Möhr-Vorobeva, P. Beaud, S.L. Johnson, C.J. Milne, E. Mancini, S. Moyerman, E.E. Fullerton, R. Feidenhans'l, C.H. Back, C. Quitmann, Structural and Magnetic Dynamics of a Laser Induced Phase Transition in FeRh // *Phys. Rev. Lett.* — 2012. — Vol. 108. — P. 087201. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.108.087201>.
61. I. Radu, C. Stamm, N. Pontius, T. Kachel, P. Ramm, J.-U. Thiele, H.A. Dürr, C.H. Back, Laser-induced generation and quenching of magnetization on FeRh studied with time-resolved x-ray magnetic circular dichroism // *Phys. Rev. B*. — 2010. — Vol. 81. — P. 104415. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.81.104415>.
- 62\*. **A.S. Komlev**, D.Y. Karpenkov, D.A. Kiselev, T.S. Ilina, A. Chirkova, R.R. Gimaev, T. Usami, T. Taniyama, V.I. Zverev, N.S. Perov. Ferromagnetic phase nucleation and its growth evolution in FeRh thin films // *Journal of Alloys and Compounds*. — 2021. — Vol. 874. — P. 159924. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2021.159924>.
63. M. Manekar, S.B. Roy, Nucleation and growth dynamics across the antiferromagnetic to ferromagnetic transition in (Fe<sub>0.975</sub>Ni<sub>0.025</sub>)<sub>50</sub>Rh<sub>50</sub>: analogy with crystallization // *J. Phys.: Condens. Matter*. — 2008. — Vol. 20. — P. 325208. <https://doi.org/10.1088/0953-8984/20/32/325208>.
64. M. Manekar, M.K. Chattopadhyay, S.B. Roy, Glassy dynamics in magnetization across the first order ferromagnetic to antiferromagnetic transition in Fe<sub>0.955</sub>Ni<sub>0.045</sub>Rh // *J. Phys.: Condens. Matter*. — 2011. — Vol. 23. — P. 086001. <https://doi.org/10.1088/0953-8984/23/8/086001>.
65. W. Lu, N.T. Nam, T. Suzuki, Magnetic Properties and Phase Transition Kinetics of Fe<sub>50</sub> (RhPt)<sub>50</sub> Thin Films // *IEEE Transactions on Magnetics*. — 2009. — Vol. 45. — P. 4011–4014. <https://doi.org/10.1109/TMAG.2009.2022185>.
66. J.R. Massey, R.C. Temple, T.P. Almeida, R. Lamb, N.A. Peters, R.P. Campion, R. Fan, D. McGrouther, S. McVitie, P. Steadman, C.H. Marrows, Asymmetric magnetic

- relaxation behavior of domains and domain walls observed through the FeRh first-order metamagnetic phase transition // *Phys. Rev. B.* — 2020. — Vol. 102. — P. 144304. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.102.144304>.
67. J.R. Massey, K. Matsumoto, M. Strungaru, R.C. Temple, T. Higo, K. Kondou, R.F.L. Evans, G. Burnell, R.W. Chantrell, Y. Otani, C.H. Marrows, Phase boundary exchange coupling in the mixed magnetic phase regime of a Pd-doped FeRh epilayer // *Phys. Rev. Materials.* — 2020. — Vol. 4. — P. 024403. <https://doi.org/10.1103/PhysRevMaterials.4.024403>.
68. Y. Wang, M.M. Decker, T.N.G. Meier, X. Chen, C. Song, T. Grünbaum, W. Zhao, J. Zhang, L. Chen, C.H. Back, Spin pumping during the antiferromagnetic–ferromagnetic phase transition of iron–rhodium // *Nature Communications.* — 2020. — Vol. 11. — P. 275. <https://doi.org/10.1038/s41467-019-14061-w>.
69. T. Nan, Y. Lee, S. Zhuang, Z. Hu, J.D. Clarkson, X. Wang, C. Ko, H. Choe, Z. Chen, D. Budil, J. Wu, S. Salahuddin, J. Hu, R. Ramesh, N. Sun, Electric-field control of spin dynamics during magnetic phase transitions // *Science Advances.* — 2020. — Vol. 6. — P. eabd2613. <https://doi.org/10.1126/sciadv.abd2613>.
70. M.G. Loving, Understanding the magnetostructural transformation in FeRh thin films PhD Thesis // Northeastern University. - 2013. <https://sci-hub.ru/https://search.proquest.com/openview/b6179359246344ef93da6b851a3d1ac1/1?pq-origsite=gscholar&cbl=18750> (accessed February 6, 2024).
71. X. Ye, N. Fortunato, A. Sarkar, H. Geßwein, D. Wang, X. Chen, B. Eggert, H. Wende, R.A. Brand, H. Zhang, H. Hahn, R. Kruk, Creating a Ferromagnetic Ground State with  $T_c$  Above Room Temperature in a Paramagnetic Alloy through Non-Equilibrium Nanostructuring // *Advanced Materials.* — 2022. — Vol. 34. — P. 2108793. <https://doi.org/10.1002/adma.202108793>.
72. R. Nadarajah, J. Landers, S. Salamon, D. Koch, S. Tahir, C. Doñate-Buendía, B. Zingsem, R.E. Dunin-Borkowski, W. Donner, M. Farle, H. Wende, B. Gökce, Towards laser printing of magnetocaloric structures by inducing a magnetic phase transition in iron-rhodium nanoparticles // *Sci Rep.* — 2021. — Vol. 11. — P. 13719. <https://doi.org/10.1038/s41598-021-92760-5>.
73. A. Biswas, S. Gupta, D. Clifford, Y. Mudryk, R. Hadimani, R. Barua, V.K. Pecharsky, Bulk-like first-order magnetoelastic transition in FeRh particles // *Journal of Alloys*

