

РОССИЙСКАЯ АКАДЕМИЯ НАУК

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Комплексный научно – исследовательский институт им. Х.И.Ибрагимова

На правах рукописи
УДК 539.172.3: 539.2

УМХАЕВА ЗАРГАН САЙПУДИНОВНА

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание ученой степени доктора физико-математических наук

« Структурные и магнитные фазовые превращения и сверхтонкие взаимодействия на ядре ^{57}Fe в фазах высокого давления сплавов квазибинарных систем $\text{R}_{1-x}^{\text{I}}\text{R}_x^{\text{II}}\text{M}_2$ и $\text{R}(\text{Fe}_{1-x}\text{M}_x)_2$ (R-RЗЭ, M-3d-металл)»

Специальность: 01.04.07 - Физика конденсированного состояния

Научный консультант:

доктор физико-математических наук,
зав. кафедрой физики твердого тела,
МГУ им. М.И. Ломоносова
Заслуженный профессор МГУ,
профессор Илюшин А. С.

Грозный - 2013г.

СОДЕРЖАНИЕ

	Стр.
ВВЕДЕНИЕ.....	6
Глава 1. СТРУКТУРА И МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА ФАЗ ЛАВЕСА....	19
§ 1.1. Структурные типы фаз Лавеса C14, C15 и C36: кристаллическая и магнитная структуры.....	19
§ 1.2. Магнитные свойства и распределение электронной спиновой плотности в квазибинарных фазах Лавеса $R^{I}_{1-x}R^{II}_xM_2$ и $R(M^{I}_{1-x}M^{II}_x)_2$ ($M=Fe, Co, Ni, Mn$; $R=PЗЭ$).....	28
§ 1.3. Природа локальных полей на ядрах редкоземельных элементов, 3d-переходных и немагнитных элементов в магнитоупорядоченных сплавах.....	38
§ 1.4. Структурные и магнитные фазовые превращения в фазах Лавеса.....	43
1.4.1. Структурные фазовые переходы в фазах Лавеса.....	43
1.4.2. Магнитные фазовые переходы и магнитные фазовые диаграммы.....	51
Глава 2. МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА.....	55
§ 2.1. Образцы.....	55
2.1.1. Синтез и исследование интерметаллических соединений со структурой фазы Лавеса, полученных при обычных условиях синтеза.....	56
2.1.2. Синтез и исследование фаз Лавеса высокого давления.....	57
§ 2.2. Дифрактометрические методы структурного и фазового анализов.....	59
§ 2.3. Методика изучения сверхтонких взаимодействий.....	63
2.3.1. Эффект Мессбауэра и параметры мессбауэровского спектра. Методы обработки мессбауэровских спектров.....	72
2.3.2. Методика исследования ядерного магнитного резонанса.....	77
§ 2.4. Измерение намагниченности. Маятниковый магнитометр типа Доминикали.....	81
§ 2.5. Измерение магнитострикции и теплового расширения.....	86
§ 2.6. Методика насыщения сплавов дейтерием.....	88
Глава 3. СТРУКТУРА, МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА И СВЕРХТОНКИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ НА ЯДРЕ ^{57}Fe В ФАЗАХ ВЫСОКОГО ДАВЛЕНИЯ $R^{I}_{1-x}R^{II}_xFe_2$	89
§ 3.1. Структура, магнитные свойства и сверхтонкие взаимодействия на ядре ^{57}Fe в сплавах $Yb_{1-x}Y_xFe_2$	89
3.1.1. Структурное состояние сплавов $Yb_{1-x}Y_xFe_2$	90
3.1.2. Анизотропия сверхтонких взаимодействий на ядре ^{57}Fe в соединениях системы $Yb_{1-x}Y_xFe_2$	92
§ 3.2. Структурные и магнитные фазовые превращения в сплавах	

	псевдобинарной системы $\text{Sm}_{1-x}\text{Tb}_x\text{Fe}_2$	105
Глава 4.	СТРУКТУРА, МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА И СВЕРХТОНКИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ НА ЯДРЕ ^{57}Fe В ФАЗАХ ВЫСОКОГО ДАВЛЕНИЯ $\text{R}(\text{Fe}_{1-x}\text{Al}_x)_2$	114
§ 4.1.	Структура, магнитные свойства и сверхтонкие взаимодействия на ядре ^{57}Fe в сплавах $\text{Y}(\text{Fe}_{1-x}\text{Al}_x)_2$	114
4.1.1.	Рентгеноструктурный и фазовый анализы сплавов $\text{Y}(\text{Fe}_{1-x}\text{Al}_x)_2$...	115
4.1.2.	Магнитные свойства и сверхтонкие взаимодействия в фазах Лавеса высокого давления $\text{Y}(\text{Fe}_{1-x}\text{Al}_x)_2$	116
§ 4.2.	Структура, магнитные свойства и сверхтонкие взаимодействия на ядре ^{57}Fe в сплавах $\text{Yb}(\text{Fe}_{1-x}\text{Al}_x)_2$	123
4.2.1.	Структурные превращения в сплавах квазибинарной системы $\text{Yb}(\text{Fe}_{1-x}\text{Al}_x)_2$	123
4.2.2.	Мессбауэровские исследования фаз высокого давления $\text{Yb}(\text{Fe}_{1-x}\text{Al}_x)_2$	129
§ 4.3.	Структура, магнитные свойства и сверхтонкие взаимодействия на ядре ^{57}Fe в сплавах $\text{Pr}(\text{Fe}_{1-x}\text{Al}_x)_2$	146
4.3.1.	Структурные превращения в разбавленных фазах Лавеса $\text{Pr}(\text{Fe}_{1-x}\text{Al}_x)_2$	146
4.3.2.	Сверхтонкие взаимодействия на ядре ^{57}Fe в соединениях системы $\text{Pr}(\text{Fe}_{1-x}\text{Al}_x)_2$	148
§ 4.4.	Структура, магнитные свойства и сверхтонкие взаимодействия на ядре ^{57}Fe в сплавах $\text{Nd}(\text{Fe}_{1-x}\text{Al}_x)_2$	156
4.4.1.	Исследование структуры и фазового состава сплавов $\text{Nd}(\text{Fe}_{1-x}\text{Al}_x)_2$	156
4.4.2.	Исследование эффекта Мессбауэра в разбавленных фазах Лавеса $\text{Nd}(\text{Fe}_{1-x}\text{Al}_x)_2$	157
Глава 5.	СТРУКТУРА, МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА И СВЕРХТОНКИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ НА ЯДРЕ ^{57}Fe В ФАЗАХ ВЫСОКОГО ДАВЛЕНИЯ $\text{R}(\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x)_2$ И ИХ ДЕЙТЕРИДОВ.....	163
§ 5.1.	Структура, магнитные свойства и сверхтонкие взаимодействия на ядре ^{57}Fe в сплавах $\text{Yb}(\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x)_2$ и их дейтеридов.....	163
5.1.1.	Морфотропные фазовые переходы в сплавах системы $\text{Yb}(\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x)_2$	164
5.1.2.	Основные магнитные характеристики сплавов системы $\text{Yb}(\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x)_2$	173
5.1.3.	Мессбауэровские исследования сплавов системы $\text{Yb}(\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x)_2$	178
5.1.4.	Влияние локальных неоднородностей на сверхтонкие взаимодействия в квазибинарных фазах Лавеса $\text{Yb}(\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x)_2$...	186
§ 5.2.	Структурные и магнитные фазовые превращения в сплавах квазибинарной системы $\text{Ho}(\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x)_2$	200
5.2.1.	Структурные фазовые переходы в сплавах системы $\text{Ho}(\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x)_2$	201

5.2.2.	Магнитные фазовые превращения в соединениях системы $\text{Ho}(\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x)_2$	202
§ 5.3.	Фазы высокого давления в квазибинарных системах редкоземельных интерметаллидов $\text{Dy}(\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x)_2$ и $\text{Tb}(\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x)_2$	215
5.3.1.	Фазовые диаграммы сплавов систем $\text{Dy}(\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x)_2$ и $\text{Tb}(\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x)_2$	215
5.3.2.	Мессбауэровские исследования сплава $\text{Dy}(\text{Fe}_{0,05}\text{Mn}_{0,95})_2$ и его дейтерида	218
Глава 6.	СТРУКТУРА, МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА И СВЕРХТОНКИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ НА ЯДРЕ ^{57}Fe В ФАЗАХ ВЫСОКОГО ДАВЛЕНИЯ $\text{R}(\text{Fe}_{1-x}\text{M}_x)_2$ ($\text{M}=\text{Mn}, \text{Co}$ и Ni; $\text{R}=\text{PЗМ}$).....	222
§ 6.1.	Структура, магнитные свойства и сверхтонкие взаимодействия на ядре ^{57}Fe в фазах высокого давления $\text{Nd}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2$, $\text{Nd}(\text{Fe}_{1-x}\text{Ni}_x)_2$ и $\text{Nd}(\text{Fe}_{1-x}\text{Mn})_2$	222
6.1.1.	Атомно – кристаллическая структура сплавов квазибинарных систем $\text{Nd}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2$, $\text{Nd}(\text{Fe}_{1-x}\text{Ni}_x)_2$ и $\text{Nd}(\text{Fe}_{1-x}\text{Mn})_2$	222
6.1.2.	Сверхтонкие взаимодействия на ядре ^{57}Fe в соединениях системы $\text{Nd}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2$ и $\text{Nd}(\text{Fe}_{1-x}\text{Ni}_x)_2$	225
§ 6.2.	Структура, магнитные и магнитоупругие свойства фаз высокого давления $\text{Dy}_{1-x}(\text{TbHo})_x\text{Co}_2$	231
6.2.1.	Спиновая переориентация и магнитные фазовые диаграммы сплавов квазитернарной системы $\text{Dy}_{1-x}(\text{TbHo})_x\text{Co}_2$	232
6.2.2.	Магнитоупругие свойства сплавов системы $\text{Dy}_{1-x}(\text{TbHo})_x\text{Co}_2$	235
Глава 7.	СТРУКТУРА, МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА И СВЕРХТОНКИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ НА ЯДРЕ ^{57}Fe В ФАЗАХ ЛАВЕСА $\text{R}^1_{1-x}\text{Zr}_x\text{M}_2$ ($\text{M}=\text{Fe}, \text{Co}$; $\text{R}=\text{Tb}, \text{Er}, \text{Gd}$), ПОЛУЧЕННЫХ ПРИ ОБЫЧНЫХ УСЛОВИЯХ СИНТЕЗА	239
§ 7.1.	Структура, магнитные свойства и сверхтонкие взаимодействия на ядре ^{57}Fe в фазах переменного состава $\text{Tb}_{1-x}\text{Zr}_x\text{Fe}_2$	239
7.1.1.	Структурное состояние сплавов квазибинарной системы $\text{Tb}_{1-x}\text{Zr}_x\text{Fe}_2$	240
7.1.2.	Магнитные свойства соединений системы $\text{Tb}_{1-x}\text{Zr}_x\text{Fe}_2$	245
7.1.2.1.	Исследование намагниченности и определение величины обменных взаимодействий в соединениях системы $\text{Tb}_{1-x}\text{Zr}_x\text{Fe}_2$...	245
7.1.2.2.	Магнитоупругие свойства и аномалии теплового расширения в фазах Лавеса $\text{Tb}_{1-x}\text{Zr}_x\text{Fe}_2$	252
7.1.3.	Сверхтонкие взаимодействия и параметры электронной структуры в $\text{Tb}_{1-x}\text{Zr}_x\text{Fe}_2$	260
§ 7.2.	Структура, магнитные свойства и сверхтонкие взаимодействия на ядре ^{57}Fe в фазах переменного состава $\text{Er}_{1-x}\text{Zr}_x\text{Fe}_2$	269
7.2.1.	Структура и параметры кристаллической решетки сплавов системы $\text{Er}_{1-x}\text{Zr}_x\text{Fe}_2$	269

7.2.2.	Магнитные свойства и сверхтонкие взаимодействия в фазах Лавеса $\text{Er}_{1-x}\text{Zr}_x\text{Fe}_2$	269
§ 7.3.	Структура, магнитные свойства и сверхтонкие взаимодействия на ядре ^{57}Fe в фазах переменного состава $\text{Gd}_{1-x}\text{Zr}_x\text{Co}_2$	278
7.3.1.	Структура и параметры кристаллической решетки сплавов системы $\text{Gd}_{1-x}\text{Zr}_x\text{Co}_2$	278
7.3.2.	Магнитные свойства соединений системы $\text{Gd}_{1-x}\text{Zr}_x\text{Co}_2$	279
7.3.2.1.	Исследование намагниченности и парамагнитной восприимчивости сплавов $\text{Gd}_{1-x}\text{Zr}_x\text{Co}_2$	279
7.3.2.2.	Магнитострикция сплавов системы $\text{Gd}_{1-x}\text{Zr}_x\text{Co}_2$ и методика разделения вкладов в объемную магнитострикцию.....	288
7.3.3.	Обнаружение немагнитного состояния кобальта в магнитных сплавах системы $\text{Gd}_{1-x}\text{Zr}_x\text{Co}_2$	298
	ЗАКЛЮЧЕНИЕ. ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ.....	304
	ЛИТЕРАТУРА.....	317

В В Е Д Е Н И Е

Интерметаллические соединения редкоземельных металлов (РЗМ) получили большое распространение в науке и технике благодаря своим выдающимся физическим и, в первую очередь, магнитным свойствам. В этом классе соединений особое место в связи с поиском новых магнитных материалов занимают интерметаллические соединения редкоземельных металлов с 3d - переходными металлами (Fe, Co, Ni, Mn), в частности соединения типа RM_2 со структурой фазы Лавеса. Стехиометрия RM_2 встречается в двух структурных типах: кубическая фаза Лавеса C15 и гексагональная фаза Лавеса C14 [1,2].

