

05,11

## Исследование структуры и магнитных свойств сплавов $\text{FeRh}_{1-x}\text{Ir}_x$ ( $x = 0.5-1$ ) первопринципными методами

© О.О. Павлухина<sup>1</sup>, В.В. Соколовский<sup>1,2</sup>, В.Д. Бучельников<sup>1,2</sup>, М.А. Загребин<sup>1,3</sup>

<sup>1</sup> Челябинский государственный университет, Челябинск, Россия

<sup>2</sup> Национальный исследовательский технологический университет „МИСиС“, Москва, Россия

<sup>3</sup> Южно-Уральский государственный университет, Челябинск, Россия

E-mail: pavluhinaoo@mail.ru

Поступила в Редакцию 30 декабря 2019 г.

В окончательной редакции 30 декабря 2019 г.

Принята к публикации 10 января 2020 г.

Структура и магнитные свойства сплавов  $\text{FeRh}_{1-x}\text{Ir}_x$  ( $x = 0.5, 0.625, 0.75, 0.875, 1$ ) исследованы первопринципными методами с использованием программного пакета VASP. В ходе исследования были рассмотрены структуры двух типов (CuAu и CsCl). Получены равновесные параметры решеток, значения полной энергии и магнитного момента, а также полные и парциальные плотности состояний для Fe–Rh–Ir. Показано, что энергетически выгодной для всех исследуемых сплавов является антиферромагнитная структура с конфигурацией спинов типа AFM-III.

**Ключевые слова:** первопринципные вычисления, сплавы Fe–Rh–Ir, плотность электронных состояний, магнитные характеристики.

DOI: 10.21883/FTT.2020.06.49337.33M

### 1. Введение

Сплавы на основе Fe–Rh представляют значительный интерес благодаря возможности их практического применения в устройствах магнитной записи, магнитного охлаждения и спинтроники [1–4]. Наиболее перспективными являются эквиатомные или почти эквиатомные композиции ( $\text{Fe}_{0.5}\text{Rh}_{0.5}$  и  $\text{Fe}_{51}\text{Rh}_{49}$ ), которые имеют кристаллическую структуру типа CsCl. В таких сплавах наблюдается метамагнитный фазовый переход между антиферромагнитной (AFM) и ферромагнитной (FM) фазами вблизи комнатной температуры. Кроме того, метамагнитный переход сопровождается изменением объема (примерно 1%) [5] и как следствие, наблюдается значительное изменение намагниченности (около  $100 \text{ A} \cdot \text{m}^2/\text{kg}$ ) в магнитных полях  $H > 0.2 \text{ T}$ . В результате чего в точке метамагнитного перехода возникает эффект гигантского магнитосопротивления и гигантский магнитокалорический эффект (МКЭ) [6,7]. Что касается магнитокалорических свойств сплава  $\text{Fe}_{51}\text{Rh}_{49}$  [7], адиабатическое изменение температуры составляло  $\sim 13 \text{ K}$  при температуре  $310 \text{ K}$  и изменении магнитного поля от 0 до  $2 \text{ T}$ . В работе [8] авторы сообщили о рекордной величине МКЭ в сплаве  $\text{Fe}_{48}\text{Rh}_{52}$ , составляющей  $20.2 \text{ K}$ , в циклически изменяющемся с частотой  $0.13 \text{ Hz}$  магнитном поле величиной от 0 до  $8 \text{ T}$ . В связи с этим на сегодняшний день сплавы на основе Fe–Rh являются перспективными в технологии магнитного охлаждения.

