

no

DUBO-GT 73-1278

8

АКАДЕМИЯ НАУК СССР

Zhurnal

ЖУРНАЛ

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЙ

Eksperimental'noy i

ТЕОРЕТИЧЕСКОЙ

Teoreticheskoy

ФИЗИКИ Fiziki

Том 65

MAY 16 1974

(ОТДЕЛЬНЫЙ ОТТИСК)

12

МОСКВА · 1973

Влияние Давления На Магнитные Превращения
**ВЛИЯНИЕ ДАВЛЕНИЯ НА МАГНИТНЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ
 В ЖЕЛЕЗО-РОДИЕВОМ СПЛАВЕ**

Vzhelezo-Rodievom Splove

Г. Т. Дубовка

G. T. Dubovka

На сплаве железо — родий эквиатомного состава исследовано влияние давления на точку Кюри T_c и температуру фазового перехода из антиферромагнитного в ферромагнитное состояние T_0 . Построена фазовая T — P -диаграмма сплава до давлений 120 кбар и температур 700° К. При атмосферном давлении величины T_0 и T_c равны 365 и 760° К. До давлений ≈ 30 кбар температура T_0 растет, а точка Кюри падает с наклонами, равными соответственно $dT_0/dP=4,7$ град·кбар⁻¹, $dT_c/dP=-1$ град·кбар⁻¹. При дальнейшем увеличении давления величины dT_0/dP и dT_c/dP стремятся к нулю. Тройная точка сосуществования антиферромагнитной, ферромагнитной и парамагнитной фаз расположена в интервале давлений 75—80 кбар. Фазовый переход из антиферромагнитного в парамагнитное состояние, который реализуется при давлениях, превышающих 80 кбар, является переходом первого рода, и температура этого превращения не зависит от давления.

1. Введение

Магнитные исследования упорядоченных железо-родиевых сплавов, близких по составу к эквиатомному, показали, что они резко увеличивают свою намагниченность при нагреве выше некоторой температуры T_0 , зависящей от состава [1-3]. Кувел и Хартелис [3] измерили намагниченность сплава Fe — 52 ат. % Rh в поле 5 кэ и температурах 77—770° К. Ими было получено $T_0=350$ ° К, $T_c=675$ ° К (точка Кюри).

Рентгеновские [4] и нейтронографические [5] исследования установили, что при температуре T_0 происходит фазовый переход из антиферромагнитного в ферромагнитное состояние и что выше и ниже температуры перехода сплавы имеют упорядоченную объемноцентрированную кубическую структуру типа CsCl. Температура T_0 сильно зависит от магнитного поля [6] и всестороннего давления [6-11].

Влияние давления на температуры магнитных превращений T_0 и T_c впервые изучалось в работе [7]. Было показано, что область Ф фазы¹⁾ сужается с повышением давления и что возможно пересечение линий $T_0=T_0(P)$ и $T_c=T_c(P)$ в тройной точке при $P \approx 50$ кбар. При давлениях, больших 50 кбар, АФ фаза должна непосредственно переходить при температуре Нееля T_N в П фазу. Мы предположили, что это давление можно уменьшить, добавив к сплаву небольшое количество иридия. Последний сильно сужает область Ф фазы [12].

Публикация работы [7] привлекла внимание к интересным особенностям T — P -диаграммы сплавов родия, и за сравнительно небольшой промежуток времени в печати появилась целая серия статей по этому вопросу. Влияние давления на T_0 и T_c в тройных сплавах изучалось в работах [8, 10, 11], в которых, по мнению авторов, были получены тройные точки. Леже и др. [10] сообщают, что фазовый переход АФ—П является фазовым

¹⁾ В статье используются сокращенные обозначения АФ, Ф и П соответственно для антиферромагнитной, ферромагнитной и парамагнитной фаз.

переходом первого рода, и величины dT_0/dP и dT_N/dP в тройной точке совпадают. В работе Винокуровой [11] утверждается, что данный фазовый переход — переход второго рода, и в тройной точке производные dT_0/dP и dT_N/dP различны. Химические составы образцов в этих двух работах были близкими. Таким образом, имеющиеся в литературе данные по T — P -диаграмме железо-родиевых сплавов имеют противоречивый характер.

В настоящей работе мы продолжили наши исследования по T — P -диаграмме сплава железо — родий эквипотомного состава.

