

## ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ И МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА

УДК 537.611.45

### МОДЕЛЬ ЭЛЕКТРОННОЙ СТРУКТУРЫ СПЛАВА FeRh, ИСПЫТЫВАЮЩЕГО ФАЗОВЫЙ ПЕРЕХОД АНТИФЕРРОМАГНЕТИК–ФЕРРОМАГНЕТИК

© 2022 г. **М. И. Куркин<sup>a</sup>**, **А. В. Телегин<sup>a, \*</sup>**, **П. А. Агзамова<sup>a, b</sup>**,  
**В. Д. Бессонов<sup>a</sup>**, **Д. С. Незнахин<sup>b</sup>**, **Н. В. Баранов<sup>b</sup>**

<sup>a</sup>Институт физики металлов им. М.Н. Михеева УрО РАН, ул. Софьи Ковалевской, 18, Екатеринбург, 620108 Россия

<sup>b</sup>УрФУ им. первого Президента России Б.Н. Ельцина, ул. Мира, 2, Екатеринбург, 620002 Россия

\*e-mail: telegin@imp.uran.ru

Поступила в редакцию 06.09.2021 г.

После доработки 21.01.2022 г.

Принята к публикации 28.01.2022 г.

Предложен новый подход к описанию магнитных свойств сплавов FeRh. Он основан на двух предположениях о свойствах  $3d$ - и  $4d$ -электронов в этих сплавах. Первое — это предположение о погружении  $4d$ -полосы под уровень Ферми на глубину, обеспечивающую ее полное заполнение при температуре  $T = 0$  К. Второе — это предположение о существовании двух различных пространственных распределений  $3d$ - и  $4d$ -электронов, совместимых с одной атомной структурой. Первое предположение позволяет объяснить отсутствие нескомпенсированных спинов  $4d$ -электронов в низкотемпературной антиферромагнитной (АФМ) фазе FeRh. Второе предположение предложено для объяснения сильных изменений в спиновой структуре сплава FeRh при АФМ–ФМ-переходе, которое происходит при его почти неизменной атомной структуре. Были предприняты попытки предсказать новые свойства сплава FeRh, которые являются следствием этих предположений. Второе наше предположение оказалось удачным и позволило предсказать существование локальных магнитных моментов  $3d$ -электронов в АФМ-фазе, превышающих по величине магнитные моменты ионов Fe. Измерения магнитной восприимчивости сплава FeRh в АФМ-фазе подтвердили это предсказание.

**Ключевые слова:** фазовый переход АФМ–ФМ, модель электронной структуры, делокализованные электроны, FeRh сплав, магнитная восприимчивость

**DOI:** 10.31857/S0015323022060109

#### 1. ВВЕДЕНИЕ. ОСНОВНЫЕ АНОМАЛИИ МАГНИТНЫХ СВОЙСТВ СПЛАВОВ FeRh

Интерес к исследованию сплава FeRh не ослабевает в течение нескольких десятилетий благодаря наличию в нем фазового перехода 1-го рода между антиферромагнитным (АФМ) и ферромагнитным (ФМ) упорядочением при критической температуре  $T_{tr} \sim 320\text{--}370$  К [1–5]. Фазовый переход АФМ–ФМ в FeRh сопровождается не только скачкообразным изменением намагниченности  $\Delta M$ , но также увеличением размера элементарной ячейки  $\Delta a/a \approx 0.01$  [6], значительными изменениями электросопротивления [1, 5]. В окрестности АФМ–ФМ перехода наблюдаются аномально большие значения магнитострикции [7, 8], магнитосопротивления [9, 10], эластокалорического [11] и магнитокалорического эффектов [12, 13]. Исследования показали, что температурные интервалы существования АФМ и ФМ состояний и критическая температура ( $T_{tr}$ ) в сплавах на основе FeRh

могут быть изменены в широких пределах путем приложения внешнего давления [6, 14], а также малыми замещениями железа или родия атомами других  $d$ -металлов [10, 15–17]. В связи с перспективами практического использования сплавов на основе FeRh не только в целях магнитного охлаждения, но и в устройствах магнитной записи, в последние годы проводятся интенсивные исследования динамики природы АФМ–ФМ-перехода различными методами. Основные результаты исследований по изучению магнитных и магнитотепловых свойств сплавов FeRh представлены в недавно опубликованном обзоре [5].

Наш интерес к сплавам FeRh связан с особенностью механизма метамагнитного перехода АФМ–ФМ. В начале 1960-х гг. возникла дискуссия о влиянии параметра решетки  $\Delta a/a$  на фазовый переход АФМ–ФМ в сплавах FeRh после предположения Киттеля о том, что увеличение параметра решетки при фазовом переходе связано с инверсией обменной энергии при определенном значении

этого параметра. Авторы [18] и [19] считают, что наблюдаемого увеличения параметра решетки  $\Delta a/a \approx 0.01$  [6] вполне достаточно для таких изменений. Однако имеются публикации, в которых такой обменно-стрикционный механизм перехода АФМ–ФМ в FeRh подвергается сомнению. Например, авторы [20, 21] сообщили результаты изучения этих сплавов методами фемтосекундной оптики. Оказалось, что изменения в их спиновой структуре при АФМ–ФМ-переходе опережают изменения в атомной структуре. Если бы атомно-структурный переход был причиной метамагнитного перехода, то следовало ожидать обратной последовательности указанных изменений. Это означает, что в теории перехода АФМ–ФМ в сплавах FeRh остается много проблем и любой новый подход к их разрешению может оказаться полезным.

Такой подход, отличный от общепринятых, предложен в нашей работе. Он основан на качественных предположениях о свойствах  $3d$ - и  $4d$ -электронов в сплавах FeRh, способных объяснить для начала две аномалии в их магнетизме. Одна – это отсутствие магнитных моментов  $4d$ -электронов в низкотемпературной АФМ-фазе и их появление в высокотемпературной ФМ-фазе. Вторая – это радикальная перестройка спиновой структуры  $3d$ - и  $4d$ -электронов, которая является причиной изменения параметра решетки  $\Delta a/a \approx 0.01$  при АФМ–ФМ-переходе. Обычно для обоснования сделанных предположений привлекаются первопринципные расчеты. Поскольку известные нам данные таких расчетов [22–25] оказались для этого недостаточными, мы использовали другой подход. Он состоит в том, чтобы предсказать новые свойства сплавов FeRh, которые могут быть следствием вышеупомянутых предположений, и проверить справедливость полученных предсказаний экспериментально. Экспериментальное подтверждение предсказаний теории всегда считали основным показателем ее качества.