- and Compounds. — 2022. — Vol. 921. — P. 165993.  
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2022.165993>.
74. C. Baldasseroni, C. Bordel, A.X. Gray, A.M. Kaiser, F. Kronast, J. Herrero-Albillos, C.M. Schneider, C.S. Fadley, F. Hellman, Temperature-driven nucleation of ferromagnetic domains in FeRh thin films // *Applied Physics Letters*. — 2012. — Vol. 100. — P. 262401. <https://doi.org/10.1063/1.4730957>.
75. T.P. Almeida, R. Temple, J. Massey, K. Fallon, D. McGrouther, T. Moore, C.H. Marrows, S. McVitie, Quantitative TEM imaging of the magnetostructural and phase transitions in FeRh thin film systems // *Scientific Reports*. — 2017. — Vol. 7. — P. 17835. <https://doi.org/10.1038/s41598-017-18194-0>.
76. T.A. Taaev, A.A. Amirov, A.M. Aliev, A. Chirkova, I.V. Soldatov, R. Schäfer, Kerr microscopy study of magnetic phase transition in Fe<sub>49</sub>Rh<sub>51</sub> // *Physics of Metals and Metallography*. — 2022. — Vol. 123. — P. 402–406.
77. J.A. Arregi, F. Ringe, J. Hajduček, O. Gomonay, T. Molnár, J. Jaskowiec, V. Uhlíř, Magnetic-field-controlled growth of magnetoelastic phase domains in FeRh // *Journal of Physics: Materials*. — 2023. — Vol. 6. — P. 034003.
78. P. Ziogas, A.B. Bourlinos, P. Chatzopoulou, G.P. Dimitrakopoulos, T. Kehagias, A. Markou, A.P. Douvalis, Intriguing Prospects of a Novel Magnetic Nanohybrid Material: Ferromagnetic FeRh Nanoparticles Grown on Nanodiamonds // *Metals*. — 2022. — Vol. 12. — P. 1355. <https://doi.org/10.3390/met12081355>.
79. A. Smekhova, D. Ciuculescu, P. Lecante, F. Wilhelm, C. Amiens, A. Rogalev, B. Chaudret, X-Ray Magnetic Circular Dichroism Studies of FeRh Nanoparticles // *IEEE Transactions on Magnetics*. — 2008. — Vol. 44. — P. 2776–2779. <https://doi.org/10.1109/TMAG.2008.2001991>.
80. N. Kunitomi, M. Kohgi, Y. Nakai, Diffuse scattering of neutrons in the antiferromagnetic phase of FeRh // *Physics Letters A*. — 1971. — Vol. 37. — P. 333–334. [https://doi.org/10.1016/0375-9601\(71\)90695-5](https://doi.org/10.1016/0375-9601(71)90695-5).
81. A. Hillion, A. Cavallin, S. Vlaic, A. Tamion, F. Tournus, G. Khadra, J. Dreiser, C. Piamonteze, F. Nolting, S. Rusponi, K. Sato, T.J. Konno, O. Proux, V. Dupuis, H. Brune, Low Temperature Ferromagnetism in Chemically Ordered FeRh Nanocrystals // *Phys. Rev. Lett.* — 2013. — Vol. 110. — P. 087207. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.110.087207>.

