

ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ
И МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА

УДК 537.638.5

ОСОБЕННОСТИ МАГНИТНЫХ И МАГНИТОТЕПЛОВЫХ СВОЙСТВ
СПЛАВОВ Fe–Rh В ОБЛАСТИ ФАЗОВОГО ПЕРЕХОДА
АНТИФЕРРОМАГНЕТИК–ФЕРРОМАГНЕТИК

© 2020 г. Р. Р. Гимаев^a, А. А. Ваулин^b, А. Ф. Губкин^b, В. И. Зверев^c, *

^aООО “ПМТ и К”, ул. Промышленная, 4, Троицк, Москва, 108840 Россия

^bИнститут физики металлов им. М.Н. Михеева, УрО РАН, ул. С. Ковалевской, 18, Екатеринбург, 620108 Россия

^cМосковский государственный университет им. М.В. Ломоносова, ул. Ленинские горы, 1, Москва, 119991 Россия

*e-mail: vi.zverev@physics.msu.ru

Поступила в редакцию 15.04.2020 г.

После доработки 14.05.2020 г.

Принята к публикации 15.05.2020 г.

Настоящая работа содержит обзор литературы, посвященной изучению сплавов на основе железо–родий (Fe–Rh). В обзоре рассматриваются кристаллические, магнитные и электронные свойства сплава FeRh и его производных как для объемных материалов, так и для тонких пленок и наноструктурированных объектов. Анализируются особенности фазового перехода первого рода антиферромагнетик–ферромагнетик, обсуждаются различные объяснения его природы. Представлены различные подходы к изготовлению сплавов на основе железо–родий, и проведен анализ влияния методов термической обработки на свойства материала и их повторяемость при измерениях магнитотепловых свойств. Раскрываются причины рекордных значений магнитокалорического эффекта (МКЭ), наблюдаемого в материале, а также обсуждаются перспективы практического применения данного сплава в технологии магнитного охлаждения, медицине, электронике, технологиях магнитной записи информации.

Ключевые слова: железо–родий, магнитокалорический эффект, фазовые переходы, магнитная память, магнитное охлаждение, биомедицина

DOI: 10.31857/S0015323020090041

ВВЕДЕНИЕ

В последние годы существенно возрос интерес научного сообщества к сплавам на основе Fe–Rh [1–7]. За прошедшее десятилетие опубликовано более 300 работ в научных журналах, индексируемых системами Scopus и Web of Science, при этом количество публикаций возрастает год от года. Внимание ученых к сплавам на основе Fe–Rh обусловлено двумя основными причинами: во–первых, фундаментальные исследования интересны для выяснения природы магнитного фазового перехода первого рода, наблюдаемого в данном семействе сплавов и объяснения причины гигантских значений магнитокалорического эффекта (МКЭ), во–вторых, сплавы на основе Fe–Rh являются перспективными с точки зрения практического применения. Дело в том, что фазовый переход в сплавах на основе железо–родий, в том числе, легированных другими металлами, происходит в области температур, близких к комнатным (+7...+60°C). Именно возможность их использования в этой “удобной” области температур (нет необходимости получения сверхнизких температур или силь-

ного нагрева) обуславливает их широкое применение, например, в технологии магнитной записи [8]. Основным недостатком, некоторым образом ограничивающим применение материала, является высокая рыночная стоимость родия. В то же время вопрос стоимости не играет большой роли в высокотехнологичной медицине, где сплавы железо–родий широко применяются в технологии контролируемого высвобождения лекарств из имплантируемых устройств [9–11].

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

Близкие к стехиометрическому составу $Fe_{50}Rh_{50}$ сплавы в равновесном состоянии образуют структуру типа CsCl и имеют ферромагнитное (ФМ) упорядочение до температуры Кюри ($T_C = 680$ K)

[1]. При последующем охлаждении сплав испытывает магнитный фазовый переход в антиферромагнитное (АФМ) состояние при температуре около 323 К – переход первого рода сопровождается существенными изменениями в кристаллической структуре, поэтому его можно отнести к магнитоструктурному. В сплавах Fe–Rh при переходе не происходит нарушения симметрии кристалла, при этом наблюдается расширение кристаллической решетки с увеличением объема приблизительно на 1%. Физические свойства сплавов Fe–Rh существенным образом зависят от состава и процедуры приготовления образцов [7] (длительность и температура отжига, процедура закалки, давление и состав окружающей среды). Получение материалов с большими значениями МКЭ требует точного соблюдения всех нюансов технологической обработки сплава.

Сплавы Fe–Rh с соотношением атомов железа и родия около 1 : 1 являются материалами, проявляющими максимальные значения МКП из известных на сегодняшний день материалов. Величины ΔS_M и ΔT достигают значений 20 Дж кг⁻¹ К⁻¹ и 13 К в магнитных полях 2 Тл, и втрое превышают значения МКП чистого гадолиния. Отметим, что величина МКЭ в сплавах Fe–Rh в 1.5 раза больше, чем в других известных на сегодняшний день сплавах с гигантским МКЭ: Gd₅Si_{4-x}Ge_x [12], La(Fe_xSi_{1-x}) [13], MnFeP(As,Ge) [14]. Важно подчеркнуть, что в упомянутых сплавах гигантские значения МКЭ были обнаружены позднее, чем в сплавах Fe–Rh. Таким образом, можно утверждать, что исследования магнитокалорических свойств сплавов Fe–Rh дали толчок к разворачиванию широких исследований и открытию других сплавов и соединений с фазовыми переходами первого рода, обладающих гигантским МКЭ.

Гигантская величина МКЭ в сплаве Fe–Rh впервые обнаружена на физическом факультете Московского государственного университета им. М.В. Ломоносова в начале 1990-х гг. [15–18]. Как отмечено выше, до настоящего момента данные сплавы имеют максимальную экспериментально обнаруженную величину МКЭ, и их можно рассматривать в качестве мирового “эталона” для сравнения.

МКЭ очень чувствителен к магнитным и магнитоструктурным фазовым переходам. Именно поэтому экспериментальные измерения МКЭ нередко применяют для детального исследования магнитных фазовых переходов и магнитных фазовых диаграмм в различных материалах. Например, температурные и полевые зависимости МКЭ могут быть использованы для определения температуры фазового перехода в тех случаях, когда другие магнитные или тепловые измерения не дают точных результатов [19]. Для изучения особенностей магнитных фазовых переходов первого

рода “магнитокалорическим методом” наиболее подходящими материалами являются сплавы на основе Fe–Rh, поскольку они испытывают единственный фазовый переход первого рода АМФ–ФМ (в отличие от других материалов, которые могут испытывать несколько переходов разного рода) в области магнитных полей и температур, “удобной” для изучения (относительно небольшая величина магнитного поля 1–2 Тл может быть создана широкодоступными источниками магнитного поля, также не требуется радикальное охлаждение или нагрев).

Расширение области практического применения сплавов на основе Fe–Rh можно достичь их легированием небольшими добавками металлов Pd, Pt, Ni. При этом на сегодняшний день в литературе отмечается ограниченное количество работ, посвященных исследованию таких сплавов [20–22]. Известно, что легирование сплавов Fe–Rh металлами позволяет получить смещение температуры фазового перехода и, соответственно, точки максимума МКЭ в широкой области температур. Кроме того, исследование таких сплавов интересно с фундаментальной точки зрения для прояснения механизмов магнитоструктурного фазового перехода первого рода, сопровождающегося гигантским МКЭ.

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

КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА, ФАЗОВЫЙ ПЕРЕХОД АФМ–ФМ, МАГНИТНЫЕ И ЭЛЕКТРОННЫЕ СВОЙСТВА

В 1938 г. Fallot [1, 23] впервые экспериментально показал, что при повышении температуры упорядоченный магнитомягкий сплав Fe_{0.5}Rh_{0.5} испытывает фазовый переход первого рода из антиферро-

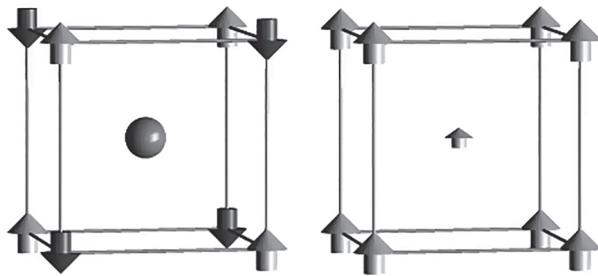


Рис. 1. Структура $\text{Fe}_{0.5}\text{Rh}_{0.5}$ в АФМ (слева) и ФМ (справа) состояниях (на схеме атомы Fe в вершинах куба, атомы Rh – в центре), стрелками схематично изображены величины магнитных моментов атомов железа и родия [38].

магнитной (АФМ) фазы в ферромагнитную фазу (ФМ). Этот переход происходит при температуре $T_{\text{tr}} \sim 320$ К и сопровождается увеличением объема примерно на 1% [24–26]. В [27] на основе расчетов из первых принципов получено увеличение объема ячейки на 2.4%. Фазовый переход проявляет температурный гистерезис и температурную область существования двух фаз: АФМ и ФМ [28]. Рентгенографические исследования показали, что переход АФМ–ФМ является изоструктурным [29]. Как при переходе АФМ–ФМ при нагревании, так и обратном переходе ФМ–АФМ при охлаждении сплавы FeRh проявляют эффект памяти температуры [30].

Сплав $\text{Fe}_{0.5}\text{Rh}_{0.5}$ имеет кристаллическую структуру типа CsCl [23, 29]: каждый атом Rh расположен в центре куба, на восьми вершинах которого находятся атомы Fe. Из нейтронографических исследований и мессбауэровской спектроскопии известно, что в ферромагнитной фазе присутствует коллинеарное упорядочение магнитных моментов (рис. 1, справа) атомов Fe ($3.2 \mu_B/\text{атом}$) и Rh ($0.9 \mu_B/\text{атом}$) [31, 32]. При более низкой температуре (ниже 320 К) наблюдается АФМ структура, в которой атомы Fe образуют две магнитные подрешетки с противоположными направлениями магнитных моментов (рис. 1, слева). Магнитные моменты атомов Fe в АФМ фазе составляют $3.3 \mu_B$ [33], атомы Rh имеют нулевые значения магнитного момента [34, 35]. Данное поведение магнитной структуры показано также из теоретических рассмотрений, основанных на первых принципах [36].

При температуре около $T_C = 675$ К (температура Кюри) сплавы FeRh испытывают фазовый переход второго рода в параметрмагнитную (ПМ) фазу, приложение гидростатического давления (до 60 кбар) смешает этот переход в сторону высоких температур [25, 37].

Важно отметить, что авторами работ [39, 40] показано, что в АФМ-фазе кубическая B2-структура не является стабильной. Стабильной струк-

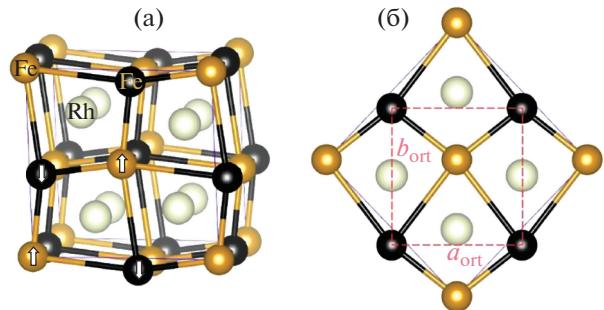


Рис. 2. Орторомбическая структура АФМ-фазы сплава Fe–Rh (а), показанная в работе [39], и ее проекция на плоскость 001 (б).

турой в АФМ фазе является орторомбическая (рис. 2), энергия которой всего на несколько мэВ/атом меньше, чем энергия кубической B2-структуры. Стабильность орторомбической структуры также рассмотрена авторами работы [27].

В области фазового перехода первого рода сплавы $\text{Fe}_{1-x}\text{Rh}_x$ ($0.46 < x < 0.52$) проявляют различные функциональные свойства, такие как гигантская магнитострикция (величина объемной магнитострикции $\omega = 8.2 \times 10^{-3}$) [41], значительное уменьшение сопротивления [37], что приводит к гигантскому магнитосопротивлению при комнатных температурах во время перехода АФМ–ФМ, вызванного магнитным полем (изменение сопротивления $\Delta R/R \sim 50\%$) [42]. При приближении из ФМ-области к точке фазового перехода ФМ–АФМ происходит увеличение коэрцитивной силы сплава FeRh до бесконечного значения [43]. В сплавах, легированных третьим металлом, наблюдается также резкое падение удельного сопротивления до 43% при температуре фазового перехода АФМ–ФМ [44]. Кроме того, в сплавах $\text{Fe}_{1-x}\text{Rh}_x$ ($0.46 < x < 0.52$) при изменении магнитного поля показаны большие значения изотермического изменения энтропии ΔS ($\Delta S = 12.58 \text{ Дж}/\text{кг К}$) [15], что вызывает гигантский МКЭ. Авторы работы [45] на основе измерений намагниченности делают вывод о том, что магнитоструктурный фазовый переход происходит не за 1 шаг, а в результате многошагового процесса, в котором проявляются различные механизмы зарождения и роста новой ФМ-фазы.

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

Известно, что температура фазового перехода в FeRh зависит от величины магнитного поля [46].

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

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

Фазовые переходы первого рода сопровождаются поглощением или выделением скрытой теплоты [53] перехода. Фазовый переход АФМ–ФМ в сплавах FeRh, при росте температуры или внешнего магнитного поля сопровождается поглощением теплоты. Обратный переход ФМ–АФМ, вызванный понижением температуры или магнитного поля, происходит с выделением теплоты [54]. Величина скрытой теплоты перехода первого рода в сплавах FeRh зависит от магнитного поля. В работе [55] исследовали тепловые эффекты при переходе в сильных магнитных полях до 14 Тл. Авторы показали уменьшение скрытой теплоты перехода при увеличении магнитного поля как при нагревании (переход АФМ–ФМ), так и при охлаждении

(переход ФМ–АФМ). Также в работе [55] продемонстрирован переход АФМ–ФМ–АФМ, вызванный возрастанием/уменьшением поля при фиксированной температуре 280 К в $\text{Fe}_{48}\text{Rh}_{52}$. Показано, что такой переход при данной температуре происходит при росте магнитного поля до 12 Тл.

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

Авторы работы [57] отмечают, что из известных на сегодняшний день материалов, только химически упорядоченный FeRh претерпевает фазовый переход АФМ–ФМ при температурах, близких к комнатной. Тем не менее стоит упомянуть сплавы Гейслера [58, 59], в которых фазовый переход (в том числе и первого рода) может происходить при температурах, близких к комнатным и сопровождаться большими значениями МКЭ. В работе [57] был получен многослойный материал, включающий чередующиеся слои Co/Ru/Co и CoNi/Pd, в котором есть переход из состояния с антипараллельным направлением магнитных моментов с нулевой остаточной намагниченностью в состояние с параллельными направлениями магнитных моментов с высоким значением остаточной намагниченности. При этом может быть подобрана температура такого перехода в многослойном материале. С точки зрения температурной зависимости остаточной намагниченности это поведение имитирует фазовый переход АФМ–ФМ в сплавах FeRh. Измерения МКЭ в таком материале авторы не проводили. Исследования магнитных свойств многослойных структур других составов, подобных рассмотренным, представлены также в работе [60].

В пленках FeRh при фазовом переходе АФМ–ФМ, вызванном магнитным полем, проявляется гигантское отрицательное магнитосопротивление, величина которого $\Delta R/R \sim 45\text{--}60\%$ [42, 61–65] близка к значениям для объемных сплавов FeRh [42]. Гигантское магнитосопротивление при комнатных температурах наблюдается в тонких пленках FeRh с добавками никеля [66]. Оно также ожидается и в многослойных структурах FeRh, состоящих из чередующихся слоев с магнитными и немагнитными атомами [65]. Эффект гигантского магнитосопротивления в области перехода АФМ–ФМ мо-

жет быть использован для производства датчиков магнитного поля [62]. Значительное уменьшение сопротивления пленки FeRh при фазовом переходе АФМ–ФМ перспективно для создания компонент электроники на основе железо–родиевых многослойных структур. Пленки FeRh в области фазового перехода имеют большой скачок намагниченности, следовательно, имеют большую величину МКЭ. С другой стороны, из-за гигантского магнитосопротивления плотность тока (как величина, обратная сопротивлению) через пленку Fe–Rh чувствительна к переходу АФМ–ФМ. Управление величиной плотности тока в такой системе можно производить также внешним магнитным полем посредством МКЭ в пленках Fe–Rh.

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

Расчеты, основанные на первых принципах, показывают наличие существенных изменений, происходящих в электронной структуре [67–74]. При этом теоретические расчеты подтверждаются экспериментальными исследованиями [4, 6, 75, 76]. Более того, высказывают предположения, что магнитные фазовые переходы в сплавах на основе FeRh имеют электронную природу [77], а причиной резкого АФМ–ФМ перехода является изменение электронной части энтропии [78–80], которое происходит вследствие изменения плотности состояний на поверхности Ферми из-за изменений в зонной структуре при переходе АФМ–ФМ [81]. Проведено также теоретическое изучение оптического поглощения в фазах АФМ, ФМ и ПМ сплавов FeRh [82], в результате которого показано, что каждой магнитной фазе соответствуют свои характерные пики на оптических спектрах поглощения. Такие эффекты, как гигантское магнитосопротивление, изменение электронной части теплоемкости при переходе АФМ–ФМ, связаны с особенностями зонной структуры сплава, поэтому исследование электронных свойств сплавов FeRh может быть важно для выяснения физики магнитного перехода.

В работе [68] приведены результаты расчетов зонной структуры из первых принципов на основе метода присоединенных сферических волн, которые проводили для выяснения зависимости полной энергии и магнитного момента упорядоченного сплава FeRh от объема кристаллической решетки. Авторы показали существование решений, соответствующих АФМ и ФМ состояниям, в широком диапазоне объемов. При этом обнаружено,

что равновесное состояние при нулевом давлении и комнатной температуре является АФМ. Метастабильное ФМ состояние по энергии находится немного выше чем АФМ состояние и имеет минимум энергии при увеличении параметра решетки на 0.5%. Отсюда ФМ состояние может быть достигнуто путем создания магнитных или тепловых возбуждений.

Электронные свойства FeRh были рассмотрены в работах [69, 70, 73, 75, 78, 83–95]. Феноменологическое толкование АФМ–ФМ перехода в сплавах FeRh с точки зрения увеличения плотности состояний в результате гигантского объемного расширения представлено в работе [87]. Авторы пересмотрели соотношение между плотностью состояний на уровне Ферми и знаком косвенного взаимодействия в рамках простой теоретической модели. В результате показано, ФМ состоянию соответствует высокая плотность состояний на уровне Ферми. В работе [69] из теоретических расчетов получено, что переход АФМ–ФМ в FeRh вызван магнитными возмущениями. Аналитическое выражение изменения энтропии при переходе, полученное в работе [96] для коррелированных металлических ферромагнетиков, показывает сильную зависимость от электронной структуры.

Рассмотрение электронных свойств сплавов Fe–Rh в ПМ состоянии представлено в работе [83]. Методом Корринги–Кона–Ростокера рассчитаны зонная структура и плотность состояний.

Зонный спектр FeRh состоит из двух гибридизированных систем *d*-зон. Нижняя система *d*-зон заполнена полностью, в то время как более высокие *d*-зоны атомов заполнены чуть более, чем на половину. Несмотря на сильную гибридизацию между *d*-состояниями Fe и Rh, более низкая система *d*-зон состоит в основном из состояний электронов Rh, в то время как более высокие *d*-зоны связаны с локализованными состояниями Fe. Соответственно, получены [83] следующие значения парциальных плотностей состояний (в единицах состояний на Ридберг на ячейку) при энергии Ферми E_F : $N(E_F)^{Fe} = 37.2$; $N(E_F)^{Rh} = 20.4$.

В работе [97] экспериментально показано, что электронная часть энтропии зависит от изменения магнитного поля в объемных образцах сплава железо–родий, легированных Ni. Авторы отмечают, что “такой результат проливает некоторый свет на особенности фазового перехода в FeRh и может объяснить поведение целого класса систем, в которых носители свободных зарядов обуславливают ключевые свойства материала, такие, как, например, в случае сплавов железо–родий, легированных никелем, зонный магнетизм”.

В работе [98] на основе разработанной модели зонной структуры АФМ $Fe_{50}Rh_{50}$ изучено влияние замещающих примесей на электронные и магнитные свойства. Установлено, что примеси Fe, заме-

щающие Rh, приводят к возмущениям, распространяющимся по крайней мере на ближайших соседей примеси. Магнитный момент атома железа увеличивается при этом до $3.5 \mu_B$. Такое замещение приводит к зарождению ФМ областей в АФМ матрице, и может быть движущей силой перехода АФМ–ФМ в сплавах FeRh. Замещение атомов Fe примесями Rh приводит к менее выраженному и более локализованному эффекту. Влияние изолированных примесей Fe на электронную структуру и магнитные свойства кубической АФМ ячейки FeRh исследовано также в работе [99]. Предложен возможный механизм перехода от АФМ в ФМ состояния, вызванный увеличением концентрации Fe.