С одной стороны, благодаря особенностям кристаллографической и магнитной структуры, эти сплавы являются удобными модельными объектами для исследования ряда фундаментальных проблем современной физики конденсированного состояния, в том числе – установление взаимосвязи между электронными характеристиками атомов или ионов, составляющих твердое тело, и его физическими свойствами. Одним из методов решения данной задачи является систематическое изучение структурных фазовых переходов и выяснение их физической природы [3].

Фазы Лавеса позволяют произвести всестороннее теоретическое и экспериментальное изучение закономерностей структурных фазовых переходов при магнитном упорядочении, а «гигантская» величина спонтанной магнитострикции обеспечивает возможность количественных измерений искажений атомно-кристаллической структуры. Исследование квазибинарных систем позволяет изучать «спиновую переориентацию» и ее влияние на дисторсионные фазовые переходы.

С другой стороны, благодаря их выдающимся магнитным свойствам, таким как «гигантская» магнитострикция, большой магнитокалорический

эффект и достаточно высокие температуры Кюри, фазы Лавеса являются перспективными материалами для новой техники. Поэтому систематическое изучение как структурных, так и магнитных фазовых переходов представляет собой достаточно актуальную задачу [4]. Это обстоятельство заставляет синтезировать и исследовать квазибинарные, квазитернарные и более сложные системы на основе редкоземельных соединений со структурами фаз Лавеса с тем, чтобы формировать новые магнитные материалы с заданным комплексом оптимальных физико-химических характеристик [5]. В связи с этим, одним из важных направлений физики редкоземельных интерметаллидов является синтез новых сплавов и изучение структурных и магнитных фазовых превращений в них.

Следует отметить, что существует ряд редкоземельных элементов (иттербий Yb, неодим Nd, празеодим Pr), с которыми невозможно получить интерметаллические соединения фазы Лавеса типа RM_2 при обычных условиях синтеза. Поэтому используется синтез при экстремальных условиях: высокие давления и высокие температуры.

Синтез при экстремальных условиях дает возможность получать сплавы квазибинарных систем, которые невозможно получить при обычных условиях синтеза, получить интерметаллиды одного и того же состава в двух различных кристалло - структурных модификациях, т.е. создавать «искусственный» полиморфизм. Таким образом, комбинируя состав многокомпонентных фаз Лавеса, можно варьировать межатомное расстояние, а, следовательно, и характер межатомных обменных взаимодействий, приводящих к тому или иному типу магнитного упорядочения.

Важными методами изучения обменных и сверхтонких взаимодействий (СТВ) в таких соединениях являются исследования ядерного магнитного резонанса (ЯМР) и эффект Мессбауэра.

Целью данной работы являлось синтез фаз высокого давления сплавов квазибинарных систем $R^{I}_{1-x}R^{II}_xM_2$ и $R(Fe_{1-x}M_x)_2$ (R-РЗЭ, М-3d-металл), изотипных фазам Лавеса C14 и C15, и изучение влияния замещения магнитоактивных атомов в редкоземельной и 3d-подрешетках немагнитными или магнитоактивными атомами на атомно-кристаллическую структуру, характер структурных и магнитных фазовых переходов, а также на обменные взаимодействия, приводящие к тому или иному типу магнитного упорядочения, выявление роли отдельных механизмов упорядочения магнитных моментов атомов для целенаправленного изменения свойств интерметаллических соединений. Все это, несомненно, представляет значительный интерес для физики магнитных явлений, физики конденсированного состояния вещества, физической химии и материаловедения.

В данной работе нами представлены результаты исследования структуры, фазового состава, магнитных свойств и сверхтонких взаимодействий широкого спектра редкоземельных интерметаллидов и сплавов на их основе, синтезированных при высоких давлениях:

$Yb_{1-x}Y_xFe_2$, $Sm_{1-x}Tb_xFe_2$, $Y(Fe_{1-x}Al_x)_2$, $Yb(Fe_{1-x}Al_x)_2$, $Pr(Fe_{1-x}Al_x)_2$, $Nd(Fe_{1-x}Al_x)_2$, $Yb(Fe_{1-x}Mn_x)_2$, $Ho(Fe_{1-x}Mn_x)_2$, $Tb(Fe_{1-x}Mn_x)_2$, $Dy(Fe_{1-x}Mn_x)_2$, $Er_{1-x}Tb_xMn_2$, $Ho_{1-x}Tb_xMn_2$, $Nd(Fe_{1-x}Co_x)_2$, $Nd(Fe_{1-x}Ni_x)_2$, $Nd(Fe_{1-x}Mn_x)_2$, $Dy_{1-x}(TbHo)_xCo_2$ и сплавов, синтезированных при обычных условиях синтеза: $Tb_{1-x}Zr_xFe_2$, $Er_{1-x}Zr_xFe_2$ и $Gd_{1-x}Zr_xCo_2$.

Следует отметить, что фазы высокого давления являются активными поглотителями водорода, поэтому в последние годы стали активно исследоваться их сорбционные свойства [6].

С научной точки зрения возможность менять в указанных соединениях в широких пределах их состав и структуру делает их удобными модельными объектами для изучения структурных, магнитных и спин-ориентационных переходов, предоставляет возможность изучать многообразие механизмов сверхтонких взаимодействий и выявлять взаимосвязь параметров СТВ с

атомно-кристаллической и магнитной структурой и с локальным атомным распределением. Замещение редкоземельного или переходного атома другим атомом позволяет варьировать физико-химические свойства сплавов в широких пределах. Высокие температуры Кюри железосодержащих фаз Лавеса дают возможность проводить исследование с использованием мессбауэровской спектроскопии при комнатной температуре.

Благодаря тому, что в f – магнетиках действуют сравнимые по величине обменные, магнитоанизотропные и магнитоупругие взаимодействия, в них возникают сложные магнитные структуры и переходы между ними при изменении внешних параметров (температуры, магнитного поля, давления и концентрации). В результате наблюдается большое разнообразие магнитных фазовых переходов: магнитоориентационных, метамагнитных, структурно-магнитных и других, которые являются источниками возникновения аномалий физических свойств в этих магнетиках. Поэтому построение по результатам экспериментальных исследований структурных и магнитных фазовых диаграмм для многокомпонентных систем со структурой фазы Лавеса представляет одно из важных направлений поиска новых магнитных материалов с полной или частичной компенсацией магнитной анизотропии [4], а, следовательно, с большим коэффициентом магнитострикции.

Представляет значительный интерес совместное обсуждение на основе теории косвенного обмена результатов измерений сверхтонких полей, магнитных и электрофизических свойств, так как они взаимосвязаны и зависят от одних и тех же параметров электронной структуры как концентрация электронов проводимости n , волновой вектор на поверхности Ферми k_F , приведенная масса электронов проводимости m^* и интегралов s - f и s - d – обмена.

Выбор систем сплавов $Tb_{1-x}Zr_xFe_2$, $Er_{1-x}Zr_xFe_2$ и $Gd_{1-x}Zr_xCo_2$ обусловлен тем, что в данных соединениях замещение РЗМ четырехвалентным Zr с внешней электронной конфигурацией $4d^25s^2$ приводит к изменению

концентрации d-электронов, что должно существенно влиять на обменные и сверхтонкие взаимодействия, величина которых зависит от поляризации зонных электронов. Тяжелые редкоземельные металлы Tb и Er, как известно, обладают большим орбитальным моментом и присущие им «гигантская» магнестрикция и большая магнитная анизотропия являются следствием взаимодействия орбитальным моментом с кристаллическим полем решетки. Элемент Gd, напротив, находится в S-состоянии и влияние кристаллического поля на него пренебрежимо мало. С другой стороны, свойства входящих в исследованные сплавы 3d-металлов Fe и Co отличаются тем, что 3d-электроны Fe более локализованы, чем соответствующие электроны Co, которые в большей степени являются зонными электронами.

Перед нами в данной работе стояли следующие задачи:

- синтез сплавов при высоких давлениях и температуре;
- изучение фазового состава, их атомно-кристаллической структуры и определение кристалло - структурных характеристик;
- построение фазовых диаграмм псевдобинарных систем в координатах «состав - давление»;
- изучение магнитных свойств сплавов, установление областей магнитного упорядочения, построение магнитных фазовых диаграмм;
- определение областей магнитных фазовых переходов «порядок - порядок» и «порядок - беспорядок»;
- установление ориентации осей легкого намагничивания (ОЛН) и построение спин-переориентационных диаграмм;
- исследование явления магнестрикции в сплавах, определение магнестрикционных констант и вкладов в объемную магнестрикцию;
- исследование сверхтонких взаимодействий с помощью ядерного магнитного резонанса и эффекта Мессбауэра и определение влияния локального окружения на характер сверхтонких взаимодействий;

- интерпретация полученных результатов на основе теории косвенного обмена РККИ, определение параметров электронной структуры для сплавов, полученных в обычных условиях синтеза.

В качестве основных методов исследования использовались:

- рентгеновская дифрактометрия поликристаллов;
- измерения намагниченности и магнитострикции сплавов в полях до 15 кЭ в широком температурном интервале;
- мессбауровская спектроскопия от азотных до комнатных температур;
- ядерный магнитный резонанс;
- измерения теплового расширения тензометрическим методом;
- измерение электросопротивления четырехконтактным способом.

Практическое значение результатов. Важность исследования магнетизма соединений типа фаз Лавеса в практическом отношении вытекает из того, что гигантская магнитострикция, присущая редкоземельным ионам, является основным физическим свойством, позволяющим разрабатывать новые магнитострикционные материалы на базе редкоземельных интерметаллидов. Поэтому фазы Лавеса являются перспективными материалами для применения в качестве магнитострикционных элементов в ряде устройств ультразвуковой техники, оптоэлектроники, автоматики и радиотехники. Большой магнитокалорический эффект указывает на перспективность РЗМ и их сплавов в качестве рабочих тел в магнитных холодильных машинах [7]. А поиск экологически чистых источников энергии указывает на возможность использования их в качестве аккумуляторов водорода и дейтерия. Известно, что редкоземельные интерметаллиды и сплавы на их основе широко используются в качестве датчиков малых перемещений и постоянных магнитов. Тот факт, что соединения R-Co демонстрируют оптимальные магнитные свойства в области азотных температур, открывает широкие перспективы их использованию в криогенных устройствах.

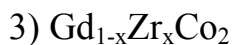
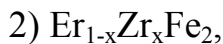
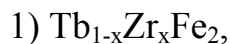
Поэтому разработки теоретических и экспериментальных методов построения магнитных фазовых диаграмм для многокомпонентных систем со структурой фаз Лавеса, исследование взаимосвязи кристаллоструктурных характеристик фаз Лавеса с магнитными свойствами и их корреляция в области магнитных фазовых переходов позволяет вести целенаправленный поиск нового типа магнитных материалов. Это **новый подход** к существующим методам поиска новых редкоземельных магнитных материалов для новой инновационной техники и технологий.

Основные результаты работы, составляющие предмет защиты, заключаются в том, что впервые:

I. Произведен при высоких давлениях синтез квазибинарных систем сплавов редкоземельных элементов с 3d-переходными металлами (Fe, Co, Ni, Mn), многие из которых в условиях обычного синтеза не получаются:

- 1) $\text{Yb}_{1-x}\text{Y}_x\text{Fe}_2$,
- 2) $\text{Sm}_{1-x}\text{Tb}_x\text{Fe}_2$,
- 3) $\text{Y}(\text{Fe}_{1-x}\text{Al}_x)_2$,
- 4) $\text{Yb}(\text{Fe}_{1-x}\text{Al}_x)_2$,
- 5) $\text{Pr}(\text{Fe}_{1-x}\text{Al}_x)_2$,
- 6) $\text{Nd}(\text{Fe}_{1-x}\text{Al}_x)_2$,
- 7) $\text{Yb}(\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x)_2$,
- 8) $\text{Ho}(\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x)_2$,
- 9) $\text{Tb}(\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x)_2$,
- 10) $\text{Dy}(\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x)_2$,
- 11) $\text{Er}_{1-x}\text{Tb}_x\text{Mn}_2$,
- 12) $\text{Ho}_{1-x}\text{Tb}_x\text{Mn}_2$,
- 13) $\text{Nd}(\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x)_2$,
- 14) $\text{Nd}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2$,
- 15) $\text{Nd}(\text{Fe}_{1-x}\text{Ni}_x)_2$,
- 16) $\text{Dy}_{1-x}(\text{TbHo})_x\text{Co}_2$.