Как известно, магнитный порядок, а также магнитные и магнитокалорические свойства сплавов Fe–Rh сильно зависят от концентрации легирующей примеси, поэтому важно изучить влияние третьего элемента на магнитные свойства и структуру сплавов. Например, влияние добавки иридия в сплавы на основе Fe–Rh обсуждалось в работе [9]. Авторами был исследован ряд композиций, таких как  $\text{Fe}_{49.5}\text{Rh}_{50.5-x}\text{Ir}_x$  ( $x = 1.5, 3.0, 5.0, 6.5$ ),  $\text{Fe}_{49.1}\text{Rh}_{50.9}$  и  $\text{Fe}_{52}\text{Rh}_{48}$ . Было показано, что соединения, содержащие иридий, имеют антиферромагнитное упорядочение. В работе [10] экспериментально исследованы сплавы  $\text{FeRh}_{1-x}M_x$  где ( $M = \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Pd}, \text{Ir}$  и  $\text{Pt}$ ). В данной работе авторы представляют фазовую диаграмму для  $\text{FeRh}_{1-x}\text{Ir}_x$  ( $x = 0-0.2$ ). В работе было показано, что в данных сплавах наблюдается фазовый переход первого рода из антиферромагнитной в ферромагнитную фазу, который сопровождается изменением объема. В работе [11] исследованы магнитные свойства сплавов  $\text{FePt}_{1-x}\text{Ir}_x$  ( $0 \leq x \leq 0.6$ ) со структурой типа CuAu. Авторами было показано, что замещение атомов платины атомами Ir приводит к изменению магнитного порядка. Для композиций с  $x > 0.35$  сплавы имеют антиферромагнитную структуру.

Расчеты свойств материалов помогают описать и понять явления, происходящие в материале. В работах [12,13] сплавы Fe–Rh–Z ( $Z = \text{Mn}, \text{Pd}, \text{Ni}$ ) исследовались с использованием первопринципных методов. Показано, что добавление третьего элемента в систему

Fe–Rh изменяет равновесные параметры решетки и стимулирует мартенситное фазовое превращение. Свойства упорядоченных сплавов FeRh, FePd, MnRh и MnPd были исследованы в работе [14]. Системы Ir–Fe были описаны в работе Kubaschewski [2]. В работах [11,14] отмечено, что композиция Fe<sub>0.5</sub>Rh<sub>0.5</sub> имеет кристаллическую структуру типа CsCl, эквиатомные композиции FePd, FePt имеют кристаллическую структуру типа CuAu, FePt<sub>1-x</sub>Ir<sub>x</sub> (0 ≤ x ≤ 0.6) так же имеют структуру типа CuAu. Для нахождения выгодной конфигурации в ходе нашего исследования были рассмотрены два типа структуры: (CuAu и CsCl).

Данная работа посвящена исследованию структуры и магнитных свойств сплавов FeRh<sub>1-x</sub>Ir<sub>x</sub> (x = 0.5, 0.625, 0.75, 0.875, 1) первопринципными методами.

## 2. Детали расчетов

В представленной работе структура и магнитные свойства Fe–Rh–Ir сплавов исследованы с использованием пакета Vienna Abinitio Simulation (VASP) [15]. Вычисления проводились в рамках приближения обобщенного градиента (GGA) в формулировке Пердю, Бурка и Эрнзерхофа (PBE) [16]. Энергия обрезания плоских волн E<sub>cutoff</sub> в расчетах была равна 400 eV. Для всех исследуемых нами структур число k-точек в первой зоне Бриллюэна было выбрано в виде сетки 12 × 12 × 12, полученной с помощью схемы Монхорста–Пака [17]. Расчеты осуществлялись с использованием PAW (projector

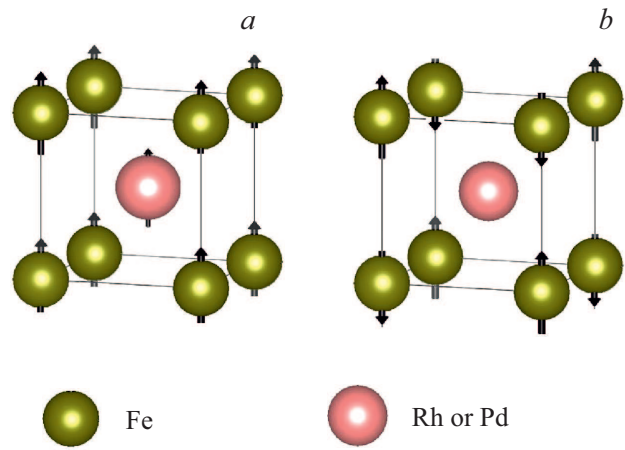


Рис. 2. Магнитные спиновые конфигурации для структуры типа CsCl: (a) FM, (b) AFM.

augmented wave) [18] потенциала Fe (3d<sup>7</sup>, 4s<sup>1</sup>), Rh (4d<sup>8</sup>, 5s<sup>1</sup>) и Ir (5d<sup>8</sup>, 6s<sup>1</sup>).