Спиновые и орбитальные моменты атомов Fe и Rh пленки FeRh могут быть получены из рентгеновских измерений методом XMCD (X-ray magnetic circular dichroism). В работе [85] показано, что магнитные моменты отдельных атомов железа и родия возрастают при росте температуры в области перехода, в то время как отношение этих моментов остается постоянным. Данное поведение объясняется неоднородным состоянием в области сосуществования ФМ и АФМ фаз, в которых образовавшиеся ФМ домены существуют вместе с оставшимися областями антиферромагнетизма.

Фазовый переход в пленках FeRh характеризуется большей шириной и большим температурным гистерезисом свойств (намагниченность, изменение магнитной части энтропии) относительно объемных образцов FeRh [100]. В работе [101] в результате исследований электрического сопротивления пленок $\text{Fe}_{49.7}\text{Rh}_{50.3}$ и $\text{Fe}_{48.9}\text{Rh}_{51.1}$ показан резкий АФМ–ФМ переход на обеих исследованных пленках. При этом пленка $\text{Fe}_{49.7}\text{Rh}_{50.3}$ имеет слабый температурный гистерезис намагниченности шириной около 20 К. Данное значение лишь в 2 раза превышает гистерезис объемных сплавов. На ширину гистерезиса также может оказывать влияние температура отжига [102]. Представленные в [101] результаты показывают, что способ строгого контроля эквиатомного состава при изготовлении пленки может быть эффективен для получения пленок FeRh с резкими магнитными фазовыми переходами при низких температурах. При этом время отжига может быть минимальным, что важно для перспективы массового изготовления.

Ширину фазового перехода АФМ–ФМ в пленках FeRh и температуру перехода можно регулировать облучением пленки потоком ионов. В частности, в работе [103] показано уширение перехода и понижение температуры перехода при увеличении интенсивности потока ионов Ne^+ .

Исследование свойств сплавов FeRh, имеющих объемноцентрированную кубическую решетку (ОЦК) и гранецентрированную кубическую решетку (ГЦК) проведено авторами работы [104]. ОЦК сплав FeRh был изготовлен методом, полу-

чившим название melt spinning – расплав попадает на холодный врачающийся диск, ГЦК-сплав получен в шаровой мельнице. В результате спектроскопических измерений получено, что ОЦК фаза, полученная из ГЦК-фазы, менее упорядочена, чем ОЦК-фаза, полученная в результате melt spinning. В первом случае в ОЦК-структуре имеется около 40% атомов Fe, около которых из 8 атомов Rh один заменяется на атом Fe (нарушение порядка ОЦК-структуры).

ГЦК-структура нанокристаллических сплавов FeRh, полученных в шаровой мельнице, рассматривается также в работах [105–111]. Отмечается, что нанокристаллическая ГЦК-фаза является парамагнитной при комнатных температурах. Проведены измерения намагниченности и восприимчивости составов $\text{Fe}_x\text{Rh}_{100-x}$ ($26 < x < 65$). Отмечено, что в изготовленных образцах наблюдается прямая зависимость среднего размера кристаллитов от содержания Rh: средний размер кристаллитов растет от 9 до 17 нм при увеличении содержания Rh в сплаве от 35 до 74 ат. %. Это поведение хорошо согласуется с тем, что нижний предел размера кристаллитов растет при увеличении пластичности материала, которая возрастает с увеличением содержания родия в сплаве. Измерения ас-восприимчивости и восприимчивости в режиме ZFC (zero-field cooling) показали, что температура максимума T_{\max} на температурных кривых слабо зависит от амплитуды приложенного поля и его частоты. При низкой температуре обмен между некомпенсированными моментами кристаллитов проводится через замороженные моменты границ кристаллитов – поведение, свойственное кластерному стеклу. Повышение температуры до точки замораживания границ приводит к тому, что кристаллиты становятся не связанными (обмен разрушается), и восприимчивость достигает максимума. Ненулевая остаточная намагниченность сохраняется до температур, значительно превышающих T_{\max} , что показывает, что моменты кристаллитов существуют в суперпарамагнитной области, блокируя состояния выше температуры T_{\max} .

Теоретические расчеты из первых принципов магнитных свойств сплавов Fe–Rh проведены авторами работ [71, 112–115]. Результаты показывают, что в упорядоченном FeRh наблюдаются постоянные значения магнитных моментов атомов Fe и Rh для широкого диапазона значений параметра кристаллической решетки. При уменьшении параметра решетки магнитные моменты как ФМ, так и АФМ-фаз обнуляются. Давлением сжимали решетку, и считали, как при этом меняется магнитный момент атомов, т.е. была определена зависимость магнитного момента от параметра решетки. Параметр решетки указан в относительных единицах (см. рис. 2 указанной статьи). Показана сильная

зависимость сверхтонкого магнитного поля на атом Fe от атомной конфигурации его окружения. Добавление атомов Rh в непосредственной близости от атомов Fe приводит к потере магнитной связи.

Теоретические рассмотрения магнитных свойств из первых принципов [71] показывают, что очень слабые изменения стехиометрического состава Fe–Rh оказывают сильное влияние на фазовый переход. В частности, рассматривали наличие небольшой доли (до 2 процентов) замещений атомов Rh атомами Fe в сплаве и атомов железа атомами родия, которое наблюдается в реальных материалах. Переход в FeRh проявляется в результате тонкого баланса конкурирующих электронных взаимодействий, которые нарушаются при малейших изменениях в составе. Например, авторы отмечают, что замещение всего 2% атомов Rh атомами Fe приводит к изменению температуры перехода на 200 К. В работе делается пессимистичное предположение о том, что по причине гиперчувствительности к таким нарушениям в стехиометрии, сплав Fe–Rh, вероятно, не может быть технологически полезным магнитным материалом. В работе также приведены результаты расчетов изотермического изменения энтропии $|\Delta S| = 21.1 \text{ Дж/К кг}$ в поле 2 Тл при переходе АФМ–ФМ и отмечен большой электронный вклад 40% в эту величину.

Магнитооптические свойства пленок Fe–Rh начали исследовать сравнительно недавно [116–119]. Эффект Керра на пленках Fe–Rh имеет максимальное отрицательное значение при температуре фазового перехода АФМ–ФМ и наблюдается при энергии фотона около 3.8 эВ [116, 117]. На пленках $\text{FeRh}_{100-x}\text{Pt}_x$ (легированных платиной) наблюдаются два отрицательных пика: больший пик при энергии фотона в 3.8 эВ и меньший пик при энергии 4.7 эВ [118, 119].

В работе [120] представлены результаты исследований пленки Fe–Rh на основе ферромагнитного резонанса около температуры фазового перехода АФМ–ФМ. Были определены перпендикулярные и параллельные константы одноосной и четырехкратной анизотропии $K_U^\perp = (5.2 \pm 0.1) \times 10^5 \text{ Дж/м}^{-3}$, $K_1^\perp = (0.23 \pm 0.8) \text{ Дж/м}^{-3}$, $K_U^\parallel = (7.3 \pm 1.6) \times 10^2 \text{ Дж/м}^{-3}$, $K_1^\parallel = (6.4 \pm 0.8) \times 10^3 \text{ Дж/м}^{-3}$ и отмечена слабо выраженная анизотропия в пленке FeRh. Получено значение g -фактора 2.05 ± 0.06 , близкое по значению к величине g -фактора электрона, что отражает слабое спин-орбитальное взаимодействие в Fe–Rh. Существование перпендикулярной магнитокристаллической анизотропии в пленке Fe–Rh на подложке MgO показано также в работе [121].

В ряде работ [122–124] представлены результаты исследований мультиферроиков, которые представляют собой тонкую пленку FeRh на пьезоэлектрической подложке. Отмечено, что взаимодействие между слоями ферромагнетика и пьезоэлектрика позволяет воздействовать на магнитные свойства с помощью электрического поля, что делает такие материалы многообещающими для практического применения. Например, в работе [125] показано уменьшение потерь за счет гистерезиса в результате контролируемой деформации с эффектом памяти в тонких пленках FeRh на (011)-PMN–PT пьезоэлектрических подложках, что в свою очередь позволяет увеличивать хладоемкость. Возможность управления МКЭ электрическим полем в таких структурах показана в работе [126], в которой получено, что в структурах $\text{FeRh}_{0.96}\text{Pd}_{0.04}/(1 - x)\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_{3-x}\text{PbTiO}_3$ (PMN–PT) во внешних электрических полях с напряженностью в диапазоне от 0 до 8 кВ/см максимальное изменение магнитной части энтропии ΔS_M незначительно уменьшается от 15.27 до 14.54 мДж/(см³ К), тогда температура, при которой наблюдается максимум изменения энтропии, существенно возрастает от 305 до 325 К при увеличении приложенного электрического поля (рис. 3). При этом хладоемкость изменяется от 457 до 468 мДж/см³. Актуальный обзор работ, посвященных исследованию таких гетероструктур на основе пленки FeRh представлен в работе [127].

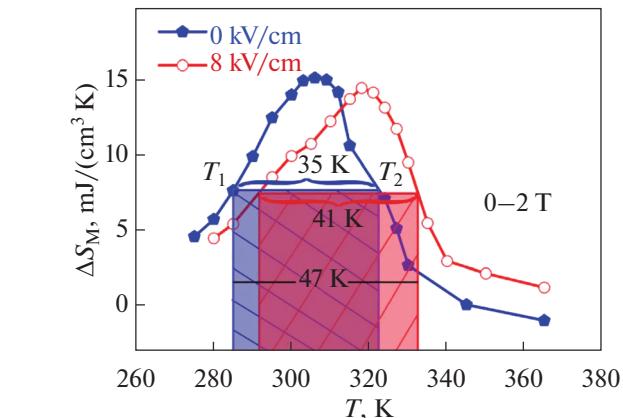


Рис. 3. Температурная зависимость $\Delta S_M(T)$ пленки $\text{FeRh}_{0.96}\text{Pd}_{0.04}/\text{PMN}-\text{PT}$ при изменении магнитного поля от 0 до 2 Тл в электрических полях 0 и 8 кВ/см [126].

В работе [128] показано, что динамика фазового перехода существенным образом зависит от толщины пленки, и должна учитывать ослабление или усиление степени деформации решетки, что в результате дает более низкую температуру перехода и больший гистерезис в более тонких пленках. Эти результаты позволили понять природу теплового гистерезиса и динамики перехода в ультратонких пленках FeRh.

Авторы работы [129] исследовали влияние эпиксиальных напряжений и искажений решетки на

магнитные и транспортные свойства пленки FeRh. Для этого были изготовлены пленки FeRh на подложках из монокристаллов SrTiO_3 , LaAlO_3 , MgO . На подложках SrTiO_3 и MgO рост пленки осуществляется с поворотом решетки FeRh на 45° по отношению к подложке. Напротив, рост пленки FeRh, выращенной на LaAlO_3 , происходит в смешанной ориентации “куб-на-кубе” с одновременным разворотом части пленки на 45° в плоскости подложки. Критическая температура для магнитного фазового перехода FeRh меняется в диапазоне от 405 до 360 К из-за влияния различных деформаций, возникающих в процессе роста. Гигантское магнитосопротивление достигает максимума при температуре 380, 340 и 320 К для тонких пленок, выращенных на SrTiO_3 , MgO , LaAlO_3 , соответственно. В работе [130] показано, что температура перехода в эпитаксиальных тонких пленках FeRh зависит как от толщины, так и от степени деформации: температура перехода T_{tr} понижается с уменьшением толщины пленки и увеличивается с ростом отношения c/a . Для пленок без деформаций T_{tr} падает ниже комнатной в пленках с толщиной менее 15 нм. Деформация растяжения приводит к уменьшению T_{tr} , а деформация сжатия — к увеличению. Для технологических применений выше комнатной температуры эпитаксиальные тонкие пленки FeRh на подложках KTaO_3 могут быть хорошими кандидатами для использования в устройствах магнитной памяти, так как, например, пленки толщиной 10 нм обладают температурой перехода, сравнимой с объемным материалом.

Магнитные переходы в сплавах Fe–Rh можно регулировать путем изменения параметра решетки. Одним из способов его является приложение высокого давления. В работе [131] показаны результаты исследования структуры сплава $\text{Fe}_{50}\text{Rh}_{50}$. При давлениях выше 10 ГПа обнаружен частичный переход с изменением структуры из ОЦК в ГЦК, после которого эти структуры существуют в сплаве. Во время этого перехода наблюдали уменьшение параметра решетки ОЦК-фазы примерно на 1.5%, при этом новая ГЦК-фаза при давлениях выше 10 ГПа имеет сильно сжатую решетку. Такое поведение параметра решетки при приложении давления может приводить к нестандартным магнитным свойствам обеих существующих фаз.

Изменение магнитного состояния в сплавах на основе Fe–Rh при приложении давления 10 кбар и при частичном замещении атомов родия палладием описано в работе [132]. Авторы отмечают, что как приложение давления, так и частичное замещение атомов Rh приводят к возникновению особенностей электронной плотности состояний на уровне Ферми сплава. Исследования фазового перехода при высоких давлениях проводили также в работе [133]. Был обнаружен фазовый пере-

ход первого рода, сопровождающийся объемным расширением на 0.3%.

В структуре сплавов Fe–Rh при нарушении режимов их изготовления могут возникать различные дефекты, которые оказывают влияние на свойства материала. Например, дефекты могут приводить к стабилизации низкотемпературной ФМ-структуре в объемных Fe–Rh [134]. Большое количество дефектов может быть получено в результате высокоскоростной деформации. В ряде работ [135–137] проведено исследование изменений в кристаллической и магнитной структурах сплавов Fe–Rh при высокоскоростной деформации. В работах [135, 136] рассматривается возникновение дефектов типа вакансия при фазовом переходе, вызванном высокоскоростной деформацией сжатия в Fe–Rh. Исследования структуры методами рентгеновской дифракции и просвечивающей электронной микроскопии показывают, что в результате возникновения этих дефектов структура $B2$ (ОЦК) изменяется на две смешанные фазы со структурами $L1_0$ (ГЦК, в котором в узлах и на двух противоположных гранях атомы Fe, на остальных четырех гранях атомы Rh) и $A1$ (ГЦК, в котором присутствуют только атомы Fe).

Влияние сильных деформаций решетки на АФМ-структуре сплава Fe–Rh рассмотрено в работе [138]. Показано, что сильные деформации приводят к переходу в ПМ ГЦК-фазу. Авторы приводят также изменение энтропии при переходе АФМ–ФМ, вызванном давлением $\Delta S_{\text{АФМ–ФМ}} = 1.2 \text{ Дж/атом К}$.

ДИГРАММА СОСТОЯНИЯ ДВУХКОМПОНЕНТНОЙ СИСТЕМЫ ЖЕЛЕЗО–РОДИЙ

Фазовые структурные и магнитные превращения в системе сплавов Fe–Rh исследовали в работах [26, 36, 139–146].

В системе Fe–Rh присутствуют следующие равновесные фазы, показанные на фазовой диаграмме (рис. 4) [139]:

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

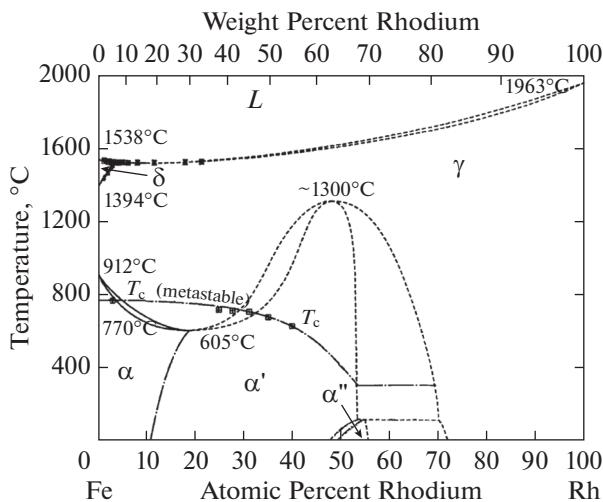


Рис. 4. Фазовая диаграмма системы Fe-Rh [139].

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

Следует отметить, что в тексте данной работы фаза α' обозначается как ФМ-фаза, фаза α'' — как АФМ-фаза.

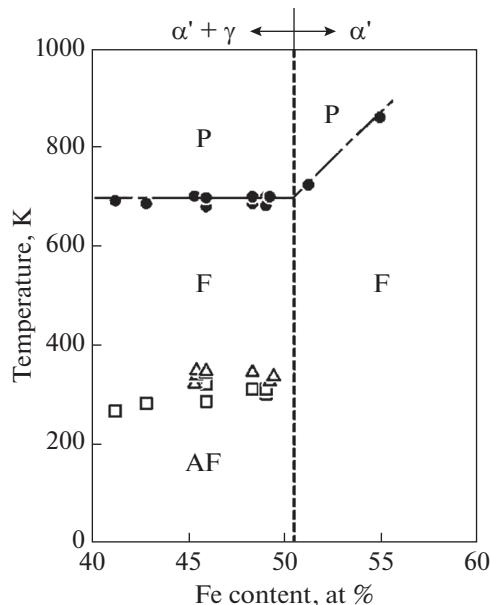
Зависимости точки Кюри и температуры перехода первого рода АФМ—ФМ от состава пленки FeRh показаны на рис. 5 [62]. Отдаление от эквивалентного состава при увеличении содержания рения от 51 до 62% приводит к уширению гистерезиса и уменьшению скачка намагниченности [147].

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

В работе [144] рассчитаны возможные магнитные структуры сплавов Fe—(Rh, Ru, Pd) с помощью метода присоединенных сферических волн. Было показано, что в сплаве FePd должна реализовываться АФМ-структура, показанная на рис. 6а, а в сплаве FeRh-структура, показанная на рис. 6б.

ПОЛУЧЕНИЕ ОБЪЕМНЫХ СПЛАВОВ ЖЕЛЕЗО—РОДИЙ. ВЛИЯНИЕ ТЕПЛОВОЙ ОБРАБОТКИ НА ТЕМПЕРАТУРУ ФАЗОВОГО ПЕРЕХОДА АФМ—ФМ И МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА

Для всех систем “элементы группы железа” — “элементы платиновой группы” существует наиболее распространенный метод синтеза: дуговая плавка в атмосфере аргона с двух-трехкратной повторной переплавкой для гомогенизации и по-

Рис. 5. Зависимость температуры Кюри (закрытые круги) и температуры перехода АФМ (α'')—ФМ (α') (открытые квадраты и треугольники) от состава пленки FeRh. Штриховая линия отражает границу между фазами α' и γ [62].

следующим длительным (до нескольких суток) отжигом.

В качестве исходных компонентов используют слитки или порошки благородных металлов чистотой 99.8 ат. % и выше. Элементы подгруппы железа берут в виде порошков, слитков или пластин с чистотой 99.9–99.99 ат. %.

Шихту для плавки готовят двумя способами во всем интервале концентраций:

1. Порошки исходных металлов взвешивают в расчетном количестве, перемешивают, прессуются

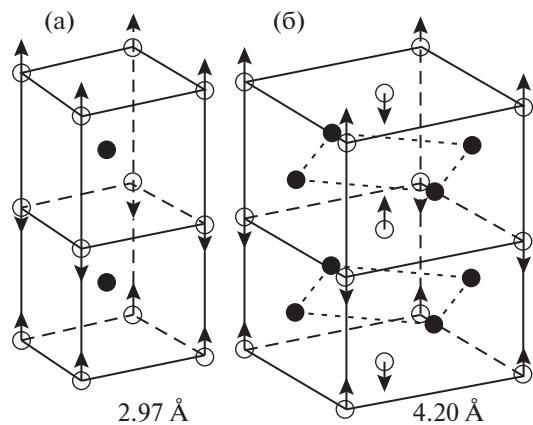


Рис. 6. Спиновые структуры в сплавах Fe—(Rh, Ru, Pd): а (слева) — АФМ-структура, реализующаяся в Fe—Pd; б (справа) — АФМ-структура, реализующаяся в Fe—Rh [144].

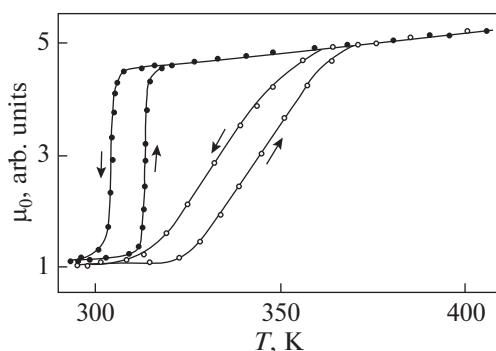


Рис. 7. Температурная зависимость магнитной проницаемости сплавов $\text{Fe}_{0.49}\text{Rh}_{0.51}$ [15, 16]: символы (\circ) – соответствуют отожженному образцу; символы (\bullet) – закаленному образцу.

