

## 05 Магнитокалорический эффект в сплаве Fe<sub>49</sub>Rh<sub>51</sub> в импульсных магнитных полях до 50 Т

© А.П. Каманцев<sup>1,2</sup>, А.А. Амиров<sup>2,3,¶</sup>, Ю.С. Кошкидько<sup>1,4</sup>, К. Салазар Мехиа<sup>5</sup>,  
А.В. Маширов<sup>1</sup>, А.М. Алиев<sup>3</sup>, В.В. Коледов<sup>1</sup>, В.Г. Шавров<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Институт радиотехники и электроники им. В.А. Котельникова РАН, Москва, Россия

<sup>1</sup> Лаборатория новых магнитных материалов, Институт физики, математики и информационных технологий Балтийского федерального университета им. И. Канта, Калининград, Россия

<sup>3</sup> Институт физики им. Х.И. Амирханова ДагНЦ РАН, Махачкала, Россия

<sup>4</sup> Institute of Low Temperature and Structure Research of PAS, 50-422 Wroclaw, Poland

<sup>5</sup> Dresden High Magnetic Field Laboratory, Helmholtz-Zentrum Dresden-Rossendorf, 01328 Dresden, Germany

¶ E-mail: amiroff\_a@mail.ru

Поступила в Редакцию 27 мая 2019 г.  
В окончательной редакции 13 июня 2019 г.  
Принята к публикации 15 июля 2019 г.

Прямым методом исследован магнитокалорический эффект (МКЭ) в импульсных магнитных полях до 50 Т в сплаве Fe<sub>49</sub>Rh<sub>51</sub>. При различных начальных температурах в области метамагнитного фазового перехода с ростом поля до 20 Т наблюдается обратный МКЭ  $\Delta T \approx -8$  К, дальнейший же рост поля до 50 Т приводит к уменьшению абсолютной величины адиабатического изменения температуры на  $\sim 1$  К, что связано с прямым МКЭ и свидетельствует о полном переходе образца в ферромагнитную фазу. При убывании магнитного поля в 6 Т обнаружен максимум абсолютного значения адиабатического измерения температуры  $|\Delta T| = 9.8$  К при начальной температуре 310 К.

**Ключевые слова:** магнитокалорический эффект, сплавы Fe–Rh, импульсные магнитные поля.

DOI: 10.21883/FTT.2020.01.48747.492

### 1. Введение

Растущий интерес к исследованию магнитных материалов с фазовым переходом (ФП) 1-го рода связан не только с наблюдаемой в них сильной взаимосвязью магнитной, структурной и электронной подсистем, но и возможностями практического применения эффектов возникающих в результате этих взаимодействий. К наиболее перспективным примерам таких явлений можно отнести гигантский магнитокалорический эффект (МКЭ) [1] и эффект колоссального магнитосопротивления [2]. С такой точки зрения сплавы Fe–Rh (с концентрацией Rh 47–53%) можно рассматривать как наиболее удобные модельные объекты для изучения природы магнитных ФП в материалах с гигантским МКЭ. В сплавах Fe–Rh наблюдается метамагнитный ФП из антиферромагнитного состояния (АФМ) в ферромагнитное (ФМ), сопровождающийся гигантским изотропным увеличением объема решетки на  $\sim 1\%$  [3], аномалиями теплоемкости [4] и энтропии [5]. Сплавы Fe–Rh демонстрируют рекордные значения МКЭ [6,7] и скачкообразное изменение сопротивления [8] в области комнатных температур, представляющие прикладной интерес для задач энергетики, спинтроники и систем записи. Однако,

несмотря на это, остается много открытых вопросов в изучении природы МКЭ в сплавах Fe–Rh. В частности, в литературе приведена достаточно скудная информация о количественном соотношении структурных и магнитных вкладов в общий МКЭ, а с практической точки зрения подобные исследования помогут в оценке и прогнозировании МКЭ в перспективных материалах для магнитного охлаждения [9]. С фундаментальной точки зрения остается малоизученным и по-прежнему актуальным вопрос о природе ФП в сплавах Fe–Rh. Ответить на эти и ряд других вопросов помогут исследования в сильных, в частности импульсных магнитных полях.