82. R. Nadarajah, S. Tahir, J. Landers, D. Koch, A.S. Semisalova, J. Wiemeler, A. El-Zoka, S.-H. Kim, D. Utzat, R. Möller, B. Gault, H. Wende, M. Farle, B. Gökce, Controlling the Oxidation of Magnetic and Electrically Conductive Solid-Solution Iron-Rhodium Nanoparticles Synthesized by Laser Ablation in Liquids // *Nanomaterials*. — 2020. — Vol. 10. — P. 2362. <https://doi.org/10.3390/nano10122362>.
83. H.Y.Y. Ko, T. Suzuki, N.N. Phuoc, J. Cao, Fabrication and characterization of FeRh nanoparticles // *Journal of Applied Physics*. — 2008. — Vol. 103. — P. 07D508. <https://doi.org/10.1063/1.2832440>.
84. Z. Jia, J.W. Harrell, R.D.K. Misra, Synthesis and magnetic properties of self-assembled FeRh nanoparticles // *Applied Physics Letters*. — 2008. — Vol. 93. — P. 022504. <https://doi.org/10.1063/1.2952956>.
85. P. Benzo, S. Combettes, C. Garcia, T. Hungría, B. Pécassou, M.-J. Casanove, Epitaxial growth of a gold shell on intermetallic FeRh nanocrystals // *Crystal Growth & Design*. — 2020. — Vol. 20. — P. 4144–4149.
86. M. Liu, P. Benzo, H. Tang, M. Castiella, B. Warot-Fonrose, N. Tarrat, C. Gatel, M. Respaud, J. Morillo, M.J. Casanove, Magnetism and morphology in faceted B2-ordered FeRh nanoparticles // *EPL*. — 2016. — Vol. 116. — P. 27006. <https://doi.org/10.1209/0295-5075/116/27006>.
87. H.Y.Y. Ko, T. Suzuki, Synthesis and magnetic properties of self-organized FeRh nanoparticles // *Journal of Applied Physics*. — 2007. — Vol. 101. — P. 09J103. <https://doi.org/10.1063/1.2711285>.
88. M. Rosenberg, V. Kuncser, O. Crisan, A. Hernando, E. Navarro, G. Filoti, A Mössbauer spectroscopy and magnetic study of FeRh // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. — 1998. — Vol. 177. — P. 135–136. [https://doi.org/10.1016/S0304-8853\(97\)00662-8](https://doi.org/10.1016/S0304-8853(97)00662-8).
89. D. Ciuculescu, C. Amiens, M. Respaud, P. Lecante, A. Falqui, B. Chaudret, SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF FeRh NANOPARTICLES // *Mod. Phys. Lett. B*. — 2007. — Vol. 21. — P. 1153–1159. <https://doi.org/10.1142/S0217984907013857>.
90. V. Kuncser, M. Rosenberg, G. Principi, U. Russo, A. Hernando, E. Navarro, G. Filoti, Magnetic interactions in nanocrystalline FeRh alloys studied by in field Mössbauer