Расчеты проводились для двух суперячеек (по типу CuAu и CsCl), содержащих 16 атомов с различными начальными конфигурациями спинов (немагнитные (NM), FM и AFM). Для структуры типа CuAu были рассмотрены пять магнитных конфигураций: NM, FM, AFM-I, AFM-II и AFM-III (см. рис. 1). Магнитные конфигурации были выбраны в соответствии с работами [14,19]. Для структуры типа CsCl рассмотрены следующие спиновые конфигурации: NM, FM и AFM (см. рис. 2).

## 3. Обсуждение результатов

На первом этапе рассмотрим структуру и магнитные характеристики исследуемых сплавов. Параметры решетки *A*, *c*, полная энергия *E* и магнитные моменты *M*<sub>tot</sub> для сплавов FeRh<sub>1-x</sub>Ir<sub>x</sub> (x = 0.5, и 1) с различным магнитным упорядочением представлены в табл. 1 и 2. Из полученных данных можно сделать вывод о том, что AFM-III фаза структуры типа CuAu энергетически выгодна для всех исследуемых композиций. Также можно заметить, что разница в энергиях антиферромагнитного состояния структур типа CsCl и CuAu увеличивается с увеличением содержания Ir. Так, например, для состава FeRh<sub>0.5</sub>Ir<sub>0.5</sub> она составила 0.338 eV/cell, тогда как для состава FeIr она составила 0.923 eV/cell. Из таблиц видно, что равновесный параметр решетки изменяется с увеличением концентрации Ir.

В табл. 3 представлены параметры решеток сплавов FeRh<sub>1-x</sub>Ir<sub>x</sub> (x = 0.5, 0.625, 0.75, 0.875, 1) для энергетически выгодных конфигураций. Как видно из представленных данных, параметр решетки *a* (a = 3.875, 3.869, 3.867, 3.863, 3.861 Å) уменьшается с увеличением содержания иридия, а параметр решетки *c* (c = 3.508, 3.521, 3.529, 3.540, 3.548 Å) увеличивается с увеличением содержания иридия. Далее рассмотрим изменение