под давлением 4–6 т/см², спекают в вакуумной печи (10^{-3} мм рт. ст.) при температурах 1300–1500°C с последующей плавкой.

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

Плавку лигатуры и сплавов проводят в дуговой вакуумной печи в атмосфере очищенного аргона при давлении 300–400 мм рт. ст. Для улучшения однородности состава сплавы подвергают много-кратной переплавке. Состав сплавов проверяют методом контрольного взвешивания, химическим и рентгенофазовым анализом.

Образцы могут также подвергать дополнительной термообработке – отжигу или закалке. Отжиг проводят с целью гомогенизации сплава и упорядочивания его структуры – для систем Fe – (Rh, Pt, Pd) при температурах от 350 до ~1000°C в течение нескольких суток. Закалку проводят в воду с температуры ~1000°C [16, 20, 41, 148, 149], в результате чего в нем возникает неравновесная структура, что может заметно отражаться на свойствах сплава.

В качестве альтернативного способа изготовления образцов Fe–Rh используют также метод механохимии, который заключается в образовании сплава в результате механического воздействия на порошки исходных материалов. Данная процедура проводится в высокоэнергетических шаровых мельницах. Суть этого метода, а также его особенности, подробно изложены в работе [150]. В работе [151] исследованы магнитные и магнитоупругие свойства сплава Fe–Rh, полученные в вибрационной шаровой мельнице. Механическое воздействие на порошки оказывали в течение около 600 ч. Далее проводили размол в течение еще 72 ч вместе с силикагелем, что позво-

лило добиться уменьшения размера частиц до 1 мкм. Авторы сообщают, что образец Fe–Rh, полученный описанным методом и отожженный при температуре 923 K, проявляет магнитные и магнитоупругие свойства, похожие на свойства объемных образцах Fe–Rh, изготовленных методом дуговой плавки.

Влияние отжига на структуру и свойства а также их эволюция при отжиге сплава Fe–Rh рассмотрены в работах [149, 152]. Авторы проводили измерения намагниченности сплава Fe–Rh при температуре 510 K, после трех этапов отжига. На первом этапе изначально неупорядоченная ГЦК-структура переходит в сильноупорядоченную ОЦК-структуру типа CsCl, намагниченность на первом этапе возрастает с постоянной времени 10 мин, сплав остается ФМ вплоть до низких температур. На втором этапе скорость возрастания намагниченности уменьшается (постоянная времени 400 мин), в сплаве постепенно возникает фазовый переход первого рода при низких температурах. На третьем этапе рост намагниченности прекращается, но продолжается усиление фазового перехода. Авторы отмечают, что возникновение фазового перехода первого рода при отжиге связано либо с постепенным достижением высокой степени дальнего порядка, либо с тем, что при отжиге уменьшается количество дефектов, возникших при пластической деформации. В работе [152] отмечено, что на образцах, отожженных при температуре 1270 K в течение 10 ч, не наблюдался магнитный гистерезис.

Впервые значительные различия свойств в отожженных и закаленных сплавах $\text{Fe}_{49}\text{Rh}_{51}$ были показаны в работах [15, 16]. Авторы привели температурные кривые магнитной проницаемости, удельной теплоемкости и адиабатического изменения температуры ΔT как отожженных, так и закаленных сплавов $\text{Fe}_{0.49}\text{Rh}_{0.51}$. Магнитную проницаемость определяли как функцию отношения L/L_0 , где L – индуктивность катушки, внутри которой находится исследуемый образец, L_0 – индуктивность катушки без образца. Измерения удельной теплоемкости проводили в адиабатическом калориметре традиционным методом, который заключается в том, что на образец импульсно подается известное количество теплоты, и фиксируется соответствующий рост температуры образца. Измерения МКЭ проводили прямым методом. При этом для исключения влияния температурного гистерезиса на данные магнитокалорических измерений, перед каждым измерением образец переводили в АФМ фазу путем охлаждения до температуры существенно ниже 293 K. Затем образец нагревали до требуемой температуры и проводили измерения ΔT . На рис. 7 показаны температурные зависимости магнитной проницаемости отожженных и закаленных сплавов $\text{Fe}_{0.49}\text{Rh}_{0.51}$ [15, 16]. Стрелка-

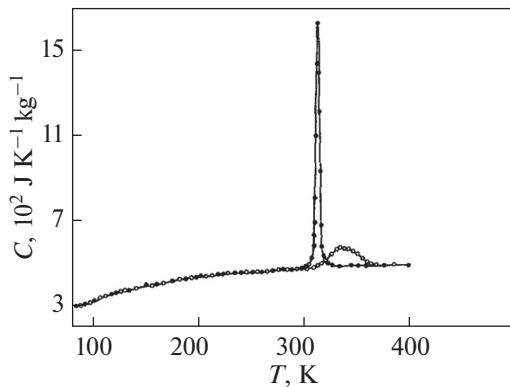


Рис. 8. Температурная зависимость удельной теплоемкости сплавов $\text{Fe}_{0,49}\text{Rh}_{0,51}$ [16]: символы (○) соответствуют отожженному образцу; символы (●) – закаленному образцу.

ми указано направление изменения температуры в процессе проведения измерений.

Можно заметить, что кривые для образцов, изготовленных в различных условиях, не совпадают. Температурные диапазоны фазового перехода АФМ–ФМ в случаях отожженного и закаленного образцов значительно отличаются и равны 298–374 К для отожженного образца и 293–321 К для закаленного образца. В случае проведения измерений при нагреве образцов наиболее резкое изменение магнитной проницаемости происходит при температуре около 342 К для отожженного образца и 313 К для закаленного образца (разница 29 К между закаленным и отожженным образцами). Также есть различие в ширине температурного гистерезиса АФМ–ФМ перехода: 10.5 К для отожженного образца и 8.5 К для закаленного образца.

Сильные расхождения в области перехода АФМ–ФМ наблюдали также на температурной зависимости удельной теплоемкости (рис. 8) для отожженных и закаленных образцов.

В АФМ фазе поведение кривых для двух образцов сплава совпадает (вблизи температуры перехода, в АФМ состоянии 460 Дж $\text{K}^{-1} \text{kg}^{-1}$ для отожженного и 470 Дж $\text{K}^{-1} \text{kg}^{-1}$ для закаленного образцов), но значения максимумов теплоемкости значительно отличаются (около 600 Дж $\text{K}^{-1} \text{kg}^{-1}$ для отожженного и 1630 Дж $\text{K}^{-1} \text{kg}^{-1}$ для закаленного образца). Пик теплоемкости закаленного образца является более узким с максимумом при температуре 313 К, в то время как для отожженного образца пик шире с максимумом при температуре 334 К. Данные значения имеют хорошее согласие с результатами измерения магнитной проницаемости (см. рис. 7).

Влияние тепловой обработки на поведение фазового перехода АФМ–ФМ в образцах Fe–Rh исследовали в работе [146] методом просвечиваю-

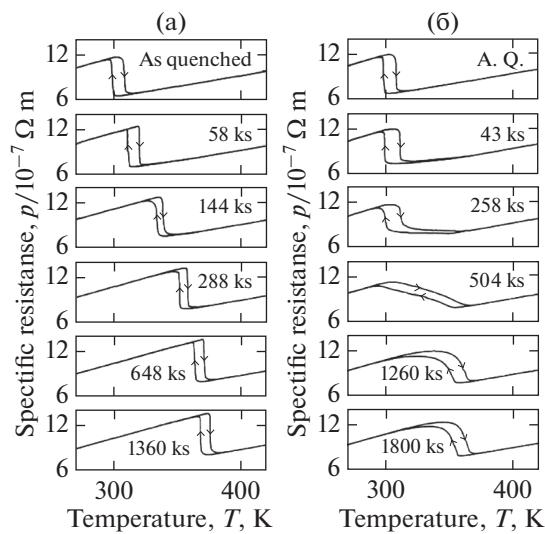


Рис. 9. Изменение профиля температурных кривых сопротивления сплавов $\text{Fe}_{50,5}\text{Rh}_{49,5}$ при увеличении длительности отжига при температурах: (а) 970 и (б) 1070 К [146].

щей электронной микроскопии (ПЭМ) и из измерений электросопротивления.

Температурные зависимости сопротивления в области перехода АФМ–ФМ показали (1) значительно более резкий переход для закаленных образцов по сравнению с отожженными; (2) температура перехода в закаленных образцах возрастает при увеличении длительности отжига (рис. 9); (3) ширина фазового перехода резко возрастает при определенных значениях длительности отжига при температуре 1070 К (см. рис. 9б), причем для образцов, отожженных при температуре 970 К, такого поведения не наблюдали. В работе [153] отмечено, что увеличение температуры отжига в сплавах Fe–Rh, легированных Pd, приводит к понижению температуры перехода АФМ–ФМ. Представленные результаты показывают, что при изготовлении образцов крайне важно соблюдение условий их тепловой обработки.

В работе [154] представлены результаты комплексного исследования влияния способа обработки объемных сплавов FeRh на магнитные и магнитотепловые свойства. Для этого были изготовлены два одинаковых образца $\text{Fe}_{49}\text{Rh}_{51}$. Образцы отжигали при температуре 1273 К в течение 48 ч, после чего один из них медленно охлаждали до комнатной температуры со скоростью 2 К/мин (образец SC – slow cooled), второй закаливали в ледяную воду (образец FQ – fast quenched).

Для каждого из образцов проведены исследования структуры, переход сопровождается изменением параметра решетки на 0.27% для образца FQ и 0.36% для образца SC (рис. 10).

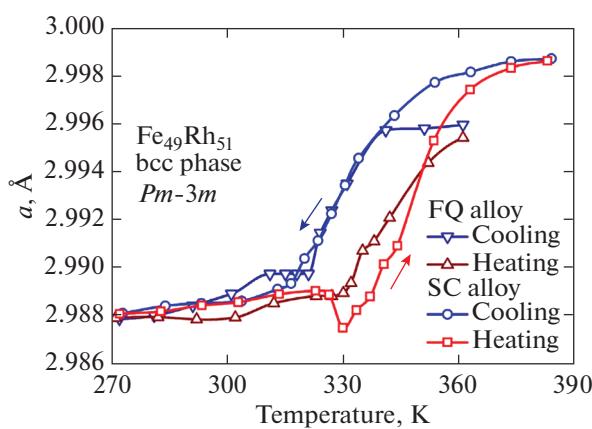


Рис. 10. Температурные зависимости параметра решетки для образцов SC и FQ сплавов $\text{Fe}_{49}\text{Rh}_{51}$ [154].

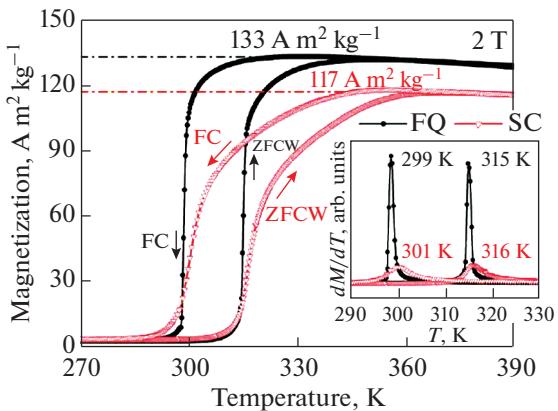


Рис. 11. Температурные зависимости намагниченности в поле 2 Тл для образцов SC и FQ сплавов $\text{Fe}_{49}\text{Rh}_{51}$ [154].

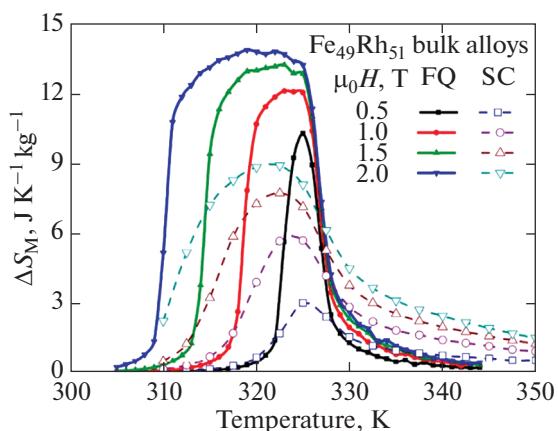


Рис. 12. Температурные зависимости изменения магнитной части энтропии в полях до 2 Тл для образцов SC и FQ сплавов $\text{Fe}_{49}\text{Rh}_{51}$ [154].

Сравнение кривых $M(T)$, измеренных в магнитном поле 2 Тл показано на рис. 11. Отмечен более резкий переход, более сильное изменение намагниченности (на 14%) для образца FQ, абсолютное значение $133 \text{ A m}^2 \text{ kg}^{-1}$ близко к значению, представленному в работе [155].

Температурные зависимости изменения магнитной части энтропии ΔS_M показаны на рис. 12.

ФАЗОВЫЙ ПЕРЕХОД ПЕРВОГО РОДА АФМ–ФМ И МКЭ В СПЛАВАХ ЖЕЛЕЗО–РОДИЙ

Сплавы Fe–Rh с составами, близкими к эквивалентным, характеризуются одними из самых высоких значений магнитокалорических параметров среди всех известных на сегодняшний день материалов (табл. 1). В соответствии с имеющимися литературными данными в системе сплавов Fe–Rh с содержанием Rh в интервале концентраций 47–53 ат. % при охлаждении наблюдается магнитный фазовый переход первого рода из ФМ (для $\text{Fe}_{49}\text{Rh}_{51}$ $T_C = 633 \text{ K}$ [16]) в АФМ фазу [25, 37]. Отношение $\Delta T / \Delta H$ для закаленного сплава $\text{Fe}_{49}\text{Rh}_{51}$ находится в диапазоне $-6.6 \dots -8.3 \text{ K/Tl}$, для отожженного сплава данное отношение составляет около -1.9 K/Tl [156].

Наиболее ранние косвенные измерения изменения энтропии ΔS при фазовом переходе первого рода в сплаве Fe–Rh, а также в сплавах Fe–Rh, допированных Pd, Pt и Ir, выполнены в работах [24, 37]. Был отмечен большой вклад изменения магнитной части энтропии (около 10 Дж/(К кг)) в изменение полной энтропии ΔS (около 14 Дж/(К кг)) при переходе.

Первые прямые измерения МКЭ в этих материалах были выполнены на физическом факультете МГУ им. М.В. Ломоносова [15, 16, 157, 158] на образцах сплава $\text{Fe}_{49}\text{Rh}_{51}$. Полученные авторами результаты заложили новое направление в изучении МКЭ и впервые показали, что наличие магнитного фазового перехода первого рода приводит к возникновению гигантского МКЭ. Образцы, полученные в индукционной печи, отжигали в вакууме в течение 72 ч при температуре 1300 К. После отжига образцы закаливали от температуры 1300 до 278 К. Затем прямым методом измеряли индуцированный полем МКЭ. В отожженных образцах адиабатическое изменение температуры в поле 1.95 Тл составило 3.8 К, в закаленном образце – 12.9 К (рис. 14).

Необходимо отметить, что МКЭ в сплавах FeRh является отрицательным, т.е. образец охлаждается при приложении поля. Для сравнения, образец Gd нагревается при намагничивании и охлаждается при размагничивании. Величины МКЭ закаленного образца $\text{Fe}_{49}\text{Rh}_{51}$ являются максимальными среди известных на сегодня материалы.

Таблица 1. Параметры материалов с высокими значениями магнитокалорических параметров: температура магнитного фазового перехода T_{pt} или максимума на кривых $\Delta S_M(T)$ или $\Delta T(T)$, удельная максимальная холодильная емкость $(\Delta S_M \Delta T_{\text{cyc}}^{\max}/H)$, максимальные величины $\Delta S_M/\Delta H$ и $\Delta T/\Delta H$, удельная относительная холодильная емкость по магнитной энтропии ($RCP(S)/\Delta H$) и по адиабатическому изменению температуры ($RCP(T)/\Delta H$).

Таблица представлена в работе [156]

| Вещество | T_{pt} или $T_{\text{max}}, \text{К}$ | $\frac{(\Delta S_M T_{\text{cyc}})_{\max}}{H},$ Дж/моль кЭ ($\text{мДж}/\text{см}^3 \text{кЭ}$) | $-\frac{\Delta S_M}{\Delta H},$ мДж/моль К кЭ ($\text{мДж}/\text{см}^3 \text{К кЭ}$) | $-\frac{RCP(S)}{\Delta H},$ Дж/моль кЭ ($\text{мДж}/\text{см}^3 \text{кЭ}$) | $\frac{\Delta T}{\Delta H}, \text{К/кЭ}$ | $-\frac{RCP(E)}{\Delta H},$ $\text{K}^2/\text{кЭ}$ |
|---|---|---|--|---|--|---|
| Гипотетический магнитный материал | 300 [163] | — | — | — | 1.8 [163] | — |
| Gd | 294 [164] | 0.86 [165] (43.2) [165] | (1.54) [166] — — | (111) [166] — — | 0.207 [166] — 0.29 [164] — | 16.12 [166] — — |
| Fe ₄₉ Rh ₅₁ (закален) | 313 [16, 168] | (44.49) [16] 1.04 [16] | (-11.48) [16] -183.72 [16] -401 [16] | (-212.46) -3.4 -6.4 | -0.662 [16] — — | -6.62 — -4.04 |
| La _{0.8} Ca _{0.2} MnO ₃ | 230 [169] | — | (2.18) [170] 81.3 [169] | (28.3) [170] — | — — | — — |
| Gd ₅ Si ₂ Ge ₂ | 276 [166] | — | (2.8) [166] 365.4 [171] | (67.2) [166] — | 0.3 [166] — | 6.3 [166] — |
| MnFeP _{0.65} As _{0.35} | 212 [172] | — | 103.7 [172] (4.5) [172] | 1.46 (63.4) | — — | — — |
| MnFeP _{0.5} As _{0.5} | 287 [172] | — | 65.5 [172] (2.7) [172] | 1.842 (76.7) | — — | — — |
| MnFeP _{0.35} As _{0.65} | 332 [172] | — | 51.1 [172] (2.1) [172] | 1.35 (54.4) | — — | — — |
| MnAs | 318 [173] | — | 83.1 [174] (4.1) [174] | 1.44 (70.5) | 0.26 [174] — | 6.35 — |
| Ni _{0.526} Mn _{0.231} Ga _{0.243} | 297 [175] | — | 94.3 [175] (2.9) [175] | 0.141 (4.4) | — — | — — |
| Ni _{0.501} Mn _{0.207} Ga _{0.296} | 219 [176] | — | -222.5 [176] (-6.1) [176] | -0.359 (-9.1) | — — | — — |
| LaFe _{11.4} Si _{1.6} | 208 [175] | — | 318.4 [175] (2.82) 586.7 [175] (5.19) | 7.9 (70) 7.1 (62.9) | — — — — | — — — — |
| LaFe _{11.7} Si _{1.3} | 188 [177] | — | 480.8 [177] (4.22) 1036.1 [177] | 10.63 (93.2) 10.67 | — — — | — — — |

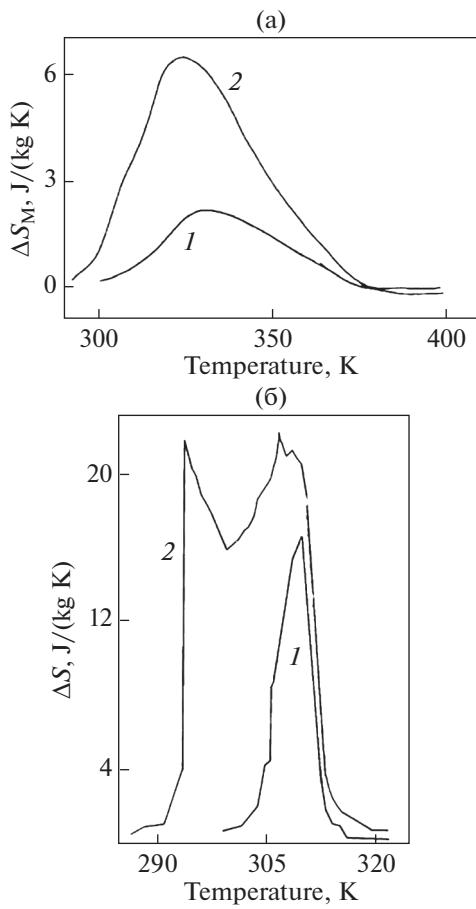


Рис. 13. Температурные зависимости изменения магнитной части энтропии для закаленного (а) и отожженного (б) образцов сплава Fe₄₉Rh₅₁ для различных величин $\Delta H = 0.65$ (1) и 1.95 Тл (2) [16].