Первые работы по изучению сплавов Fe–Rh в импульсных магнитных полях относятся к 60–70 годам прошлого столетия [3,5], а исследования последних лет больше сфокусированы на экспериментах в магнитных полях до 2 Т [10], достижимых при помощи постоянных магнитов, которые используются для создания прототипов магнитных холодильников [11]. С учетом вышеперечисленных обстоятельств была поставлена задача по исследованию МКЭ в импульсных магнитных полях до 50 Т в сплаве Fe<sub>49</sub>Rh<sub>51</sub>, в котором был обнаружен рекордный МКЭ  $\Delta T = -12.9$  К в поле 1.95 Т [6].

## 2. Объекты и методы исследования

Слиток  $\text{Fe}_{49}\text{Rh}_{51}$  был получен методом индукционной плавки в атмосфере аргона. Из слитка были вырезаны диски диаметром 5 мм и толщиной 1 мм. Образцы для исследований отжигались в предварительно откачанной кварцевой ампуле ( $\sim 1$  Па) при температуре 1273 К в течение 72 h с последующей закалкой в ледяную воду. Структура и элементный состав образца, соответствующий заявленному  $\text{Fe}_{49}\text{Rh}_{51}$ , были подтверждены методами энергодисперсионной спектроскопии (EDS) и рентгеноструктурного анализа (XRD). Подробное описание результатов EDS и XRD для данных образцов представлено в [12]. Дифференциальная сканирующая калориметрия (DSC) проводилась с использованием коммерческой установки Netzsch в нулевом магнитном поле. Скорость изменения температуры составляла 10 К/мин. Исследования МКЭ проводились прямым методом в Дрезденской лаборатории сильных магнитных полей (Dresden High Magnetic Field Laboratory) при помощи витой дифференциальной термопары из проводов меди и константана (толщина одного провода — 25  $\mu\text{m}$ , без изоляции — 20  $\mu\text{m}$ ), по методике, описанной в работе [13].

## 3. Экспериментальные результаты и их анализ

Анализ полученных кривых DSC позволил определить температуры начала и конца прямого перехода из ФМ- в АФМ-состояние:  $A_S = 317$  К,  $A_F = 308$  К и обратного АФМ–ФМ:  $F_S = 321$  К,  $F_F = 330$  К, что с точностью в 1 К согласуется с кривой намагниченности в слабом магнитном поле 1 мТ (рис. 1). По площадям под пиками DSC определялась скрытая теплота ФП, которая составила при охлаждении  $\lambda_C = 4300$  Дж/кг, а при нагревании  $\lambda_H = 4400$  Дж/кг. Эти значения несколько ниже, чем в сплаве  $\text{Fe}_{48}\text{Rh}_{52}$ , исследованном ранее [14].

Измерения МКЭ проводились по следующему протоколу: предварительно образец быстро ( $\sim 20$  К/мин) охлаждался от комнатной температуры до 200 К, а затем медленно ( $\sim 5$  К/мин) нагревался до требуемой (начальной) температуры измерения вблизи ФП в интервале 280–320 К. После стабилизации температуры подавался импульс магнитного поля в 50 Т. Магнитное поле до 50 Т нарастало за 13 мс, а затем спадало до 0 Т в течение около 100 с (рис. 2).