2. Результаты эксперимента

Измерения проводились на образцах эквипотомного состава, исследованных ранее [6, 7]. До давлений $P \approx 60$ кбар использовалась двухступенчатая камера типа поршень — цилиндр. Калибровка камеры проводилась по фазовым переходам в висмуте при давлении 25,5 кбар и таллии при давлении 37,6 кбар. Давления свыше 60 кбар создавались в наковальнях Бриджмена с поддержанными коническими частями и с наружным нагревом наковален. Камера калибровалась по известным фазовым превращениям в висмуте при давлениях 25,5 и 77 кбар и железе при давлении 126 кбар. Точность определения давления в камере типа поршень — цилиндр и в наковальнях была соответственно ± 1 и $\pm 2,5$ кбар. В обеих камерах в зону высокого давления мы могли вводить до шести электровводов.

Кривые зависимости электросопротивления ρ образцов FeRh от температуры, полученные в камере типа поршень — цилиндр, показаны на рис. 1. Общий вид кривых хорошо совпадает с приведенными в работе Кувела и Хартелиса для атмосферного давления [3].

С ростом температуры электросопротивление растет. При некоторой температуре T_0 оно скачком уменьшается. Из нейтронографических [5] и магнитных измерений [1-3, 6] следует, что при данной температуре происходит фазовый переход первого рода из АФ в Ф состояние. Объемный эффект при превращении АФ—Ф был измерен нами в работе [7] и составил $\Delta V/V = (0,75 \pm 0,03) \cdot 10^{-2}$. В Ф состоянии с повышением температуры электросопротивление продолжает расти, претерпевая излом в точке Кюри. За температуру T_0 равновесия фаз АФ—Ф принималась средняя температура превращения при нагреве и охлаждении.

При низких давлениях превращение АФ—Ф происходит резко. Электросопротивление растет вплоть до начала фазового перехода. При высоких давлениях ($P > 40$ кбар) на кривой $\rho(T)$ появляется участок в АФ области вблизи перехода АФ—Ф, где электросопротивление почти не зависит от температуры. Величина скачка $\Delta\rho$ при переходе АФ—Ф уменьшается и при $P \approx 60$ кбар составляет $0,35\Delta\rho_0$, где $\Delta\rho_0$ скачок сопротивления при $P=0$ кбар (рис. 1). Гистерезис перехода составляет 7° при $P=0$ и стремится к нулю при повышении давления.

Результаты измерения электросопротивления образцов FeRh в наковальнях показаны на рис. 2. Общий вид кривых совпадает с кривыми рис. 1. При давлении 68 кбар достаточно ясно виден линейный участок на зависимости $\rho(T)$, соответствующий переходу АФ—Ф при температуре T_0 . С дальнейшим ростом температуры появляется излом, который соответствует точке Кюри.

Уменьшение электросопротивления с увеличением температуры при $T > T_0$ связано с методическими особенностями измерений в наковальнях и наблюдалось при первых (после фиксации давления) циклах нагрев — охлаждение. При повторных циклах подобное падение не наблюдалось (например, при $P=98$ кбар).

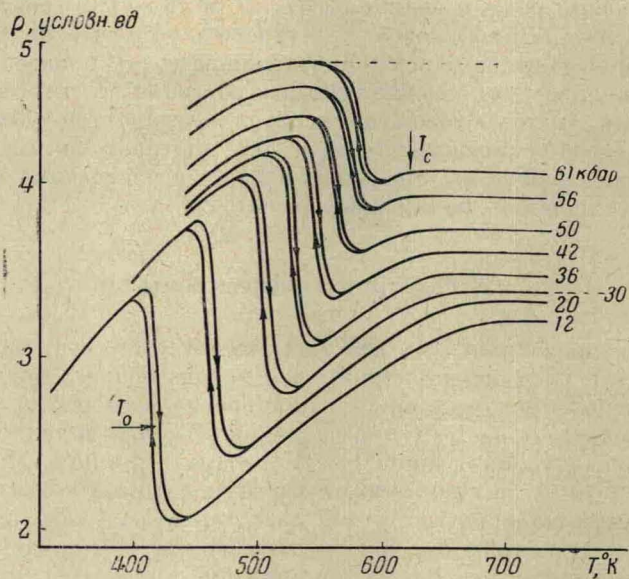


Рис. 1. Зависимость электросопротивления железо-родиевого сплава от температуры. Давление создавалось в камере типа поршень - цилиндр