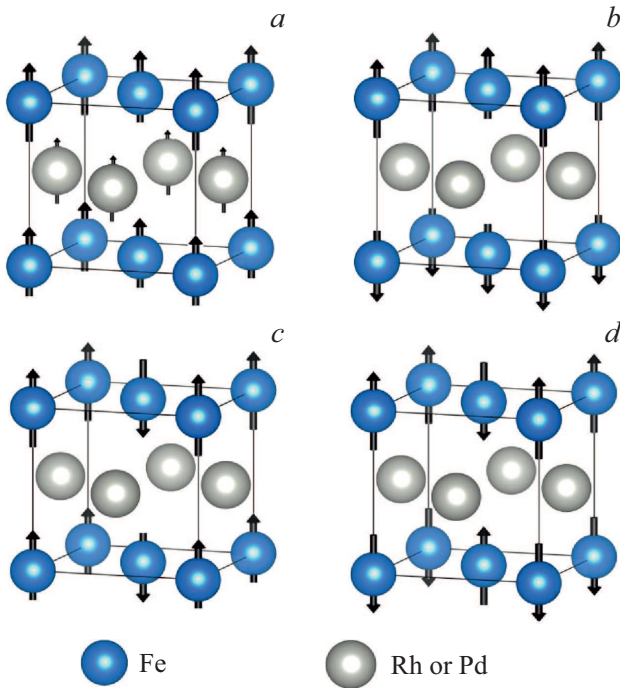
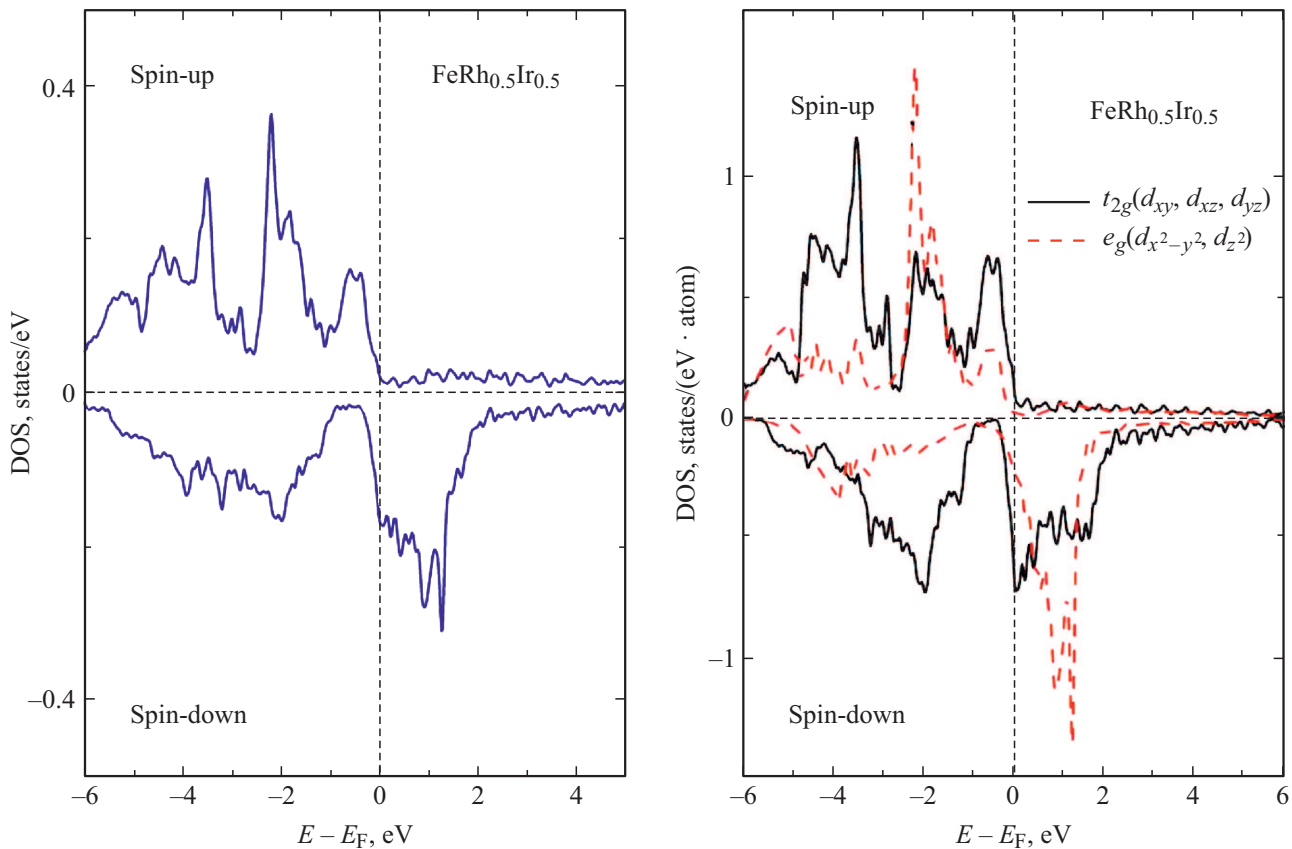


Рис. 1. Магнитные спиновые конфигурации для структуры типа CuAu: (a) FM, (b) AFM-I, (c) AFM-II, (d) AFM-III.



**Рис. 3.** Полная и частичная плотность электронных состояний для сплава FeRh<sub>0.5</sub>Ir<sub>0.5</sub> со структурой типа CsCl. Нулевая энергия соответствует положению уровня Ферми.

степени тетрагонального искажения  $c/a$  с увеличением содержания Ir. Значения  $c/a$  составляют 0.906, 0.910, 0.913, 0.916, 0.919 для композиций FeRh<sub>1-x</sub>Ir<sub>x</sub>,  $x = 0.5, 0.625, 0.75, 0.875, 1$ . Можно сделать вывод о том, что тетрагональное отношение для энергетически выгодного состояния несколько возрастает с увеличением содержания Ir. Рассмотрим полные магнитные моменты в ферромагнитной фазе в зависимости от концентрации

**Таблица 1.** Параметры решетки  $a, c$ , полная энергия  $E$  и магнитные моменты  $M_{tot}$  для FeRh<sub>0.5</sub>Ir<sub>0.5</sub> с различным типом магнитного упорядочения