В разд. 2 анализируется предположение о погружении  $4d$ -полосы электронов Rh под уровень Ферми на глубину, обеспечивающую ее полное заполнение при температуре  $T = 0$  К. Это предположение обеспечивает компенсацию спинов  $4d$ -электронов в низкотемпературной АФМ-фазе сплава FeRh и появление нескомпенсированных  $4d$ -спинов в его высокотемпературной ФМ-фазе. Значительную часть разд. 2 составляет обсуждение магнитных свойств сплава FeRh, связанных с этим предположением. Результаты экспериментальной проверки предсказываемых свойств приведены в разд. 4. В разд. 3 анализируется предположение о существовании двух пространственных распределений  $3d$ - и  $4d$ -электронов, совместимых с одной атомной структурой сплава FeRh. Эти распределения в тексте статьи для краткости названы однородным и неоднородным. Неоднородное рас-

пределение соответствует низкотемпературной АФМ-фазе сплава FeRh, а однородное – его ФМ-фазе. Совместимость этих двух электронных распределений с одной атомной структурой позволяет объяснить слабое изменение параметра кристалла  $\Delta a/a \approx 0.01$  при АФМ–ФМ-переходе. Анализ других свойств неоднородного и однородного распределений электронов позволил предсказать существование локальных магнитных моментов  $3d$ -электронов  $\mu_{\text{loc}}$ . Их косвенное взаимодействие через парамагнитные спины может обеспечить АФМ-упорядочение в низкотемпературной фазе FeRh. Экспериментальные результаты, подтверждающие существование моментов  $\mu_{\text{loc}}$ , приведены в разд. 4. Полученные результаты обобщаются в заключительном разд. 5.

## 2. МОДЕЛЬ ЭНЕРГЕТИЧЕСКОГО СПЕКТРА ДЕЛОКАЛИЗОВАННЫХ $3d$ -ЭЛЕКТРОНОВ Fe И $4d$ -ЭЛЕКТРОНОВ Rh

Считается, что магнитные свойства кристаллических веществ определяются спиновыми моментами электронов [26, 27]. Их обменное упорядочение, как правило, удается описать в простой модели локализованных электронов, в которой пренебрегают междоузельными переходами. Спектр таких электронов должен состоять из дискретных уровней, как в изолированных атомах. Эквивалентность узлов кристаллической решетки делает этот спектр вырожденным по координатам узлов  $r_j$ , которые являются квантовыми числами таких локализованных состояний. Упорядочение спинов определяется их обменным взаимодействием  $V_{\text{ex}}$ . Отрицательные значения обменной энергии обеспечивают ФМ-упорядочение. Упорядочение АФМ-типа реализуется, если преобладают слагаемые с положительными обменными параметрами. Это означает, что АФМ–ФМ-фазовый переход в модели локализованных электронов требует изменений в атомной структуре вещества.

Мы предлагаем использовать для описания АФМ–ФМ-перехода в FeRh альтернативный подход, основанный на модели делокализованных электронов. Эта модель учитывает переходы электронов между узлами кристаллической решетки с разными  $r_j$ , что превращает квазиатомные уровни в полосы Блоха с непрерывным спектром  $\varepsilon(\mathbf{q})$  [28] ( $\mathbf{q}$  – волновой вектор в зоне Бриллюэна).

На рис. 1а представлены предполагаемые плотности состояний  $3d$ - и  $4s$ -электронов Fe для проекций спинов  $\sigma = \pm \frac{1}{2}$ . Зона  $3d$ -электронов Fe расщеплена на две подзоны для электронов с различ-

ным направлением спинов. Зона 4s-электронов Fe одинакова для направлений спинов вверх и вниз.

На рис. 1б представлены плотности состояний 4d- и 5s-электронов Rh для проекций спинов  $\sigma = \pm \frac{1}{2}$ . Картина для 4d-зоны предполагается качественно другой и соответствует “погружению” 4d-полосы шириной  $\Delta$  на глубину  $\delta$  под уровень Ферми  $\epsilon_F$ . Этот спектр реализуется при слабом обменном расщеплении  $\Delta E_{ex}$  по спиновому квантовому числу  $\sigma = \pm \frac{1}{2}$ , удовлетворяющему условию:

$$\Delta E_{ex} = \delta. \quad (1)$$

Противоположное условие  $\Delta E_{ex} > \delta$  соответствует обменному расщеплению, при котором хотя бы часть 4d-полосы со спином  $\sigma = -\frac{1}{2}$  оказывается выше  $\epsilon_F$ , как показано на рис. 1а.

Тепловое размытие уровня Ферми обеспечивает появление электронов с энергией  $\epsilon(\mathbf{q}) > \epsilon_F$  и свободных состояний (дырок) с энергией  $\epsilon(\mathbf{q}) < \epsilon_F$ . Концентрация таких дырок в 4d-полосе ( $c_h$ ) достигает заметных значений при температурах:

$$T > \frac{\delta}{k_B}, \quad (2)$$

где  $k_B$  – константа Больцмана.

Поскольку дыркам соответствуют состояния с нескомпенсированным спином, то их появление должно влиять на магнитные свойства 4d-электронов. Это влияние зависит от расстояния  $\rho_h$  между ними:

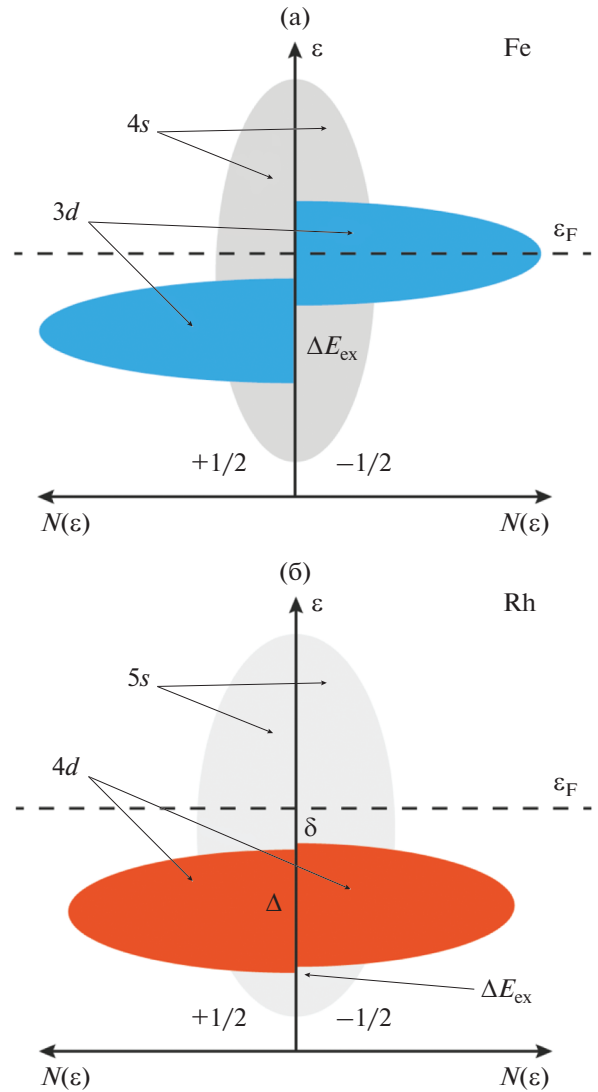
$$\rho_h \sim \left( \frac{1}{c_h(T)} \right)^{\frac{1}{3}} \sim (k_B T)^{-\frac{1}{3}}. \quad (3)$$

При низких температурах, соответствующих условию:

$$\rho_h > \rho_{ex}, \quad (4)$$

обменное взаимодействие ( $V_{ex}$ ) с радиусом действия  $\rho_{ex}$  не может влиять на магнитные свойства 4d-электронов. Это означает, что состояние 4d-электронов при условии (4) соответствует парамагнетизму Паули с температурно-независимой магнитной восприимчивостью  $\chi_p$  [28]. Условие  $\chi_p = \text{const}$  является следствием компенсации температурного роста  $c_h(T) \sim k_B T$  падением  $\chi_p$  по закону Кюри:

$$\chi_p \sim \frac{c_h}{k_B T} \sim \text{const}. \quad (5)$$



**Рис. 1.** Предполагаемые плотности состояний s- и d-электронов чистых Fe и Rh: (а) – плотности состояний 3d- и 4s- электронов Fe, 3d-зоны железа расщеплены обменным взаимодействием  $\Delta E_{ex}$ ; (б) – плотности состояний 4d- и 5s-электронов Rh, 4d-зоны родия шириной  $\Delta$  незначительно расщеплены обменным взаимодействием и погружены под уровень Ферми на глубину  $\delta$ .

Уменьшение  $\rho_h(T)$  с ростом температуры накладывает ограничения на условие применимости неравенства (4). Противоположное неравенство:

$$\rho_h < \rho_{ex}, \quad (6)$$

обеспечивает включение обменного взаимодействия ФМ типа между нескомпенсированными дырками в 4d-полосе. Однако их ФМ упорядочение может не реализоваться из-за условий (1) и (2):

$$\Delta E_{ex} < \delta < k_B T. \quad (7)$$

Неравенство (7) означает, что обменное упорядочение спинов дырок в  $4d$ -полосе слабее теплового разупорядочения, поэтому  $4d$ -спины остаются парамагнитными при любых температурах. Однако температурная зависимость  $\chi_p(T)$  (5) для Rh может измениться, поскольку закон Кюри в условиях обменного взаимодействия ФМ-типа сменяется законом Кюри–Вейсса [26]:

$$\chi_p(T) \sim \frac{c_h(T)}{T - T_C(c_h(T))}, \quad (8)$$

где  $T_C(c_h(T))$  – температура Кюри  $4d$ -спинов, зависящая от концентрации дырок  $c_h$  в  $4d$ -полосе.

Обоснование применимости закона Кюри–Вейсса для коллективизированной электронной модели, как и вычисление в явном виде зависимости  $T_C(c_h(T))$ , не является целью данной работы и принимается чисто феноменологически. Неравенство (7) обеспечивает также условие парамагнетизма  $4d$ -спинов  $T_C(c_h(T)) < T$ . Экспериментальные данные по температурной зависимости  $\chi_p(T)$  чистого Rh приведены в [29]. Возможности формирования ФМ упорядочения  $4d$ -спинов Rh в сплавах FeRh обсуждаются в следующем разделе.

### 3. УСЛОВИЯ АФМ УПОРЯДОЧЕНИЯ 3d-СПИНОВ Fe В СПЛАВАХ FeRh

Приведенные на рис. 1 схемы плотности состояний  $d$ - и  $s$ -электронов позволяют качественно описать различия в магнитных свойствах чистых Fe и Rh. При этом важно учесть обменное взаимодействие между их спинами и тепловое возбуждение дырок с нескомпенсированным спином в  $4d$ -полосе.

Существование фазового перехода АФМ–ФМ при  $T = T_{tr} \approx 370$  К в сплавах FeRh требует дополнительных усложнений в математическом описании магнитных свойств спинов  $3d$ - и  $4d$ -электронов. В самом простом варианте такого описания мы учли обменное взаимодействие между  $3d$ - и  $4d$ -спинами в термодинамическом потенциале  $\Phi$ , зависящем от намагниченностей  $\mathbf{M}_{Fe}$   $3d$ -спинов железа и  $\mathbf{M}_{Rh}$   $4d$ -спинов родия:

$$\Phi(\mathbf{M}_{Fe}, \mathbf{M}_{Rh}) = \Phi(\mathbf{L}_{Fe}) + J_{33}\mathbf{M}_{Fe}^2 + J_{44}\mathbf{M}_{Rh}^2 - J_{34}\mathbf{M}_{Fe}\mathbf{M}_{Rh}. \quad (9)$$

Формула (9) учитывает в разложении  $\Phi$  квадратичные по степени  $\mathbf{M}_{Fe}$  и  $\mathbf{M}_{Rh}$  слагаемые в АФМ фазе сплава FeRh. Первое слагаемое в (9) описывает зависимость  $\Phi$  от АФМ вектора  $\mathbf{L}_{Fe} = \mathbf{M}_1 - \mathbf{M}_2$ , где  $\mathbf{M}_1$  и  $\mathbf{M}_2$  – намагниченности спиновых подрешеток [26, 27]. Нам потребуется зависимость  $\Phi$  только от вектора  $\mathbf{M}_{Fe} = \mathbf{M}_1 + \mathbf{M}_2$ ,

поэтому явный вид  $\Phi(\mathbf{L}_{Fe})$  для нас не имеет значения. Второе слагаемое в (9) ответственно за рост обменной энергии  $3d$ -спинов железа при искажениях АФМ-порядка. Ее минимум при  $J_{33} > 0$  соответствует значению  $\mathbf{M}_{Fe} = 0$ . Третье слагаемое в (9) – обменная энергия  $4d$ -спинов родия. Она определяется дырками с нескомпенсированными спинами в  $4d$ -полосе, связанными с тепловым возбуждением  $4d$ -электронов, поэтому параметр  $J_{44}$  зависит от  $T$ . Условие  $J_{44}(T) > 0$  означает, что минимум этой энергии соответствует парамагнитному состоянию  $4d$ -спинов при всех  $T$ . Эквивалентом неравенству  $J_{44}(T) > 0$  является условие:

$$T_C(c_h(T)) < T, \quad (10)$$

где  $T_C(c_h(T))$  – температура Кюри в формуле (8).