Стоит также обратить внимание на следующее явление: кривые  $\Delta T$  для начальных температур 280–310 К после завершения магнитного импульса располагаются выше начального уровня на 0.15–0.45 К (рис. 2), что объясняется наличием магнитного гистерезиса при ФП 1-го рода, характерным для образцов с гигантским МКЭ, и энергией диссипации  $E_{diss}$ , связанной с неравновесностью ФП в магнитном поле [15]. В работе [16] в прямом эксперименте на сплаве  $\text{Fe}_{48}\text{Rh}_{52}$  насыщение по величине намагниченности достигалось в поле 4 Т, при

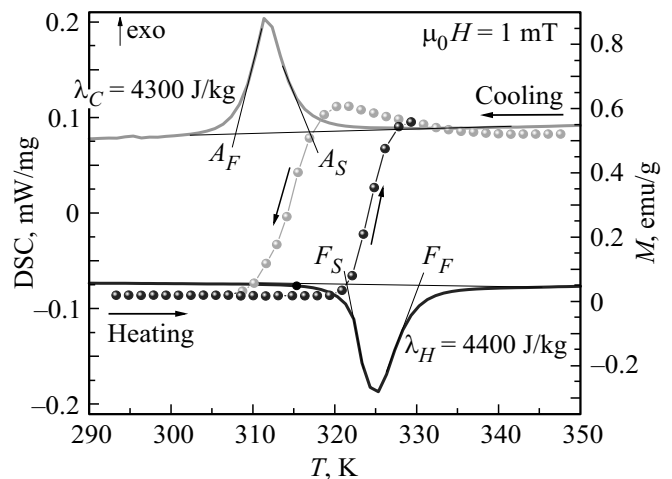


Рис. 1. Кривые DSC анализа в нулевом магнитном поле (левая шкала) и температурные зависимости намагниченности образца  $\text{Fe}_{49}\text{Rh}_{51}$  в слабом магнитном поле 1 мТ (правая шкала). Экстраполяцией кривых DSC получены температуры начала  $F_S$ ,  $A_S$  и конца  $F_F$ ,  $A_F$  ФП 1-го рода при нагреве и охлаждении.

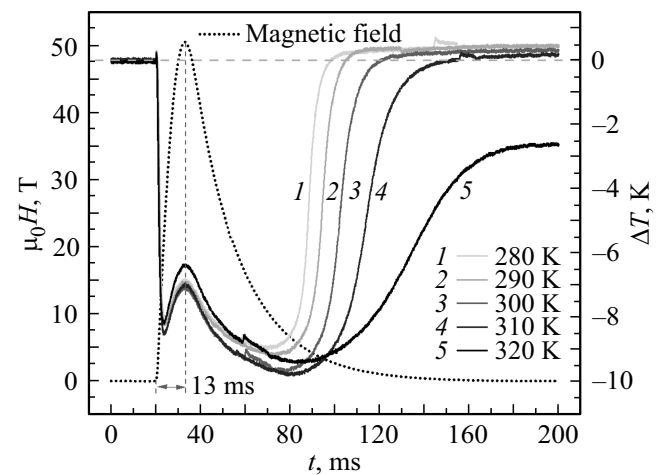
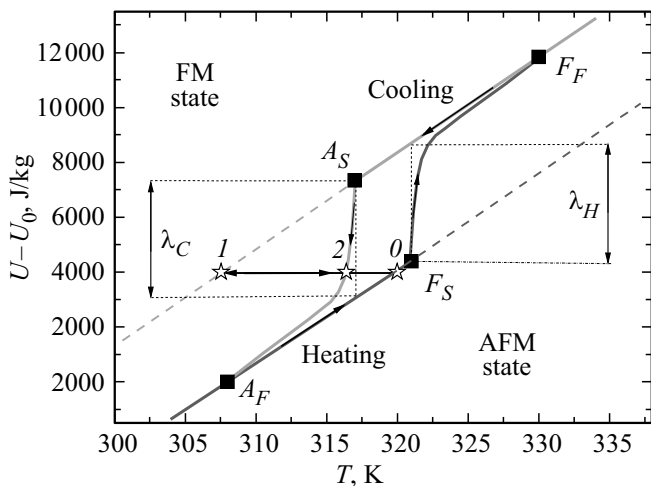


Рис. 2. Временная зависимость изменения внешнего магнитного поля (левая шкала) и соответствующее адиабатическое изменение температуры  $\Delta T$  образца  $\text{Fe}_{49}\text{Rh}_{51}$  в магнитном поле при разных начальных температурах (правая шкала).