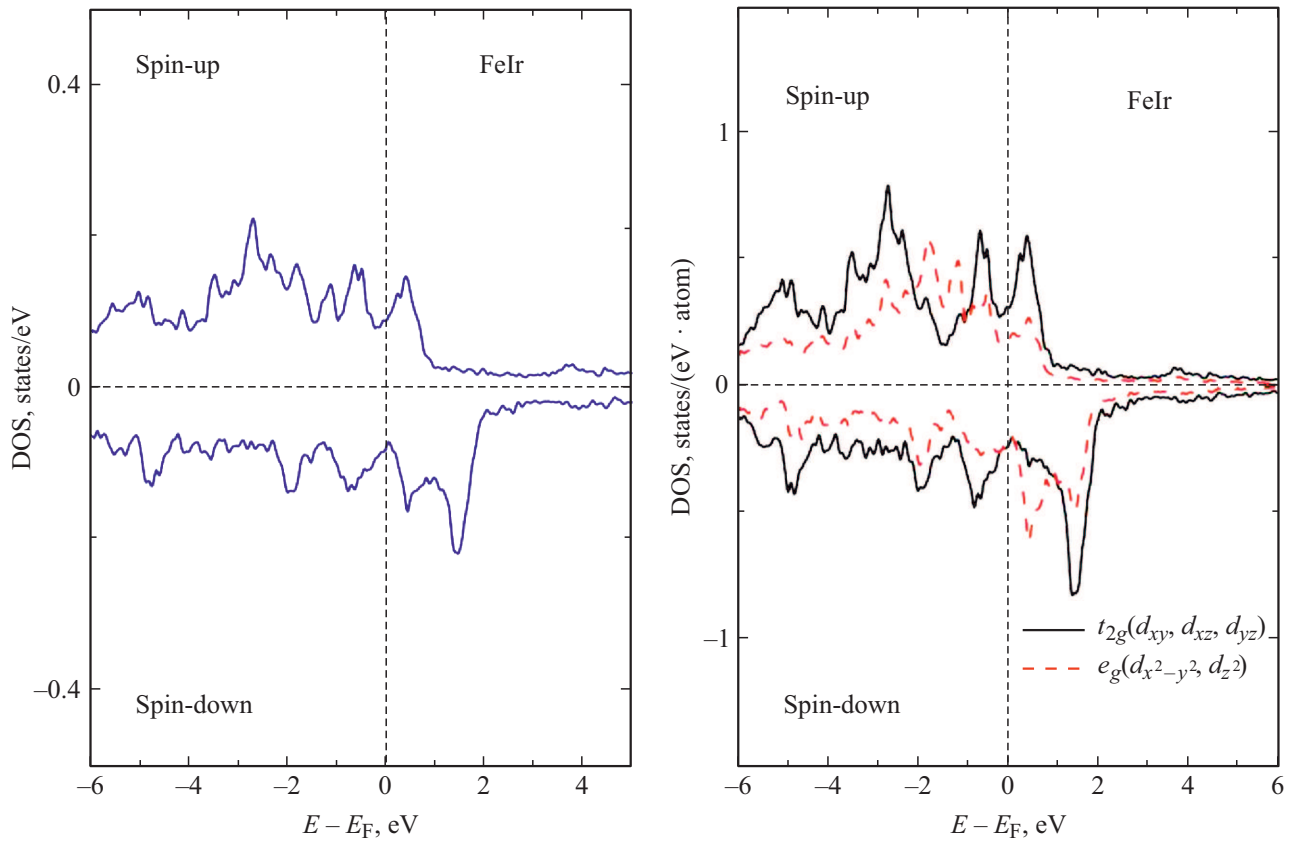
Структура		$a, \text{Å}$	$c, \text{Å}$	$M_{tot}, \mu_B/\text{f.u.}$	$E, \text{eV/cell}$
CsCl	FM	3.010		4.170	-130.291
	AFM	2.992		0	-131.439
	NM	2.929		—	-123.805
CuAu	FM	3.777	3.634	2.351	-130.757
	AFM-I	3.796	3.627	0	-131.191
	AFM-II	3.851	3.533	0	-130.847
	<b>AFM-III</b>	3.875	3.508	0	-131.777
	NM	3.702	3.600	—	-129.415

Примечание. Жирным шрифтом выделено энергетически выгодное состояние.