А также систем сплавов, полученных при обычных условиях синтеза:



Всего: 19 систем, сплавов -208.

II. Для всех фаз высокого давления построены фазовые диаграммы «состав-давление». Обнаружено наличие структурных фазовых переходов, как по составу, так и в зависимости от давления.

Построены магнитные фазовые диаграммы, где четко указаны области спиновой переориентации в зависимости от состава и температуры, что очень важно как для физики магнитных явлений, так и с точки зрения прогнозирования новых материалов с оптимальными физико-химическими свойствами.

Для всех сплавов указанных систем определены области магнитного упорядочения и все основные магнитные характеристики, включая магнитострикционные.

III. Методом ядерного гамма-резонанса установлены ядерно-магнитные характеристики всех сплавов, определены сверхтонкие поля на ядрах ^{57}Fe , выявлены изотропный и анизотропный вклады в сверхтонкое поле и вклад от поляризации электронов проводимости.

Показано, что СТП на ядре ^{57}Fe зависит от локального окружения данного ядра и установлена эта зависимость от числа ближайших соседей данного атома железа.

IV. Проведено дейтерирование фаз высокого давления $R(Fe_{1-x}Mn_x)_2$, установлены их сорбционные способности и влияние дейтерия на характер обменных и сверхтонких взаимодействий.

V. В сплавах систем $Tb_{1-x}Zr_xFe_2$, $Er_{1-x}Zr_xFe_2$ и $Gd_{1-x}Zr_xCo_2$, полученных обычным методом синтеза, определены структурные магнитные и ядерно-магнитные характеристики. Установлены их зависимости от состава и температуры.

VI. Исследованы магнитострикция и тепловое расширение сплавов $Tb_{1-x}Zr_xFe_2$ и $Gd_{1-x}Zr_xCo_2$. Обнаружено наличие на кривых теплового расширения аномалий инварного типа.

VII. Для сплавов $Tb_{1-x}Zr_xFe_2$ в модели косвенного обмена произведен расчет параметров электронной структуры и интегралов s-f и s-d-обмена. Для сплавов системы $Gd_{1-x}Zr_xCo_2$ в модели молекулярного поля рассчитаны интегралы внутри и межподрешеточного обменного взаимодействия.

На основе данных, полученных путем комплексного исследования сплавов систем $Tb_{1-x}Zr_xFe_2$, $Er_{1-x}Zr_xFe_2$ и $Gd_{1-x}Zr_xCo_2$, сделано заключение о более слабой «гибридизации» 4d-зоны Zr с 3d-зоной Fe в фазах Лавеса со стехиометрией RFe_2 . Показано, что в сплавах $Gd_{1-x}Zr_xCo_2$ перекрытие указанных зон более существенно.

Диссертация содержит введение, семь глав, заключение и список цитируемой литературы.

В первой главе рассмотрены структура интерметаллических соединений с общей формулой RM_2 (где R=PЗЭ, а M-3d-переходной металл), характер обменных взаимодействий в них, природа локальных полей на ядрах редкоземельных элементов, 3d-переходных и немагнитных элементов в магнитоупорядоченных веществах, а также приведен краткий обзор типов структурных, магнитных, спин - ориентационных фазовых переходов. Приведены имеющиеся в литературе данные по исследованию магнитных свойств и сверхтонких взаимодействий в фазах Лавеса, полученных при обычных условиях синтеза и при экстремальных условиях. Обоснована актуальность построения структурных и магнитных фазовых диаграмм.

Во второй главе описаны структурные особенности исследуемых сплавов, установки для измерения намагниченности, магнитострикции и теплового расширения, ядерного магнитного резонанса и эффекта Мессбауэра, приведены ошибки измерений.

В третьей главе приведены результаты исследования структуры, магнитных свойств и сверхтонких взаимодействий на ядре ^{57}Fe в квазибинарных сплавах $\text{R}^{\text{I}}_{1-x}\text{R}^{\text{II}}_x\text{Fe}_2$, полученных при высоких давлениях от 3 до 8 ГПа.

В системе сплавов $\text{Yb}^{\text{I}}_{1-x}\text{Y}^{\text{II}}_x\text{Fe}_2$ осуществлено замещение магнитоактивных атомов иттербия Yb немагнитными атомами иттрия Y, трехвалентные ионы которого не обладают собственным магнитным моментом и имеют радиус, близкий к радиусам ионов редких земель. Атомы иттрия отдают в полосу проводимости 3 валентных электрона, поэтому концентрация электронов проводимости остается неизменной при всех значениях параметра замещения x . Это означает, что параметры косвенного обмена остаются в первом приближении постоянными.

В случае системы сплавов $\text{Sm}_{1-x}\text{Tb}_{1-x}\text{Fe}_2$ замещение в РЗ-подрешетке самария тербием приводит к тому, что в интервале температур от 5 до 300К происходят магнитные спин – ориентационные переходы, сопровождающиеся трансформациями атомно-кристаллической структуры с формированием низкосимметричных модификаций (угловых фаз).

В четвертой главе приведены результаты исследования структуры, магнитных свойств и сверхтонких взаимодействий на ядре ^{57}Fe в квазибинарных сплавах $\text{R}(\text{Fe}_{1-x}\text{Al}_x)_2$, полученных при высоких давлениях. В представленных системах сплавов произведено замещение в 3d-подрешетке атомов железа атомами алюминия. Известно, что Al обладает незаполненной 3d - зоной (эл. конфигурация $-3d^0$) и замещение им атомов железа приводит к уменьшению концентрации d-электронов и смещает уровень Ферми в сторону низких энергий и влияет соответствующим образом на структурные и магнитные свойства сплавов $\text{R}(\text{Fe}_{1-x}\text{Al}_x)_2$, где $\text{R} = \text{Y}, \text{Yb}, \text{Pr}, \text{Nd}$. Во всех этих сплавах, за исключением $\text{Y}(\text{Fe}_{1-x}\text{Al}_x)_2$, наблюдаются структурные фазовые превращения с образованием двухфазных областей в области промежуточных концентраций алюминия.

Из анализа концентрационных зависимостей параметров мессбауэровского спектра для указанных сплавов можно сделать вывод о том, что при увеличении концентрации атомов алюминия Al существенное значение играет не только различие электронных оболочек Fe и Al, но и различная степень перекрытия волновых функций атомов в результате изменения расстояния между ними.

Пятая глава посвящена исследованиям структуры и магнетизма сплавов систем $R(Fe_{1-x}Mn_x)_2$, где $R=Yb, Ho, Tb$ и Dy , а также сплавов систем $Er_{1-x}Tb_xMn_2$ и $Ho_{1-x}Tb_xMn_2$. Данные сплавы синтезированы при давлениях от 3 до 8 ГПа. Построены фазовые диаграммы. Показано, что при замещении железа марганцем структурный тип C15 заменяется структурным типом C14 с образованием двухфазной области C14+C15. Протяженность фазовых полей на диаграмме системы $Yb(Fe_{1-x}Mn_x)_2$ определяется концентрацией марганца x и величиной давления P . Аналогичная ситуация наблюдается и в системе $Ho(Fe_{1-x}Mn_x)_2$, хотя в данной системе сплавов двухфазная область характеризуется более узкой протяженностью.

Для сплавов данной системы из результатов магнитных измерений построены магнитные фазовые диаграммы «поле – состав» и показано, что в них наблюдаются магнитные фазовые переходы «ферримагнетизм – геликоидальный магнетизм».

Кроме того, установлено однозначное соответствие между параметрами СТВ ядер ^{57}Fe и особенностями локального окружения атомов железа.

В шестой главе приведены результаты исследования структуры, магнитных свойств и сверхтонких взаимодействий на ядре ^{57}Fe в квазибинарных сплавах $R(Fe_{1-x}M_x)_2$ ($M = Mn, Co$ и Ni , $R = PЗМ$), полученных при высоких давлениях от 3 до 8 ГПа. В представленных системах сплавов произведено либо частичное, либо полное замещение в 3d-подрешетке атомов железа атомами другого 3d-металла.

Показано, что сплавы $\text{Nd}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2$, $\text{Nd}(\text{Fe}_{1-x}\text{Ni}_x)_2$ и $\text{Nd}(\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x)_2$ поглощают от полутора до 3 атомов дейтерия на формульную единицу, что приводит к их аморфизации и частичному распаду сплавов.

Сплавы РЗМ с кобальтом демонстрируют оптимальные магнитные свойства в области азотных температур. В работе исследована система $\text{Dy}_{1-x}(\text{TbHo})_x\text{Co}_2$, как система с полностью замещенной 3d-подрешеткой железа. Построена спин – ориентационная магнитная фазовая диаграмма для системы сплавов $\text{Dy}_{1-x}(\text{Tb}_{0,7}\text{Ho}_{0,3})_x\text{Co}_2$. На указанной диаграмме фазовые поля, соответствующие осям легкого намагничивания [111], [110] и [100], сходятся друг с другом, образуя так называемую «тройную» точку. В этой области температур можно ожидать сплавы с полностью или частично скомпенсированной магнитной анизотропией, а, следовательно, с большой константой магнитострикции. Показано, что магнитные фазовые переходы «порядок-порядок» представляют собой фазовые переходы II рода.

Седьмая глава посвящена исследованию атомно-кристаллической структуры, магнитных, магнитострикционных свойств, обменных и сверхтонких взаимодействий в системах $\text{Tb}_{1-x}\text{Zr}_x\text{Fe}_2$, $\text{Er}_{1-x}\text{Zr}_x\text{Fe}_2$ и $\text{Gd}_{1-x}\text{Zr}_x\text{Co}_2$, полученных при обычных условиях синтеза. Установлены области растворимости циркония в указанных сплавах.

Из экспериментальных данных по намагниченности для указанных систем сплавов определены все магнитные характеристики, вычислено обменное поле, действующее на атомы РЗМ со стороны подрешетки Fe. Для сплавов системы $\text{Er}_{1-x}\text{Zr}_x\text{Fe}_2$ на основе ферримагнитной модели выявлены вклады подрешеток РЗМ и Fe в суммарную намагниченность.

Приведены результаты исследования магнитострикции и теплового расширения. На кривых теплового расширения соединений системы $\text{Tb}_{1-x}\text{Zr}_x\text{Fe}_2$ обнаружены аномалии инварного типа.

Изучены концентрационные и температурные зависимости сверхтонких полей на ядрах ^{91}Zr и ^{57}Fe в интервале температур от 77 до 300 К. Получено, что

сверхтонкое поле на ядре ^{91}Zr пропорционально намагниченности подрешетки железа. Определены температурные зависимости дипольных вкладов в сверхтонкое поле на ядре ^{57}Fe .

На основе полученных экспериментальных данных в модели косвенного обмена рассчитаны параметры электронной структуры.

Изучены намагниченность и парамагнитная восприимчивость сплавов систем $\text{Gd}_{1-x}\text{Zr}_x\text{Co}_2$. Определены температура Кюри и магнитный момент атома Co в указанных сплавах.

Исследованы магнитострикция и тепловое расширение указанных сплавов. Сделана попытка разделения вкладов в объемную магнитострикцию.

Проведено изучение сателлитной структуры спектров ядерного магнитного резонанса во внешнем магнитном поле. Обнаружено сосуществование «магнитного» и «немагнитного» состояний атомов Co в соединениях $\text{Gd}_{1-x}\text{Zr}_x\text{Co}_2$.

В заключении приводятся основные результаты и выводы диссертационной работы.

ГЛАВА I. СТРУКТУРА И МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА ФАЗ ЛАВЕСА (литературный обзор)

§ 1.1. Структурные типы C14, C15, C36: кристаллическая и магнитная структуры

Двойные интерметаллические соединения стехиометрии RM_2 редкоземельных металлов (R) с 3d – переходными металлами (M) кристаллизуются в одну из структур, получивших название «фазы Лавеса». Данные структуры составляют самую большую группу интерметаллидов и представлены тремя типами: гексагональная структура типа $MgZn_2$ (C14), кубическая - $MgCu_2$ (C15) и гексагональная - $MgNi_2$ (C36). Впервые их структура была установлена Дж. Фриофом, а затем описана Ф. Лавесом, который показал родственность данных структур в отношении координации атомов [3,5,8].