этом была произведена оценка  $E_{diss}$ , которая составила 45 Дж/кг. Оценка  $E_{diss}$  в представленных экспериментах дает схожую по порядку величину, вследствие чего мы и наблюдаем небольшой разогрев образца по завершении магнитного импульса (рис. 2). Однако при  $T_0 = 320$  К кривая опустилась значительно (на 2.5 К) ниже начального уровня (рис. 2). Подобную необратимость можно объяснить тем, что при приложении магнитного поля при  $T_0 = 320$  К образец переходит в ФМ-фазу, а после импульса магнитного поля он остается в промежуточном (АФМ–ФМ) состоянии с внутренней энергией равной начальной, но при более низкой температуре. Схематически  $U$ – $T$  диаграмма сплава приведена на

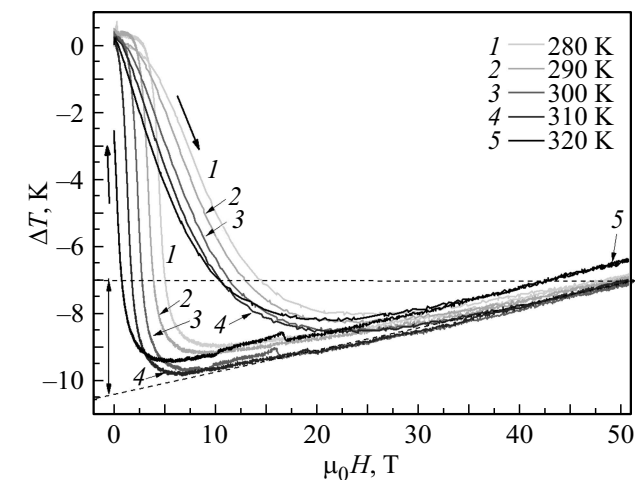


**Рис. 3.** Схематичное изображение температурной зависимости внутренней энергии сплава  $Fe_{49}Rh_{51}$  вблизи ФП (за нулевой уровень принята внутренняя энергия при температуре  $A_F = 308$  К). Стрелками обозначено направление прохода при нагреве и охлаждении. Квадратами обозначены температуры ФП в отсутствие магнитного поля, звездами — состояния образца при  $T_0 = 320$  К до импульса магнитного поля (0), при достижении минимальной температуры (1) и после выключения магнитного поля (2).

Магнитолевые зависимости адиабатического изменения температуры при разных начальных температурах приведены на рис 4, конкретно рассмотрим кривую № 4 ( $T_0 = 310$  К). С ростом магнитного поля до 22 Т наблюдается снижение температуры образца на  $\Delta T = -8.5$  К, т.е. наблюдается обратный МКЭ. При дальнейшем росте поля от 22 до 50 Т температура образца возрастает примерно на 1 К, т.е. наблюдается прямой МКЭ, что свидетельствует о полном переходе образца из АФМ- в ФМ-фазу. При снижении поля от 50 до 6.5 Т образец охлаждается, что соответствует прямому МКЭ, при этом в магнитном поле 6.5 Т обнаружен максимум абсолютного значения адиабатического измерения температуры  $|\Delta T| = 9.8$  К (рис. 4). При дальнейшем снижении магнитного от 6.5 до 0 Т наблюдается нагрев образца, что соответствует обратному МКЭ.