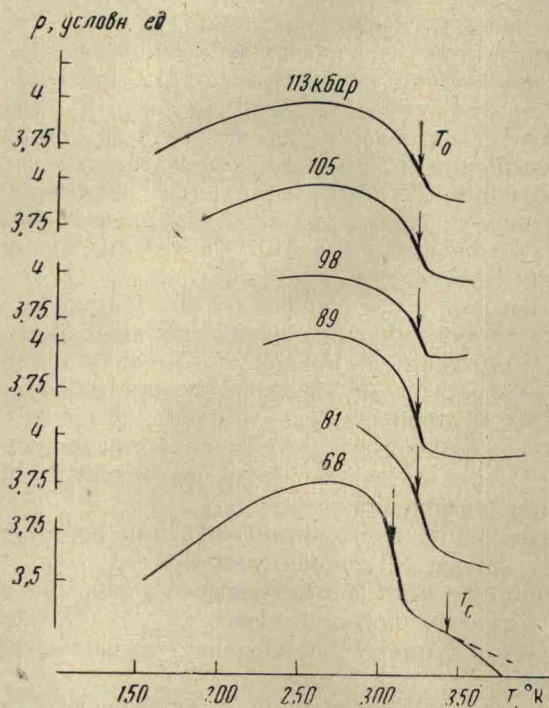


Рис. 2. Зависимость электросопротивления железо-родиевого сплава от температуры. Давление создавалось в наковальнях

Линейные участки на кривых $\rho(T)$, соответствующие фазовому переходу первого рода, при температуре T_0 еще достаточно ясно видны при давлениях 68 и 81 кбар. При дальнейшем повышении давления зависимость $\rho(T)$ становится более плавной. На кривых $\rho(T)$ более толстыми линиями выделены участки, которые в исследованном интервале давлений соответствуют фазовому переходу первого рода. Экспериментальный факт, что кривые $\rho(T)$ при давлениях 81 кбар и выше становятся более плавными, не исключает возможности того, что при дальнейшем росте давления фазовое превращение при температуре T_0 станет переходом второго рода.

Мы не обнаружили температурного гистерезиса перехода при давлениях свыше 68 кбар; если он существует, то величина его не превышает 1,5°С.

На кривых $\rho(T)$, соответствующих давлениям 81 кбар и выше, отсутствуют изломы, относящиеся к точкам Кюри, наблюдаемые при давлениях 68 кбар и ниже (рис. 1, 2). По всей вероятности, при давлениях 81 кбар и выше фазовый переход первого рода является превращением из АФ состояния в П состояние.

По экспериментальным данным для $\rho(T)$ при различных давлениях построена фазовая P - T -диаграмма сплава FeRh, изображенная на рис. 3. Диаграмму можно разделить на три области:

$$P < 28 \text{ кбар}, \quad 28 < P < 80 \text{ кбар}, \quad P > 80 \text{ кбар}.$$

При $P < 28$ кбар температура T_0 превращения АФ-Ф линейно смещается с давлением ($dT_0/dP = 4,7 \pm 0,1$ град·кбар⁻¹). Точка Кюри также линейно смещается с давлением ($dT_C/dP = -0,9 \pm 0,1$ град·кбар⁻¹). В области $28 < P < 80$ кбар величины dT_C/dP и dT_0/dP стремятся к нулю. При $P > 80$ кбар T_0 не зависит от давления.

3. Обсуждение результатов эксперимента

В пользу предположения, что фазовый переход при давлениях 81 кбар и выше является фазовым переходом первого рода из АФ состояния в П состояние, можно привести следующие соображения.

Из рис. 1 видно, что к давлению ≈ 60 кбар температурный интервал существования Ф области сильно сужается и равняется 40°С. Скачок сопротивления при переходе АФ-Ф сохраняет значительную величину и составляет $\approx 30\%$ от скачка сопротивления при атмосферном давлении. При таком узком температурном интервале Ф области и слабой зависимости электропроводности от температуры в Ф фазе, можно считать, что $\Delta\rho$ является разницей сопротивлений АФ и П фаз. Последнее обстоятельство указывает на то, что фазовый переход АФ-П должен быть переходом первого рода.

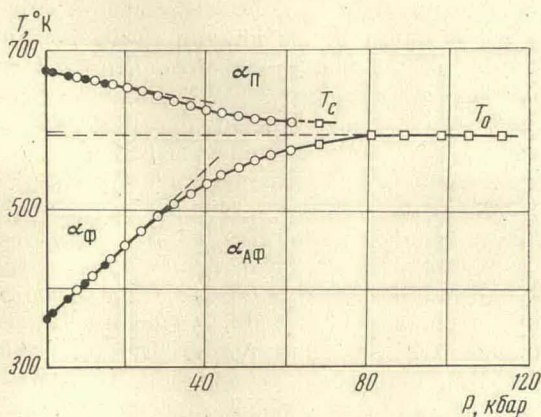


Рис. 3. Фазовая T - P -диаграмма железо-родиевого сплава. Черными точками обозначены данные из работы [7], полученные при гидростатических давлениях.