Фазы Лавеса характеризуются высокой симметрией, большими координационными числами и высокой плотностью упаковки атомов различного размера, которая лишь немногим меньше, чем у плотнейшей упаковки одинаковых по величине атомов (71 и 74%, соответственно).

Геометрический анализ структуры фаз Лавеса показал, что плотнейшая упаковка достигается лишь при определенной величине отношения атомных радиусов компонентов R и M, равной 1,225. Однако из опыта известно, что фазы Лавеса существуют в системах, для которых это отношение колеблется от 1,04 до 1,68 [8]. По-видимому, происходит взаимное «приспособление» атомов, в результате которого отношение эффективных радиусов в структурах фаз Лавеса всегда близко к идеальному. Несмотря на то, что в большинстве исследований устойчивости структур фаз Лавеса во главу угла ставятся геометрические принципы, проанализировать их действительную важность в явном виде очень трудно из-за невозможности количественной оценки. Сама модель плотного заполнения пространства базируется на представлении об атомах как о несжимаемых сферах и не подходит для анализа структур

металлических сплавов, так как именно для них сжимаемость атомов является наиболее характерным физическим свойством. Об ограниченном значении геометрического фактора, рассматриваемого независимо от других характеристик атомов, свидетельствует и то, что во многих системах с благоприятной для фаз Лавеса величиной отношения атомных радиусов такие фазы не образуются. Из указанных и других наблюдений был сделан вывод, что основным фактором, определяющим устойчивую кристаллическую структуру, является электронная структура. В работе К.Тейлора [1] определены необходимые условия устойчивости фаз Лавеса. Это концентрация валентных электронов на один атом стехиометрии RM_2 , равные 1,83 ($MgCu_2$), 1,93 ($MgNi_2$) и 2,32 для $MgZn_2$, а также степень заполнения 3d - состояний в соединениях переходных металлов.

Дело в том, что при образовании интерметаллических соединений возникает гибридная 10- уровневая d-зона, образованная гибридизацией 3d- зоны 3d – металла и 5d-зоны редкоземельного элемента. Заполнение данной зоны оказывает решающее влияние не только на устойчивость данной фазы и формирование магнитного момента соединения, но и на распределение электронной спиновой плотности, что влияет на обменные и сверхтонкие взаимодействия в РЗМ интерметаллидах, так как многие их магнитные свойства определяются поляризацией электронов проводимости.

Структура интерметаллидов типа С14

Фазы Лавеса со структурой типа С14 характеризуется пр. гр. $D_{6h}^4 - P6_3/mmc$ и обладает гексагональной симметрией. Элементарная ячейка интерметаллидов стехиометрии RM_2 типа С14 изображена на рис.1. Она содержит 4 формульные единицы или 12 атомов, располагающихся в трех неэквивалентных положениях 2(a), 6(h) и 4(f):

$$2M^{(1)} \text{ в } 2(a) \quad 000; 00\frac{1}{2};$$

$$6M^{(2)} \text{ в } 6(h) \quad \begin{cases} x, 2x, \frac{1}{4}; 2\bar{x}, \bar{x}, \frac{1}{4}; \\ x, \bar{x}, \frac{1}{4}; \bar{x}, 2\bar{x}, \frac{3}{4}; \\ 2x, x, \frac{3}{4}; \bar{x}, x, \frac{3}{4}. \end{cases}$$

$$4R \text{ в } 4(f) \quad \begin{cases} \frac{1}{3}, \frac{2}{3}, Z; \frac{2}{3}, \frac{1}{3}, \bar{Z}; \\ \frac{2}{3}, \frac{1}{3}, \frac{1}{2} + Z; \frac{1}{3}, \frac{2}{3}, \frac{1}{2} - Z; \end{cases}$$

В структуре с идеальным отношением атомных радиусов, равным 1,225, $x = 0,833$, $z = 0,0625$.

Структуру С14 можно описать следующим образом: в плоскостях, перпендикулярных оси Z на расстояниях $\frac{c}{2}$ располагаются сетки из атомов $M^{(2)}$ в виде гексагональных колец, соединявшихся своими вершинами так, что между ними образуются правильные треугольники. В этой структуре имеется два рода таких сеток А и В. Они отличаются друг от друга ориентировкой по отношению к оси Z и чередуются в последовательности АВАВ...АВ.

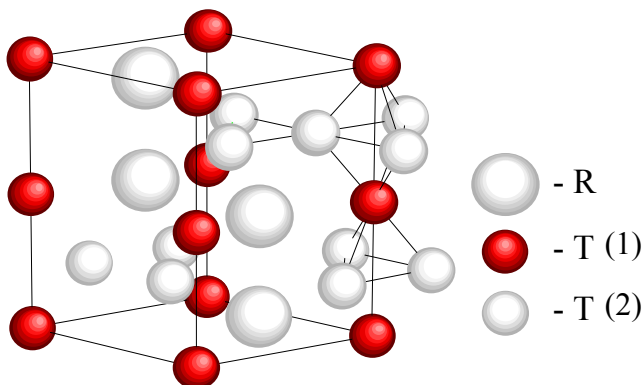


Рис. 1. Элементарная ячейка интерметаллида С14.

Между треугольниками соседних сеток, повернутых друг относительно друга на 60° , располагаются атомы $M^{(1)}$, которые вместе с атомами $M^{(2)}$ образуют цепочки тетраэдров, соединенных между собой то основаниями, то вершинами. Эти цепочки тетраэдров можно рассматривать как M -подрешетку в структуре $C14$ (рис.2,а). Через основания и вершины тетраэдров, изображенных на рис.2 а, можно провести пять плоскостей. Легко заметить, что первая плоскость идентична пятой, вторая - четвертой, а третья плоскость найдет себе идентичную плоскость только через период C .

Таким образом, объединяя в двойные слои первую плоскость M -подрешетки со второй, а третью с четвертой и вводя обозначения для таких двойных слоев как A' и M' , можно представить M -подрешетку в виде последовательности $A'M'A'M' \dots$

R - атомы в структуре $C14$ образуют свою R - подрешетку, изображенную на рис. 2,б. Из рис. 2,б видно, что и R - атомы в R - подрешетке образуют пять слоев, в которых второй и пятый слои повторяют первый, а четвертый слой повторяет третий.

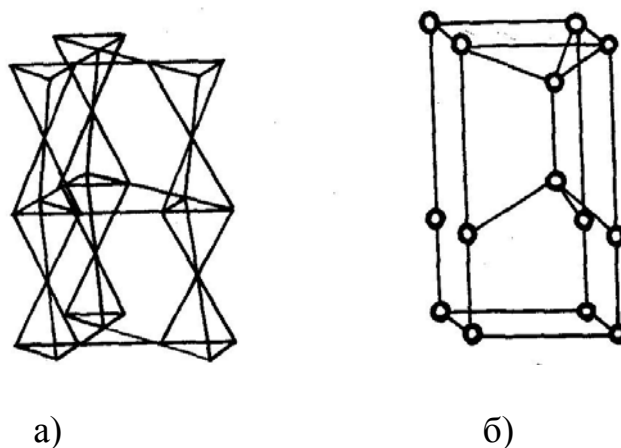


Рис. 2. Подрешетки из M (а) и R (б) атомов в структуре интерметаллида RM_2 типа $C14$.

Таким образом и чередование слоев из R -атомов можно представить в виде последовательности $A'M'A'M' \dots A'M'$, если под A' подразумевать двойные слои - например, первый и второй слой из R -атомов - образуют

двойной слой A' , третий и четвертый слои из R –атомов образуют двойной слой M' , а пятый и первый слой второй ячейки – снова двойной слой A' .

Если же подразумевать под отдельным слоем A'' слой, состоящий из двух плоскостей M –подрешетки и двух плоскостей R –подрешетки, то всю структуру CI_4 можно представить в виде последовательности $A''M''A''M'' \dots$

Структура интерметаллидов типа CI_5

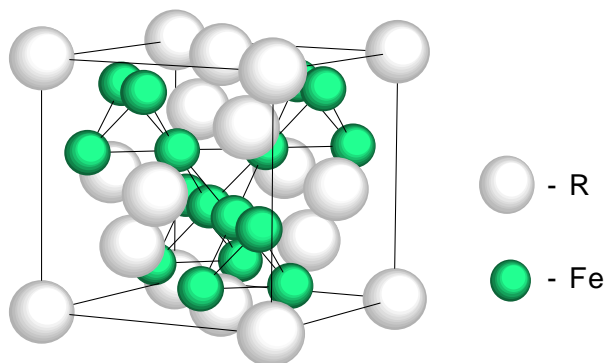
Структура типа $MgCu_2$ (рис. 3) имеет кубическую симметрию $C15$ (пространственная группа $Fd3m-O_h^7$). Элементарная ячейка стехиометрии RM_2 содержит 8 формульных единиц или 24 атома, располагающихся в двух неэквивалентных положениях [8]:

$$8(a): 0,0,0; \frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4};$$

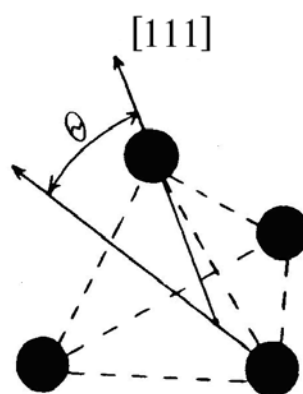
$$16(d): \left. \begin{array}{l} \frac{5}{8}, \frac{5}{8}, \frac{5}{8}, \frac{5}{8}, \frac{7}{8}, \frac{7}{8}, \\ \frac{7}{8}, \frac{7}{8}, \frac{7}{8}, \frac{7}{8}, \frac{7}{8}, \frac{5}{8}, \end{array} \right\} + \left. \begin{array}{l} 0,0,0; \frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \\ \frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2}; \frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0. \end{array} \right\}$$

Решетку RM_2 можно представить в виде двух подрешеток, образованных соответственно атомами R и M , вставленных одна в другую. Атомы M располагаются в вершинах тетраэдров, которые соединяются друг с другом своими вершинами, образуя непрерывный каркас, как это показано на рис.3,а. Пустоты, образованные такими тетраэдрами, заполняются крупными атомами R . Расположение атомов R аналогично расположению атомов структуре алмаза. Ближайшими соседями редкоземельного элемента являются 12 ионов M и 4 иона $R3M$; ближайшими соседями атома M – 6 ионов $R3M$ и 6 ионов $3d$ -металла. Если исходить из представлений модели плотной упаковки шаров, то оказывается, что образование фаз Лавеса достигается при таком расположении атомов, когда однородные атомы между собой соприкасаются, а между

разнородными атомами точек соприкосновения нет. Характерно, что в большей части этих соединений расстояние между эквивалентными атомами меньше, а между разнородными атомами больше суммы значений атомных радиусов в структурах соответствующих исходных компонентов.



а)



б)

Рис. 3. Кристаллическая структура фаз Лавеса типа $MgCu_2$ (а);
Фрагмент структуры $MgCu_2$ (б).

В связи с этим структуры типа фаз Лавеса геометрически возможны лишь при строго определенном соотношении атомных размеров R и M . Это соотношение впервые найдено Лавесом [9] для структуры $MgCu_2$. В ней атомы R соприкасаются друг с другом на расстоянии $(a/4)\sqrt{3}$, а атомы M на расстоянии $(a/4)\sqrt{2}$. Отсюда соотношение r_R / r_M получается равным $\sqrt{3}/\sqrt{2}=1,225$. Это значение принято считать идеальным для соотношения атомных радиусов компонентов фаз Лавеса.

Однако опыт показывает, что фазы Лавеса существуют и в системах, для которых отношение атомных радиусов значительно отклоняется от идеального. В этом случае при образовании фаз Лавеса происходит изменение межуатомных расстояний. Поэтому наряду с размерным фактором рассматривают и другие, прежде всего электронную концентрацию [10,11].

В соответствии с правилом Юм - Розери каждая из наблюдаемых структур ($MgCu_2$, $MgZn_2$ и $MgNi_2$) может существовать при определенной концентрации валентных электронов. Это правило основано на различии кривых плотности состояний для разных структур. Витт [11] вычислил объем зон Бриллюэна для структуры типа $MgCu_2$ и $MgZn_2$ и нашел, что контакт между границей зоны и поверхностью Ферми впервые появляется при значениях концентрации валентных электронов на атом, равных 1,83 ($MgCu_2$), 1,93 ($MgNi_2$) и 2,32 ($MgZn_2$).