В режиме роста магнитного поля мы имеем фактически одновременное проявление обратного и прямого МКЭ, причем в начале проявляется обратный МКЭ, а с ростом магнитного поля начинает проявляться и прямой МКЭ. Прямой эффект начинает проявляться из-за того, что образец постепенно (переход первого рода) переходит в ферромагнитное состояние. Поэтому оценить абсолютные значения прямого и обратного МКЭ в режиме роста магнитного поля трудно, но наличие гистерезиса позволяет проводить такую оценку. В режиме уменьшения магнитного поля от 50 до 5–8 Т (отличается для разных начальных температур) наблюдается только охлаждение образца из-за прямого эффекта, а изменение температуры образца при полях от 5–8 до 0 Т почти целиком обусловлен обратным МКЭ. Полную оценку величин прямого и обратного эффектов можно сделать, если провести линии, продолжающие кривые прямого эффекта на нулевое значение магнитного поля (рис. 4). Отсекаемые этими линиями величины и будут истинными значениями прямого эффекта. И, соответственно, изменение температуры  $\Delta T = -10.5$  К является полным обратным МКЭ.

Сравним полученные данные с результатами, полученными в других работах на подобных сплавах. Как уже упоминалось максимальное значение адиабатического МКЭ для сплава  $Fe_{49}Rh_{51}$  в магнитном поле 1.95 Т получено в работе [6]:  $\Delta T = -12.9$  К. Необходимо отметить, что магнитокалорические свойства сплава FeRh сильно зависят от метода получения и термической обработки, поэтому приводимые в литературе данные существенно разнятся. Например, в работе [10] максимальное полученное значение МКЭ составило  $\Delta T = -8.0$  К в поле 2 Т. В работе [17] полученное значение было несколько выше  $\Delta T = -9.2$  К в поле 1.9 Т. Наибольшее значение адиабатического МКЭ для сплавов Fe–Rh было получено в работе [18] на сплаве  $Fe_{48}Rh_{52}$  в магнитном поле 8 Т:  $\Delta T = -20.2$  К, для сравнения в этой же работе в поле 1.8 Т МКЭ составляет  $\Delta T = -9.2$  К. В данной работе максимальное значение МКЭ, полученное при возрастании поля до 22 Т, составляет только



**Рис. 4.** Адиабатическое изменение температуры  $\Delta T$  образца  $Fe_{49}Rh_{51}$  в зависимости от магнитного поля при разных начальных температурах вблизи ФП 1-го рода.

рис. 3. Из начального состояния (0) на прямой  $A_F - F_S$  (коэффициент наклона которой соответствует удельной теплоемкости сплава [4]) во время магнитного импульса температура образца меняется вдоль изоэнергетической прямой до состояния (1). После полного выключения магнитного поля образец переходит в состояние при максимально возможной температуре (2) с той же внутренней энергией. При начальных состояниях ниже  $A_F = 307$  К (на кривой  $A_F - F_S$ ) после импульса магнитного поля образец возвращается в исходное состояние.

$\Delta T = -8.5$  К, что может объясняться как конкретными свойствами данного образца, так и кинетикой ФП.

В качестве выводов отметим, что прямые исследования МКЭ в сильных импульсных магнитных полях показали наличие вблизи температуры перехода АФМ–ФМ как обратного, так и прямого МКЭ. Анализ результатов показывает, что наибольшие изменения температур (как обратный, так и прямой эффекты) наблюдаются при температуре 310 К, т.е. в непосредственной близости от температуры перехода ФМ–АФМ в режиме охлаждения. Полученные данные помогут при изучении общих закономерностей кинетики МКЭ, влияния на него гистерезисных эффектов и сильных магнитных полей, что может быть актуально для настройки магнитокалорических свойств новых функциональных материалов на основе Fe–Rh [19].

### Благодарности

Авторы выражают благодарность за поддержку Лаборатории сильных полей (HLD) Центра им. Гельмгольца Дрезден-Россендорф (HZDR), члену Европейской лаборатории магнитного поля (EMFL).

### Финансирование работы

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (№ проекта 18-12-00415).

Обсуждение результатов было выполнено при поддержке гранта мобильности программы повышения конкурентоспособности вузов „5-100“ Балтийского федерального университета им. И. Канта.

### Конфликт интересов

Авторы не имеют конфликтов интересов.