Последнее слагаемое в (9) – энергия обменного взаимодействия  $3d$ - и  $4d$ -спинов, которая может обеспечить неустойчивость АФМ состояния спинов, при условии  $\mathbf{M}_{Fe} = 0$  и  $\mathbf{M}_{Rh} = 0$ .

В формуле (9) отсутствует часть  $\Phi$ , описывающая взаимодействие магнитных моментов  $\mathbf{M}_{Fe}$  и  $\mathbf{M}_{Rh}$  с магнитным полем  $\mathbf{H}$ . Магнитные свойства FeRh в АФМ-фазе в поле  $\mathbf{H}$  обсуждаются в разделе 4. Однако одно из этих свойств не зависит от  $\mathbf{H}$ . Это потеря устойчивости АФМ-фазы при температуре  $T = T_{tr}$ . Использование этого условия для оценки параметров  $J_{33}$ ,  $J_{44}$  и  $J_{34}$  – предмет обсуждения текущего раздела статьи.

Условие потери устойчивости АФМ фазы удастся записать в явном виде, используя условие минимума  $\Phi$  (9) по  $\mathbf{M}_{Rh}$ , позволяющее связать переменные  $\mathbf{M}_{Rh}$  и  $\mathbf{M}_{Fe}$ :

$$\mathbf{M}_{Rh} = \frac{J_{34}(T)}{2J_{44}(T)} \mathbf{M}_{Fe}. \quad (11)$$

Соотношение (11) позволяет записать  $\Phi$  (9) в виде функции одной переменной  $\mathbf{M}_{Fe}$ :

$$\Phi(\mathbf{M}_{Fe}) = Q(T) \mathbf{M}_{Fe}^2, \quad (12)$$

где

$$Q(T) = J_{33} - \frac{J_{34}^2}{4J_{44}(T)}. \quad (13)$$

При  $Q(T) > 0$  минимуму в (12) соответствует АФМ состояние с равновесными значениями  $\mathbf{M}_{Fe} = 0$  и  $\mathbf{M}_{Rh} = 0$ . АФМ состояние теряет устойчивость при температуре  $T = T_{tr}$ , которая является корнем уравнения:

$$Q(T) = 0. \quad (14)$$

Формула (13) позволяет оценить параметры  $J_{33}$ ,  $J_{44}$  и  $J_{34}$  по имеющимся для сплавов FeRh экспери-

ментальным данным и модельным предположениям об их электронной структуре. Мы использовали два таких предположения. Одно из них соответствует пространственному распределению плотности  $3d$ - и  $4d$ -электронов, сохраняющему трансляционную симметрию атомной структуры сплава FeRh. Мы будем называть его для краткости однородным распределением. Вторую из обсуждаемых электронную структуру мы будем называть неоднородной. Возможность существования неоднородных структур в распределении  $3d$ -электронов Fe и  $4d$ -электронов Rh обсуждали ранее авторы [30–32].

*3.1. Оценка параметров  $J_{33}$ ,  $J_{44}$  и  $J_{34}$  для однородного распределения  $3d$ - и  $4d$ -электронов*

Параметр  $J_{33}$  определяет обменную энергию  $3d$ -спинов в АФМ фазе, которую при  $T < T_{tr} \approx 370$  К [5] можно оценить как

$$V_{33} = J_{33}\mu_{Fe}^2 \approx 400k_B T > T_{tr}k_B T, \quad (15)$$

где  $\mu_{Fe} = 3\mu_B$  – магнитный момент атомов железа [2, 5].

Если предположить, что  $T_C(c_h(T))$  сплава в формуле (9) максимальна при  $T \approx T_{tr}$ , то для этой температуры получается оценка

$$T_C(c_h(T_{tr}))k_B T \approx 350k_B T < T_{tr}k_B T. \quad (16)$$

При этом для обменной энергии  $4d$ -спинов имеем оценку

$$V_{44} = J_{44}\mu_{Rh}^2 \approx T_C(c_h(T_{tr}))k_B T \approx 350k_B T, \quad (17)$$

где  $\mu_{Rh} = \mu_B$  – магнитный момент атомов родия [2, 5].

Оценку обменной энергии  $V_{34}$  можно получить из условия потери устойчивости АФМ-фазы (14). Но это будет бесполезная информация, поскольку для АФМ–ФМ-перехода важна не сама потеря устойчивости АФМ-состояния, а переход в новое устойчивое состояние, которое должно соответствовать ФМ-фазе. Потенциал  $\Phi$  (9) не может помочь при анализе такого перехода, поскольку он описывает лишь слабые отклонения от АФМ-состояния.

Грубую оценку энергии  $V_{34}$  можно получить, сложив величины  $V_{33}$  (15),  $V_{44}$  (17),  $V_{34}$  и приравняв эту сумму тепловой энергии при температуре Кюри сплава  $T_C = 600$  К [5]:

$$-400k_B T + 350k_B T + V_{34} = 600k_B T. \quad (18)$$

Отрицательный знак перед первым слагаемым в (18) соответствует АФМ-взаимодействию  $V_{33}$ . Из (18) следует, что  $V_{34}$  может обеспечить ФМ порядок сплава FeRh, если преодолет АФМ-упо-

рядочение, связанное с  $V_{33}$ , и обеспечит ФМ-упорядочение с температурой Кюри  $T_C \approx 600$  К. Взаимодействие  $V_{44}$  помогает ему в этом, но его возможности ограничены величиной  $350k_B T$ . В результате для  $V_{34}$  получается оценка:

$$V_{34} \geq 650k_B T. \quad (19)$$

Оценку (19) мы считаем неудовлетворительной, поскольку она превосходит обменную энергию  $V_{33}$  (15) и  $V_{44}$  (17). Более приемлемая оценка  $V_{34}$  получается, если связать АФМ–ФМ переход при  $T = T_{tr}$  с перестройкой электронной структуры сплава FeRh, соответствующей переходу от однородного распределения плотности  $3d$ - и  $4d$ -электронов к неоднородному. Такая перестройка означает, что по разные стороны от температуры  $T = T_{tr}$  мы имеем дело с разными веществами. Это обеспечивает возможность использования независимых термодинамических потенциалов  $\Phi$  для АФМ-фазы при  $T < T_{tr}$  и ФМ-фазы при  $T > T_{tr}$ .