лов. Изменение магнитной части энтропии было определено на основе данных по адиабатическому изменению температуры и теплоемкости — см. рис. 13, где приведены зависимости $\Delta S_M(T)$ для Fe₄₉Rh₅₁ в полях 0.65 и 1.95 Тл.

На рис. 14 представлены результаты измерения адиабатического изменения температуры ΔT , вызванного МКЭ. На сплавах Fe_{0.49}Rh_{0.51} наблюдается отрицательный МКЭ. Как и в случае магнитной проницаемости и удельной теплоемкости, представленные данные демонстрируют значительное различие значений максимумов МКЭ. Температурные пики, соответствующие закаленному образцу, являются более узкими и по абсолютной величине их максимумы имеют большие значения (−12.9 К для закаленного и −3.5 К для отожженного образцов в магнитном поле 1.95 Тл).

Основные вклады в МКЭ в области фазового перехода первого рода АФМ–ФМ в сплавах Fe–Rh могут быть рассчитаны в рамках термодинамической модели. В работах [159, 160] представлены ре-

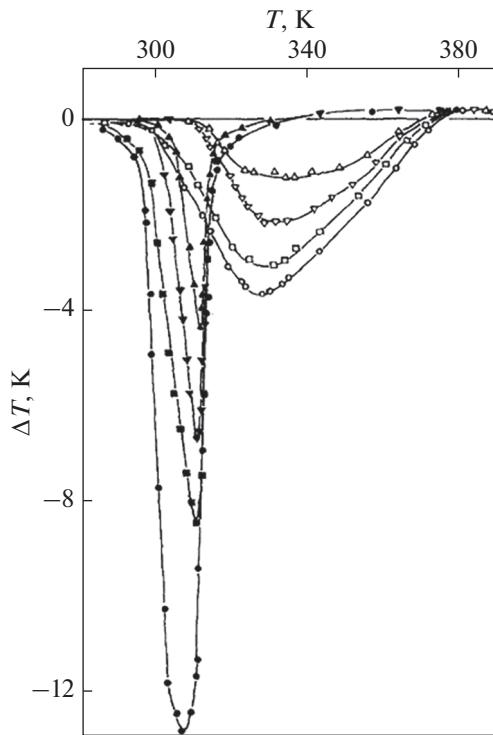


Рис. 14. Температурные зависимости адиабатического изменения температуры ΔT сплавов Fe_{0.49}Rh_{0.51} в магнитных полях 0.65, 1.25, 1.7 и 1.95 Тл [16]: символы (○) соответствуют отожженному образцу; символы (●) соответствуют закаленному образцу.

зультаты таких расчетов для вкладов обменной энергии, магнитоупругой энергии, энергии анизотропии и магнитной энергии.

Расчеты показали, что магнитная энергия почти не вносит вклада в ΔS_M , так как изменение намагниченности ΔM не меняется с температурой около точки перехода первого рода. Так как сплавы Fe–Rh характеризуются слабой магнитной анизотропией, то вклад энергии магнитной анизотропии предполагается незначительным [159]. Основной вклад в ΔS_M вносит изменение обменной энергии.

В магнитных холодильниках на рабочее тело действует циклически изменяющееся магнитное поле. В работе [161] показано, что при многократных циклах изменения магнитного поля величина МКЭ в сплаве Fe₄₈Rh₅₂ уменьшается. На рис. 15 показана деградация величины МКЭ после выполнения 1000 и 3000 циклов изменения магнитного поля.

В работах [155, 162] также показано уменьшение эффективности охлаждения сплавов Fe–Rh, LaFeSi при циклическом изменении магнитного поля. Авторы заключили, что это обусловлено наличием области сосуществования двух фаз, в которой объемная доля каждой фазы зависит от тепловой и магнитной истории.

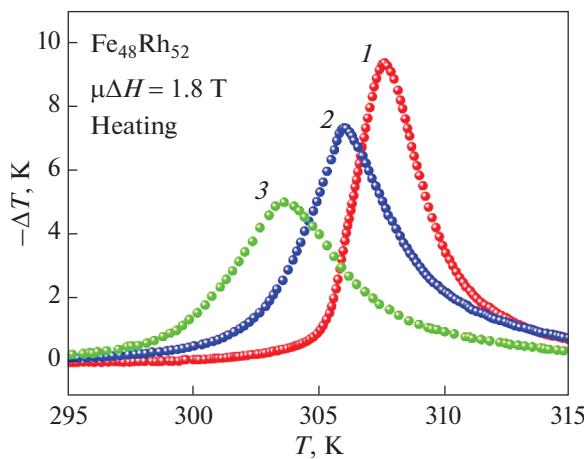


Рис. 15. Деградация параметров МКЭ при многоцикловых циклах включения/выключения магнитного поля: 1 – первоначальное намагничивание, 2 – после 1000 циклов изменения магнитного поля, 3 – после 3000 циклов изменения магнитного поля [161].

МКЭ в тонких пленках сплава $\text{Fe}_{50}\text{Rh}_{50}$ был изучен в работе [178]. Авторы изучали структурные и магнитотепловые свойства эпитаксиальных тонких пленок эквиатомного состава толщиной 100 нм, полученных на подложке из оксида магния. Пленки были изготовлены методом магнетронного распыления объемной мишени сплава Fe–Rh в атмосфере аргона. В результате математической обработки данных намагниченности авторы получили значения изменения магнитной части энтропии для пленок Fe–Rh, а также для пленок, легированных палладием. Результаты представлены на рис. 16.

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

В работе [179] показаны результаты исследования структурных и магнитных свойств пленок $\text{Fe}_{100-x}\text{Rh}_x$ в зависимости от состава, температуры и магнитного поля. Исследованы сплавы с содержанием Rh в диапазоне $51 \leq x \leq 60$. Из представле-

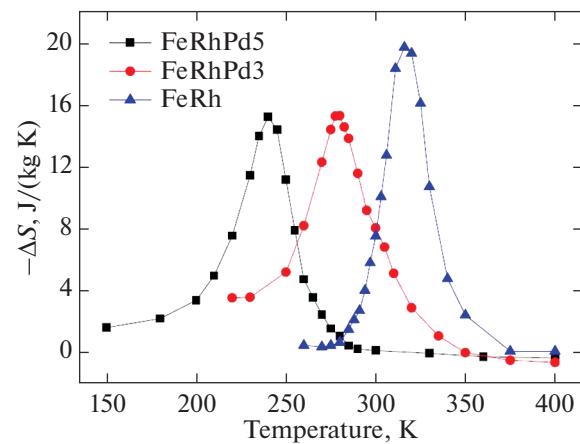


Рис. 16. Изменения магнитной части энтропии для пленок $\text{Fe}_{50}\text{Rh}_{50}$, $\text{Fe}_{48.5}\text{Rh}_{48.5}\text{Pd}_3$, $\text{Fe}_{47.5}\text{Rh}_{47.5}\text{Pd}_5$ при $\Delta H = 5$ Тл [178].

ных результатов можно отметить, что изменение магнитной части энтропии ΔS_M уменьшается при увеличении содержания Rh и становится равным 0 при $x = 62$ (рис. 17). Можно предположить, что максимальное значение ΔS_M наблюдается для состава 50–50 или 51–49.

Существует несколько конкурирующих объяснений взаимосвязи изменений в кристаллографической, электронной и магнитной структурах сплавов и пленок Fe–Rh. Одновременное исследование изменений в магнитной и кристаллической подсистемах является технически сложной задачей, что приводит к возникновению противоречивых данных о механизмах, вызывающих фазовый переход в Fe–Rh. При переходе происходят как магнитные, так и структурные изменения, с увели-

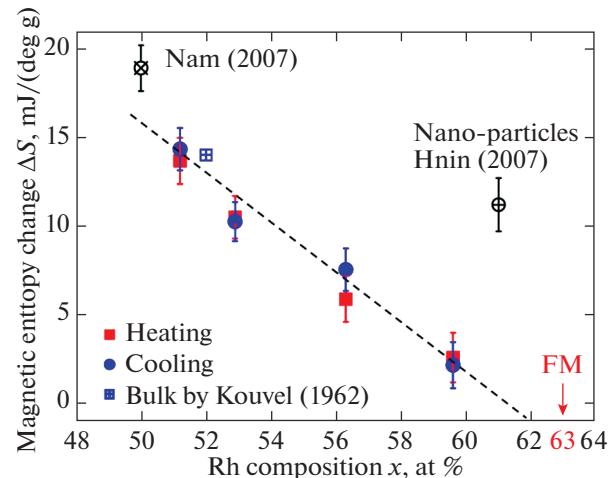


Рис. 17. Изменение магнитной части энтропии для различных составов пленок и объемных Fe–Rh [179]. Использованы результаты работ [37, 180].

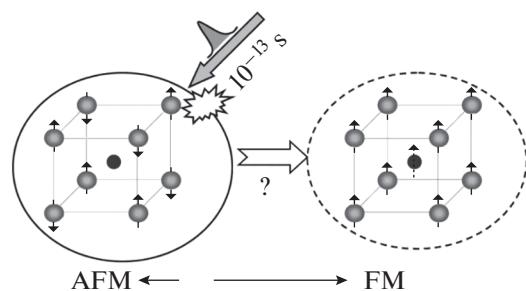


Рис. 18. Схема проведения сверхбыстрого АФМ–ФМ перехода в пленке Fe–Rh с помощью фемтосекундного лазерного импульса [183].

чением объема ячейки на 1% в ФМ-фазе. Несмотря на то, что магнитные и решеточные изменения при переходе в Fe–Rh связаны друг с другом, предпринимались попытки разобраться в том, изменения в какой из этих подсистем “запускают” переход. Исследователей интересует проблема “курицы и яйца”: приводят ли изменения в решетке к изменениям в магнитной структуре или наоборот? При этом в литературе встречаются противоречивые данные. В одних работах предполагается, что структурные изменения приводят к изменениям в магнитной системе [5, 181], в других работах отмечено, что изменения в магнитной структуре происходят по времени до изменений в кристаллической решетке [38, 69, 113, 182, 183].

Развитие технологий изготовления и применения фемтосекундных лазеров привело к возникновению новой ветви в теории магнетизма – фемтомагнетизм. В начале 2000-х появляются работы по исследованию фазового перехода АФМ–ФМ в сплавах Fe–Rh, вызванного резким пикосекундным нагревом фемтосекундным лазерным импульсом [2, 181–185]. Они позволяют по-новому взглянуть на сложные взаимосвязи в электронной, решеточной и спиновой подструктурах, происходящих при фазовом переходе АФМ–ФМ в Fe–Rh. Сверхбыстрые измерения также могли бы прояснить то, каким образом различные элементы сплава Fe–Rh взаимодействуют в ультракороткой временной шкале, сравнимой с временами обменного взаимодействия (10–100 фс) [186]. Схема проведения такого перехода показана на рис. 18. В результате сверхбыстрых измерений получено, что магнитный переход АФМ–ФМ в пленке Fe–Rh происходит значительно быстрее, чем структурный. Таким образом, авторами делается важное заключение о том, что изменение магнитных свойств при фазовом переходе в Fe–Rh не связано с изменением постоянной решетки. Полученные результаты могут свидетельствовать о прямой передаче энергии от спиновых возбуждений к спиновым и орбитальным моментам электронной системы при фазовом переходе. Следователь-

но, фазовый переход АФМ–ФМ может быть обусловлен электронной подсистемой [185]. При этом в работе [2], сделано заключение о том, что магнитный и структурный переходы идут одновременно. Таким образом, даже проведение сверхбыстрых измерений с применением фемтосекундных лазеров на сегодняшний день не дает определенного ответа о причинах, вызывающих фазовый переход в сплавах Fe–Rh.

Динамическое исследование намагниченности (методом XMCD, позволяющим прямое измерение магнитного момента атома) при сверхбыстром переходе, вызванном лазером, показывает возрастание намагниченности за 100 пс при переходе АФМ–ФМ за счет быстрого процесса образования ФМ областей и дальнейшего медленного процесса их расширения. В работе [187] показано, что в динамике роста намагниченности происходит быстрый начальный рост магнитного момента за 10 нс, после которого следует постепенный процесс выравнивания, во время которого локальные магнитные моменты выравниваются один относительно другого за время около 50 нс. В результате исследования динамики процесса размагничивания получено характерное время размагничивания 200 фс [181], при этом в работе [186] отмечено различное время размагничивания атомов Fe и Rh – размагничивание Fe происходит за более короткое время. Рост намагниченности при фазовом переходе, индуцированным лазером, происходит значительно быстрее, чем, например, в результате охлаждения из ПМ-фазы. Это связано с тем, что охлаждение обычно ограничено скоростью теплопереноса, который обычно происходит за время порядка наносекунд.

Также стоит отметить, что такой быстрый нагрев и быстрый переход обеспечивают адиабатические условия и, следовательно, при переходах, индуцированных лазером, в работах [2, 182–184] должен был наблюдаться МКЭ.

Динамика перехода АФМ–ФМ пленки FeRh исследована авторами работы [188] с использованием различных рентгеновских методов (методы X-РЕЭМ, XMCD, nano-XRD). Получено, что при магнитоструктурном переходе АФМ–ФМ происходит зарождение доменов за счет дефектов, но дальнейший рост доменов задерживается окружающей областью, в которой переход пока не произошел. Авторы отмечают, что этот характер приводит к широкой области существования фаз при переходе, а также к температурной зависимости размера доменов, похожей на наблюдавшийся при фазовых переходах второго рода.

На рис. 19 представлены пространственно-разрешенные результаты nano-XRD, полученные при нагревании пленки FeRh в области температуры фазового перехода, которые ясно показывают наличие гетерогенного характера АФМ- и ФМ-фаз во

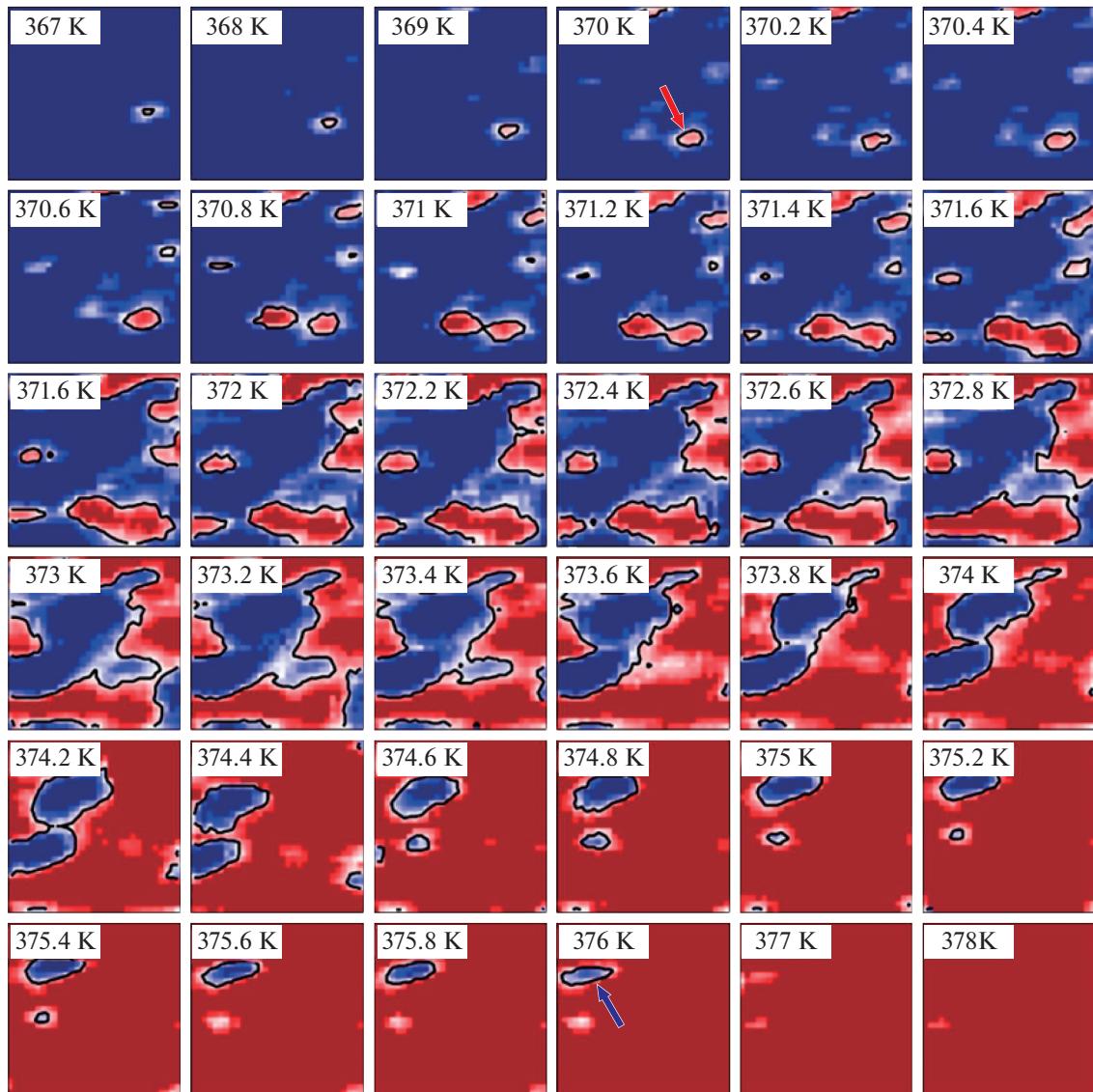


Рис. 19. Результаты обработки данных, полученных методом nano-XRD. Показано изменение областей фаз АФМ (синяя область) и ФМ (красная область) фаз при нагревании в области температуры перехода [188].

время перехода. Можно отметить эволюцию высокотемпературной ФМ-фазы в виде зародышевых островов, которые статичны на временной шкале измерения (от нескольких минут до часов). По мере роста первоначальных островов с ростом температуры наглядно показано зарождение новых областей при более высоких температурах, которые затем вырастают и присоединяются к большим островам. Это указывает на то, что зарождение новых областей ФМ-фазы возникает на различных дефектах, окружение которых имеет более низкую эффективную температуру перехода из-за локальных деформаций и/или изменений электронной структуры.

Температуру перехода можно регулировать путем легирования сплава Fe–Rh небольшим

количество добавок. В работе [189] представлены кривые намагничивания и изменения магнитной части энтропии для следующих сплавов: $\text{Fe}_{50}\text{Rh}_{50}$, $\text{Fe}_{50}(\text{Rh}_{49}\text{Cu}_1)$, $\text{Fe}_{50}(\text{Rh}_{47}\text{Pd}_3)$, $\text{Fe}_{50}(\text{Rh}_{48}\text{Cu}_2)$, $(\text{Fe}_{47.5}\text{Ni}_{1.5})\text{Rh}_{51}$ (рис. 21, 22).

Особенности МКЭ и магнитных свойств сплавов FeRh, а также сплавов с добавлением Pd показаны в работах [96, 190–192]. Показано, что увеличение содержания палладия приводит к смещению температуры фазового перехода АФМ–ФМ в область более низких температур. Добавление палладия не приводит к существенному изменению хладоемкости, что имеет важное практическое значение. Прямые измерения МКЭ показали, что величина МКЭ в сплавах на основе FeRh проявляет несимметричное поведение при на-

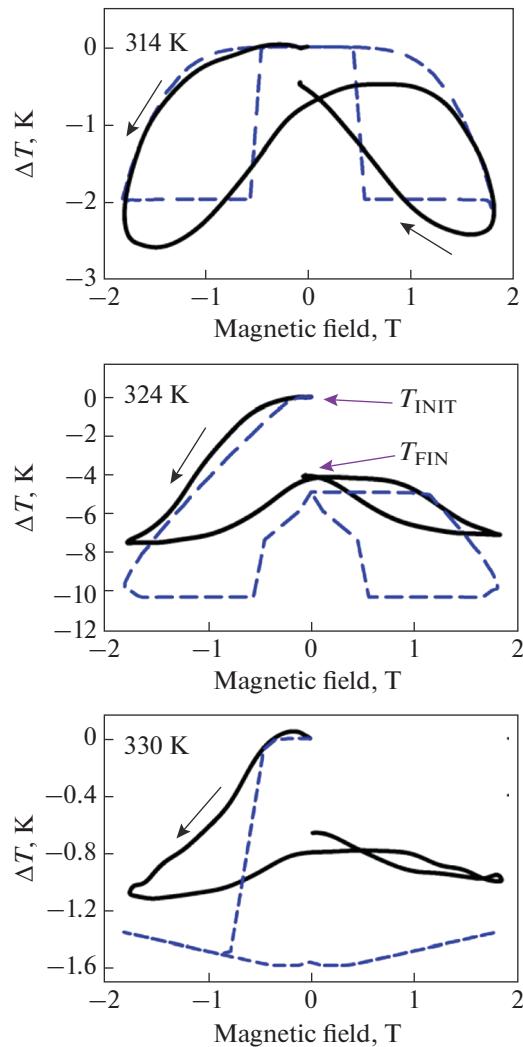


Рис. 20. Полевые зависимости МКЭ, измеренные на образце $\text{Fe}_{50.4}\text{Rh}_{49.6}$ при одном полном цикле изменения магнитного поля. Стрелки указывают на начальную и конечную температуры [191]. Штриховые линии показывают результаты теоретических рассмотрений, проведенных в работе [191].