В элементарной ячейке RM_2 все места ионов M эквивалентны в кристаллографическом отношении, однако в магнитном отношении они эквивалентны лишь при определенной ориентации ОЛН относительно кристаллографических осей. В общем случае произвольной ориентации ОЛН существуют четыре неэквивалентных в магнитном отношении типа мест M , различающиеся между собой величиной угла между главной осью тензора градиента электрического поля ГЭП и локальным магнитным полем в области расположения ядра. Если ОЛН лежит в одной из плоскостей, содержащих диагональ куба, но не совпадает ни с каким из основных кристаллографических направлений типа $[100]$, $[111]$, $[110]$, то существуют три типа узлов M , которым соответствуют три магнитные подрешетки ионов M с соотношением заселенностей: 2:1:1. Такая ориентация ОЛН реализуется в соединении $GdFe_2$ [12]. Если же направление ОЛН совпадает с кристаллографическим направлением $[111]$ ($TbFe_2$, $ErFe_2$, $TmFe_2$ и YFe_2 [13,14]), то в структуре RFe_2 имеется только два неэквивалентных в магнитном отношении типа узлов. В этом случае наряду с редкоземельной подрешеткой возникают две подрешетки

Fe с соотношением заселенностей 3:1. Векторы намагниченности обеих подрешеток параллельны друг другу и в зависимости от типа магнитного упорядочения в сплавах с РЗМ – ферро- или ферримагнитного – либо параллельны вектору намагниченности R-подрешетки (R-легкая редкая земля), либо антипараллельны (R-тяжелая земля).

Два типа узлов ионов железа соответствуют также и положению оси легкого намагничивания вдоль направления $[110]$; для одного из них угол $\theta=90^\circ$, для другого – $35^\circ 16'$ (соотношение заселенностей подрешеток 2:2). Все четыре узла ионов железа эквивалентны только, когда ОЛН параллельна оси типа $[001]$.

Для установления взаимосвязи между структурными типами C14 и C15 целесообразно структуру C15 также представить в гексагональном аспекте, рассматривая ее вдоль оси $[111]$. В структуре C15, также как и в структуре C14, имеются гексагональные сетки в M- и в R- подрешетках. Однако последовательность чередования этих сеток в структуре типа C15 отличается от описанной выше последовательности чередования для структуры типа C14 и имеет вид ABCABCABC..., характерный для кубической симметрии ($B = M$). Аналогичное объединение гексагональных сеток из M- и R- атомов в структуре типа C15 дает для них последовательность A"B"C"A"B"C" (рис. 4.).

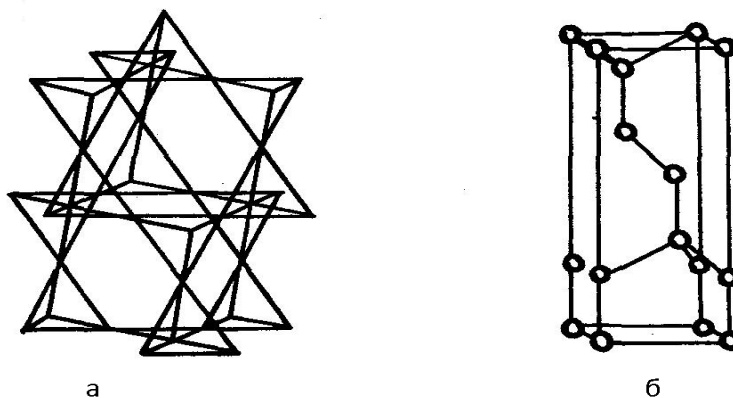


Рис. 4. Подрешетки из M (а) и R (б) атомов в структуре интерметаллида RM_2 типа C15.

Структура интерметаллидов типа С36

Структурный тип С36 имеет гексагональную решетку и характеризуется пр. гр. $D_{6h}^4 - P6_3/mmc$. В элементарной ячейке насчитывается 8 формульных единиц, т.е. 24 атома. В отношении координации атомов он родственен структурным типам С14 и С15 и занимает между ними промежуточное положение. Подробное описание структурного типа С36 дано в работе [8]. Структурные типы С14, С15 и С36 строятся одинаково и представляет собой многослойные структуры. Эти структуры могут быть получены друг из друга путем различного чередования слоев [3, 15, 16].

Известно, что между структурами интерметаллидов типа RM_5 с одной стороны, и структурами С14 и С15 с другой, существует достаточно простая связь [4]. Эту связь наглядно иллюстрирует рис. 5.

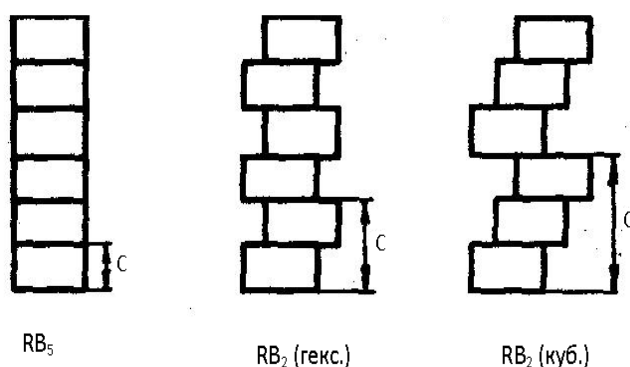


Рис. 5. Взаимосвязь структурного типа RB_5 со структурными типами С14 и С15.

Образование соединений существенно зависит от класса участвующих в процессе образования интерметаллидов исходных компонентов, то есть, в основном, от их физико-химических свойств. В работе [17] автором было сделано предположение, что если тяжелые редкоземельные элементы образуют

с каким-либо металлом соединения, а легкие – нет, то, применение синтеза в условиях высокого давления за счет сильной сжимаемости f - оболочки РЗ металла можно получить такие соединения, которые будут дополнять соответствующие ряды интерметаллидов. Так, например, ряд интерметаллидов стехиометрии RFe_2 со структурами фаз Лавеса был дополнен соединениями $PrFe_2$, $NdFe_2$, $YbFe_2$, впервые синтезированными в условиях высоких давлений.

Структурные исследования интерметаллических соединений РЗ металлов показали, что все интерметаллиды RAI_2 , RFe_2 , RCO_2 , RNi_2 кристаллизуются с образованием структуры типа С15, изотипной кубической фазе Лавеса $MgCu_2$ [2]. Соединения типа RMn_2 могут кристаллизоваться как в фазу С14, так и в фазу С15, либо, вообще оказываются диморфными и кристаллизуются в фазу С14 при высоких давлениях и в фазу С15 при нормальных условиях.

§ 1.2. Магнитные свойства и распределение электронной спиновой плотности в квазибинарных фазах Лавеса $R^{I}_{1-x}R^{II}_xM_2$ и $R(M^{I}_{1-x}M^{II}_x)_2$ ($M = Fe, Co, Ni, Mn, R = PЗЭ$)

Многие редкоземельные интерметаллиды обнаруживают магнитное упорядочение с довольно высокими температурами Кюри ($\approx 10^3 K$). большей частью это соединения редкоземельных металлов с переходными 3d-металлами [5] типа фаз Лавеса RM_2 . В них существуют два различных типа электронов, являющихся носителями магнитного момента: локализованные 4f-электроны ионов редких земель и зонные 3d-электроны [1]. В некоторых из этих соединений наблюдаются высокие температуры Кюри, гигантская магнитострикция и большая магнитная анизотропия.

До сих пор отсутствует ясное физическое понимание механизмов упорядочения магнитных моментов атомов, образующих эти соединения. Обменные взаимодействия, приводящие к магнитному упорядочению в

РЗМ – 3d-интерметаллидах, носят сложный характер и представлены 3 типами:

1. Между переходными 3d - ионами (3d - 3d- взаимодействие);
2. Между редкоземельными ионами (R - R -взаимодействие);
3. Между редкоземельными и переходными ионами (R - 3d - взаимодействие).

Взаимодействие 3d - 3d самое сильное взаимодействие в соединениях RM_2 . Строгая теория магнитного упорядочения в переходных d - металлах до сих пор не создана и находится в стадии развития. Поэтому, если R - R взаимодействие можно, хотя и с некоторой неопределенностью, описать количественным соотношением, то этого нельзя делать в настоящее время в случае обменных взаимодействий типа 3d - 3d. Это связано с тем, что 3d-электроны менее локализованы, чем 4f - электроны, и для соединений богатых атомами M, где существенно влияние перекрытия 3d - волновых функций, вероятно, более законно говорить о 3d - электронных полосах.

Проблема возникновения магнитного порядка в модели коллективизированных электронов достаточно подробно обсуждается в литературе. Наиболее полно она отражена в обзоре Мота [18], монографии Вонсовского [19], а также в работе [20]. Ниже кратко будут изложены некоторые представления, в рамках которых обсуждаются результаты исследований магнитных свойств интерметаллических соединений.

Момент в 3d-переходных металлах связан с электронами (или с дырками) незаполненной 3d-полосы, состоящей из двух подполос, заселенных электронами со спинами, направленными вверх \uparrow и вниз \downarrow . В отсутствии обменных или корреляционных эффектов 3d-полоса находится в парамагнитном состоянии, т.е. считается, что подполосы «вверх» и «вниз» заполнены одинаково. Для того, чтобы в этой системе коллективизированных электронов появился магнитный момент, часть электронов должна перейти из состояния «вниз» в состояние «вверх». Это произойдет только в том случае, когда появится «раздвижка» подполос вдоль энергетической оси (рис. 6).

Относительно энергии, необходимой для такой «раздвижки» имеется две точки зрения:

- а) это энергия отталкивания между электронами с антипараллельными спинами (кулоновский корреляционный эффект). Согласно этому представлению, предложенному Каномори и Хаббардом [21], ферромагнетизм возникает потому, что электроны с антипараллельными спинами имеют меньший объем для движения, и поэтому их кинетическая энергия возрастает ($\Delta x \cdot \Delta p \approx \hbar$),
- б) согласно Слетеру [22] и Фриделю [23], корреляционная энергия мала и ферромагнетизм появляется за счет внутриатомной (хундовской) обменной связи.

Имеются экспериментальные подтверждения тому, что переход электронов из подполосы \downarrow в подполосу \uparrow не приводит в ряде случаев к полному заполнению всех состояний. Это имеет место в случае железа [23]. Такое поведение объясняется тем, что уровень Ферми подполосы со спинами \downarrow задерживается в минимуме плотности состояний и не всегда величины молекулярного поля достаточно для передвижения уровня Ферми E_F через эту область.

Рассматривая изменение энергии системы при переходе из парамагнитного состояния в ферромагнитное и полагая последнее энергетически более выгодным, Стонер [1] получил, что ферромагнитное состояние устойчиво при условии

$$W \cdot N(E_F) > 1. \quad (1.1)$$

Здесь W – обменная энергия на одну электронную пару, а $N(E_F)$ – плотность состояний электронов у поверхности Ферми.

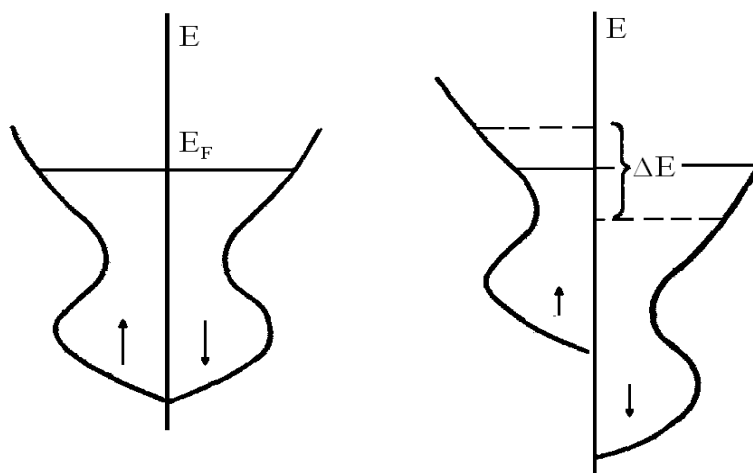


Рис. 6. Кривая плотности состояний в модели «жесткой зоны».

Фридель [23], рассматривая влияние внутриатомной обменной связи внутри одного иона на коллективизированные электроны, показал, что выражение (1.1) является критерием не только для ферромагнетизма в зонной модели, но есть и вообще условие существования локализованных нескомпенсированных спинов в каждом узле решетки. Иными словами, если условие (1.1) выполнено, то обменная энергия будет создавать локальную поляризацию, при этом она будет осциллировать. Обмен между локализованными моментами связан здесь с коллективизированными 3d-электронами.

Отсутствие магнитного момента у атома Ni в соединениях RNi_2 и уменьшение значений моментов железа и кобальта в RFe_2 и RCO_2 , первоначально связывалось с переходом электронов от ионов РЗМ, что должно приводить к заполнению локализованных 3d-состояний [24]. Некоторые доказательства в пользу локализованной природы момента переходного металла были получены в работах [24,25]. Локализация момента Fe была подтверждена Стирнс [25], которая провела фундаментальные исследования ЯМР в сплавах Fe-Si и Fe-Al. При этом она нашла, что только 5% магнитных электронов находится в полосе проводимости.