- spectroscopy // *Journal of Alloys and Compounds*. — 2000. — Vol. 308. — P. 21–29. [https://doi.org/10.1016/S0925-8388\(00\)00821-5](https://doi.org/10.1016/S0925-8388(00)00821-5).
91. H. Dong, Y.-C. Chen, C. Feldmann, Polyol synthesis of nanoparticles: status and options regarding metals, oxides, chalcogenides, and non-metal elements // *Green Chem.* — 2015. — Vol. 17. — P. 4107–4132. <https://doi.org/10.1039/C5GC00943J>.
92. A.M. Chirkova, Magnetocaloric properties and microstructure of FeRh-based alloys: PhD thesis. — M., 2018. — 114 с.
- 93\*. **A.S. Komlev**, E.A. Koroleva, I.D. Shabalkin, V.S. Rusakov, D.I. Komleva, T.Y. Kiseleva, A.Y. Degtyarenko, V.I. Zverev, R. Gimaev, E.Y. Gerasimov, N.S. Perov, P.V. Krivoshapkin. Temperature-induced mixed magnetic states in FeRh@FeO composite nanoparticles // *Materials Chemistry and Physics*. — 2024. — Vol. 314. — P. 128855. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2023.128855>.
94. **А.С. Комлев**. Механизмы магнитных фазовых переходов в сплавах на основе FeRh: маг. диссертация — М., 2022. — 49 с.
95. D. Cimpoesu, I. Dumitru, A. Stancu, DoFORC tool for calculating first-order reversal curve diagrams of noisy scattered data // *Journal of Applied Physics*. — 2019. — Vol. 125. — P. 023906. <https://doi.org/10.1063/1.5066445>.
96. Т.Ю. Киселева, **А.С. Комлев**, Г.П. Марков, В.Э. Павлов, Метод FORC: теоретические основы и практическое применение для исследования магнитных композитов природного и искусственного происхождения, ИФЗ РАН, Москва, 2022.
- 97\*. **A.S. Komlev**, R.A. Makarin, V.E. Maltseva, V.I. Zverev, A.S. Volegov, N.S. Perov. Magnetoresistance Features at the Magnetic Field-Induced Phase Transition in FeRh Thin Films // *Journal of Mathematical and Fundamental Sciences*. — 2023. — Vol. 55. — P. 16–28. <https://doi.org/10.5614/j.math.fund.sci.2023.55.1.2>.
98. O. Kazakova, R. Puttock, C. Barton, H. Corte-León, M. Jaafar, V. Neu, A. Asenjo, Frontiers of magnetic force microscopy // *Journal of Applied Physics*. — 2019. — Vol. 125. — P. 060901. <https://doi.org/10.1063/1.5050712>.
99. M.E. Matsnev, V.S. Rusakov, SpectrRelax: An application for Mössbauer spectra modeling and fitting, in: Olomouc, Czech Republic, 2012: pp. 178–185. <https://doi.org/10.1063/1.4759488>.

100. D.H. Jones, K.K.P. Srivastava, Many-state relaxation model for the Mossbauer spectra of superparamagnets // *Phys. Rev. B.* — 1986. — Vol. 34. — P. 7542–7548. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.34.7542>.
101. Akulov N.S., *Über den Verlauf der Magnetisierungskurve in starken Feldern*, *Zeitschrift für Phys.* — 1931. — Vol. 69.
102. Н.В. Мушников, *Магнетизм и магнитные фазовые переходы : учебное пособие*, Издательство Уральского университета. - 2017. <https://elar.urfu.ru/handle/10995/48961> (accessed August 9, 2021).
103. R. Costa, E. Lovell, R. Almeida, R. Pinto, L.F. Cohen, A.M. Pereira, J.P. Araujo, J.H. Belo, Landau theory-based relaxational modelling of first-order magnetic transition dynamics in magnetocaloric materials // *J. Phys. D: Appl. Phys.* — 2023. — Vol. 1. <https://doi.org/10.1088/1361-6463/acbe4e>.
104. N.W. Ashcroft, N.D. Mermin, *Solid state physics*, Holt, Rinehart and Winston, New York, 1976.
- 105\*. **A.S. Komlev**, R.A. Makarin, T.S. Ilina, D.A. Kiselev, A.M. Chirkova, N.A. Kulesh, A.S. Volegov, V.I. Zverev, N.S. Perov. 3D time-resolved analysis of the evolution metamagnetic phase transition in FeRh system. - 2022. <https://doi.org/10.48550/arXiv.2211.15984>.
106. I. Suzuki, T. Naito, M. Itoh, T. Taniyama, Barkhausen-like antiferromagnetic to ferromagnetic phase transition driven by spin polarized current // *Appl. Phys. Lett.* — 2015. — Vol. 107. — P. 082408. <https://doi.org/10.1063/1.4929695>.
107. J.S. Kouvel, Unusual Nature of the Abrupt Magnetic Transition in FeRh and Its Pseudobinary Variants // *Journal of Applied Physics.* — 1966. — Vol. 37. — P. 1257–1258. <https://doi.org/10.1063/1.1708424>.
108. A. Chirkova, K.P. Skokov, L. Schultz, N.V. Baranov, O. Gutfleisch, T.G. Woodcock, Giant adiabatic temperature change in FeRh alloys evidenced by direct measurements under cyclic conditions // *Acta Materialia.* — 2016. — Vol. 106. — P. 15–21. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2015.11.054>.
109. Y. Yokoyama, M. Usukura, S. Yuasa, Y. Suzuki, H. Miyajima, T. Katayama, MFM observation of magnetic phase transitions in ordered FeRh systems // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials.* — 1998. — Vol. 171. — P. 181–182. [https://doi.org/10.1016/S0304-8853\(97\)00953-0](https://doi.org/10.1016/S0304-8853(97)00953-0).