третьего элемента. Магнитные моменты составляют 2.351, 2.114  $\mu_B/\text{f.u.}$  для структуры типа CuAu и 4.170, 3.981  $\mu_B/\text{f.u.}$  для структуры типа CsCl для композиций FeRh<sub>1-x</sub>Ir<sub>x</sub>  $x = 0.5, 1$ . Из представленных данных можно видеть уменьшение магнитных моментов исследуемых сплавов с ростом концентрации Ir. Такое поведение обусловлено меньшим магнитным моментом атомов Ir по отношению к атомам Rh. В результате происхо-

**Таблица 2.** Параметры решетки  $a, c$ , полная энергия  $E$  и магнитные моменты  $M_{tot}$  для FeIr с различным типом магнитного упорядочения

Структура		$a, \text{Å}$	$c, \text{Å}$	$M_{tot}, \mu_B/\text{f.u.}$	$E, \text{eV/cell}$
CsCl	FM	3.012		3.981	-135.693
	AFM	2.997		0	-137.437
	NM	2.939		—	-130.124
CuAu	FM	3.781	3.641	2.114	-137.351
	AFM	3.805	3.623	0	-137.692
	AFM-II	3.814	3.559	0	-137.397
	<b>AFM-III</b>	3.861	3.548	0	-138.360
	NM	3.721	3.609	—	-136.54



**Рис. 4.** Полная и частичная плотность электронных состояний для сплава FeIr со структурой типа CuAu. Нулевая энергия соответствует положению уровня Ферми.

дит разбавление магнитной подсистемы с увеличением содержания Ir. Так, если рассмотреть композицию  $\text{FeRh}_{0.5}\text{Ir}_{0.5}$ , то магнитный момент на атомах Ir составляет  $0.979 \mu_B$ , а на атомах Rh —  $1.076 \mu_B$  для ферромагнитной конфигурации структуры типа CsCl. Для ферромагнитной конфигурации структуры типа CuAu магнитный момент на атомах Ir составляет  $0.03 \mu_B$ , на атомах Rh составляет  $0.035 \mu_B$ . Рассмотрим далее магнитные моменты на атомах железа для энергетически выгодных конфигураций. Магнитные моменты составляют  $\pm 2.749, \pm 2.716, \pm 2.688, \pm 2.657, \pm 2.630 \mu_B$  для композиций  $\text{FeRh}_{1-x}\text{Ir}_x, x = 0.5, 0.625, 0.75, 0.875, 1$ . Как видно из представленных данных, магнитный момент на атоме железа уменьшается с увеличением содержания Ir.

На следующем этапе была исследована возможность существования описанных выше сплавов. Для определения фазовой стабильности сплавов Fe–Rh–Ir были рассчитаны энергии формирования  $E_{\text{form}}$  для всех исследуемых сплавов, как разности между полной энергией для каждого сплава и энергий чистых элементов входящих в состав в соответствии с их концентрацией. Энергии чистых элементов составили: для Ir  $E = -8.847 \text{ eV/atom}$ , для Fe  $E = -8.24 \text{ eV/atom}$ , для Rh  $E = -7.278 \text{ eV/atom}$ .

В табл. 3 представлены энергии формирования  $E_{\text{form}}$ , приведенные на формульную единицу (ф.у.), для всех исследуемых сплавов. Из представленных данных видно,

что полная энергия для каждого из исследуемых сплавов оказывается ниже, чем сумма полных энергий чистых элементов.

Перейдем к рассмотрению вычисленных полных и частичных плотностей электронных состояний для сплавов Fe–Rh–Ir со структурами типа CuAu и CsCl в ферромагнитной фазе. На рис. 3 представлены полная и частичная плотности электронных состояний для сплава  $\text{FeRh}_{0.5}\text{Ir}_{0.5}$  со структурой типа CsCl, тогда как на рис. 4 представлены результаты для сплава FeIr со структурой типа CuAu.

Анализ полных и частичных плотностей электронных состояний сплавов Fe–Rh–Ir показывает, что увеличе-

**Таблица 3.** Параметры решетки  $a, c$  и энергии формирования, приведенные на формульную единицу,  $E_{\text{form}}$  в энергетически выгодной антиферромагнитной фазе в зависимости от концентрации третьего элемента

Структура	$a, \text{ \AA}$	$c, \text{ \AA}$	$E_{\text{form}}, \text{ eV/f.u.}$
$\text{FeRh}_{0.5}\text{Ir}_{0.5}$	3.875	3.50	-0.169
$\text{FeRh}_{0.375}\text{Ir}_{0.625}$	3.869	3.521	-0.181
$\text{FeRh}_{0.25}\text{Ir}_{0.75}$	3.867	3.529	-0.191
$\text{FeRh}_{0.125}\text{Ir}_{0.875}$	3.863	3.540	-0.201
FeIr	3.861	3.548	-0.208

ние концентрации иридия приводит к изменению плотностей электронных состояний вблизи уровня Ферми. Из полученных данных можно сделать вывод, что основной вклад в плотность электронных состояний вблизи уровня Ферми вносят  $t_{2g}$ -электроны железа.