Температура T_0 фазового перехода АФ—П при $P > 80$ кбар не зависит от давления (рис. 3). Согласно уравнению Клапейрона это означает, что при превращении АФ—П $\Delta V = 0$. Таким образом, фазовый переход АФ—П сопровождается значительным изменением электросопротивления и нулевым объемным эффектом. По всей вероятности, данный скачок электросопротивления при нулевом скачке объема обязан тому, что в результате фазового превращения АФ—П происходит перестройка зонной структуры сплава, что и обуславливает первый род фазового перехода. Фазовое превращение Ф—П является переходом второго рода и происходит без изменения зонной структуры. Следовательно, Ф и АФ фазы в таком случае будут отличаться не только ориентацией магнитных моментов подрешеток железа, но и зонной структурой.

Магнитные фазовые переходы первого рода обнаружены в ряде веществ. Наиболее полные данные по этому вопросу собраны в обзоре Гражданкиной [13]. Как правило, эти фазовые переходы сопровождаются большими объемными эффектами. Данный экспериментальный факт нашел отражение в теории Киттеля [14], объясняющей переходы типа порядок — порядок, и в теории Бина и Родбела [15], посвященной переходам типа порядок — беспорядок. В обеих теориях к магнитным фазовым переходам первого рода приводит сильная зависимость обменного взаимодействия от межатомного расстояния. Последнее обстоятельство определяет и значительное смещение температур переходов с изменением давления.

При низких давлениях в сплаве железо — родий превращение АФ—Ф сопровождается значительным скачком объема $\Delta V/V = 0,75\%$ и сильной зависимостью температуры превращения T_0 от давления: $dT_0/dP = 4,7$ град·кбар⁻¹. Казалось бы, что данный фазовый переход можно объяснить сильной зависимостью обменного взаимодействия от межатомного расстояния. Но из экспериментов при давлениях, начиная с $P \geq 80$ кбар видно, что при переходах АФ—Ф и АФ—П величина $\Delta V \approx 0$ и $dT_0/dP = 0$. Следовательно, ни теория Киттеля, ни теория Бина и Родбела не объясняют природы магнитных превращений в сплаве железо — родий. Таким образом, на этом примере видно, что надо с осторожностью относиться к объяснениям магнитных фазовых переходов первого рода в металлах и сплавах, использующим представления о сильной зависимости обменного взаимодействия от межатомного расстояния.

Для объяснения вида фазовой диаграммы, изображенной на рис. 3, ниже будет рассмотрена роль ионов родия при превращениях АФ—Ф.

В упорядоченных железо-родиевых сплавах с концентрацией родия < 50 ат. % ионы железа располагаются в вершинах объемноцентрированной кубической ячейки (основная позиция Fe_I) и в центре на местах родия (позиция Fe_{II}) [5]. Ширане и др. [5] провели нейтронографические исследования сплавов железо — родий в широком диапазоне составов. Для концентраций 35, 40 и 48 ат. % Rh были найдены атомные магнитные моменты в ферромагнитном диапазоне при 298° К:

$$\mu_{\text{FeI}} = 3,1 \mu_B, \quad \mu_{\text{FeII}} = 2,5 \mu_B, \quad \mu_{\text{Rh}} = 1,0 \mu_B.$$

Для сплава с 50 ат. % Rh, который антиферромагнитен при 298° К, магнитный момент $\mu_{\text{FeI}} = 3,3 \mu_B$, что несколько выше μ_{FeI} в ферромагнитной фазе. В работе [5] было отмечено, что родий в АФ диапазоне обладает моментом, значительно меньшим $1 \mu_B$.

Кувел [12] из оценок решеточного вклада в общий скачок энтропии при превращении АФ—Ф и из измерений магнитной восприимчивости в АФ области пришел к выводу, что в АФ диапазоне ионы родия не имеют локализованного магнитного момента. В Ф состоянии подрешетка желе-

за вызывает значительное эффективное поле на узлах, занятых родием, которое приводит к наведению магнитного момента μ_{Rh} . Ту и др. [16] и Мак-Кинон и др. [17] считают, что магнитные моменты на ионах родия в Φ состоянии создаются системой коллективизированных электронов. Суммарный магнитный момент подрешетки железа расщепляет d -подзоны родия, что приводит к появлению магнитного момента на ионах родия.