110. V.Z. Parton, *Fracture mechanics: from theory to practice* // CRC Press. - 1992.
111. I.V. Soldatov, R. Schäfer, Selective sensitivity in Kerr microscopy // *Review of Scientific Instruments*. — 2017. — Vol. 88. — P. 073701. <https://doi.org/10.1063/1.4991820>.
112. С.В. Вонсовский, *Магнетизм*, Наука. Гл. ред. физ.-мат. лит. - 1984.
113. Bulk-like first-order magnetoelastic
114. S.A. Nikitin, G. Myalikgulyev, M.P. Annaorazov, A.L. Tyurin, R.W. Myndyev, S.A. Akopyan // Giant elastocaloric effect in FeRh alloy, *Physics Letters A*. — 1992. — Vol. 171. — P. 234–236. [https://doi.org/10.1016/0375-9601\(92\)90432-L](https://doi.org/10.1016/0375-9601(92)90432-L).
115. A. Lengyel, G. Bazzó, A.I. Chumakov, D.L. Nagy, G. Hegedüs, D. Bessas, Z.E. Horváth, N.M. Nemes, M.A. Gracheva, E. Szilágyi, Synergy effect of temperature, electric and magnetic field on the depth structure of the FeRh/BaTiO<sub>3</sub> composite multiferroic // *Materials Science and Engineering: B*. — 2022. — Vol. 285. — P. 115939.
116. N.V. Baranov, E.A. Barabanova, Electrical resistivity and magnetic phase transitions in modified FeRh compounds // *Journal of Alloys and Compounds*. — 1995. — Vol. 219. — P. 139–148. [https://doi.org/10.1016/0925-8388\(94\)01375-6](https://doi.org/10.1016/0925-8388(94)01375-6).
117. C.J. Schinkel, R. Hartog, Magnetization and Electrical Resistivity of Near Equi-Atomic FeRh Alloys in Fields up to 370 kOe, in: *AIP Conference Proceedings* // American Institute of Physics. - 1973: pp. 1365–1367.
118. M.J. Jiménez, **A.S. Komlev**, R.R. Gimaev, V.I. Zverev, G.F. Cabeza. Electronic and thermoelectric properties of FeRh Pd-doped alloys: Ab initio study // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. — 2021. — Vol. 538. — P. 168258. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2021.168258>.
119. M.C. Ferreira, B. Pimentel, V. Andrade, V. Zverev, R.R. Gimaev, A.S. Pomorov, A. Pyatakov, Y. Alekhina, **A. Komlev**, L. Makarova, N. Perov, M.S. Reis. Understanding the Dependence of Nanoparticles Magnetothermal Properties on Their Size for Hyperthermia Applications: A Case Study for La-Sr Manganites // *Nanomaterials*. — 2021. — Vol. 11. — P. 1826. <https://doi.org/10.3390/nano11071826>.
120. D. Pchelina, V. Sedykh, N. Chistyakova, V. Rusakov, Y. Alekhina, A. Tselebrovskiy, B. Fraisse, L. Stievano, M.T. Sougrati, Alkaline-earth metal-doped perovskites