гревании и охлаждении. Несимметрия МКЭ выражается в различном характере гистерезиса полевых зависимостей $\Delta T(H)$: конечная температура при полном цикле изменения магнитного поля не возвращается к начальному значению при переходе АФМ–ФМ, и возвращается при обратном переходе ФМ–АФМ (рис. 20). В работе [191] теоретически продемонстрировано, что данный эффект может быть объяснен наличием дополнительного взаимодействия между подсистемами атомов железа и родия.

Намагниченность насыщения сплава $\text{Fe}_{50}\text{Rh}_{50}$ $M_s \sim 140 \text{ A m}^2/\text{kg}$ в поле 1 Тл, фазовый переход АФМ–ФМ наблюдается при температуре $\sim 390 \text{ K}$ (см. рис. 21). Можно видеть, что при химической

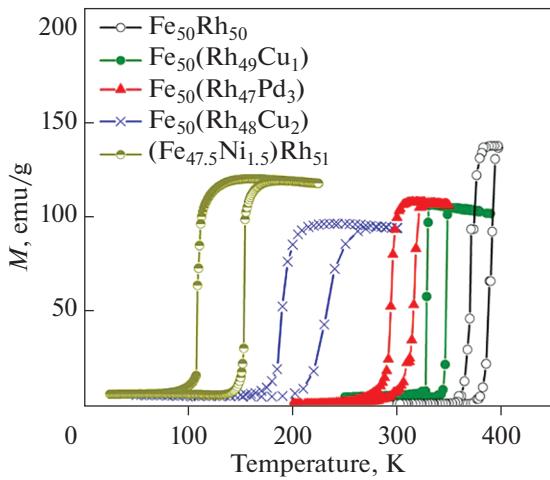


Рис. 21. Температурные зависимости намагниченности сплавов $\text{Fe}_{50}\text{Rh}_{50}$, $\text{Fe}_{50}(\text{Rh}_{49}\text{Cu}_1)$, $\text{Fe}_{50}(\text{Rh}_{47}\text{Pd}_3)$, $\text{Fe}_{50}(\text{Rh}_{48}\text{Cu}_2)$, $(\text{Fe}_{47.5}\text{Ni}_{1.5})\text{Rh}_{51}$ [189]. Магнитное поле 1 Тл.

модификации кристаллической решетки Fe–Rh путем добавления небольшого количества 3d- или 4d-переходного металла уменьшаются как намагниченность насыщения, так и температура фазового перехода. При этом происходит увеличение температурного гистерезиса при магнитоструктурном переходе. Стоит отметить один из выводов работы [193] – в случае фазовых переходов первого рода наибольшее изменение магнитной части энтропии достигается в тех материалах, в которых при переходе наблюдается скачок намагниченности на величину около $1 \mu_B$.

Важным практическим результатом является значительное увеличение эффективности охлаждения, получившего в зарубежной литературе название хладомеханика (Refrigeration capacity, RC), при легировании сплава $\text{Fe}_{50}\text{Rh}_{50}$, даже несмотря на большие потери на гистерезис. Если величина RC для двухкомпонентной системы $\text{Fe}_{50}\text{Rh}_{50}$ составляет около 150 Дж/К, то для легированных систем $\text{Fe}_{50}(\text{Rh}_{49}\text{Cu}_1)$, $\text{Fe}_{50}(\text{Rh}_{47}\text{Pd}_3)$, $\text{Fe}_{50}(\text{Rh}_{48}\text{Cu}_2)$, $(\text{Fe}_{47.5}\text{Ni}_{1.5})\text{Rh}_{51}$ значение RC увеличивается до 170–210 Дж/Кг. Величина производительности охлаждения каждой системы, исследованной в работе [189], соответствует штрихованным площадям на графиках, представленных на рис. 22. Возрастание величины RC вероятно связано с присутствием в объемном образце небольших случайных закаленных областей и локальных дефектов. Добавление небольшого количества 3d- или 4d-переходного металла в решетку Fe–Rh приводит к значительному химическому разупорядочению, что влечет за собой уширение перехода. В свою очередь, увеличение ширины перехода может способствовать выигрышу в произво-

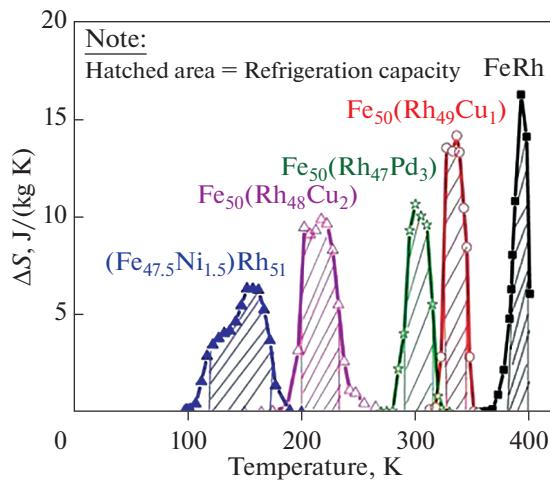


Рис. 22. Температурные зависимости магнитной части энтропии для сплавов $\text{Fe}_{50}\text{Rh}_{50}$, $\text{Fe}_{50}(\text{Rh}_{49}\text{Cu}_1)$, $\text{Fe}_{50}(\text{Rh}_{47}\text{Pd}_3)$, $\text{Fe}_{50}(\text{Rh}_{48}\text{Cu}_2)$, $(\text{Fe}_{47.5}\text{Ni}_{1.5})\text{Rh}_{51}$ [189]. Магнитное поле 2 Тл.

дительности охлаждения. Авторы отмечают, что уменьшение пика ΔS_{mag} при добавлении других металлов в сплав Fe–Rh связано с изменениями в электронной зонной структуре.

Таким образом, магнитокалорические и магнитные свойства сплавов Fe–Rh могут быть “подстроены” путем введения в состав небольших добавок 3d- или 4d-переходного металла. Возможность точного подбора таких параметров, как температура, ширина перехода и производительность охлаждения сплава, является важным фактором для потенциального использования сплавов на основе Fe–Rh для магнитного охлаждения. В связи с высокой стоимостью родия также интересен вопрос о возможности его полного или частичного замещения в сплавах Fe–Rh при сохранении высоких значений МКЭ и производительности охлаждения. Подбор магнитокалорических параметров и температуры перехода путем частичного замещения проводили и на других составах [194].

Увеличение эффективности охлаждения в результате добавления в состав сплава Fe–Rh небольшого количества третьего металла подтверждено также авторами работы [21]. Были получены температурные и полевые зависимости намагниченности объемного сплава $\text{Fe}_{0.975}\text{Ni}_{0.025}\text{Rh}$. На основе данных по намагниченности были определены температурные зависимости изменения магнитной части энтропии и вычислены значения эффективности охлаждения, как для первого цикла изменения магнитного поля, так и для последующих. Хладоемкость для первоначального увеличения поля $RC = 510.45 \text{ Дж/кг}$ [21], но для практического применения сплавов это значение не представляет особого интереса, так как в реальных ходильных установках используется большое ко-

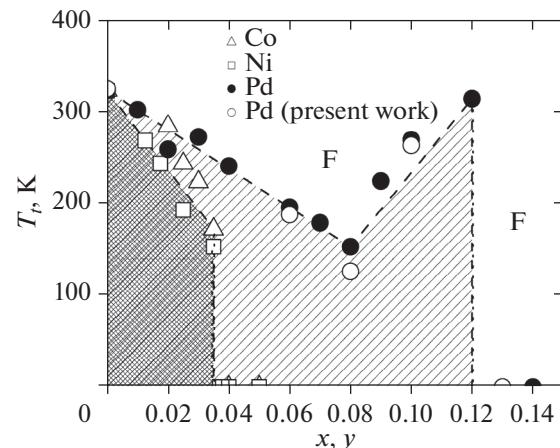


Рис. 23. Магнитная фазовая диаграмма концентрация–температура для сплавов $(\text{Fe}_{1-x}\text{Ni}_x)_{0.49}\text{Rh}_{0.51}$ (квадраты), $(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_{0.49}\text{Rh}_{0.51}$ (треугольники), использованы данные работы [195]; для сплавов $\text{Fe}_{0.49}(\text{Rh}_{1-x}\text{Pd}_x)_{0.51}$ (открытые и закрытые круги), использованы данные работ [20, 77, 132]. Рисунок представлен в работе [132].

личество циклов изменения магнитного поля. Эффективное значение хладоемкости, которое соответствует многократному изменению магнитного поля амплитудой 5 Тл с учетом потерь на гистерезис, равно 492.8 Дж/кг [21].

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

Изменение температуры магнитного перехода сплавов на основе Fe–Rh при добавлении небольшого количества Co, Ni и Pd отражено на фазовой диаграмме (рис. 23), представленной в работе [132]. Можно отметить различный характер зависимости температуры перехода от концентрации для различных добавок: если для Co и Ni зависимость имеет линейное поведение, то для Pd наблюдается характерный минимум при $x = 0.08$.

В работе [196] также исследовали влияние давления металлов $M = \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Pd}, \text{Ir}, \text{Pt}$ на магнитные свойства. Исследованы сплавы $\text{FeRh}_{1-x}\text{M}_x$. Отмечено, что замена родия 3d-металлом приводит к снижению температуры перехода вследствие того, что магнитный момент атома замещающего металла стабилизирует ФМ-фазу. Авторы обнаружили фазовый переход АФМ–ФМ в системе $\text{FeRh}_{1-x}\text{Ir}_x$, который сопровождается увеличением объема. Результаты исследований структурных, магнитных и магнитокалорических свойств других составов представлено в работах [197–199].

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

| x | a , нм | T_{cr} , К | ΔT_{cr} , К | MR, % | ΔT_B , К | ΔS , Дж моль $^{-1}$ К $^{-1}$ |
|------|----------|---------------------|----------------------------|-------|------------------|--|
| 0.00 | 0.29873 | 325 | 10 | 71 | 16 | 2.17 |
| 0.01 | 0.29889 | 304 | 11 | 82 | 16 | 1.98 |
| 0.03 | 0.29925 | 274 | 18 | 133 | 21 | 1.77 |
| 0.06 | 0.29960 | 212 | 24 | 188 | 27 | 1.60 |
| 0.07 | 0.29970 | 180 | 33 | 272 | 24 | 1.29 |
| 0.08 | 0.29982 | 154 | 43 | 275 | 34 | 1.27 |
| 0.09 | 0.30007 | 226 | 19 | 197 | 22 | 1.02 |

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

Можно видеть монотонное изменение свойств при увеличении содержания Pd в сплавах $\text{Fe}_{49}(\text{Rh}_{1-x}\text{Pd}_x)_{51}$. При увеличении содержания Pd увеличивается ширина гистерезиса, а также смещение температуры перехода, в то время как значение изменения магнитной части энтропии уменьшается. Величина ΔS уменьшается примерно в 2 раза от-

носительно двухкомпонентного сплава Fe–Rh. Из монотонного характера изменения рассматриваемых параметров выбирается состав при $x = 0,09$. О возможных причинах этого авторы не сообщают. Возможно, при увеличении содержания Pd в сплаве Fe–Rh–Pd возникают области Fe–Pd с ГЦК $L1_0$ структурой [118].

Прямых измерений величины МКЭ авторы работы [20] не проводили. Приведены температурные зависимости изменения магнитной части энтропии для некоторых составов (рис. 24). При увеличении содержания Pd наблюдается уменьшение максимальной величины изменения магнитной части энтропии и температуры перехода. Вычисления величины RC авторы не проводили, но заметно уширение пиков на графиках $\Delta S(T)$ при увеличении палладия в сплаве, что может свидетельствовать о возможном росте эффективности охлаждения.

Необходимо отметить, что авторы работ [156, 200] впервые сделали вывод о том, что перспективы использования того или иного материала для магнитного охлаждения напрямую связаны с возможностью сдвига точки фазового перехода в область комнатных температур. На рис. 25 представлена зависимость изменения величины RCP (relative cooling power, как и RC характеризует хладоемкость материала) от сдвига точки перехода в поле в различных материалах.

ПЕРСПЕКТИВЫ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ СПЛАВОВ НА ОСНОВЕ ЖЕЛЕЗО–РОДИЙ

На сегодняшний день известно небольшое число материалов, испытывающих температурный фазовый переход АФМ–ФМ, из которых только в химически упорядоченном FeRh он происходит при температуре, близкой к комнатной [57], что делает материалы на основе сплавов Fe–Rh перспективными для использования в магнитном охлаждении. Впервые данная идея была закреплена в авторском свидетельстве [201]. Суть изобретения состояла в том, что рабочее тело магнитной холо-

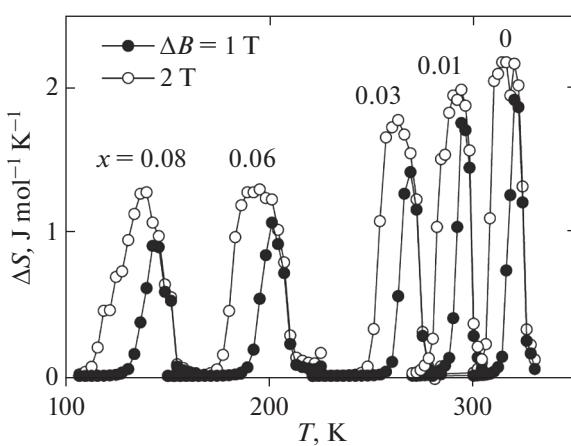


Рис. 24. Температурные зависимости изменения магнитной части энтропии при увеличении содержания Pd в сплаве $\text{Fe}_{49}(\text{Rh}_{1-x}\text{Pd}_x)_{51}$, где $x = 0; 0,01; 0,03; 0,06; 0,08$ при изменении магнитного поля на 1 (●) и 2 Тл (○) [20].

дильной машины было выполнено из закаленного сплава следующих составов: $\text{Fe}_{32-38}\text{Rh}_{68-62}$. Применение таких составов позволило увеличить значение МКЭ в области комнатных температур. Организация циклов работы магнитного холодильника на основе фазового перехода первого рода АФМ–ФМ обсуждается в работах [202, 203].

Однако высокая стоимость родия предполагает поиск других применений сплава Fe–Rh в других областях, где стоимость не столь важна. Одним из хороших примеров является медицина.

Второе возможное направление – это поиск сплавов, обладающих гигантским МКЭ, но не имеющих в своем составе родия. Предыдущие исследования указывают на то, что частичное замещение родия в сплавах Fe–Rh такими металлами, как палладий, платина, иридий, никель, медь может приводить к смещению температуры фазового перехода, уменьшению величины МКЭ, уширению его пика на температурной кривой, изменению удельного сопротивления [20, 21, 77, 178, 189, 204]. При этом прямых измерений МКЭ в легированных сплавах не проводили. Таким образом, исследование характера изменений МКЭ при замещении родия более доступными материалами при сохранении высоких магнитокалорических свойств является крайне актуальной задачей. Стоит отметить, что на сегодняшний день сохранение высоких значений магнитокалорических параметров достигнуто только при незначительном замещении родия в сплаве (до 8% атомных масс от сплава). В составах с большим количеством замещающего металла наблюдается уменьшение параметров. Таким образом, проблема полного замещения родия остается нерешенной. На сегодняшний день существует большое количество теоретических работ, рассматривающих материалы на основе Fe–Rh из первых принципов, некоторые из которых рассмотрены в настоящем обзоре. Исследования в данном направлении могут быть полезны для выяснения причин гигантского МКЭ в сплавах Fe–Rh и, следовательно, выявлению закономерностей для возможных претендентов на замещение родия в этих сплавах. Стоит отметить, что перспективным инструментом для выявления таких закономерностей является машинное обучение, которое используют для поиска новых магнитных материалов [205].

Среди медицинских применений на сегодняшний день наиболее перспективным является использование сплавов на основе Fe–Rh в составе носителя для лекарственных средств или биологически активных веществ [9, 206]. Устройство состоит из двух слоев: первый слой представляет собой материал с высокими отрицательными значениями МКЭ, второй слой – термочувствительный полимер, в котором содержится лекарственное средство. Этот полимер обладает таким свойством, что

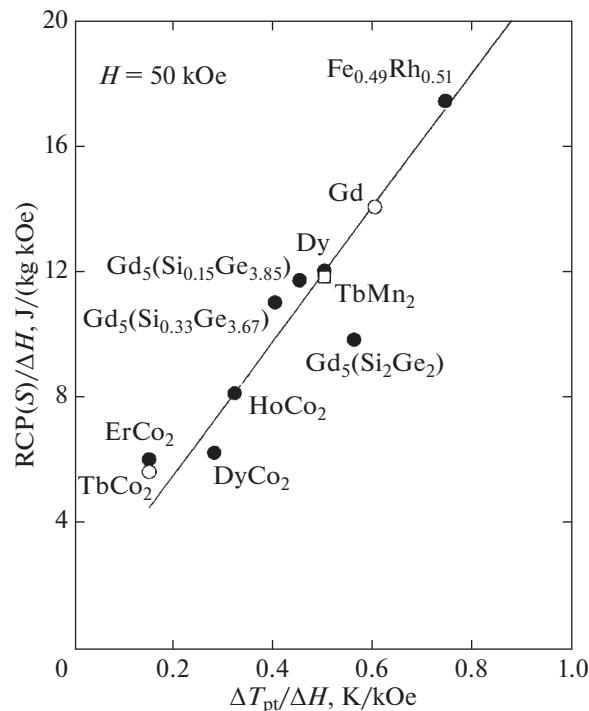


Рис. 25. Зависимость нормированных относительных значений удельной хладоемкости от величины сдвига точки перехода в поле в различных материалах [156, 200].

в нем происходит фазовый переход в водорастягимое состояние при понижении температуры ниже определенного значения. Это приводит к высвобождению лекарства из полимера. Таким образом, охлаждая термочувствительный полимер, возможно регулировать процесс высвобождения лекарств. Для охлаждения полимера используют слой из материала с высоким отрицательным МКЭ. В качестве такого материала можно использовать сплав Fe–Rh, который охлаждается (и охлаждает термочувствительный полимер) при возрастании магнитного поля. Описанный механизм можно применять также и в имплантатах [206]. Существуют также работы, в которых рассматривается возможность применения наночастиц FeRh в методе магнитной гипертермии [207].

В качестве магнитного материала для технологии адресной доставки лекарств предлагается использовать FeRh, который, подобно другим сплавам железа с металлами платиновой группы (например, FePt и FePd), не оказывает токсичного действия, в качестве полимера предполагается использовать pNIPAm [208].

Исследование биосовместимости магнитного материала FeRh до настоящего времени не проводили. Однако близкие по своим химико-физическими свойствам материалы, и также предполагаемые к использованию в технологии адресной

доставки лекарств, FePt и FePd являются не токсичными, биосовместимыми и широко используются в лечебной практике зубного протезирования. Предпочтительным является использование сплава FeRh, так как он обладает максимальной величиной отрицательного магнитокалорического эффекта, что увеличивает температурный диапазон управляемого сброса действующего вещества [208].

Еще одним перспективным направлением применения сплавов Fe–Rh, как материалов с резким фазовым переходом при температурах, близких к комнатным, является их использование в технологии тепловой магнитной записи (HAMR), которая позволит значительно увеличить плотность записи цифровой информации. Технология HAMR основана на локальном нагреве лазером поверхности пластин жесткого диска при перемагничивании битов. Локальное повышение температуры на время записи уменьшает коэрцитивную силу материала пластины диска, таким образом, для перемагничивания требуются меньшие магнитные поля. Следствием этого является повышение плотности записи, а также увеличение надежности хранения цифровых данных, так как исключается негативное воздействие суперпарамагнитного эффекта [209]. В работе [210] показана перспектива использования трехслойной пленки FePt/FeRh/FeCo для реализации в технологии HAMR. Использование пленки Fe–Rh между слоями из Fe–Pt и Fe–Co позволяет включать и выключать обменное взаимодействие между ними. В АФМ состоянии слоя Fe–Rh при комнатной температуре слои Fe–Pt и Fe–Co изолированы друг от друга антиферромагнитным слоем Fe–Rh. При нагреве слоя Fe–Rh лазером до его перехода в ФМ состояние появляется обменное взаимодействие между слоями Fe–Pt и магнитомягким Fe–Co через ферромагнитный Fe–Rh. В таком состоянии перемагничивающие поля для Fe–Pt могут быть значительно уменьшены – перемагничивание Fe–Pt происходит через обменную связь с магнитомягким Fe–Co. Двухслойная пленка FePt/FeRh как перспективный материал для тепловой магнитной записи исследована также в работах [8, 210–215].