Приведем ориентировочные оценки зависимости намагниченности железо-родиевых сплавов от давления, которые понадобятся нам для объяснения вида кривых $T_0(P)$ и $T_c(P)$.

Кувел [12] подробно рассмотрел влияние легирующих элементов, таких как палладий, платина, иридий, на T_0 , T_c и величину намагниченности насыщения σ_s в железо-родиевых сплавах составов, близких к эквиполному. Легирующие элементы, подобно высокому давлению, изменяют T_0 и σ_s у исследуемых сплавов. Так, для сплава $FeRh_{1,08}$, по данным Кувела, $T_c=668^\circ K$, $\Delta\sigma_{\Delta\Phi-\Phi}=115$ CGSM/g, а для тройного сплава $FeRh_{1,08}Pt_{0,056}$ — соответственно $T_c=636^\circ K$, $\Delta\sigma_{\Delta\Phi-\Phi}=105$ CGSM/g. Таким образом, температура T_c при добавлении платины уменьшилась на 32° . На эту же величину T_c изменилось бы при увеличении давления до ≈ 30 кбар (по данным многочисленных исследований $dT_c/dP \approx 0,9 \div \div 1,1$ град·кбар⁻¹ для сплавов с составами, близкими к эквиполному). Исходя из этих данных, можно оценить влияние давления на намагниченность сплавов при температуре перехода АФ—Ф. Имеем: $\sigma_s^{-1}d\sigma_s/dP \approx \approx -0,31 \cdot 10^{-2}$ кбар⁻¹. Это значение можно использовать для оценки влияния давления на σ_0 при $0^\circ K$. Согласно Кувелу и Вильсону [18]

$$\frac{1}{\sigma_0} \frac{d\sigma_0}{dP} = \frac{1}{\sigma_s} \frac{d\sigma_s}{dP} + \frac{T_0}{T_c} \frac{1}{\sigma_s} \left(\frac{d\sigma_s}{dT} \right)_P \frac{dT_c}{dP} \approx$$

$$\approx -0,18 \cdot 10^{-2} \text{ кбар}^{-1}.$$

Из работы Кувела $\sigma_s^{-1}d\sigma_s/dT \approx -2,5 \cdot 10^{-3}$ град⁻¹. Для dT_c/dP типичны значения ≈ -1 град·кбар⁻¹. Приведенные оценки показывают, что намагниченность сплавов железо—родий при увеличении давления должна понижаться.

Экстраполяция T_0 из области высоких давлений дает при $P=0$ кбар значения $T_0=599^\circ K$ — пунктирная кривая на рис. 3. При $P>80$ кбар обе фазы П и АФ имеют равные сжимаемости и $\Delta V_{\Delta\Phi-\Pi}=0$. Если бы эти свойства сохранялись и при снятии давления, то при $P=0$ кбар АФ фаза при повышении температуры непосредственно переходила бы в П состояние. Но в действительности при понижении давления мы имеем следующие явления: появляется Ф фаза, диапазон существования которой сильно расширяется в области низких давлений; скачки объемов $\Delta V_{\Phi-\Delta\Phi}$ и сжимаемостей $\Delta K_{\Phi-\Delta\Phi}$ становятся отличными от нуля [7]; значительно растет намагниченность. Возникает вопрос, с чем же связаны данные явления?

Будем считать, что магнитный момент подрешеток железа не меняется с давлением. Поддержкой такому утверждению может служить факт, что для чистого железа [19] $\sigma_s^{-1}d\sigma_s/dP \approx -3 \cdot 10^{-4}$ кбар⁻¹. Из нейтронографических измерений [5] следует, что вклад родия в общую намагниченность составляет 25%. Отнесем полученные нами ориентировочные оценки для изменения намагниченности исследуемого сплава с давлением за счет изменений магнитного момента на ионах родия и положим, что $d\sigma_0/dP$ не зависит от давления. Тогда при $P \approx 100$ кбар величина σ_0 уменьшится примерно на 25%. Приведенные оценки свидетельствуют в пользу

того, что под действием высоких давлений магнитные моменты, связанные с ионами родия, исчезают.