*3.2. Оценка параметров  $J_{33}$ ,  $J_{44}$  и  $J_{34}$  для неоднородного распределения  $3d$ - и  $4d$ -электронов*

Одно из замечательных свойств делокализованных  $3d$ - и  $4d$ -электронов состоит в том, что переход от однородного к неоднородному распределению их плотности возможен при неизменной плотности их суммарного электрического заряда. Тогда такой переход не потребует радикальной перестройки атомной структуры вещества.

При этом следует ожидать значительных изменений в спиновой подсистеме сплава FeRh, по крайней мере в АФМ-фазе, где скомпенсированные спины имеют только  $3d$ -электроны. Мы предполагаем, что в максимумах плотности  $3d$ -электронов возникают локальные моменты

$$\mu_{loc} = \mu_{Fe} \nu = 3\mu_B \nu, \quad (20)$$

где множитель  $\nu$  обусловлен повышенной локальной пространственной плотностью  $3d$ -электронов и ответственен за превышение  $\mu_{loc}$  (20) над магнитным моментом иона железа  $\mu_{Fe} = 3\mu_B$ , приходящимся на один ион железа [2, 5].

Оценка этого множителя  $3 < \nu < 5$  будет получена в разд. 4 (формула (41)) из анализа данных магнитных измерений в сплаве  $(Fe_{0.9875}Ni_{0.0125})_{0.49}Rh_{0.51}$  в АФМ-фазе. Гипотеза существования локальных моментов  $\mu_{loc}$  (20) радикально влияет на оценку обменных параметров в (9) и (13). Во-первых, для неоднородного распределения  $3d$ -электронов обменное взаимодействие определяется уже не магнитными моментами ионов железа, а локальными моментами  $\mu_{loc}$ , возникающими в максимумах плотностей  $3d$ -электронов. Во-вто-

рых, изменяется оценка параметра  $J_{33}$ , поскольку  $V_{33}$  становится зависящей от величины  $\nu$  (41). Для состава  $(\text{Fe}_{0.9875}\text{Ni}_{0.0125})_{0.49}\text{Rh}_{0.51}$  температура перехода  $T_{\text{tr}} = 283$  К. В результате для  $V_{33}$  получается оценка

$$V_{33} = J_{33}\mu_{\text{loc}}^2 = J_{33}\mu_{\text{Fe}}^2\nu^2 \approx 300k_{\text{B}}T > T_{\text{tr}}k_{\text{B}}T. \quad (21)$$

Из (21) и условия  $3 < \nu < 5$  следует оценка

$$12k_{\text{B}}T < J_{33}\mu_{\text{Fe}}^2 < 34k_{\text{B}}T. \quad (22)$$

Далее мы учли, что при  $T = T_{\text{tr}}$   $4d$ -спины Rh переходят из парамагнитного в ФМ состояние. Это позволяет записать коэффициент  $J_{44}(T)$  в (9) в форме, которая используется в теории Ландау для фазовых переходов второго рода [33]:

$$J_{44}(T) = J_{44} \frac{(T - T_{\text{C}}(c_{\text{h}}(T_{\text{tr}})))}{T_{\text{tr}}}, \quad (23)$$

где  $J_{44}$  – параметр обменного взаимодействия между  $4d$ -спинами Rh. Температурный множитель в (23) можно оценить, используя значение  $T_{\text{tr}} \approx 270$  К для сплава FeRh [10] в предположении, что  $T_{\text{C}}(c_{\text{h}}(T_{\text{tr}})) \approx 250$  К:

$$\frac{(T - T_{\text{C}}(c_{\text{h}}(T_{\text{tr}})))}{T_{\text{tr}}} \approx 0.7. \quad (24)$$

Наконец, для параметра  $J_{44}$  вместо (17) с учетом  $T_{\text{C}}(c_{\text{h}}(T_{\text{tr}})) \approx 250$  К получается оценка

$$J_{44}\mu_{\text{Rh}}^2 = 250k_{\text{B}}T. \quad (25)$$

Формулы (23)–(27) позволяют оценить обменную энергию  $V_{34}$  с помощью условия (15):

$$29k_{\text{B}}T < V_{34} = J_{34}\mu_{\text{Fe}}\mu_{\text{Rh}} < 48k_{\text{B}}T. \quad (26)$$

Оценки (21)–(26), полученные для неоднородного распределения  $3d$ - и  $4d$ -электронов в АФМ-фазе FeRh, мы считаем более приемлемыми, чем (15)–(19) для однородного распределения. Основное их достоинство связано с появлением малых параметров  $V_{34}/V_{33} \ll 1$  и  $V_{34}/V_{44} \ll 1$ . Возможно, что эти малости облегчат построение количественной теории АФМ–ФМ-перехода в сплавах FeRh. Дополнительным аргументом в пользу модели, совмещающей АФМ–ФМ-переход с изменением в электронной структуре сплавов, является обнаружение температурной и полевой зависимости магнитной восприимчивости сплавов FeRh в АФМ-фазе. Она обсуждается в следующем разделе статьи.

#### 4. ТЕМПЕРАТУРНАЯ И ПОЛЕВАЯ ЗАВИСИМОСТИ МАГНИТНОЙ ВОСПРИИМЧИВОСТИ СПЛАВОВ FeRh В АФМ ФАЗЕ

Отсутствие температурной зависимости магнитной восприимчивости  $\chi(T)$  при нулевой энергии анизотропии считается отличительной особенностью АФМ упорядочения [26, 27]. Предлагаемая модель электронной структуры сплавов FeRh обеспечивает сосуществование двух механизмов температурной зависимости  $\chi(T)$ . Один из них определяет зависимость  $\chi_{\text{p}}(T)$  (8) парамагнитных  $4d$ -спинов Rh. Эта зависимость обусловлена обменным взаимодействием между дырками в  $4d$ -полосе, возбужденных тепловым движением.