Работа выполнена при частичной поддержке государственного Минобрнауки (темы “Поток”, № АААА-A18-118020190112-8 и “Сплавы”, № АААА-A19-119070890020-3). Работа в ООО “ПМТиК” выполнена при поддержке Фонда “Сколково”.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Fallot M. Ann. Phys. Paris. 1938. V. 10. P. 291.
2. Mariager S.O., Pressacco F., Ingold G., Caviezel A., Möhr-Vorobeva E., Beaud P., Johnson S.L., Milne C.J., Mancini E., Moyerman S. et al. Structural and Magnetic Dynamics of a Laser Induced Phase Transition in FeRh // Phys. Rev. Lett. 2012. V. 108. P. 087201. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.108.087201>
3. Gray A.X., Cooke D.W., Krüger P., Bordel C., Kaiser A.M., Moyerman S., Fullerton E.E., Ueda S., Yamashita Y., Gloskovskii A. et al. Electronic Structure Changes across the Metamagnetic Transition in FeRh via Hard X-Ray Photoemission. Phys. Rev. Lett. 2012. V. 108. P. 257208. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.108.257208>
4. Cooke D.W., Hellman F., Baldasseroni C., Bordel C., Moyerman S., Fullerton E.E. Thermodynamic Measurements of Fe–Rh Alloys. Phys. Rev. Lett. 2012. V. 109. P. 255901. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.109.255901>
5. Derlet P.M. Landau–Heisenberg Hamiltonian model for FeRh. Phys. Rev. B 2012. V. 85. P. 174431. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.85.174431>
6. Vries M.A. de, Loving M., Mihai A.P., Lewis L.H., Heiman D., Marrows C.H. Hall-effect characterization of the metamagnetic transition in FeRh. New J. Phys. 2013. V. 15. P. 013008. <https://doi.org/10.1088/1367-2630/15/1/013008>
7. Staunton J.B., Banerjee R., Dias M. dos S., Deak A., Szunyogh L. Fluctuating local moments, itinerant electrons, and the magnetocaloric effect: Compositional hypersensitivity of FeRh. Phys. Rev. B 2014. V. 89. P. 054427. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.89.054427>
8. Thiele J.-U., Maat S., Fullerton E.E. FeRh/FePt exchange spring films for thermally assisted magnetic recording media. Applied Physics Letters. 2003. V. 82. P. 2859–2861. <https://doi.org/10.1063/1.1571232>
9. Тишин А.М., Рочев Ю.А., Горелов А.В. Носитель для лекарственных средств и биологически активных веществ для лечения и диагностики и применения его для создания лекарственных средств и способа регулируемой управляемой доставки лекарственного средства или биологически активного вещества с регулируемой десорбцией. 2008.
10. Tishin A.M., Rochev J.A., Gorelov A.V. Magnetic carrier and medical preparation for controllable delivery and release of active substances, a method of production and method of treatment using thereof, 2008.
11. Tishin A.M., Rochev J.A., Gorelov A.V. Magnetic carrier and medical preparation for controllable delivery and release of active substances, a method of production and method of treatment using thereof, 2009.
12. Pecharsky V.K., Gschneidner Jr., K.A. Giant Magnetocaloric Effect in $Gd_5Si_2Ge_2$ // Phys. Rev. Lett. 1997. V. 78. P. 4494–4497. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.78.4494>
13. Fujieda S., Fujita A., Fukamichi K. Large magnetocaloric effect in $La(Fe_xSi_{1-x})_{13}$ itinerant-electron metamagnetic compounds // Applied Physics Letters 2002. V. 81. P. 1276–1278. <https://doi.org/10.1063/1.1498148>
14. Tegus O., Brück E., Buschow K.H.J., de Boer F.R. Transition-metal-based magnetic refrigerants for room-temperature applications // Nature. 2002. V. 415. P. 150–152. <https://doi.org/10.1038/415150a>

15. Nikitin S.A., Myalikgulyev G., Tishin A.M., Annaorazov M.P., Asatryan K.A., Tyurin A.L. The magnetocaloric effect in Fe49Rh51 compound // Physics Letters, Section A: General, Atomic and Solid State Physics. 1990. V. 148. P. 363–366.
16. Annaorazov M.P., Asatryan K.A., Myalikgulyev G., Nikitin S.A., Tishin A.M., Tyurin A.L. Alloys of the Fe–Rh system as a new class of working material for magnetic refrigerators. Cryogenics. 1992. V. 32. P. 867–872. [https://doi.org/10.1016/0011-2275\(92\)90352-B](https://doi.org/10.1016/0011-2275(92)90352-B)
17. Nikitin S.A., Annaorazov M.P., Bodriakov V.Yu., Tyurin A.L. Giant anomalies of the Young's modulus and internal friction of FeRh alloy above the AFM–FM transition point // Physics Letters A. 1993. V. 176. P. 275–278. [https://doi.org/10.1016/0375-9601\(93\)91050-F](https://doi.org/10.1016/0375-9601(93)91050-F)
18. Nikitin S.A., Myalikgulyev G., Annaorazov M.P., Tyurin A.L., Myndyev R.W., Akopyan S.A. Giant elastocaloric effect in FeRh alloy // Physics Letters A. 1992. V. 171. P. 234–236. [https://doi.org/10.1016/0375-9601\(92\)90432-L](https://doi.org/10.1016/0375-9601(92)90432-L)
19. Franco V., Bl'azquez J.S., Ingale B., Conde A. The Magnetocaloric Effect and Magnetic Refrigeration Near Room Temperature: Materials and Models // Annual Review of Materials Research. 2012. V. 42. P. 305–342. <https://doi.org/10.1146/annurev-matsci-062910-100356>
20. Nishimura K., Nakazawa Y., Li L., Mori K. Magneto-caloric Effect of Fe(Rh_{1-x}Pd_x) Alloys // Mater. Trans. 2008. V. 49. P. 1753–1756. <https://doi.org/10.2320/matertrans.MRA2008080>
21. Manekar M., Roy S.B. Very large refrigerant capacity at room temperature with reproducible magnetocaloric effect in Fe 0.975 Ni 0.025 Rh // J. Phys. D: Applied Physics. 2011. V. 44. P. 242001. <https://doi.org/10.1088/0022-3727/44/24/242001>
22. Barua R., Jiménez-Villacorta F., Lewis L.H. Towards tailoring the magnetocaloric response in FeRh-based ternary compounds // J. Appl. Phys. 2014. V. 115. P. 17A903. <https://doi.org/10.1063/1.4854975>
23. Fallot M., Horcart R. // Rev. Sci. 1939. V. 77. P. 498.
24. Kouvel J.S. Unusual Nature of the Abrupt Magnetic Transition in FeRh and Its Pseudobinary Variants. J. Applied Physics. 1966. V. 37. V. 1257–1258. <https://doi.org/10.1063/1.1708424>
25. Zakharov A.I., Kadomtseva A.M., Levitin R.Z., Ponyatovskii E.G. Sov. Phys. JETP. 1964. V. 19. P. 1348.
26. Muldawer L., deBergevin F. Antiferromagnetic-Ferromagnetic Transformation in FeRh. The J. Chemical Physics. 1961. V. 35. P. 1904–1905. <https://doi.org/10.1063/1.1732175>
27. Jiménez M.J., Schvval A.B., Cabeza G.F. Ab initio study of FeRh alloy properties. Computational Materials Science. 2020. V. 172. P. 109385. <https://doi.org/10.1016/j.commatsci.2019.109385>
28. Kren E., Pal L., Szabo P. Neutron diffraction investigation of the antiferromagnetic-ferrromagnetic transformation in the FeRh alloy. Physics Letters. 1964. V. 9. P. 297–298. [https://doi.org/10.1016/0031-9163\(64\)90369-5](https://doi.org/10.1016/0031-9163(64)90369-5)
29. de Bergevin F., Muldawer L. C. R. Hebd. Seances Acad. Sci. 1961. V. 253. P. 1347.
30. Feng Y., Fukuda T., Kakashita T. Temperature memory effect associated with a first order magnetic transition in FeRh. Intermetallics. 2013. V. 36. P. 57–60. <https://doi.org/10.1016/j.intermet.2012.12.021>
31. Shirane G., Chen C.W., Flinn P.A., Nathans R. J. Appl. Phys. 1963. V. 34. P. 1044.
32. Beraut E.F., Delapalme A., Forrat F., Roult G., Bergevin F.D., Pauthenet R. Magnetic Structure Work at the Nuclear Center of Grenoble. J. Applied Physics. 1962. V. 33. P. 1123–1124. <https://doi.org/10.1063/1.1728627>
33. Shirane G., Chen C.W., Nathans R. Phys. Rev. 1964. V. 134. P. A1547.
34. Kunitomi N., Kohgi M., Nakai Y. Diffuse scattering of neutrons in the antiferromagnetic phase of FeRh. Physics Letters A. 1971. V. 37. P. 333–334. [https://doi.org/10.1016/0375-9601\(71\)90695-5](https://doi.org/10.1016/0375-9601(71)90695-5)
35. Hargitai Cs. On the aligned magnetic moment of the Rh atoms in the FeRh alloy. Physics Letters. 1965. V. 17. P. 178–179. [https://doi.org/10.1016/0031-9163\(65\)90467-1](https://doi.org/10.1016/0031-9163(65)90467-1)
36. Moruzzi V.L., Marcus P.M., Qiu S.L. Oscillatory magnetism in compounds of iron with 4 \textit{d} metals. Phys. Rev. B. 1995. V. 52. P. 3448–3452. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.52.3448>
37. Kouvel J.S., Hartelius C.C. Anomalous Magnetic Moments and Transformations in the Ordered Alloy FeRh. J. Applied Physics. 1962. V. 33. P. 1343–1344. <https://doi.org/10.1063/1.1728721>
38. Gruner M.E., Hoffmann E., Entel P. Instability of the rhodium magnetic moment as the origin of the metamagnetic phase transition in \$\alpha\$-FeRh. Phys. Rev. B. 2003. V. 67. P. 064415. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.67.064415>
39. Zarkevich N.A., Johnson D.D. Predicted martensitic and quantified metamagnetic transformations in FeRh. arXiv:1702.03042 [cond-mat, physics:physics]. 2017.
40. Zarkevich N.A., Johnson D.D. FeRh ground state and martensitic transformation. Phys. Rev. B. 2018. V. 97. P. 014202. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.97.014202>
41. Ibarra, M.R., Algarabel, P.A. Giant volume magnetostriction in the FeRh alloy. Phys. Rev. B 1994, 50, 4196–4199, <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.50.4196>
42. Algarabel P.A., Ibarra M.R., Marquina C., Moral A. del, Galibert J., Iqbal M., Askenazy S. Giant room-temperature magnetoresistance in the FeRh alloy. Applied Physics Letters. 1995. V. 66. P. 3061–3063. <https://doi.org/10.1063/1.114278>
43. Stoffel A.M. Magnetic and Magneto-Optic Properties of FeRh and CrO₂. J. Applied Physics. 1969. V. 40. P. 1238–1239. <https://doi.org/10.1063/1.1657608>
44. Yuasa S., Akiyama T., Miyajima H., Otani Y. Change in the Resistivity of bcc and bct FeRh Alloys at First-Order Magnetic Phase Transitions. J. Phys. Soc. Jpn.

1995. V. 64. P. 3978–3985.
<https://doi.org/10.1143/JPSJ.64.3978>
45. *Lu W., Xu Y., Fang X., Song Y., Li X.* Kinetics of first order magnetostructural transition in single crystalline FeRh thin film. In Proceedings of the 2015 IEEE Magnetics Conference (INTERMAG). 2015. P. 1–1.
46. *Lommel J.M.* Thermodynamics of the First-Order Transition in FeRh. *J. Applied Physics*. 1969. V. 40. P. 3880–3881.
<https://doi.org/10.1063/1.1658300>
47. *McKinnon J.B., Melville D., Lee E.W.* Solid State Phys. Conf. University of Manchester. 1968.
48. *Zavadskii E.A., Fakidov I.G.* Sov. Phys.-Solid State. 1967. P. 9.
49. *Pál L., Zimmer G., Picoch J.C., Tarnóczki T.* The magnetic field dependence of the antiferromagnetic-ferromagnetic transition temperature in FeRh. *Acta Physica*. 1972. V. 32. P. 135–140.
<https://doi.org/10.1007/BF03157301>
50. *Kittel C.* Model of Exchange-Inversion Magnetization. *Phys. Rev.* 1960. V. 120. P. 335–342.
<https://doi.org/10.1103/PhysRev.120.335>
51. *Ricodeau J.A., Melville D.* Model of the antiferromagnetic-ferromagnetic transition in FeRh alloys. *J. Phys. F: Met. Phys.* 1972. V. 2. P. 337.
<https://doi.org/10.1088/0305-4608/2/2/024>
52. Гражданкина Н.П. Магнитные фазовые переходы I рода. Успехи физических наук. 1968. Т. 96. С. 291–325.
53. *Perrot P.* A to Z of Thermodynamics, Oxford University Press. 1998. ISBN 978-0-19-856552-9.
54. *Stern-Taulats E., Planes A., Lloveras P., Barrio M., Tamarit J.-L., Pramanick S., Majumdar S., Frontera C., Mañosa L.* Barocaloric and magnetocaloric effects in Fe49Rh51. *Phys. Rev. B*. 2014. V. 89. P. 214105.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.89.214105>
55. *Kamantsev A.P., Koledov V.V., Mashirov A.V., Dilmieva E.T., Shavrov V.G., Cwik J., Tereshina I.S., Lyange M.V., Khovaylo V.V., Porcari G. et al.* Properties of metamagnetic alloy Fe₄₈Rh₅₂ in high magnetic fields. *Bull. Russ. Acad. Sci. Phys.* 2015. V. 79. P. 1086–1088.
<https://doi.org/10.3103/S1062873815090105>
56. *Annaorazov M.P., Ünal M., Nikitin S.A., Tyurin A.L., Asatryan K.A., Dovletov A.K.* Limit field of the AF–F transition in FeRh. *J. Alloys and Compounds*. 2003. V. 348. P. 18–22.
[https://doi.org/10.1016/S0925-8388\(02\)00829-0](https://doi.org/10.1016/S0925-8388(02)00829-0)
57. *Thiele J.-U., Hauet T., Hellwig O.* Design of Co/Pd multilayer system with antiferromagnetic-to-ferromagnetic phase transition. *Applied Physics Letters*. 2008. V. 92. P. 242502.
<https://doi.org/10.1063/1.2946654>
58. *Dubenko I., Samanta T., Quetz A., Kazakov A., Rodionov I., Mettus D., Prudnikov V., Stadler S., Adams P., Prestigiacomo J. et al.* The comparison of direct and indirect methods for determining the magnetocaloric parameters in the Heusler alloy Ni₅₀Mn_{34.8}In_{14.2}B. *Appl. Phys. Lett.* 2012. V. 100. P. 192402.
<https://doi.org/10.1063/1.4714539>
59. *Dubenko I., Samanta T., Quetz A., Kazakov A., Rodionov I., Mettus D., Prudnikov V., Stadler S., Adams P.W., Prestigiacomo J. et al.* The Adiabatic Temperature Changes in the Vicinity of the First-Order Paramagnetic-Ferromagnetic Transition in the Ni–Mn–In–B Heusler Alloy. *IEEE Transactions on Magnetics*. 2012. V. 48. P. 3738–3741.
<https://doi.org/10.1109/TMAG.2012.2197596>
60. *Gerasimov E.G., Mushnikov N.V.* Magnetic Phase Transitions in Compounds with a Layered Crystal Structure. *Phys. Metals Metallogr.* 2018. V. 119. P. 1309–1312.
<https://doi.org/10.1134/S0031918X18130069>
61. *Sharma M., Aarbogh H.M., Thiele J.-U., Maat S., Fullerton E.E., Leighton C.* Magnetotransport properties of epitaxial MgO(001)/FeRh films across the antiferromagnet to ferromagnet transition. *J. Applied Physics*. 2011. V. 109. P. 083913.
<https://doi.org/10.1063/1.3573503>
62. *Driel J. van, Coehoorn R., Strijkers G.J., Brück E., Boer F.R. de* Compositional dependence of the giant magnetoresistance in Fe_xRh_{1-x} thin films. *J. Applied Physics*. 1999. V. 85. P. 1026–1036.
<https://doi.org/10.1063/1.369224>
63. *Suzuki I., Naito T., Itoh M., Sato T., Taniyama T.* Clear correspondence between magnetoresistance and magnetization of epitaxially grown ordered FeRh thin films. *J. Applied Physics*. 2011. V. 109. P. 07C717.
<https://doi.org/10.1063/1.3556754>
64. *Baranov N.V., Markin P.E., Zemlyanski S.V., Michor H., Hilscher G.* Giant magnetoresistance in antiferromagnetically ordered FeRh and Mn₂Sb based alloys. *J. Magnetism and Magnetic Materials*. 1996. V. 157–158. P. 401–402.
[https://doi.org/10.1016/0304-8853\(95\)00966-3](https://doi.org/10.1016/0304-8853(95)00966-3)
65. *Moruzzi V.L., Marcus P.M.* Giant magnetoresistance in FeRh: A natural magnetic multilayer. *Phys. Rev. B*. 1992. V. 46. P. 14198–14200.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.46.14198>
66. *Chen J., Ma J., Zhang Y., Wu L., Nan C.W.* Magnetic phase transition and large room temperature magnetoresistance in Ni doped FeRh films. *J. Alloys and Compounds*. 2018. V. 741. P. 557–561.
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.01.186>
67. *Koenig C.* Self-consistent band structure of paramagnetic, ferromagnetic and antiferromagnetic ordered FeRh. *J. Phys. F: Met. Phys.* 1982. V. 12. P. 1123.
<https://doi.org/10.1088/0305-4608/12/6/013>
68. *Moruzzi V.L., Marcus P.M.* Antiferromagnetic-ferromagnetic transition in FeRh. *Phys. Rev. B*. 1992. V. 46. P. 2864–2873.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.46.2864>
69. *Gu R.Y., Antropov V.P.* Dominance of the spin-wave contribution to the magnetic phase transition in FeRh. *Phys. Rev. B*. 2005. V. 72. P. 012403.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.72.012403>
70. *Sandratskii L.M., Mavropoulos P.* Magnetic excitations and femtomagnetism of FeRh: A first-principles study. *Phys. Rev. B*. 2011. V. 83. P. 174408.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.83.174408>
71. *Staunton J.B., Banerjee R., Dias M. dos S., Deak A., Szunyogh L.* Fluctuating local moments, itinerant electrons, and the magnetocaloric effect: Compositional hypersensitivity of FeRh. *Phys. Rev. B*. 2014.