Как и в работах [16, 17], магнитные моменты, связанные с ионами родия, будем рассматривать с точки зрения зонного магнетизма. В Ф фазе при атмосферном давлении d -подзоны родия под влиянием эффективного поля, образованного подрешеткой железа, расщепляются, приводя к «наведенному» магнитному моменту μ_{RH} и к положительному объемному эффекту при превращении АФ—Ф. Увеличение давления препятствует данному процессу. Последнее обстоятельство и объясняет тот факт, что с ростом давления сильно сужается ферромагнитная область; ΔV_{AF-F} стремится к нулю, и по нашим оценкам падает намагниченность.

В связи с проделанными выше оценками было бы полезно провести непосредственные измерения влияния давления на намагниченность железо-родиевых сплавов при низких температурах, особенно для составов, близких к эквиа tomному, но сохраняющих Ф фазу вплоть до 0 °К.

В заключение автор считает своим приятным долгом поблагодарить Е. Г. Понятовского, И. Л. Аптекаря и Б. К. Пономарева за плодотворные дискуссии.

Институт физики твердого тела
Академии наук СССР

Поступила в редакцию
31 мая 1973 г.

Литература

- [1] M. Fallot. *Ann. Phys.*, **10**, 291, 1938.
- [2] M. Fallot, R. Hocart. *Rev. Sci.*, **77**, 498, 1939.
- [3] J. S. Kouvel, C. C. Hartelins. *J. Appl. Phys. Suppl.*, **33**, 1343, 1962.
- [4] F. De Bergevin, L. Muldawer. *J. Chem. Phys.*, **35**, 1904, 1961.
- [5] G. Shirane, R. Nathans, C. W. Chen. *Phys. Rev.*, **134A**, 1547, 1964.
- [6] А. И. Захаров, А. М. Кадомцева, Р. Э. Левитин, Е. Г. Понятовский. *ЖЭТФ*, **46**, 2003, 1964.
- [7] Е. Г. Понятовский, А. Р. Кутсар, Г. Т. Дубовка. *Кристаллография*, **12**, 79, 1967.
- [8] R. C. Wayne. *Phys. Rev.*, **170**, 523, 1968.
- [9] L. Vinokurova. *Phys. Stat. Sol.*, **41**, K5, 1970.
- [10] J. M. Leger, C. Susse, B. Vodar. *C. R., Acad. Sci. Paris*, **265**, 892, 1967.
- [11] L. Vinokurova. *Phys. Stat. Sol.*, **48**, K31, 1971.
- [12] J. S. Kouvel. *J. Appl. Phys.*, **37**, 1257, 1966.
- [13] Н. П. Гражданкина. *УФН*, **96**, 291, 1968.
- [14] C. Kittel. *Phys. Rev.*, **170**, 335, 1960.
- [15] C. P. Been, D. S. Rodbell. *Phys. Rev.*, **126**, 104, 1962.
- [16] P. Tu, A. J. Heeger, J. S. Kouvel, J. B. Comly. *J. Appl. Phys.*, **40**, 1368, 1969.
- [17] M. C. Kinnon, J. B. Melville, E. W. Lee. *J. Phys. Metal, Phys. Suppl.*, **3**, 46, 1970.
- [18] J. S. Kouvel, R. H. Wilson. *J. Appl. Phys.*, **32**, 435, 1961.
- [19] F. Tatsumoto, H. Fujiwara, H. Tange, Y. Kato. *Phys. Rev.*, **128**, 2179, 1962.

EFFECT OF PRESSURE ON MAGNETIC TRANSFORMATIONS
IN AN IRON-RHODIUM ALLOY*G. T. Dubovka*

The effect of pressure on the Curie point T_C and on the phase transition temperature from the antiferromagnetic to ferromagnetic state T_0 is investigated for an equiatomic iron-rhodium alloy. The phase T - P diagram of the alloy is plotted for pressures up to 120 kbars and temperatures up to 700° K. The values of T_0 and T_C at atmospheric pressure are 365 and 760° K. Up to pressures ≈ 30 kbars the temperature T_0 increases and the Curie point decreases, the slopes being $dT_0/dP=4.7$ degree·kbar $^{-1}$ and $dT_C/dP=-1$ degree·kbar $^{-1}$ respectively. On further increase of pressure the quantities dT_0/dP and dT_C/dP tend to zero. The triple point of coexistence of the antiferromagnetic, ferromagnetic and paramagnetic phases is located at pressures between 75 and 80 kbars. The phase transition from the antiferromagnetic to paramagnetic state, which occurs at pressures exceeding 80 kbars, is a transition of the first kind and the temperature of the transformation is independent of pressure.