Второй механизм зависимости  $\chi(T)$  связан с намагничиванием  $3d$ -спинов Fe в АФМ фазе внешним магнитным полем  $H$ . Их намагниченность  $\mathbf{M}_{\text{Fe}}(T)$  определяется условием минимума термодинамического потенциала:

$$\begin{aligned} \Phi(T, H) &= \Phi(T) - \mathbf{M}_{\text{Fe}}(T)\mathbf{H} \approx \\ &\approx J_{33}(T)(\mathbf{M}_{\text{Fe}}(T))^2 - \mathbf{M}_{\text{Fe}}(T)\mathbf{H}. \end{aligned} \quad (27)$$

В (27) учтено, что вдали от фазового перехода АФМ–ФМ в потенциале  $\Phi(T)$  (9) можно ограничиться вторым слагаемым, ответственным за деформацию АФМ упорядочения магнитных моментов  $\mu_{\text{loc}}$  (20). Минимум  $\Phi(T, H)$  (27) достигается при

$$\mathbf{M}_{\text{Fe}}(T, H) = \chi_{\text{AF}}(T)H, \quad (28)$$

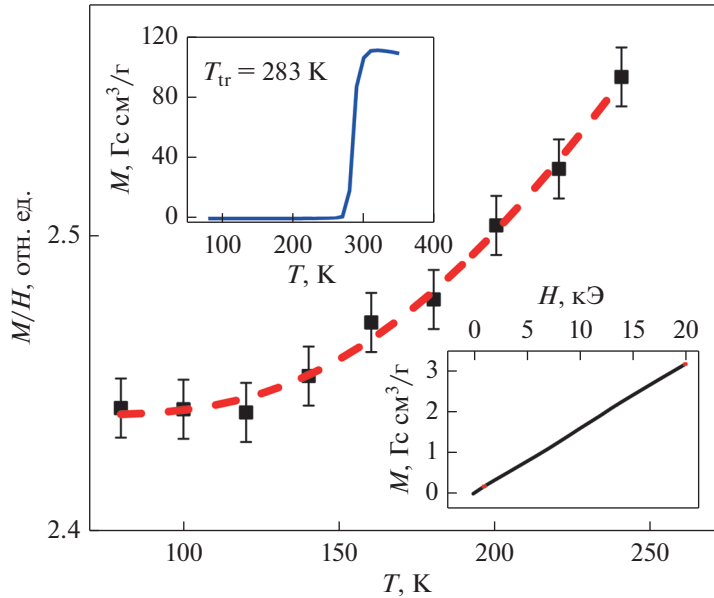
где

$$\chi_{\text{AF}}(T) = (2J_{33}(T))^{-1}.$$

Обменный параметр  $J_{33}(T)$  определяет косвенное взаимодействие моментов  $M_{\text{Fe}}(T)$  через парамагнитные спины других электронов. При низких температурах  $T \ll \delta/k_{\text{B}}$  полоса  $4d$ -электронов полностью заполнена (рис. 1а), поэтому  $4d$ -электроны не могут участвовать в косвенном взаимодействии моментов  $\mu_{\text{loc}}$ . Такая возможность у них появляется с ростом температуры, стимулирующей появление подвижных дырок в  $4d$ -полосе. Это позволяет записать формулу для  $J_{33}(T)$  в виде:

$$J_{33}(T) = J_{33}(0) + J_{33}(c_{\text{h}}(T)). \quad (29)$$

Из (8), (28) и (29) следует, что рост концентрации дырок  $c_{\text{h}}(T)$  с ростом температуры определяет оба механизма температурной зависимости магнитной восприимчивости сплавов FeRh в АФМ фазе  $\chi(T)$ , предсказываемый предлагаемой



**Рис. 2.** Температурная зависимость магнитной восприимчивости  $M/H$  образца FeRh в температурной области  $T < T_{tr}$  в магнитном поле 3 кЭ. Штриховая кривая – результаты аппроксимации экспериментальных данных функцией вида (32). Вертикальными отрезками отмечена погрешность измерений, полученная методом наименьших квадратов. На вставке сверху – температурная зависимость намагниченности  $M$  при нагреве в поле 3 кЭ, внизу – характерный вид полевой зависимости намагниченности  $M$  образца при  $T = 250\text{ K} < T_{tr}$ .

моделью. В линейном приближении по  $c_h(T)$  формула для  $\chi(T)$  может быть записана в виде:

$$\chi(T) = \chi_p(T) + \chi_{AF}(c_h(T)) \approx \chi_0 + Ac_h(T) = \chi_0 + A \exp\left[-\frac{\delta + \Delta}{k_B T}\right]. \quad (30)$$

Для экспериментального обнаружения этой зависимости были проведены магнитные измерения на магнитоизмерительном комплексе MPMS-XL7 с первичным преобразователем на основе СКВИДА (Quantum Design) на поликристаллическом образце сплава  $(\text{Fe}_{0.9875}\text{Ni}_{0.0125})_{0.49}\text{Rh}_{0.51}$  (рис. 2). Образец имел форму параллелепипеда с линейными размерами  $2 \times 2 \times 6$  мм. Поле прикладывали вдоль длинной стороны образца. Способ получения и аттестация образца подробно описан в [10].

Определенная по первой производной  $dM/dT$  величина  $T_{tr}$  образца составила  $\sim 283$  К в поле 3 кЭ, что хорошо согласуется с литературными данными [10, 17]. Характерный вид полевой зависимости намагниченности  $M(H)$  образца ниже температуры перехода АФМ–ФМ приведен на нижней вставке на рис. 2. Метод наименьших квадратов позволяет описать эту зависимость аналитической формулой вида:

$$M(T, H) = M(T, 0) + \chi(T) H, \quad (31)$$

где

$$M(T, 0) \cong -1 \times 10^{-2} \pm 10^{-1} \text{ эме/г}, \quad (32)$$

$$\chi(T) = 2.5 \times 10^{-6} \pm 6 \times 10^{-7} \text{ эме/(г Э)}. \quad (33)$$

Из (32) следует, что  $M(T, 0) = 0$  с точностью до погрешности измерений. Это означает отсутствие ферромагнитных включений в исследуемом образце сплава в АФМ-фазе, возможность появления которых обсуждали в [34].