Однако при изучении квазибинарных систем $Du_xY_{1-x}Fe_2$, $Y(Fe_{1-x}Co_x)_2$, $Ho(Fe_xCo_{1-x})_2$ [26,27] было обнаружено нелинейное изменение момента переходного металла на малом интервале составов. Такие экспериментальные результаты трудно понять, пользуясь представлением о переходе электронов в локализованные состояния. Для объяснения этих результатов Пирси и Тейлор [26] использовали представления об энергетической 3d-полосе, рассматривая изменение 3d - момента вследствие поочередного заполнения подполос \uparrow и \downarrow (модель «жесткой» зоны) [28,29].

Расчеты плотности состояний d - электронов, которым уделяется большое внимание в последние годы [30,31], показали, что модель «жесткой» зоны не может быть применена к соединениям $ZrFe_2$, YFe_2 и $ZrCo_2$ [32,33]. На рис. 7 представлены кривые плотности состояния d-электронов со спинами «вверх» $S\uparrow$ и «вниз» $S\downarrow$ в соединении $ZrFe_2$. Видно, что кривая плотности состояний d-электронов Fe с $S\uparrow$ сильно отличается от соответствующей кривой для d-электронов с $S\downarrow$. Уровень Ферми E_F одинаков для обоих спиновых направлений.

Основная компонента кривой плотности состояний d-электронов Zr расположена ниже E_F в диапазоне энергии, где высока плотность состояний Zr и обменно-расщепленными состояниями Fe приводит к так называемому «ковалентному» магнетизму [32].

В основе модели ковалентного магнетизма лежит метод молекулярных орбиталей. Сущность метода молекулярных орбиталей заключается в том, что при сближении двух атомов с атомными орбиталями $\psi_1(\vec{r})$ и $\psi_2(\vec{r})$ образуются две молекулярные орбитали с волновыми функциями $(\psi_1(\vec{r}) \pm \psi_2(\vec{r}))$. Первая орбиталь $\psi_1(\vec{r}) + \psi_2(\vec{r})$ называется связующей, а вторая $\psi_1(\vec{r}) - \psi_2(\vec{r})$ — антисвязующей. Когда взаимодействующие состояния вырождены, заселенность указанных гибридных состояний с определенным направлением спинов одинакова (рис. 8,а). Если атомные уровни сдвинуты относительно друг

друга, во-первых, возрастает разность энергии между гибридными состояниями, во-вторых, сдвигаются относительно друг друга состояния с противоположными направлениями спинов (рис. 8,б).

Таким образом, ковалентная связь, ответственная за образование соединений переходных металлов, приводит к различной плотности состояний со $S\uparrow$ и $S\downarrow$, а обменное взаимодействие – к возникновению магнитного момента соединения. Дальнейшую информацию о характере 3d-состояний можно получить, изучая распределение локальных полей на ядрах 3d-металлов. К сожалению, этот вопрос хотя и достаточно исследован, но зачастую локальные поля изучаются на ядрах только одного типа металла. Несомненно, что изучение локальных полей на ядрах всех типов ионов этих соединений представляет значительный интерес для выяснения механизмов обмена.

Взаимодействие R-R самое слабое из указанных выше взаимодействий. Об этом свидетельствует тот факт, что в соединениях РЗМ с немагнитными элементами обладают достаточно низкими температурами Кюри ($\approx 170\text{K}$), в то время как температуры магнитного упорядочения соединений $R\text{Fe}_2$ и $R\text{Co}_2$ [5,34] сравнимы с температурой Кюри для чистых Fe и Co.

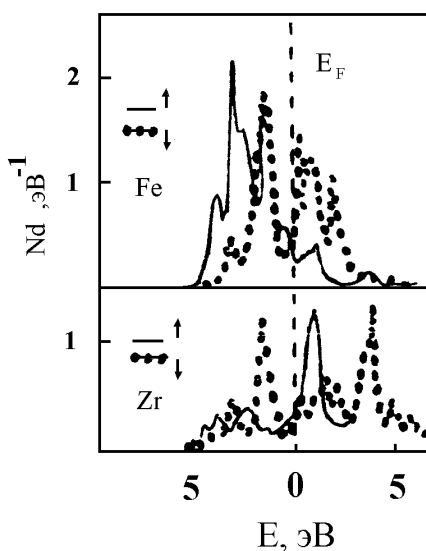


Рис. 7. Плотность состояний d-электронов Fe и Zr в соединении $Zr\text{Fe}_2$.

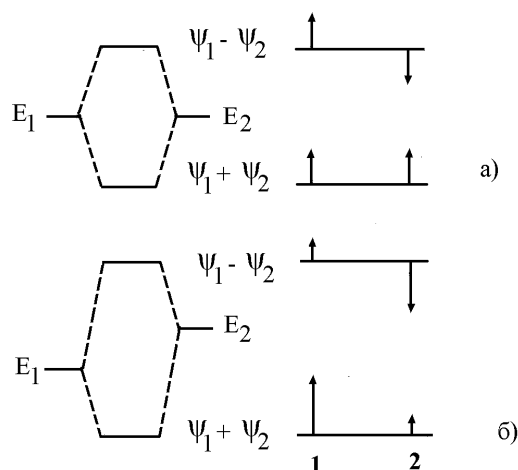


Рис. 8. Схема возникновения ковалентного магнетизма в соединениях переходных металлов.

Внешняя часть электронной оболочки атома РЗМ, находящаяся вне заполненной оболочки атома ксенона, имеет конфигурацию $4f^n 5s^2 5p^6 5d^1 6s^2$ ($n = 0 \div 14$ в ряду РЗЭ от лантана до лютеция). 4f-оболочка ионов редких земель расположена глубоко внутри атома заэкранирована от действия кристаллического поля $5s^2$ и $5p^6$ электронными слоями. Радиус 4f-подоболочки составляет, примерно, $0,35\text{\AA}$, тогда как наименьшее расстояние между РЗ ионами $\approx 3\text{\AA}$.

Поэтому можно почти полностью пренебречь эффектами перекрытия 4f-волновых функций и рассматривать РЗМ как совокупность РЗ ионов с зарядом +3, погруженных в море электронов проводимости. Вместе с тем, в ряде случаев температуры Кюри редкоземельных систем довольно высоки (для металл. Gd $T_C = 300\text{K}$). Учитывая это обстоятельство, можно сделать вывод, что в формировании обменного взаимодействия активную роль должны играть электроны проводимости.

Косвенное обменное взаимодействие через электроны проводимости в РЗМ описывается теорией Рудерман – Киттеля – Касуи - Иосиды (РККИ), которая включает ряд упрощающих предположений. Приведем краткое изложение этой теории без пояснения деталей, так как изложение этой теории можно найти в многочисленных работах, например, [19]. Теорию косвенного

взаимодействия между локализованными моментами первоначально создали Рудерман и Киттель для объяснения сверхтонкого взаимодействия ядерных моментов с электронами проводимости. Впоследствии Касуа и Иосида применили эту теорию для рассмотрения обменного взаимодействия между моментами локализованных электронов. Гамильтониан косвенного f-f-взаимодействия можно представить в виде [19]:

$$H_{\text{эф}} = -A_{\text{косв}}(\vec{r}_n - \vec{r}_m)(\vec{S}_n - \vec{S}_m), \quad (1.2)$$

где \vec{S}_n и \vec{S}_m - спины ионов, находящихся в точках \vec{r}_n и \vec{r}_m .

Интеграл косвенного обмена $A_{\text{косв}}(\vec{r}_n - \vec{r}_m)$ задается разложением в ряд Фурье

$$A_{\text{косв}}(\vec{r}_n - \vec{r}_m) = N^{-1} \sum_{\vec{g}} A_{\text{эф}}(\vec{g}) \exp[i\vec{g}(\vec{r}_n - \vec{r}_m)]. \quad (1.3)$$

Для того чтобы получить аналитическое выражение, удобное для проведения количественных оценок, предположим, что полоса проводимости или пуста или заполнена почти целиком, т.е. можно принять квадратичный закон дисперсии. Тогда зависимость интеграла косвенного обмена от расстояния приобретает осциллирующий характер:

$$A_{\text{косв}}(\vec{r}_n - \vec{r}_m) = -\frac{9}{2} \pi Z^2 \frac{\Gamma s f^2}{E_F} F(2k_F |\vec{r}_n - \vec{r}_m|), \quad (1.4)$$

где $F(x) = (x \cdot \cos x - \sin x) / x^4$ – функция Рудермана-Киттеля, E_F – энергия Ферми, Z - число электронов проводимости на атом. Это взаимодействие является дальнодействующим и убывающим на больших расстояниях как r^{-3} . Используя гамильтониан (1.2) с заменой операторов \vec{S} на $(g-1)\vec{J}$, для парамагнитной температуры Кюри в модели молекулярного поля можно найти [35]:

$$\theta_p = -\frac{3}{4} \pi \frac{Z^2 \Gamma s f^2}{k_B E_F} (g-1)^2 J(J+1) \sum_{r_i} F(2k_F r_i) \quad (1.5)$$

Это соотношение хорошо согласуется с экспериментально наблюдаемой зависимостью θ_p от квантовых чисел ионов редких земель в РЗМ и их сплавах

[7]. Для плотности поляризации электронов проводимости вокруг парамагнитного иона Иосида дает выражение [36]:

$$\Delta\rho^{\pm} = \frac{N_s}{V} \mp \frac{9}{2} \pi \frac{N_s}{N} \frac{\tilde{A}_{sf}}{E_F} \frac{N_s}{V} \sum_i F(2k_F r_i) \langle S_z \rangle \quad (1.6)$$

где N_s – число электронов проводимости, а V – объем металла.

Сравнивая (1.4) и (1.6) видим, что пространственное распределение спиновой поляризации электронов проводимости описывается, по существу, тем же выражением, что и энергия косвенного обмена.

Из выражений (1.5) и (1.6) следует, что экспериментальные данные по магнитным свойствам (температуры Кюри) и сверхтонким полям на ядрах атомов этих соединений содержат в себе информацию о распределении электронной спиновой плотности в кристалле.

Из вида формул (1.4) и (1.5) видно, что сила связи R - R должна зависеть от типа структуры и числа электронов проводимости (в основном через величину решеточной суммы). В работе [37] показано, что уменьшение числа электронов проводимости приводит сначала к росту температуры Кюри, а затем к сильному ее уменьшению. В этой работе изучалось влияние разбавления на температур Кюри T_C сплавов $Gd_x Y_{1-x} Al_2$, $Gd_x La_{1-x} Al_2$ и $Gd_{1-x} Th_x Al_2$. Для первых двух соединений линейное уменьшение T_C по мере замещения Gd можно объяснить на основе простых эффектов разбавления. Замещение Gd четырехвалентным торием помимо вышеуказанного эффекта, меняет концентрацию электронов проводимости (и k_F). При этом происходит изменение энергии Ферми и решеточной суммы $\sum F(2k_F r)$. Сравнение величины $\partial T_C / \partial k_F$ с величиной $\partial \sum F / \partial k_F$ позволило определить параметр $k_F = 0,94 k_0$ (k_0 – волновой вектор Ферми в приближении свободных электронов). Далее полученные из T_C параметры Γ_{sf} и k_F использовались для оценки наведенных сверхтонких полей $H_n^{Al}(Gd)$ и $H_n^{Gd}(Gd)$ в $GdAl_2$. В результате было получено $H_n^{Al}(Gd) = -27 \text{кЭ}$ и $H_n^{Gd}(Gd) = -12,1 \text{кЭ}$. Это приблизительно в два раза меньше полей, определенных экспериментально.

По порядку величины энергия взаимодействия R-M лежит между взаимодействиями R-R и R-M. Это взаимодействие можно описать феноменологически как антипараллельную связь спиновых моментов \vec{S}_R и \vec{S}_M [19]. Для тяжелых и легких РЗМ имеем, соответственно:

$$\mathbf{J}=\mathbf{L}+\mathbf{S} \text{ и } \mathbf{J}=\mathbf{L}-\mathbf{S}.$$

Для первых это приводит к ферримагнетизму, а для последних – к ферромагнетизму (рис. 9).