- V. 89. P. 054427.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.89.054427>
72. Turek I., Kudrnovský J., Drchal V., Weinberger P., Dederichs P.H. Theory of Electron Transport in FeRh-Based Natural Magnetic Multilayers. *Czechoslovak J. Physics.* 2002. V. 52. P. 203–208.
<https://doi.org/10.1023/A:1014415611741>
73. Turek I., Kudrnovský J., Drchal V., Weinberger P., Dederichs P.H. Ab initio theory of transport in FeRh-based natural magnetic multilayers. *J. Magnetism and Magnetic Materials.* 2002. V. 240. P. 162–164.
[https://doi.org/10.1016/S0304-8853\(01\)00743-0](https://doi.org/10.1016/S0304-8853(01)00743-0)
74. Moruzzi V.L., Marcus P.M. Structural effects on the magnetic properties of FePd and FeRh. *Phys. Rev. B.* 1993. V. 48. P. 16106–16108.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.48.16106>
75. Gray A.X., Cooke D.W., Kriger P., Bordel C., Kaiser A.M., Moyerman S., Fullerton E.E., Ueda S., Yamashita Y., Gloskovskii A. et al. Electronic Structure Changes across the Metamagnetic Transition in FeRh via Hard X-Ray Photoemission. *Phys. Rev. Lett.* 2012. V. 108. P. 257208.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.108.257208>
76. Barua R., Jiménez-Villacorta F., Lewis L.H. Predicting magnetostructural trends in FeRh-based ternary systems. *Applied Physics Letters.* 2013. V. 103. P. 102407.
<https://doi.org/10.1063/1.4820583>
77. Baranov N.V., Barabanova E.A. Electrical resistivity and magnetic phase transitions in modified FeRh compounds. *J. Alloys and Compounds.* 1995. V. 219. P. 139–148.
[https://doi.org/10.1016/0925-8388\(94\)01375-6](https://doi.org/10.1016/0925-8388(94)01375-6)
78. Tu P., Heeger A.J., Kouvel J.S., Comly J.B. Mechanism for the First-Order Magnetic Transition in the FeRh System. *J. Applied Physics.* 1969. V. 40. P. 1368–1369.
<https://doi.org/10.1063/1.1657670>
79. Lu W., Nam N.T., Suzuki T. First-order magnetic phase transition in FeRh–Pt thin films. *J. Applied Physics.* 2009. V. 105. P. 07A904.
<https://doi.org/10.1063/1.3065973>
80. Annaorazov M.P., Nikitin S.A., Tyurin A.L., Asatryan K.A., Dovletov A.K. Anomalously high entropy change in FeRh alloy. *J. Applied Physics.* 1996. V. 79. P. 1689–1695.
<https://doi.org/10.1063/1.360955>
81. Heeger A.J. Pressure Dependence of the FeRh First-Order Phase Transition. *J. Applied Physics.* 1970. V. 41. P. 4751–4752.
<https://doi.org/10.1063/1.1658533>
82. Khan M.A., Koenig C., Riedinger R. Interband dielectric constants in antiferromagnetic, ferromagnetic and paramagnetic phases of FeRh. *J. Phys. F: Met. Phys.* 1983. V. 13. P. L159.
<https://doi.org/10.1088/0305-4608/13/8/004>
83. Kulikov N.I., Kulatov E.T., Vinokurova L.I., Pardavi-Horvath M. Electronic band structure and magnetic order in FeRh. *J. Phys. F: Met. Phys.* 1982. V. 12. P. L91.
<https://doi.org/10.1088/0305-4608/12/6/004>
84. Dean R.H., Jakins G.A. Hyperfine field distribution in FeMo, FeRh and FeIr. *J. Phys. F: Met. Phys.* 1978. V. 8. P. 1563.
<https://doi.org/10.1088/0305-4608/8/7/028>
85. Stamm C., Thiele J.-U., Kachel T., Radu I., Ramm P., Kosuth M., Minár J., Ebert H., Dürr H.A., Eberhardt W. et al. Antiferromagnetic-ferromagnetic phase transition in FeRh probed by x-ray magnetic circular dichroism. *Phys. Rev. B.* 2008. V. 77. P. 184401.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.77.184401>
86. Sandratskii L.M., Buczek P. Lifetimes and chirality of spin waves in antiferromagnetic and ferromagnetic FeRh from the perspective of time-dependent density functional theory. *Phys. Rev. B.* 2012. V. 8. P. 020406.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.85.020406>
87. Hernando A., Rojo J.M., Gómez Sal J.C., Barandiarán J.M. Density of States and Indirect Exchange in Metallic Systems. *Acta. Phys. Pol. A.* 1997. V. 90. P. 1227.
88. Nakada K., Yamada H. Fermi surface and antiferromagnetism of FeRh. *J. Magnetism and Magnetic Materials.* 2007. V. 310. P. 1046–1047.
<https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2006.10.235>
89. Ohnishi H., Katoh K., Motizuki K. Magnetic phase diagram of system with two different atoms in unit cell. *J. Magnetism and Magnetic Materials.* 1983. V. 31–34. Part 1. P. 55–56.
[https://doi.org/10.1016/0304-8853\(83\)90150-6](https://doi.org/10.1016/0304-8853(83)90150-6)
90. Szajek A., Morkowski J.A. Phase diagram of the metamagnetic FeRh. *J. Magnetism and Magnetic Materials.* 1992. V. 115. P. 171–173.
[https://doi.org/10.1016/0304-8853\(92\)90049-T](https://doi.org/10.1016/0304-8853(92)90049-T)
91. Moruzzi V.L., Marcus P.M. Magnetic structure in FeRh from constrained total-energy calculations. *Solid State Communications.* 1992. V. 83. P. 735–738.
[https://doi.org/10.1016/0038-1098\(92\)90154-2](https://doi.org/10.1016/0038-1098(92)90154-2)
92. Yamada H., Shimizu H., Yamamoto K., Uebayashi K. Structure and magnetism of 3d and 4d transition-metal alloys TT' (T = Mn, Fe and T' = Rh, Pd) with CuAu-I type ordered structure. *J. Alloys and Compounds.* 2006. V. 415. P. 31–37.
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2005.07.046>
93. Schinkel C.J., Hartog R., Hochstenbach F.H.A.M. On the magnetic and electrical properties of nearly equiatomic ordered FeRh alloys. *J. Phys. F: Met. Phys.* 1974. V. 4. P. 1412.
<https://doi.org/10.1088/0305-4608/4/9/013>
94. Alouani M., Khan M.A. X-ray emission and absorption in intermetallic compounds: FeAl and FeRh. *J. Phys. F: Met. Phys.* 1987. V. 17. P. 519.
<https://doi.org/10.1088/0305-4608/17/2/019>
95. Jezierski A., Borstel G. Electronic and magnetic properties of FeRhTM alloys. *J. Magnetism and Magnetic Materials.* 1995. V. 140–144. Part 1. P. 81–82.
[https://doi.org/10.1016/0304-8853\(94\)01146-X](https://doi.org/10.1016/0304-8853(94)01146-X)
96. Игошев П.А., Кокорина Е.Е., Некрасов И.А. Исследование магнитокалорического эффекта в коррелированных металлических системах с сингулярностями Ван Хова в электронном спектре. *Физика металлов и металловедение.* 1991. С. 100–106.
97. Pérez N., Chirkova A., Skokov K.P., Woodcock T.G., Gutfleisch O., Baranov N.V., Nielsch K., Schierning G. Electronic entropy change in Ni-doped FeRh. *Materials Today Physics.* 2019. V. 9. P. 100129.
<https://doi.org/10.1016/j.mtphys.2019.100129>

98. *Khwaja Y., Nauciel-Bloch M.* Off-stoichiometry effects in the antiferromagnetic ferh alloy. *Phys. Stat. Sol. (B)*. 1977. V. 83. P. 413–424.
<https://doi.org/10.1002/pssb.2220830207>
99. *Khwaja Y., Nauciel-Bloch M.* The effect of a substitutional Fe impurity on the magnetic properties of the antiferromagnetic FeRh alloy. *Solid State Communications*. 1977. V. 21. P. 529–532.
[https://doi.org/10.1016/0038-1098\(77\)90025-4](https://doi.org/10.1016/0038-1098(77)90025-4)
100. *Lommel J.M.* Magnetic and Electrical Properties of FeRh Thin Films. *J. Applied Physics*. 1966. V. 37. P. 1483–1484.
<https://doi.org/10.1063/1.1708527>
101. *Hashi S., Yanase S., Okazaki Y., Inoue M.* A large thermal elasticity of the ordered FeRh alloy film with sharp magnetic transition. *IEEE Transactions on Magnetics*. 2004. V. 40. P. 2784–2786.
<https://doi.org/10.1109/TMAG.2004.832445>
102. *Cao J., Nam N.T., Inoue S., Ko H.Y.Y., Phuoc N.N., Suzuki T.* Magnetization behaviors for FeRh single crystal thin films. *J. Applied Physics*. 2008. V. 103. P. 07F501.
<https://doi.org/10.1063/1.2828812>
103. *Heidarian A., Bali R., Grenzer J., Wilhelm R.A., Heller R., Yildirim O., Lindner J., Potzger K.* Tuning the antiferromagnetic to ferromagnetic phase transition in FeRh thin films by means of low-energy/low fluence ion irradiation. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*. 2015. V. 358. P. 251–254.
<https://doi.org/10.1016/j.nimb.2015.06.027>
104. *Rosenberg M., Kuncser V., Crisan O., Hernando A., Navarro E., Filoti G.* A Mössbauer spectroscopy and magnetic study of FeRh. *J. Magnetism and Magnetic Materials*. 1998. V. 177–181. Part 1. P. 135–136.
[https://doi.org/10.1016/S0304-8853\(97\)00662-8](https://doi.org/10.1016/S0304-8853(97)00662-8)
105. *Hernando A., Navarro E., Multigner M., Yavari A.R., Fiorani D., Rosenberg M., Filoti G., Caciuffo R.* Boundary spin disorder in nanocrystalline FeRh alloys. *Phys. Rev. B*. 1998. V. 58. P. 5181–5184.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.58.5181>
106. *Hernando A., Rojo J.M., Yavari R., Navarro E., Barandiarán J.M., Ibarra M.R.* On the Antiferromagnetism of Fe–Rh. *Materials Science Forum*. 1997. V. 235–238. P. 675–684.
<https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/MSF.235-238.675>
107. *Hernando A., Navarro E., Yavari A.R., Fiorani D., Rosenberg M.* Magnetic properties of disordered grain boundaries in nanocrystalline FeRh alloys. *J. Magnetism and Magnetic Materials*. 1999. V. 203. P. 223–225.
[https://doi.org/10.1016/S0304-8853\(99\)00247-4](https://doi.org/10.1016/S0304-8853(99)00247-4)
108. *Hernando A., Navarro E.* Nanocrystalline Ball Milled fcc-FeRh Alloys. *Materials Science Forum*. 2000. V. 343–346. P. 787–792. doi 10.4028/www.scientific.net/MSF.343-346.787
109. *Kuncser V., Rosenberg M., Principi G., Russo U., Hernando A., Navarro E., Filoti G.* Magnetic interactions in nanocrystalline FeRh alloys studied by in field Mössbauer spectroscopy. *J. Alloys and Compounds*. 2000. V. 308. P. 21–29.
[https://doi.org/10.1016/S0925-8388\(00\)00821-5](https://doi.org/10.1016/S0925-8388(00)00821-5)
110. *Navarro E., Fiorani D., Yavari R., Rosenberg M., Multigner M., Hernando A., Caciuffo R., Rinaldi D., Gilanella S.* Low Temperature Magnetic Properties of FCC FeRh Obtained by Ball Milling. *Materials Science Forum*. 1998. V. 269–272. P. 133–138.
<https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/MSF.269-272.133>
111. *Hernando A., Navarro E., Yavari A.R., Fiorani D., Rosenberg M.* Grain-Boundary Structure in Nanocrystalline Ball-Milled FeRh. *J. Metastable and Nanocrystalline Materials*. 1999. V. 1. P. 191–196.
<https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/JMNM.1.191>
112. *Paduani C.* Magnetic properties of Fe–Rh alloys. *J. Applied Physics*. 2001. V. 90. P. 6251–6254.
<https://doi.org/10.1063/1.1413708>
113. *Mryasov O.N.* Magnetic interactions and phase transformations in FeM, M = (Pt, Rh) ordered alloys. *Phase Transitions*. 2005. V. 78. P. 197–208.
<https://doi.org/10.1080/01411590412331316591>
114. *Deák A., Simon E., Balogh L., Szunyogh L., dos Santos Dias M., Staunton J.B.* Metallic magnetism at finite temperatures studied by relativistic disordered moment description: Theory and applications. *Phys. Rev. B*. 2014. V. 89. P. 224401.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.89.224401>
115. *Jekal S., Rhim S.H., Hong S.C., Son W., Shick A.B.* Surface-termination-dependent magnetism and strong perpendicular magnetocrystalline anisotropy of an FeRh(001) thin film. *Phys. Rev. B*. 2015. V. 92. P. 064410.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.92.064410>
116. *Inoue S., Phuoc N.N., Cao J., Nam N.T., Ko H.Y.Y., Suzuki T.* Structural and magneto-optical properties of FeRh thin films. *J. Applied Physics*. 2008. V. 103. P. 07B312.
<https://doi.org/10.1063/1.2834446>
117. *Inoue S., Nam N.T., Phuoc N.N., Cao J., Yu Ko H.Y., Suzuki T.* Magnetic and magneto-optical properties of FeRh thin films. *J. Magnetism and Magnetic Materials*. 2008. V. 320. P. 3113–3116.
<https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2008.08.076>
118. *Lu W., Nam N.T., Suzuki T.* Effect of Pt Doping on the Structure, Magnetic, and Magneto-Optical Properties of Ordered FeRh-Pt Thin Films. *IEEE Transactions on Magnetics*. 2009. V. 45. P. 2716–2719.
<https://doi.org/10.1109/TMAG.2009.2018650>
119. *Lu W., Yan B., Suzuki T.* Magnetic phase transition and magneto-optical properties in epitaxial $\text{FeRh}_{0.95}\text{Pt}_{0.05}$ (0 0 1) single-crystal thin film. *Scripta Materialia*. 2009. V. 61. P. 851–854.
<https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2009.07.014>
120. *Mancini E., Pressacco F., Haertinger M., Fullerton E.E., Suzuki T., Woltersdorf G., Back C.H.* Magnetic phase transition in iron–rhodium thin films probed by ferromagnetic resonance. *J. Physics D: Applied Physics*. 2013. V. 46. P. 245302.
<https://doi.org/10.1088/0022-3727/46/24/245302>
121. *Bordel C., Juraszek J., Cooke D.W., Baldasseroni C., Mankovsky S., Minár J., Ebert H., Moyerman S., Fullerton E.E., Hellman F.* Fe Spin Reorientation across the Metamagnetic Transition in Strained FeRh Thin Films. *Phys. Rev. Lett.* 2012. V. 109. P. 117201.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.109.117201>

122. Amirov A.A., Rodionov V.V., Komanicky V., Latyshev V., Kaniukov E.Yu., Rodionova V.V. Magnetic phase transition and magnetoelectric coupling in FeRh/PZT film composite. *J. Magnetism and Magnetic Materials.* 2019. V. 479. P. 287–290.
<https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2019.01.079>
123. Xie Y., Zhan Q., Shang T., Yang H., Liu Y., Wang B., Li R.-W. Electric field control of magnetic properties in FeRh/PMN-PT heterostructures. *AIP Advances.* 2018. V. 8. P. 055816.
<https://doi.org/10.1063/1.5003435>
124. Fina I., Quintana A., Padilla-Pantoja J., Martí X., Macià F., Sánchez F., Foerster M., Aballe L., Fontcuberta J., Sort J. Electric-Field-Adjustable Time-Dependent Magnetoelectric Response in Martensitic FeRh Alloy. *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 2017. V. 9. P. 15577–15582.
<https://doi.org/10.1021/acsmi.7b00476>
125. Qiao K., Hu F., Liu Y., Li J., Kuang H., Zhang H., Liang W., Wang J., Sun J., Shen B. Novel reduction of hysteresis loss controlled by strain memory effect in FeRh/PMN-PT heterostructures. *Nano Energy.* 2019. V. 59. P. 285–294.
<https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2019.02.044>
126. Hu Q.B., Li J., Wang C.C., Zhou Z.J., Cao Q.Q., Zhou T.J., Wang D.H., Du Y.W. Electric field tuning of magnetocaloric effect in FeRh0.96Pd0.04/PMN-PT composite near room temperature. *Appl. Phys. Lett.* 2017. V. 110. P. 222408.
<https://doi.org/10.1063/1.4984901>
127. Feng Z., Yan H., Liu Z. Electric-Field Control of Magnetic Order: From FeRh to Topological Antiferromagnetic Spintronics. *Advanced Electronic Materials.* 2019. V. 5. P. 1800466.
<https://doi.org/10.1002aelm.201800466>
128. Yu C.Q., Li H., Luo Y.M., Zhu L.Y., Qian Z.H., Zhou T.J. Thickness-dependent magnetic order and phase-transition dynamics in epitaxial Fe-rich FeRh thin films. *Physics Letters A.* 2019. V. 383. P. 2424–2428.
<https://doi.org/10.1016/j.physleta.2019.04.058>
129. Xie Y., Zhan Q., Shang T., Yang H., Wang B., Tang J., Li R.-W. Effect of epitaxial strain and lattice mismatch on magnetic and transport behaviors in metamagnetic FeRh thin films. *AIP Advances.* 2017. V. 7. P. 056314.
<https://doi.org/10.1063/1.4976301>
130. Ceballos A., Chen Z., Schneider O., Bordel C., Wang L.-W., Hellman F. Effect of strain and thickness on the transition temperature of epitaxial FeRh thin-films. *Appl. Phys. Lett.* 2017. V. 111. P. 172401.
<https://doi.org/10.1063/1.4997901>
131. Kuncser V., Nicula R., Ponkratz U., Jianu A., Stir M., Burkert E., Filoti G. Structural phase transition induced in $\text{Fe}_{50}\text{Rh}_{50}$ alloys by high pressure. *J. Alloys and Compounds.* 2005. V. 386. P. 8–11.
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2004.04.139>
132. Chirkova A.M., Volegov A.S., Neznakhin D.S., Stepanova E.A., Baranov N.V. Pressure Induced AF–F–AF Magnetic Phase Transformations in Pd Substituted FeRh Compound. *Solid State Phenomena.* 2012. V. 190. P. 299–302.
<https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/SSP.190.299>
133. Yuasa S., Miyajima H., Otani Y., Tsuji K., Katayama Y., Kusumi K., Yokoyama H., Yaoita K., Shimomura O. First-Order Magnetic Phase Transition in bcc FeRh–Ir Alloy under High Pressures up to 6.2 GPa. *J. Phys. Soc. Jpn.* 1994. V. 63. P. 855–858.
<https://doi.org/10.1143/JPSJ.63.855>
134. Kaneta Y., Ishino S., Chen Y., Iwata S., Iwase A. Theoretical Calculations for Magnetic Property of FeRh Inter-Metallic Compound with Site-Exchange Defects. *Japanese J. Applied Physics.* 2011. V. 50. P. 105803.
<https://doi.org/10.1143/JJAP.50.105803>
135. Kibata Y., Hori F., Oshima R., Komatsu M., Kiritani M. Defect Structures of Intermetallic FeRh Alloys Induced by High-Speed Deformation. In *Proceedings of the Symposium BB – Defect Properties and Related Phenomena in Intermetallic Alloys.* 2002. V. 753.
136. Oshima R., Hori F., Kibata Y., Komatsu M., Kiritani M. Defect structures and phase transitions of FeRh alloys deformed at high speed deformation. *Materials Science and Engineering: A.* 2003. V. 350. P. 139–144.
[https://doi.org/10.1016/S0921-5093\(02\)00715-3](https://doi.org/10.1016/S0921-5093(02)00715-3)
137. Oshima R., Hori F., Fukuzumi M., Komatsu M., Kiritani M. Positron Annihilation Study on Defects and Phase Transition of FeRh Alloys Subjected to High-Speed Deformation. *Radiation Effects and Defects in Solids.* 2002. V. 157. P. 127–135.
<https://doi.org/10.1080/10420150211400>
138. Navarro E., Yavari A.R., Hernando A., Marquina C., Ibarra M.R. Enthalpies of B2 antiferro-ferromagnetic and metastable fcc–B2 transformations in FeRh. *Solid State Communications.* 1996. V. 100. P. 57–60.
[https://doi.org/10.1016/0038-1098\(96\)00378-X](https://doi.org/10.1016/0038-1098(96)00378-X)
139. Swartzendruber L.J. The Fe–Rh (Iron–Rhodium) system. *Bulletin of Alloy Phase Diagrams.* 1984. V. 5. P. 456–462.
<https://doi.org/10.1007/BF02872896>
140. Zsoldos L. Lattice Parameter Change of FeRh Alloys due to Antiferromagnetic–Ferromagnetic Transformation. *Phys. Stat. Sol. (B).* 1967. V. 20. P. K25–K28.
<https://doi.org/10.1002/pssb.19670200148>
141. Chao C.C., Duwez P., Tsuei C.C. Metastable fcc Fe–Rh Alloys and the Fe–Rh Phase Diagram. *J. Applied Physics.* 1971. V. 42. P. 4282–4284.
<https://doi.org/10.1063/1.1659766>
142. Shirane G., Chen C.W., Flinn P.A., Nathans R. Mössbauer Study of Hyperfine Fields and Isomer Shifts in the Fe–Rh Alloys. *Phys. Rev.* 1963. V. 131. P. 183–190.
<https://doi.org/10.1103/PhysRev.131.183>
143. Buschow K.H.J., van Engen P.G., Jongebreur R. Magneto-optical properties of metallic ferromagnetic materials. *J. Magnetism and Magnetic Materials.* 1983. V. 38. P. 1–22.
[https://doi.org/10.1016/0304-8853\(83\)90097-5](https://doi.org/10.1016/0304-8853(83)90097-5)
144. Marcus, null, Moruzzi, null, Qiu, null. Type-II antiferromagnetism in compounds of iron with 4d metals. *Phys. Rev., B Condens. Matter.* 1996. V. 54. P. 11933–11935.
145. Kobayashi K., Maruyama H., Iwazumi T., Kawamura N., Yamazaki H. Magnetic circular x-ray dichroism at Pd L_{2,3}-edges in Fe_xPd alloys. *Solid State Communications.* 1996. V. 97. P. 491–496.
[https://doi.org/10.1016/0038-1098\(95\)00708-3](https://doi.org/10.1016/0038-1098(95)00708-3)