#### 4. Выводы

В данной работе были исследованы структура и магнитные свойства сплавов  $\text{FeRh}_{1-x}\text{Ir}_x$  ( $x = 0.5, 0.625, 0.75, 0.875, 1$ ), обладающих двумя типами кристаллических структур (CuAu и CsCl). Получено, что антиферромагнитное упорядочение в структуре CuAu является энергетически выгодным для всех исследуемых композиций. Показано, что значение параметра решетки  $a$  для энергетически выгодной конфигурации уменьшается с увеличением содержания иридия, а параметра решетки  $c$  — увеличивается с увеличением содержания иридия. Кроме того, добавление иридия приводит к уменьшению магнитного момента на атоме железа.

#### Финансирование работы

Работа выполнена при поддержке Российского Научного Фонда (проект 17-72-20022).

#### Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

#### Список литературы

- [1] J.-U. Thiele, S. Maat, E.E. Fullerton. *Appl. Phys. Lett.* **82**, 2859 (2003).
- [2] O. Kubaschewski. *Iron-Binary Phase Diagrams*. (Springer, N.Y. (1982).
- [3] X. Gray, D.W. Cooke, P. Kruger. *Phys. Rev. Lett.* **108**, 257208 (2012).
- [4] S. Cumpson, P. Hidding, R. Coehoorn. *IEEE Trans. Magn.* **36**, 2271 (2000).
- [5] M. Ibarra, P. Algarabel. *Phys. Rev. B* **50**, 4196 (1994).
- [6] S. Nikitin, G. Myalikgulyev, A. Tishin, M. Annaorazov, K. Asatryan, A. Tyurin. *Phys. Lett. A* **148**, 363 (1990).
- [7] K. Chirkova, P. Skokov, L. Schultz, N.V. Baranov, O. Gutfleisch, T.G. Woodcock. *Acta Mater.* **106**, 15 (2016).
- [8] A. Aliev, A. Batdalov, N. Khanov, A. Kamantsev, V. Koledov, A. Mashirov, V. Shavrov, R. Grechishkin, A. Kaul, V. Sampath. *Appl. Phys. Lett.* **109**, 202407 (2016).
- [9] B. Fogarassy, T. Kemeny, L. Pal, J. Toth. *Phys. Rev.* **29**, 288 (1972).
- [10] S. Yuasa, Y. Otani, H. Miyajima, A. Sakuma. *IEEE Trans. Magn. Jpn.* **9** 6, 202 (1994).
- [11] T. Goto, J. Takahashi, M. Nakamura, T. Hirose, K. Watanabe, H. Yoshida. *J. Magn. Magn. Mater.* **226–230**, 1656 (2001).
- [12] O. Pavlukhina, V. Buchelnikov, V. Sokolovskiy, M. Zagrebina. *J. Magn. Magn. Mater.* **476**, 325 (2019).
- [13] O. Pavlukhina, V. Sokolovskiy, V. Buchelnikov. *Mater. Today: Proceedings* **4**, 4642 (2017).

- [14] H. Yamada, H. Shimizu, K. Yamamoto, K. Uebayashi. *J. Alloys Compd.* **415**, 31 (2006).
- [15] G. Kresse, J. Furthmuller. *Phys. Rev. B.* **54**, 11169 (1996).
- [16] J. Perdew, K. Burke, M. Enzerhof. *Phys. Rev. Lett.* **77**, 3865 (1996).
- [17] H. Monkhorst, J. Pack. *Phys. Rev. B* **13**, 5188 (1976).
- [18] G. Kresse, D. Joubert. *Phys. Rev. B.* **59**, 1758 (1999).
- [19] K. Uebayashi, H. Shimizu, H. Yamada. *Mater. Transact.* **47**, 456 (2006).

Редактор Е.Ю. Флегонтова