Штриховой линией на рис. 2 показан результат подгонки экспериментальных данных аналитической кривой вида (32) при значениях

$$\delta \approx \Delta \approx 350 k_B T. \quad (34)$$

Данные магнитных измерений позволяют также оценить и величину  $v$  в формуле (20). Для этого формулу (28) для  $M_{Fe}(T, H)$  удобно записать в виде:

$$\frac{M_{Fe}(T, H)}{M_0} = \frac{H}{H_E}, \quad (35)$$

где

$$H_E = J_{33} M_0. \quad (36)$$

Здесь  $H_E$  – обменное поле,  $M_0$  – намагниченность подрешетки двухподрешеточного антиферромагнетика.

Для оценки  $M_0$  мы использовали следующую формулу:

$$M_0 = \frac{M_S \mu_{\text{Fe}}}{2(\mu_{\text{Fe}} + \mu_{\text{Rh}})} = \frac{3}{8} M_S, \quad (37)$$

где  $M_S$  — намагниченность насыщения сплава FeRh в ФМ-области при  $T = T_{\text{tr}}$ .

В (37) учтено, что  $\mu_{\text{Fe}} = 3\mu_{\text{B}}$  и  $\mu_{\text{Rh}} = \mu_{\text{B}}$ , поэтому намагниченность  $3d$ -спинов в ФМ-фазе связана с  $M_S$  соотношением  $M_{3d} = 3/4 M_S$ . Оценка  $M_0 = M_{3d}/2$  соответствует условию, при котором все  $3d$ -спины участвуют в формировании АФМ-порядка. Поскольку  $\mu_{\text{loc}}$  определяются только частью атомов Fe, то оценку (37) для  $M_0$  следует считать завышенной. С этой оговоркой следует принимать оценку для поля:

$$H_E = \frac{HM_0}{M_{\text{Fe}}(T, H)} = \frac{3}{8} \frac{HM_S}{M_{\text{Fe}}(T, H)}. \quad (38)$$

Удобство оценки (38) в том, что величины  $M_S$  и  $M_{\text{Fe}}(T, H)$  измеряются экспериментально одним и тем же методом. В наших экспериментах отношение  $M_{\text{Fe}}/M_S \cong 0.003$  при  $H = 3$  кЭ (вставка на рис. 2), что дает для  $H_E$  оценку

$$H_E = \frac{3}{8} \times 10^6 \text{ Э}. \quad (39)$$

Это позволяет записать обменную энергию момента  $\mu_{\text{loc}}$  (20) в АФМ-фазе в виде:

$$|V_{\text{ex}}^{\text{AF}}| = H_E \mu_{\text{loc}} = H_E 3\mu_{\text{B}} \nu, \quad (40)$$

который содержит только один варьируемый параметр  $\nu$ . Поскольку энергия  $|V_{\text{ex}}|$  должна превышать тепловую энергию при температуре АФМ–ФМ перехода  $T_{\text{tr}} = 283$  К и быть ниже тепловой энергии при температуре Кюри сплава FeRh ( $T_C \approx 600$  К), то для  $\nu$  получается оценка

$$2.4 < \nu < 5.3, \quad (41)$$

которая была использована при получении оценок обменных параметров  $J_{33}$  (21) и  $J_{34}$  (26).

## 5. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Предлагаемое в этой статье описание магнитных свойств сплавов FeRh основано на двух предположениях о свойствах  $3d$ -электронов Fe и  $4d$ -электронов Rh:

(I) предположение о погружении  $4d$ -полосы под уровень Ферми на глубину, обеспечивающую ее полное заполнение при температуре  $T = 0$  К;

(II) предположение о существовании двух типов пространственных распределений  $3d$ - и  $4d$ -электронов — однородного, совпадающего по

структуре с атомным распределением в сплаве FeRh, и неоднородного, с  $3d$ - и  $4d$ -сверхструктурами по отношению к атомной структуре сплава FeRh.

Если эти сверхструктуры, имеющие одинаковую длину волны, находятся в противофазе, то пространственное распределение суммарного электрического заряда будет близко к атомному, то есть к однородному распределению.

Мы надеемся, что анализ других возможных свойств FeRh позволит выявить те из них, которые являются следствиями предположений (I) или (II). Экспериментальное обнаружение предсказанных свойств сплавов FeRh стало бы наиболее надежным обоснованием этих предположений.

В данной работе для обоснования предположения (I) было предложено использовать температурную зависимость магнитной восприимчивости АФМ-фазы FeRh  $\chi_{\text{AF}}$ , обусловленную термическими возбуждениями электронов из  $4d$ -полосы. Основанием для такого решения было отсутствие температурной зависимости у парамагнитной восприимчивости Паули и поперечной магнитной восприимчивости обычных антиферромагнетиков [26]. Наши экспериментальные данные подтвердили зависимость  $\chi_{\text{AF}}(T)$ , но только вблизи температуры перехода АФМ–ФМ. При этих температурах на  $\chi_{\text{AF}}(T)$  могут оказывать сильное влияние процессы, ответственные за разрушение сверхструктур  $3d$ - и  $4d$ -электронов. Отсутствие данных о механизмах этих процессов не позволило нам выделить их вклад в наблюдаемую зависимость  $\chi_{\text{AF}}(T)$  и оценить положение  $4d$ -полосы относительно уровня Ферми.

Более удачным оказалось использование температурной зависимости магнитной восприимчивости от магнитного поля  $H$ . Она позволила оценить величину обменного поля  $H_E$  (39), ответственного за антипараллельную ориентацию спиновых подрешеток. Знание  $H_E$ , в свою очередь, позволило оценить локальные магнитные моменты  $3d$ -электронов Fe  $\mu_{\text{loc}}$  (20), определяющие АФМ-упорядочение в FeRh. Неравенство  $\mu_{\text{loc}} > 3\mu_{\text{B}}$ , которое следует из соотношений (40) и (41), является экспериментальным доказательством существования сверхструктуры в FeRh. В обосновании предположения (II), позволившего предсказать существование  $\mu_{\text{loc}}$ , состоит основной результат нашей работы.

Работа выполнена в рамках государственного задания Минобрнауки России (тема “Квант” (“Quantum”), номер госрегистрации АААА-А18-118020190095-4).



## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Kouvel J.S., Hartelius C.C. Anomalous magnetic moments and transformations in the ordered alloy FeRh // *J. Appl. Phys.* 1962. V. 33. P. 1343.
2. Shirane G., Nathans R., Chen C.W. Magnetic moments and unpaired spin densities in the Fe-Rh alloys // *Phys. Rev.* 1964. V. 134. P. A1547.
3. Tu P., Heeger A.J., Kouvel J.S., Comly J.B. Mechanism for the first-order magnetic transition in the FeRh system // *J. Appl. Phys.* 1969. V. 40. P. 1368.
4. Thiele J.U., Maat S., Fullerton E.E. FeRh/FePt exchange spring films for thermally assisted magnetic recording media // *Appl. Phys. Lett.* 2003. V. 82. P. 2859.
5. Гимаев Р.Р., Ваулин А.А., Губкин А.Ф., Зверев В.И. Особенности магнитных и магнитотепловых свойств сплавов Fe–Rh в области фазового перехода антиферромагнетик–ферромагнетик // *ФММ.* 2020. № 121. С. 907.
6. Zakharov A.I., Kadomtseva A.M., Levitin R.Z., Ponyatovskii E.G. Magnetic and magnetoelastic properties of a metamagnetic iron–rhodium alloy // *Sov. Phys. JETP.* 1964. V. 19. P. 1348.
7. Levitin R.Z., Ponomarev B.K. Magnetostriction of the metamagnetic iron–rhodium alloy // *Sov. Phys. JETP.* 1966. V. 23. P. 984.
8. Ibarra M.R. and Algarabel P.A. Giant volume magnetostriction in the FeRh alloy // *Phys. Rev. B.* 1994. V. 50. P. 4196.
9. 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.
10. Baranov N.V. and Barabanova E.A. Electrical resistivity and magnetic phase transitions in modified FeRh compounds // *J. of Alloys and Comp.* 1995. V. 219. P. 139.
11. Nikitin S.A., Myalikgulyev G., Annaorazov M.P., Tyurin A.L., Myndyev R.W., Akopyan S.A. Giant elastocaloric effect in FeRh alloy // *Phys. Lett. A.* 1992. V. 171. P. 234.
12. Nikitin S.A., Myalikgulyev G., Tishin A.M., Annaorazov M.P., Asatryan K.A., Tyurin A.L. The magnetocaloric effect in Fe<sub>49</sub>Rh<sub>51</sub> compound // *Phys. Lett. A.* 1990. V. 148. P. 363.
13. 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.
14. Wayne R.C. Pressure dependence of the magnetic transitions in Fe–Rh alloys // *Phys. Rev.* 1968. V. 170. P. 523.
15. Kouvel J.S. Unusual nature of the abrupt magnetic transition in FeRh and its pseudobinary variants // *J. Appl. Phys.* 1966. V. 37. P. 1257.
16. Yuasa S., Otani Y., Miyajima H., Sakuma A. Magnetic Properties of bcc FeRh<sub>1-x</sub>M<sub>x</sub> Systems // *IEEE Trans. J. Mag. Jap.* 1994. V. 9. P. 202.
17. Perez 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 // *Mat. Tod. Phys.* 2019. V. 9. P. 100129.
18. Kittel C. Model of exchange-inversion magnetization // *Phys. Rev.* 1960. V. 120. P. 335.
19. Valiev E., Gimaev R., Zverev V., Kamilov K., Pyatakov A., Kovalev B., Tishin A. Application of the exchange-striction model for the calculation of the FeRh alloys magnetic properties // *Intermetallics.* 2019. V. 108. P. 81.
20. Ju G., Hohlfeld J., Bergman B., van de Veerdonk R.J.M., Mryasov 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.
21. Mariager S.O., Pressacco F., Ingold G., Caviezel A., Möhr-Vorobeva E., Beaud P., Johnson S. L., Milne C.J., Mancini E., Moyerman S., Fullerton E. E., Feidenhans'l R., Back C.H., Quitmann C. Structural and magnetic dynamics of laser induced phase transition in FeRh // *Phys. Rev. Lett.* 2012. V. 108. P. 087201.
22. Maruzzi V.L., Marcus P.M. Antiferromagnetic-ferromagnetic transition in FeRh // *Phys. Rev. B.* 1992. V. 46. P. 2864.
23. Stamm C., Thiele J.-U., Kachel T., Radu I., Ramm P., Kosuth M., Minár J., Ebert H., Dürr H.A., Eberhardt W., Back C.H. Antiferromagnetic-ferromagnetic phase transition in FeRh probed by x-ray magnetic circular dichroism // *Phys. Rev. B.* 2008. V. 77. P. 184401.
24. Sandratskii L.M. and Mavropoulos P. Magnetic excitations and femtomagnetism of FeRh: A first-principles study // *Phys. Rev. B.* 2011. V. 83. P. 174408.
25. Jimenez M.J., Schvval A.B., Gabeza G.F. Ab initio study of FeRh alloy properties // *Comp. Mat. Sci.* 2020. V. 172. P. 109385.
26. Вонсовский С.В. Магнетизм. М.: Наука, 1971. 1032 с.
27. Туров Е.А., Колчанов А.В., Меньшенин В.В., Мирсаев И.Ф., Николаев В.В. Симметрия и физические свойства антиферромагнетиков. М.: МАИК Наука/Интерпериодика, 2001.
28. Friedel J. Metallic alloys // *Suppl. Nuovo Cim.* 1958. V. 7. P. 287–311.
29. Hoare F.E., Matthews J.C. The magnetic susceptibilities of platinum, rhodium and palladium from 20 to 290° // *Proc. R. Soc. Lond. A.* 1952. V. 212. P. 137.
30. Derlet P.M. Landau-heisenberg hamiltonian model for FeRh // *Phys. Rev. B.* 2012. V. 85. P. 174431.
31. Polesya S., Mankovsky S., Ködderitzsch D., Minár J., Ebert H. Finite-temperature magnetism of FeRh compounds // *Phys. Rev. B.* 2016. V. 93. P. 024423.
32. Wakisaka Y., Uemura Y., Yokoyama T., Asakura H., Morimoto H., Tabuchi M., Oshima D., Kato T., Iwata S. Anomalous structural behavior in the metamagnetic transition of FeRh thin films from a local viewpoint // *Phys. Rev. B.* 2015. V. 92. P. 184408.
33. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Статистическая физика. Часть 1. Издание 5-е, М.: Физматлит, 2005.
34. 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.