### Список литературы

- [1] J. Lyubina. *J. Phys. D* **50**, 053002 (2017).
- [2] A.P. Ramirez. *J. Phys-Condens. Mater.* **9**, 8171 (1997).
- [3] A.I. Zakharov, A.M. Kadomtseva, R.Z. Levitin, E.G. Ponyatovskii. *Sov. Phys. JETP* **19**, 1348 (1964).
- [4] M.J. Richardson, D. Melville, J.A. Ricodeau. *Phys. Lett. A* **46**, 153 (1973).
- [5] B.K. Ponomarev. *Sov. Phys. JETP* **36**, 105 (1973).
- [6] M.P. Annaorazov, K.A. Asatryan, G. Myaligulyev, S.A. Nikitin, A.M. Tishin, A.L. Tyurin. *Cryogenics* **32**, 867 (1992).
- [7] A.M. Aliev, A.B. Batdalov, L.N. Khanov, A.P. Kamantsev, V.V. Koledov, A.V. Mashirov, V.G. Shavrov, R.M. Grechishkin, A.R. Kaul', V. Sampath. *Appl. Phys. Lett.* **109**, 202407 (2016).
- [8] P.A. Algarabel, M.R. Ibarra, C. Marquina, A. Del Moral, J. Galibert, M. Iqbal, S. Askenazy. *Appl. Phys. Lett.* **66**, 3061 (1995).
- [9] A.M. Aliev, A.B. Batdalov, L.N. Khanov. *Appl. Phys. Lett.* **112**, 142407 (2018).
- [10] E. Stern-Taulats, A. Gràcia-Condal, A. Planes, P. Lloveras, M. Barrio, J.L. Tamarit, S. Paramanick, S. Majumdar, L. Mañosa. *Appl. Phys. Lett.* **107**, 152409 (2015).

- [11] X. Moya, E. Defay, V. Heine, N.D. Mathur. *Nat. Phys.* **11**, 202 (2015).
- [12] A.A. Amirov, A.S. Starkov, I.A. Starkov, A.P. Kamantsev, V.V. Rodionov. *Lett. Mater.* **8**, 353 (2018).
- [13] M. Ghorbani Zavareh, C. Salazar Mejía, A.K. Nayak, Y. Skourski, J. Wosnitza, C. Felser, M. Nicklas. *Appl. Phys. Lett.* **106**, 071904 (2015).
- [14] A.P. Kamantsev, V.V. Koledov, A.V. Mashirov, E.T. Dilmieva, V.G. Shavrov, J. Cwik, I.S. Tereshina, M.V. Lyange, V.V. Khovaylo, J. Porcari, M. Topic. *Bull. Russ. Acad. Sci. Phys.* **79**, 1086 (2015).
- [15] A. Planes, L. Mañosa, M. Acet. *J. Phys-Condens. Mater.* **21**, 233201 (2009).
- [16] A.P. Kamantsev, V.V. Koledov, A.V. Mashirov, V.G. Shavrov, N.H. Yen, P.T. Thanh, V.M. Quang, N.H. Dan, A.S. Los, A. Gilewski, I.S. Tereshina, L.N. Butvina. *J. Magn. Magn. Mater.* **440**, 70 (2017).
- [17] A. Chirkova, K.P. Skokov, L. Schultz, N.V. Baranov, O. Gutfleisch, T.G. Woodcock. *Acta Mater.* **106**, 15 (2016).
- [18] A.M. Aliev, A.B. Batdalov, L.N. Khanov, A.P. Kamantsev, V.V. Koledov, A.V. Mashirov, V.G. Shavrov, R.M. Grechishkin, A.R. Kaul', V. Sampath. *Appl. Phys. Lett.* **109**, 202407 (2016).
- [19] A.A. Amirov, V.V. Rodionov, V. Komanicky, V. Latyshev, E.Yu. Kaniukov, V.V. Rodionova. *JMMM.* **479**, 287 (2019).

*Редактор К.В. Емцев*