146. *Takahashi M., Oshima R.* Annealing Effect on Phase Transition of Equiatomic FeRh Alloy. Materials Transactions, JIM. 1995. V. 36. P. 735–742.
<https://doi.org/10.2320/matertrans1989.36.735>
147. *Hofer E.* Magnetic properties of Rh-rich FeRh alloy. J. Physics and Chemistry of Solids. 1966. V. 27. P. 1552–1555.
[https://doi.org/10.1016/0022-3697\(66\)90151-X](https://doi.org/10.1016/0022-3697(66)90151-X)
148. *Manekar M., Roy S.B.* Reproducible room temperature giant magnetocaloric effect in Fe?Rh. J. Phys. D: Appl. Phys. 2008. V. 41. P. 192004.
<https://doi.org/10.1088/0022-3727/41/19/192004>
149. *Lommel J.M., Kouvel J.S.* Effects of Mechanical and Thermal Treatment on the Structure and Magnetic Transitions in FeRh. J. Applied Physics. 1967. V. 38. P. 1263–1264.
<https://doi.org/10.1063/1.1709570>
150. *Suryanarayana C.* Mechanical alloying and milling. Progress in Materials Science. 2001. V. 46. P. 1–184.
[https://doi.org/10.1016/S0079-6425\(99\)00010-9](https://doi.org/10.1016/S0079-6425(99)00010-9)
151. *Marquina C., Ibarra M.R., Algarabel P.A., Hernando A., Crespo P., Agudo P., Yavari A.R., Navarro E.* Magnetic and magnetoelastic behavior of mechanically alloyed FeRh compound. J. Applied Physics. 1997. V. 81. P. 2315–2320.
<https://doi.org/10.1063/1.364290>
152. *Morita H., Koike K., Kaneko T., Watanabe K., Fujimori H.* Hysteresis loop of thermomagnetic curve of FeRh alloys. J. Magnetism and Magnetic Materials. 1995. V. 140–144. Part 1. P. 77–78.
[https://doi.org/10.1016/0304-8853\(94\)00844-2](https://doi.org/10.1016/0304-8853(94)00844-2)
153. *Kushwaha P., Lakhani A., Rawat R., Chaddah P.* Influence of thermal annealing and magnetic field on first order magnetic transition in Pd substituted FeRh. J. Phys.: Conf. Ser. 2010. V. 200. P. 032038.
<https://doi.org/10.1088/1742-6596/200/3/032038>
154. *Sánchez-Valdés C.F., Giménez R.R., López-Cruz M., Sánchez Llamazares J.L., Zverev V.I., Tishin A.M., Carvalho A.M.G., Aguiar D.J.M., Mudryk Y., Pecharsky V.K.* The effect of cooling rate on magnetothermal properties of Fe₄₉Rh₅₁. J. Magnetism and Magnetic Materials. 2020. V. 498. P. 166130.
<https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2019.166130>
155. *Chirkova A., Skokov K.P., Schultz L., Baranov N.V., Gutfleisch O., Woodcock T.G.* Giant adiabatic temperature change in FeRh alloys evidenced by direct measurements under cyclic conditions. Acta Materialia. 2016. V. 106. P. 15–21.
<https://doi.org/10.1016/j.actamat.2015.11.054>
156. *Tishin A.M., Spichkin Y.I.* The Magnetocaloric Effect and its Applications, CRC Press, 2003, ISBN 978-1-4200-3337-3.
157. *Annaorazov M.P., Asatryan K.A., Nikitin S.A., Tishin A.M., Tyurin A.L.* Pisma Zh. Tekh. Phys. 1991. P. 12.
158. *Annaorazov M.P., Güven H.M., Bärner K.* COP of cooling cycles around the AF–F transition in FeRh based on experimental data. J. Alloys and Compounds. 2005. V. 397. P. 26–30.
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2005.01.016>
159. *Spichkin Y.I., Tishin A.M.* Magnetocaloric effect at the first-order magnetic phase transitions. J. Alloys and Compounds. 2005. V. 403. P. 38–44.
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2005.05.026>
160. *Spichkin Y.I., Tishin A.M.* Thermodynamic model of the magnetocaloric effect near the first-order magnetic phase transitions. J. Magnetism and Magnetic Materials. 2005. V. 290–291. Part 1. P. 700–702.
<https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2004.11.341>
161. *Aliev A.M., Batdalov A.B., Khanov L.N., Kamantsev A.P., Kolegov V.V., Mashirov A.V., Shavrov V.G., Grechishkin R.M., Kaul' A.R., Sampath V.* Reversible magnetocaloric effect in materials with first order phase transitions in cyclic magnetic fields: Fe₄₈Rh₅₂ and Sm_{0.6}Sr_{0.4}MnO₃. Applied Physics Letters. 2016. V. 109. P. 202407.
<https://doi.org/10.1063/1.4968241>
162. *Skokov K.P., Müller K.-H., Moore J.D., Liu J., Karpenkov A.Yu., Krautz M., Gutfleisch O.* Influence of thermal hysteresis and field cycling on the magnetocaloric effect in LaFe_{11.6}Si_{1.4}. J. Alloys and Compounds. 2013. V. 552. P. 310–317.
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2012.10.008>
163. *Zverev V.I., Tishin A.M., Kuz'min M.D.* The maximum possible magnetocaloric ΔT effect. J. Applied Physics. 2010. V. 107. P. 043907.
<https://doi.org/10.1063/1.3309769>
164. *Dan'kov S.Yu., Tishin A.M., Pecharsky V.K., Gschneidner K.A.* Magnetic phase transitions and the magneto-thermal properties of gadolinium. Phys. Rev. B. 1998. V. 57. P. 3478–3490.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.57.3478>
165. *Tishin A.M.* Magnetic refrigeration in the low-temperature range. J. Applied Physics. 1990. V. 68. P. 480–6484.
<https://doi.org/10.1063/1.347186>
166. *Gschneidner K.A., Pecharsky V.K.* Intermetallic compounds for magnetic refrigeration. In Intermetallic compounds—principles and practice / Eds. Westbrook J.H., Fleischer R.L. (John Wiley and Sons, N.Y., 2001, V. 3.
167. *Dan'kov S.Yu., Ivanova T.I., Tishin A.M.* Pisma JTP 18.
168. *Nikitin S.A., Myalikgulyev G., Tishin A.M., Annaorazov M.P., Asatryan K.A., Tyurin A.L.* The magnetocaloric effect in Fe₄₉Rh₅₁ compound. Physics Letters A. 1990. V. 148. P. 363–366.
[https://doi.org/10.1016/0375-9601\(90\)90819-A](https://doi.org/10.1016/0375-9601(90)90819-A)
169. *Guo Z.B., Du Y.W., Zhu J.S., Huang H., Ding W.P., Feng D.* Large Magnetic Entropy Change in Perovskite-Type Manganese Oxides. Phys. Rev. Lett. 1997. V. 78. P. 1142–1145.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.78.1142>
170. *Gschneidner K.A. Jr., Pecharsky V.K.* Magnetocaloric Materials. Annual Review of Materials Science. 2000. V. 30. P. 387–429.
<https://doi.org/10.1146/annurev.matsci.30.1.387>
171. *Pecharsky V.K., Gschneidner Jr. K.A.* Giant Magnetocaloric Effect in Gd₅Si₂Ge₂. Phys. Rev. Lett. 1997. V. 78. P. 4494–4497.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.78.4494>
172. *Tegus O., Brück E., Zhang L., Dagula, Buschow K.H.J., de Boer F.R.* Magnetic-phase transitions and magnetocaloric effects. Physica B: Condensed Matter. 2002. V. 319. P. 174–192.
[https://doi.org/10.1016/S0921-4526\(02\)01119-5](https://doi.org/10.1016/S0921-4526(02)01119-5)

173. Hashimoto T., Numasawa T., Shino M., Okada T. Magnetic refrigeration in the temperature range from 10 K to room temperature: the ferromagnetic refrigerants. *Cryogenics*. 1981. V. 21. P. 647–653.
[https://doi.org/10.1016/0011-2275\(81\)90254-X](https://doi.org/10.1016/0011-2275(81)90254-X)
174. Wada H., Tanabe Y. Giant magnetocaloric effect of $MnAs_{1-x}Sb_x$. *Applied Physics Letters*. 2001. V. 79. P. 3302–3304.
<https://doi.org/10.1063/1.1419048>
175. Hu F., Shen B., Sun J., Cheng Z., Rao G., Zhang X. Influence of negative lattice expansion and metamagnetic transition on magnetic entropy change in the compound $LaFe_{11.4}Si_{1.6}$. *Applied Physics Letters*. 2001. V. 78. P. 3675–3677.
<https://doi.org/10.1063/1.1375836>
176. Hu F., Sun J., Wu G., Shen B. Magnetic entropy change in $Ni_{50.1}Mn_{20.7}Ga_{29.6}$ single crystal. *J. Applied Physics*. 2001. V. 90. P. 5216–5219.
<https://doi.org/10.1063/1.1410890>
177. Hu F., Shen B., Sun J., Wang G., Cheng Z. Very large magnetic entropy change near room temperature in $LaFe_{11.2}Co_{0.7}Si_{1.1}$. *Applied Physics Letters*. 2002. V. 80. P. 826–828.
<https://doi.org/10.1063/1.1447592>
178. Zhou T., Cher M.K., Shen L., Hu J.F., Yuan Z.M. On the origin of giant magnetocaloric effect and thermal hysteresis in multifunctional α -FeRh thin films. *Physics Letters A*. 2013. V. 377. P. 3052–3059.
<https://doi.org/10.1016/j.physleta.2013.09.027>
179. Inoue S., Ko H.Y.Y., Suzuki T. Magnetic Properties of Single-Crystalline FeRh Alloy Thin Films. *IEEE Transactions on Magnetics*. 2008. V. 44. P. 2875–2878.
<https://doi.org/10.1109/TMAG.2008.2001846>
180. Ko H.Y.Y., Suzuki T. Synthesis and magnetic properties of self-organized FeRh nanoparticles. *J. Applied Physics*. 2007. V. 101. P. 09J103.
<https://doi.org/10.1063/1.2711285>
181. Radu I., Stamm C., Pontius N., Kachel T., Ramm P., Thiele J.-U., Dürr H.A., Back C.H. Laser-induced generation and quenching of magnetization on FeRh studied with time-resolved x-ray magnetic circular dichroism. *Phys. Rev. B*. 2010. V. 81. P. 104415.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.81.104415>
182. Quirin F., Vattilana M., Shymanovich U., El-Kamhawy A.-E., Tarasevitch A., Hohlfeld J., von der Linde D., Sokolowski-Tinten K. Structural dynamics in FeRh during a laser-induced metamagnetic phase transition. *Phys. Rev. B*. 2012. V. 85. P. 020103.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.85.020103>
183. Ju G., Hohlfeld J., Bergman B., van de Veerdonk R.J.M., Myrasov O.N., Kim J.-Y., Wu X., Weller D., Koopmans B. Ultrafast Generation of Ferromagnetic Order via a Laser-Induced Phase Transformation in FeRh Thin Films. *Phys. Rev. Lett.* 2004. V. 93. P. 197403.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.93.197403>
184. Shymanovich U., Nicoul M., Lu W., Tarasevitch A., Kammler M., Hoegen M.H., von Linde D., von der Sokolowski-Tinten K. Coherent acoustic and optical phonons in laser-excited solids studied by ultrafast time-resolved X-ray diffraction. In Proceedings of the AIP Conference Proceedings, AIP Publishing. 2010. V. 1278. P. 558–566.
185. Thiele J.-U., Buess M., Back C.H. Spin dynamics of the antiferromagnetic-to-ferromagnetic phase transition in FeRh on a sub-picosecond time scale. *Applied Physics Letters*. 2004. V. 85. P. 2857–2859.
<https://doi.org/10.1063/1.1799244>
186. Günther S., Spezzani C., Ciprian R., Grazioli C., Ressel B., Coreno M., Poletto L., Miotti P., Sacchi M., Panaccione G. et al. Testing spin-flip scattering as a possible mechanism of ultrafast demagnetization in ordered magnetic alloys. *Phys. Rev. B*. 2014. V. 90. P. 180407.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.90.180407>
187. Bergman B., Ju G., Hohlfeld J., Van De Veerdonk R.J.M., Kim J.-Y., Wu X., Weller D., Koopmans B. Identifying growth mechanisms for laser-induced magnetization in FeRh. *Physical Review B—Condensed Matter and Materials Physics*. 2006. P. 73.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.73.060407>
188. Keavney D.J., Choi Y., Holt M.V., Uhlíř V., Arena D., Fullerton E.E., Ryan P.J., Kim J.-W. Phase Coexistence and Kinetic Arrest in the Magnetostructural Transition of the Ordered Alloy FeRh. *Scientific Reports*. 2018. V. 8. P. 1–7.
<https://doi.org/10.1038/s41598-018-20101-0>
189. Barua R., Jiménez-Villacorta F., Lewis L.H. Towards tailoring the magnetocaloric response in FeRh-based ternary compounds. *J. Applied Physics*. 2014. V. 115. P. 17A903.
<https://doi.org/10.1063/1.4854975>
190. Gimaev R., Zverev V., Spichkin Y., Tishin A., Miyanaga T. Peculiarities of the magnetocaloric effect in FeRh-based alloys in the vicinity of the first order magnetic phase transition. *EPJ Web Conf.* 2018. V. 185. P. 05008.
<https://doi.org/10.1051/epjconf/201818505008>
191. Zverev V.I., Saletsky A.M., Gimaev R.R., Tishin A.M., Miyanaga T., Staunton J.B. Influence of structural defects on the magnetocaloric effect in the vicinity of the first order magnetic transition in $Fe_{50.4}Rh_{49.6}$. *Applied Physics Letters*. 2016. V. 108. P. 192405.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.81.104415>
192. Igoshev P.A., Kokorina E.E., Nekrasov I.A. Investigation of the magnetocaloric effect in correlated metallic systems with Van Hove singularities in the electron spectrum. *Phys. Metals Metallogr.* 2017. V. 118. P. 207–216.
<https://doi.org/10.1134/S0031918X17030048>
193. Valiev E.Z., Pirogov A.N. Physical Conditions for Realization of Large Magnetocaloric Effect in Magnets. *Physics of Metals and Metallography*. 2018. V. 119. P. 1317–1320.
<https://doi.org/10.1134/S0031918X18130227>
194. Emelyanova S.M., Bebenin N.G., Dyakina V.P., Chistyakov V.V., Dyachkova T.V., Tyutyunnik A.P., Wang R.L., Yang C.P., Sauerzopf F., Marchenkov V.V. Magnetocaloric Effect in $Ni_{50}Mn_{36}Sb_{14-x}Z_x$ ($Z = Al, Ge, x = 0, 2$) Heusler Alloys. *Phys. Metals Metallogr.* 2018. V. 119. P. 121–126.
<https://doi.org/10.1134/S0031918X18020047>
195. Baranov N.V., Zemlyanski S.V., Kamenev K. Electrical Resistivity and Phase Transitions in FeRh Based Compounds: Influence of Spin Fluctuations. In Itinerant Electron Magnetism: Fluctuation Effects / Eds. Wagner D., Brauneck W., Solontsov A. NATO Sci-

- ence Series, Springer Netherlands. 1998. P. 345–351. ISBN 978-0-7923-5203-7.
196. Yuasa S., Otani Y., Miyajima H., Sakuma A. Magnetic Properties of bcc $\text{FeRh}_{1-x}\text{M}_x$ Systems. IEEE Translation J. Magnetics in Japan. 1994. V. 9. P. 202–209. <https://doi.org/10.1109/TJMJ.1994.4565981>
 197. Inishev A.A., Gerasimov E.G., Mushnikov N.V., Terent'ev P.B., Gaviko V.S. Structure, Magnetic and Magnetocaloric Properties of Nonstoichiometric TbCo_2Mn_x Compounds. Physics of Metals and Metallography. 2018. V. 119. P. 1036–1042. <https://doi.org/10.1134/S0031918X18110042>
 198. Kokorina E.E., Medvedev M.V. Magnetocaloric Effect in an Ising Ferromagnet in the Constant Coupling Approximation. Physics of Metals and Metallography. 2018. V. 119. P. 1050–1055. <https://doi.org/10.1134/S0031918X18110091>
 199. Kokorina E.E., Medvedev M.V. Specific Features of the Magnetocaloric Effect in a Uniaxial Paramagnet with Kramers Ions. Physics of Metals and Metallography. 2019. V. 120. P. 925–929. <https://doi.org/10.1134/S0031918X19100053>
 200. Tishin A.M., Pecharsky V.K., Pecharsky A.O., Gschneider K.A., Jr. Unpublished Results.
 201. Nikitin S.A., Myalikgulyev G., Tishin A.M., Annaorazov M.P., Asatryan K.A., Tyurin A.L. Working body of magnetic refrigerator. 1992.
 202. Annaorazov M.P., Ünal M., Nikitin S.A., Tyurin A.L., Asatryan K.A. Magnetocaloric heat-pump cycles based on the AF–F transition in Fe–Rh alloys. J. Magnetism and Magnetic Materials. 2002. V. 251. P. 61–73. [https://doi.org/10.1016/S0304-8853\(02\)00477-8](https://doi.org/10.1016/S0304-8853(02)00477-8)
 203. Annaorazov M.P., Nikitin S.A., Tyurin A.L., Akopyan S.A., Myndyev R.W. Heat pump cycles based on the AF–F transition in Fe–Rh alloys induced by tensile stress. International J. Refrigeration. 2002. V. 25. P. 1034–1042. [https://doi.org/10.1016/S0140-7007\(02\)00028-2](https://doi.org/10.1016/S0140-7007(02)00028-2)
 204. Baranov N.V., Barabanova Y.A., Kozlov A.I. The effect of partial substitution of rhodium on the magnetic and electrical properties of the FeRh alloy. Physics of metals and metallography. 1991. V. 72. P. 65–70.
 205. Nelson J., Sanvitto S. Predicting the Curie temperature of ferromagnets using machine learning. Phys. Rev. Materials. 2019. V. 3. P. 104405. <https://doi.org/10.1103/PhysRevMaterials.3.104405>
 206. Спичкин Ю.И., Пятаков А.П., Тишин А.М., Зверев В.И. Имплантируемое устройство, управляемое магнитным полем, и способ высвобождения из него лекарства. 2015.
 207. Astefanoaei I., Gimaev R., Zverev V., Stancu A. Modeling of working parameters of Gd and FeRh nanoparticles for magnetic hyperthermia. Mater. Res. Express. 2019. V. 6. P. 125089. <https://doi.org/10.1088/2053-1591/ab5c4a>
 208. Tishin A.M., Spichkin Y.I., Zverev V.I., Egolf P.W. A review and new perspectives for the magnetocaloric effect: New materials and local heating and cooling inside the human body. International J. Refrigeration. 2016. V. 68. P. 177–186. <https://doi.org/10.1016/j.ijrefrig.2016.04.020>
 209. Barton C.W., Saharan L., Hrkac G., Thomson T. Effect of Fe under layer in ultrathin FeRh films. In Proceedings of the 2015 IEEE Magnetics Conference (INTERMAG). 2015. P. 1–1.
 210. Zhou T.J., Cher K., Hu J.F., Yuan Z.M., Liu B. The concept and fabrication of exchange switchable trilayer of FePt/FeRh/FeCo with reduced switching field. J. Applied Physics. 2012. V. 111. P. 07C116. <https://doi.org/10.1063/1.3677838>
 211. Nam N.T., Lu W., Suzuki T. Exchange bias of ferromagnetic/antiferromagnetic in FePt/FeRh bilayers. J. Applied Physics. 2009. V. 105. P. 07D708. <https://doi.org/10.1063/1.3062813>
 212. Garcia-Sanchez F., Chubykalo-Fesenko O., Mryasov O.N., Chantrell R.W. Multiscale models of hard-soft composite media. J. Magnetism and Magnetic Materials. 2006. V. 303. P. 282–286. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2006.01.135>
 213. Thiele J.-U., Maat S., Robertson J.L., Fullerton E.E. Magnetic and structural properties of FePt–FeRh exchange spring films for thermally assisted magnetic recording media. IEEE Transactions on Magnetics. 2004. V. 40. P. 2537–2542. <https://doi.org/10.1109/TMAG.2004.829325>
 214. Garcia Sanchez F., Chubykalo-Fesenko O., Mryasov O., Chantrell R.W. Multiscale modelling of hysteresis in FePt/FeRh bilayer. Physica B: Condensed Matter. 2006. V. 372. P. 328–331. <https://doi.org/10.1016/j.physb.2005.10.078>
 215. Koyama S., Ogata H., Konno M., Goto T., Koike K. Reduction of coercivity in FePt–FeRh bilayer films by heating. IEEE Transactions on Magnetics. 2005. V. 41. P. 2854–2856. <https://doi.org/10.1109/TMAG.2005.854681>