- La<sub>0.95</sub>A<sub>0.05</sub>MnO<sub>3+δ</sub> (A = Ca, Sr): New structural and magnetic features revealed by <sup>57</sup>Fe Mössbauer spectroscopy and magnetic measurements // *Journal of Physics and Chemistry of Solids*. — 2021. — Vol. 159. — P. 110268. <https://doi.org/10.1016/j.jpcs.2021.110268>.
121. E.S. Vavaev, M. Novoselova, N.M. Shchelkunov, S. German, **A.S. Komlev**, M.D. Mokrousov, I.V. Zelepukin, A.M. Burov, B.N. Khlebtsov, E.V. Lyubin, S. Deyev, A.A. Fedyanin, D.A. Gorin. CaCO<sub>3</sub> Nanoparticles Coated with Alternating Layers of Poly-L-Arginine Hydrochloride and Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> Nanoparticles as Navigable Drug Carriers and Hyperthermia Agents // *ACS Appl. Nano Mater.* — 2022. — Vol. 5. — P. 2994–3006. <https://doi.org/10.1021/acsanm.2c00338>.
122. B. Eggert, A. Schmeink, J. Lill, M.O. Liedke, U. Kentsch, M. Butterling, A. Wagner, S. Pascarelli, K. Potzger, J. Lindner, T. Thomson, J. Fassbender, K. Ollefs, W. Keune, R. Bali, H. Wende // Magnetic response of FeRh to static and dynamic disorder, *RSC Adv.* — 2020. — Vol. 10. — P. 14386–14395. <https://doi.org/10.1039/D0RA01410A>.
123. R.E. Vandenberghe, E. De Grave, C. Landuydt, L.H. Bowen. Some aspects concerning the characterization of iron oxides and hydroxides in soils and clays // *Hyperfine Interact.* — 1990. — Vol. 53. — P. 175–195. <https://doi.org/10.1007/BF02101046>.
124. S. Mitra, *Applied Mössbauer Spectroscopy* // *Physics and Chemistry of Earth*. — 1992. — Vol. 11. — P. 197.

\* Обозначены работы, написанные диссертантом, по материалам которых подготовлена данная диссертация.

## БЛАГОДАРНОСТИ

В заключение благодарю людей, которые оказали помощь в научном исследовании, представленном в диссертации.

Во-первых, выражаю искреннюю благодарность своему научному руководителю проф. Перову Николаю Сергеевичу за общее курирование работ по теме диссертации, за всестороннюю поддержку и помощь при возникновении любых затруднений. Особую благодарность выражаю коллективу кафедры магнетизма, чья педагогическая деятельность позволила в полном объеме овладеть знаниями физики магнитных явлений, а благоприятная неформальная обстановка способствовала развитию научной деятельности.

Во-вторых, благодарю моих коллег и соавторов: проф. Баранова Н.В. (ИФМ УрО РАН) и Чиркову А.М. (TU Darmstadt) за синтез исследуемых объемных сплавов и плодотворное обсуждение полученных экспериментальных результатов, группу Prof. Tomoyasu Taniyama (Nagoya University) за синтез пленочных образцов, группу Кривошапкина П.В. за синтез наночастиц. Карпенкова Д.Ю. (НИТУ МИСИС) за переданный научный опыт и конструктивное обсуждение полученных результатов, Грановского А.Б. за советы и конструктивную критику выбираемых теоретических подходов. Зверева В.И. (ВНИИА) за организацию научной коммуникации. Волегова А.С. (УрФУ) за помощь в проведении экспериментальных исследований и полученные советы. Киселева Д.А., Ильину Т.С. (НИТУ МИСИС) и Герасимова Е.Ю. (Институт катализа имени Г. К. Борескова) за предоставленные результаты микроскопических исследований. Русакова В.С., Киселеву Т.Ю. и Комлеву Д.И. (МГУ) за помощь в измерениях эффекта Мессбауэра. Амирова А.А., Алиева А.М., Гамзатова А.Г. (ДФИЦ РАН) за полезные дискуссии калорических эффектов. Тааеву Т.А. (ДФИЦ РАН), Солдатову И. (Leibniz IFW Dresden) и Merkel G.D. (Wigner Research Centre for Physics) за поддержку в продолжении начатых в диссертации исследований. Темнова В.В. (École polytechnique), Могунова Я. А. и Калашникову А.М. (Физико-технический институт им. А. Ф. Иоффе) за плодотворное обсуждение фото-индуцируемых магнитоакустических эффектов в сплавах на основе FeRh. Отдельную благодарность выражаю Алехиной Ю.А. (University of Cambridge) за отзывчивость, дружескую поддержку и каждодневную помощь в лаборатории.