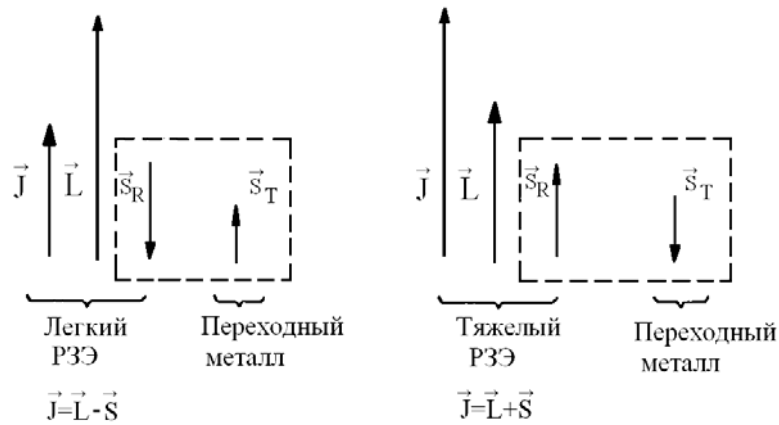


Рис. 9. Простая схема относительной ориентации спинов в соединениях РЗЭ с 3d- переходными металлами.

Если энергию обменного взаимодействия представить в виде $A(\vec{S}_R \cdot \vec{S}_M)$, то для обменного поля, действующего на полный момент атома РЗМ, получим:

$$H_{\text{обм}} \cdot g \cdot J_m \cdot \mu_B = A \cdot S_R \cdot S_M;$$

$$H_{\text{обм}} = \frac{A(g-1)J_R S_{Fe}}{g J_R \mu_B} \approx (g-1) \frac{A M_{Fe}}{g};$$

где g – фактор Ланде для РЗ иона, а M_{Fe} – намагниченность подрешетки железа.

Гамильтониан этого обменного взаимодействия при использовании распределения Ферми для электронов проводимости имеет вид [36]:

$$H_{\text{обм}} = \left(\frac{3n}{N} \right)^2 \cdot \frac{2\pi}{E_F} J_R(0) J_M(0) \sum_{nm} F(2k_F r_{nm}) S_n^R S_m^M. \quad (1.7)$$

В этом выражении k_F – волновой вектор Ферми d-зоны, N – число узлов решетки, $(3n)$ – число электронов проводимости; суммирование по n и m включает все расстояния R-Fe в рассматриваемой кристаллической структуре;

$J_R(0)$ – эффективный s-f – обменный интеграл, который положителен для нормального обмена и отрицателен для межзонного перекрытия. Величина $J_M(0)$ – эффективный s-d интеграл и в зависимости от величины s-d перекрытия может иметь любой знак. О величине этой величины в соединениях R-Fe известно крайне мало.

Некоторую информацию о природе взаимодействия R-M можно получить, изучая сверхтонкие поля на ядрах редких земель (РЗ) и 3d-переходных металлов, а также влияние гидростатического давления на температуру Кюри T_C и сверхтонкие поля [38,39]. Однако число работ, в которых проводятся такие исследования, незначительно. Изучение с помощью ЯМР распределения электронной спиновой плотности в соединениях РЗМ с 3d-переходными металлами дает также информацию о характере состояний 3d-моментов, что очень важно для выяснения механизма взаимодействия в 3d-металлах.

Что же касается межподрешеточного взаимодействия, то его механизм практически не изучен, хотя, предполагается, что он может быть описан в рамках модели РККИ. Информация о такого рода взаимодействиях представляет не только теоретический, но и практический интерес, поскольку изменение знака этого обменного взаимодействия может привести к созданию материалов с большой намагниченностью насыщения.

§ 1.3. Природа локальных полей на ядрах редкоземельных металлов, 3d-переходных и немагнитных элементов в магнитоупорядоченных сплавах

Механизм формирования эффективного магнитного поля H_n в области расположения ядра в кристалле тесным образом связан с природой магнитоупорядоченного состояния. В общем случае, в отсутствие вклада от внешнего поля эффективное поле может быть представлено в виде суммы:

$$H_n = H_F + H_L + H_{3n} + H_{dip} + H_{Lor} + H_{dem}, \quad (1.8)$$

H_F - вклад, обусловленный контактным взаимодействием s-электронов с ядром (впервые введено в рассмотрении Ферми). Происхождение поля H_F связано с обменным взаимодействием s-электронов атома с его некомпенсированным магнитным моментом. В случае переходных элементов 3d-группы, это будет s-d-взаимодействие, в результате которого s-электроны со спинами, параллельными спину d-электронов будут притягиваться к d-оболочке, а s-электроны с антипараллельными спинами будут отталкиваться от нее. Радиальные части волновых функций s-электронов с противоположными спинами станут, таким образом, неодинаковыми, вследствие чего суммарная плотность внутренних s-электронов с одинаковым главным квантовым числом n будет отлична от нуля:

$$|\psi_{ns\uparrow}(0)|^2 - |\psi_{ns\downarrow}(0)|^2 > 0,$$

где $|\psi_{ns}(0)|$ - плотность s-электронов в точке, занятой ядром.

Результирующее магнитное поле, обусловленное контактным взаимодействием Ферми, равно:

$$H_F = - 8/3 \pi \mu_{\text{я}} \sum \{ |\psi_{ns\uparrow}(0)|^2 - |\psi_{ns\downarrow}(0)|^2 \}. \quad (1.9)$$

Впервые оценка этого взаимодействия была проведена Штернхаймером [40]. В работе Хана [41] было показано, что поле на ядрах железа имеет отрицательный знак. Помимо вклада от поляризации ионного остова H_F , источником СТП на ядрах 3d-электронов группы железа является вклад от «незамороженной» части орбитальных моментов 3d-электронов [19]:

$$H_L = g \mu_B \gamma^{-3} \langle L \rangle$$

где g – фактор Ланде для атома рассматриваемого элемента, μ_B – магнетон Бора, γ – эффективный радиус соответствующей электронной оболочки, $\vec{L} = \sum_k \vec{l}_k$ - орбитальный момент иона, причем суммирование распространяется только на «магнитные» электроны. Для переходных 3d-металлов этот вклад составляет несколько десятков килоэрстед.

В отличие от 3d-ионов, орбитальные моменты которых в основном «заморожены», главные вклады в СТП на ядрах редкоземельных ионов

создаются не только спиновыми, но и орбитальными моментами 4f-электронов [42]. При этом поля достигают значений $10^6 \div 10^7$ Э. Только для ионов, находящихся в s-состоянии (Gd^{+3} и Eu^{+3}), основным является поле H_F , обусловленное обменной поляризацией ионного остова, что и определяет сравнительно низкие значения СТП ($-350 \div -300$ кЭ) [43]. H_L лишь незначительно влияет на величину H_n и не может определять его знак.

Поскольку поляризация остова слабо чувствительна к окружению, поле H_F обычно считают постоянным для данного иона. В настоящее время принимают предположение Абрагама, что поле H_F пропорционально спину. Из наблюдаемого значения H_F для Eu и Gd можно получить [43], что для редкоземельного иона

$$H_F \approx (-90) (g-1)J \text{ кЭ},$$

где $(g-1)J$ – проекция спина \vec{S} на направление полного момента.

В случае металлов необходимо рассматривать еще и эффекты, связанные с внешними 5d- и 6s-электронами. Поскольку эти электроны могут быть подмагничены, они (также, как и 4f-электроны) могут вызывать дополнительную поляризацию ионного остова. Кроме того, 6s-электроны должны вносить и прямой вклад в сверхтонкое поле на ядрах через контактное взаимодействие. Как показано в работе [43], один неспаренный 6s-электрон может создавать поле около $5 \cdot 10^6$ Э, т.е. одного порядка величины с H_L . Однако, по-видимому, спиновая поляризация 6s - электронов не велика.

На основе изложенного выше можно сделать вывод, что поле на ядрах редкоземельных ионов в металлах обусловлено следующими основными взаимодействиями:

1. Сверхтонким взаимодействием ядер с электронами проводимости, поляризованными в результате s-f-обменного взаимодействия.
2. Сверхтонкими взаимодействиями ядер с электронами внутренних слоев, поляризованными взаимодействиями с 4f-электронами.

3. Сверхтонким взаимодействием ядер с орбитальными моментами 4f-электронов.

Помимо этих вкладов, Будник и Скальский [44] указывают на возможность СТВ, обусловленного раскомпенсацией спинов замкнутой 5s-оболочки РЗ иона в интерметаллических соединениях. По их расчетам, нарушение компенсации спинов, даже если оно очень мало, может давать значительный вклад в сверхтонкое поле, поскольку сверхтонкое поле от 5s-оболочки порядка 40 МЭ на один неспаренный 5s-электрон.

Кроме перечисленных видов сверхтонких взаимодействий, дающих вклад в поле на ядрах, существуют поля, обусловленные прямым взаимодействием ядерных спинов с электронными оболочками окружающих магнитных ионов. Главной причиной этих полей является диполь - дипольное взаимодействие ядерного магнитного момента с полными моментами окружающих магнитных ионов:

$$\vec{H}_{dip} = \sum_i \frac{3(\vec{\mu}_i \vec{r}_i) \vec{r}_i - r_i^2 \vec{\mu}_i}{r_i^5}, \quad (1.10)$$

где \vec{r}_i - вектор из рассматриваемого узла в узел с момента $\vec{\mu}_i$.

Это поле не велико и достигает нескольких килоэрстед. В случае кубической симметрии, когда спин-орбитальное взаимодействие отсутствует, $H_{dip}=0$. $H_{эл}$ - это поле от контактного взаимодействия с электронами проводимости. В случае 3d-металлов оно обусловлено 4s-электронами, поляризованными 3d-электронами. Определение величины и знака $H_{эл}$ трудная экспериментальная и теоретическая задача.

Кроме того, учитывают: H_{Lor} - поле Лоренца, равное $H_{Lor} = 4/3\pi J$.

Некоторое влияние оказывает также H_{dem} - размагничивающее поле образца. Поля H_{Lor} и H_{dem} незначительны и составляют несколько процентов от общего поля, действующего на ядро. Поэтому, как правило, ими пренебрегают.

Ядра немагнитных ионов также подвержены воздействию сильных внутренних магнитных полей. Впервые этот эффект обнаружен в работах

советских ученых Гольданского, Шпинеля, Любутина, Склеревского и др. [45,46]. Например, были найдены большие локальные поля на ядрах примеси золота в ферромагнитной матрице железа и никеля [46,47], а также на ядрах немагнитных ионов олова ^{119}Zn , введенных в решетке феррита граната иттрия [48]. Изучение внутренних локальных полей на ядрах примесных немагнитных ионов в магнитной матрице способствует лучшему пониманию механизмов обменного взаимодействия между атомными спинами.

Ватсон и Фриман [42] предположили, что возникновение локальных полей на ядрах немагнитных ионов обусловлено следующими механизмами:

1. Примешиванием спиновой плотности магнитных электронов от ферромагнитного иона к заполненным скомпенсированным оболочкам немагнитных ионов (это приводит к раскомпенсации последних).
2. Поляризацией немагнитного иона обменным полем магнитных электронов ферромагнитных ионов, что приводит к раскомпенсации внутренних s-электронов.
3. Поляризацией в магнитной матрице электронов проводимости, которые через контактное Ферми-взаимодействие вызывают появление H_n на ядре.

Механизм наведения СТ полей на ядрах немагнитных ионов в проводящих магнитоупорядоченных веществах подробно изучался разными авторами. В работе Балабанова и Деягина [49] проведен систематический анализ величин и знаков полей на ядрах примесных диамагнитных ионов различных ферромагнитных матрицах. При этом были найдены две закономерности:

1. Поля на ядрах атома одного периода зависят от общего числа электронов во внешних оболочках (например, для V периода -4d, 5s, 5p) без подразделения этих электронов по орбитальным числам. Корреляция между величиной поля и постоянными атомной сверхтонкой структуры отсутствует.

2. Поля на ядрах атомов различного периода, но с одинаковым числом внешних электронов соотносятся друг с другом как $(Z_1/Z_2)^{1/3}$ (Z_1 и Z_2 – атомные номера соответствующих элементов).

Используя подобные представления о механизмах наведения полей на ядрах примесных диамагнитных ионов в проводящей ферромагнитной матрице, можно объяснить не только знак этого поля [49], но и наблюдающиеся в некоторых случаях аномалии температурной зависимости, когда зависимость сверхтонкого поля от температуры существенно отличается от таковой для намагниченности матрицы [50].

§ 1.4. Структурные и магнитные фазовые превращения в фазах Лавеса

1.4.1. Структурные фазовые переходы в фазах Лавеса

В общей симметричной классификации структурные фазовые переходы в кристаллах подразделяют на два типа переходов.

К первому типу относятся фазовые переходы типа смещения или дисторсионные фазовые переходы, в результате которых образуется фаза, получающаяся из исходного кристалла непрерывным статическим сдвигом атомов из своих равновесных положений. Для теоретического описания дисторсионных фазовых переходов используется аппарат феноменологической теории фазовых переходов 2-го рода Ландау [2, 51].

Ко второму типу фазовых переходов относятся фазовые переходы, которые характеризуются диффузионными перемещениями атомов в кристалле на расстояния порядка межатомных и которые являются фазовыми переходами 1-го рода по классификации Эренфеста.

Структурные фазовые переходы в РЗ фазах Лавеса типа С15, как правило, относятся к фазовым переходам дисторсионного типа и сопровождаются небольшими $\sim 10^{-3}$ относительными искажениями параметров их элементарных ячеек.

Микроскопические механизмы перечисленных выше фазовых переходов различны. В работах [52,53] были теоретически исследованы дисторсионные переходы ряда интерметаллидов AB_2 со структурой $C15$. До превращения все исходные структуры интерметаллидов были кубическими, а ниже температуры фазового перехода T_p их структура становилась тетрагональной, ромбической или ромбоэдрической. Хотя параметр искажения этих кристаллических структур составляет небольшую величину ($\sim 10^{-3}$). По многим признакам дисторсионные переходы в интерметаллидах класса O_h соответствуют фазовым переходам II рода, однако в точке перехода T_p в них возникает конечная спонтанная деформация. Это указывает на фазовый переход I рода, который близок ко второму. Дисторсионные фазовые переходы в интерметаллидах класса O_h происходят без изменения числа атомов в элементарной ячейке.

Однако выше нигде не учитывалось, что при переходе в магнитоупорядоченное состояние интерметаллические соединения обладают спонтанной намагниченностью, вектор \mathbf{I} которой ориентирован вдоль определенного кристаллографического направления $[hkl]$. Это, в свою очередь, должно сопровождаться эффектами подстройки кристаллической структуры под тип магнитного порядка таким образом, чтобы симметрия искаженной фазы допускала наличие у интерметаллидов магнитного момента \mathbf{M} .

В работе [53] было показано, как должна изменяться симметрия кристалла при магнитном упорядочении при трех ориентациях вектора спонтанной намагниченности \mathbf{I} : $[100]$, $[110]$ и $[111]$. Показано, что низкосимметричные фазы магнитоупорядоченного интерметаллида $C15$ характеризуются определенной пространственной /федоровской/ группой для каждого из трех возможных направлений вектора \mathbf{I} , а именно:

$$\mathbf{I} \parallel [100], \text{ пр.гр. } D_{4h}^{19};$$

$$\mathbf{I} \parallel [110], \text{ пр.гр. } D_{2h}^{28};$$

$$\mathbf{I} \parallel [111], \text{ пр.гр. } D_{3d}^B.$$

Таким образом, данные о возможных пространственных группах низкосимметричных магнитоупорядоченных фаз интерметаллидов типа С15 позволяют экспериментально проводить полное определение их кристаллической структуры и изучать атомный механизм ее перестройки на микроскопическом уровне.

Трансформация рентгеновских дифракционных спектров интерметаллидов типа С15 при дисторсионных фазовых переходах

Дисторсионные фазовые переходы в интерметаллидах типа С15 приводят к формированию низкосимметричных модификаций. На дифрактограммах поликристаллических образцов такие переходы сопровождаются трансформацией рентгеновских дифракционных спектров интерметаллидов, проявляющейся в уширении, а в ряде случаев и в расщеплении на несколько компонент дифракционных максимумов исходной кубической структуры.

Характер уширения или расщепления, количество и положение компонент расщепившегося дифракционного максимума определяются типом искажения исходной кубической структуры и индексами отражения $[hkl]$. Высокая чувствительность дифракционного спектра к самым незначительным изменениям симметрии кристалла позволяет зафиксировать начало фазового перехода непосредственно по изменению формы дифракционных максимумов. Анализ распределения интенсивности в дифракционных максимумах дает возможность однозначно идентифицировать тип искажения структуры кристалла.

В результате дисторсионных фазовых переходов структура кубического интерметаллида С15 становится либо тетрагональной (пр. гр. D_{4h}^{19}), либо ромбической (пр.гр. D_{2h}^{28}), либо ромбоэдрической (пр.гр. D_{3d}^B). Поэтому, строго говоря, для этих низкосимметричных фаз следует выбирать новые

элементарные ячейки, содержащие уже не 24, а 6 атомов. Однако для описания происходящих фазовых переходов целесообразно выбирать такие элементарные ячейки, которые были бы общими для фаз до и после перехода. Низкосимметричные модификации, возникающие при фазовых переходах, представляют собой слегка искаженные кубические структуры $C15$, поэтому удобнее всего использовать элементарную ячейку, содержащую 24 атома. Такое описание элементарных ячеек называется псевдокубическим. Тогда ромбоэдрическое искажение кубической структуры будет характеризоваться одним параметром ϵ , представляющим собой отклонение угла между направлениями $[100]$ от 90° . Тогда его можно выразить как $c / \sqrt{3} - a / a$, где c – телесная диагональ псевдокубической ячейки. В случае моноклинных (ромбических) искажений ϵ характеризует отклонение угла между направлениями $[100]$ и $[010]$ искаженной грани псевдокубической ячейки от 90° . При тетрагональных искажениях параметр ϵ определяется как $(c-a) / a$.

На рис. 10 схематически изображены элементарные ячейки интерметаллида $C15$ до и после перехода и показана связь параметров искажения с псевдокубической ячейкой. Стрелками показаны направления векторов спонтанных магнитных моментов.

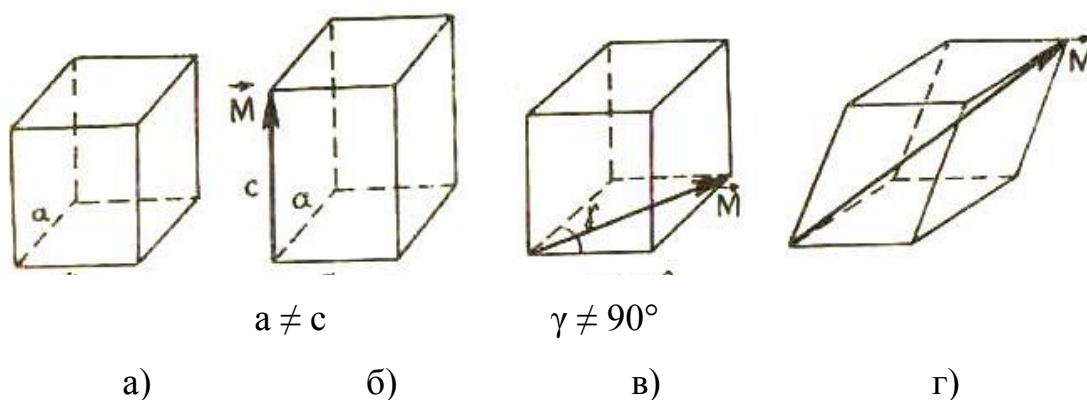


Рис. 10. Элементарные ячейки интерметаллида $C15$ до фазового перехода /а/ и после перехода в тетрагональную /б/, ромбическую /в/ и ромбоэдрическую /г/ модификации.

Если при фазовом переходе кубическая ячейка однородно деформируется в тетрагональную, моноклинную (ромбическую) или ромбоэдрическую, то обычное геометрическое рассмотрение позволяет получить основные закономерности трансформации рентгеновских дифракционных спектров интерметаллидов типа С15 при дисторсионных фазовых переходах. Результаты расчетов предоставлены на рис. 11 в виде штрих-диаграмм, изображающих рентгеновские дифракционные спектры поликристаллов тетрагональной, моноклинной (ромбической) и ромбоэдрической модификацией исходной кубической фазы С15. Соотношение интенсивностей расщепившихся дифракционных максимумов определяется только величинами факторов повторяемости P_{hkl} соответствующих плоскостей (hkl) кристаллических решеток низкосимметричных модификаций.

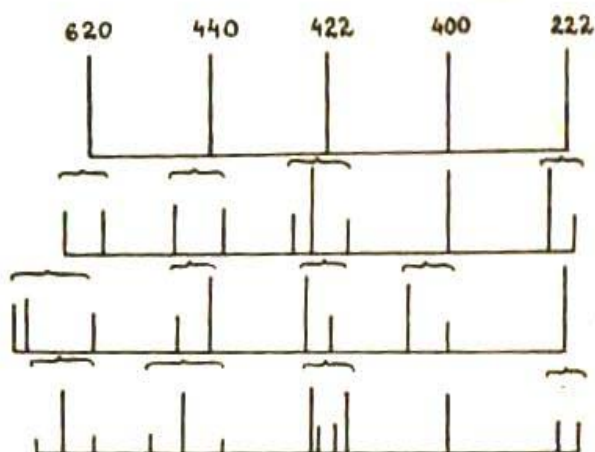


Рис. 11. Штрих - диаграммы рентгеновских спектров поликристаллов интерметаллида С15 в кубической (а), тетрагональной (б), ромбической (в) и ромбоэдрической (г) модификациях.

Из приведенных на рис.11 штрих - диаграмм видно, что в случае тетрагональных искажений форма дифракционного максимума 222 останется неизменной, а максимумы 400 должны расщепиться на две компоненты 400 и

004 с соотношением интенсивности 2:1. Определенным образом происходит трансформация максимумов 422, 440 и 620.

При моноклинных (ромбических) искажениях максимум 222 расщепится на две компоненты равной интенсивности, а максимум 400 останется без изменений.

Таким образом, для однозначного определения типа искажения элементарной ячейки интерметаллида С15 при дисторсионных фазовых переходах необходимо изучать закономерности трансформации дифракционных максимумов 222, 400 и 440.

Измерения периодов решеток низкосимметричных фаз проводится с использованием известных квадратичных форм [54]:

Для тетрагональной системы

$$\frac{1}{d^2} = \frac{h^2 + k^2}{a^2} + \frac{l^2}{b^2};$$

Для моноклинной (ромбической) при $a = b \neq c$

$$\frac{1}{d^2} = \frac{h^2}{a^2 \sin^2 \beta} + \frac{k^2}{a^2} - \frac{2hl \cos \beta}{a^2 \sin^2 \beta};$$

для ромбоэдрической

$$\frac{1}{d^2} = \frac{(h^2 + k^2 + l^2) \sin^2 \alpha + 2(hk + kl + hl)(\cos^2 \alpha - \cos \alpha)}{a^2(1 - 3 \cos^2 \alpha + \cos^2 \alpha)}.$$

Углы ромбоэдричности α и моноклинности β определяется стандартным образом с помощью решения системы из двух компонент хорошо расщепившихся дифракционных максимумов низкосимметричных модификаций.

Сами фазы Лавеса имеют узкую область гомогенности. Однако родственные фазы Лавеса могут образовывать между собой непрерывные ряды твердых растворов в квазибинарных системах, которые можно выразить формулами типа $R(M_{1-x}^I M_x^{II})_2$ и $R_{1-x}^I R_x^{II} M_2$. С точки зрения атомной структуры в этих соединениях в R- или M- подрешетках образуются непрерывные ряды

твердых растворов замещения R- или M- атомов и обычные диаграммы состояния таких систем достаточно просты.

В работах [55-57], с использованием методики рентгенодифракционных измерений, были проведены исследования устойчивости структуры C14 по отношению к изоморфному замещению атомов железа атомами марганца в квазибинарных системах $\text{Ho}(\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x)_2$ и $\text{Er}(\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x)_2$. Было показано, что в данных системах при изоморфном замещении атомов железа атомами марганца происходит изменение типа кристаллической структуры с C14 на C15. Аналогичные переходы имели место в системе сплавов $\text{Dy}(\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x)_2$ [58]. Было обнаружено, что сплавы данной системы, синтезированные при нормальном давлении, кристаллизуются в структурном типе кубической гранецентрированной фазе Лавеса C15 и образуют непрерывный ряд твердых растворов замещения в 3d- подрешетке во всей области концентраций $0 \leq x \leq 1$. Синтез сплавов данной системы при высоких давлениях (до 8 ГПа) приводит к формированию в ней в области составов $0,9 \leq x \leq 1$ метастабильных фаз, кристаллизующихся в структурном типе гексагональной фазы Лавеса C14. В системе, синтезированной при давлении 8 ГПа, наблюдается морфотропный фазовый переход $\text{C15} \rightarrow \text{C14}$, аналогичный тому, который наблюдался в системах $\text{Ho}(\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x)_2$ и $\text{Er}(\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x)_2$ [55-57]. Было показано, этот переход осуществляется путем образования дефектов упаковки преимущественно деформационного типа. Аналогичные результаты получены и для системы $\text{Er}(\text{Cu}_{1-x}\text{Mn}_x)_2$ [59].

Замещение Fe в ZrFe_2 3d-переходными металлами приводит к структурным переходам (от кубической структуры к гексагональной). При исследовании магнитных свойств системы $\text{Zr}(\text{Fe}_{1-x}\text{Al}_x)_2$ ($0 \leq x \leq 1$) выяснено, что замещение Fe алюминием приводит к двум структурным переходам [60]. До значения параметра $x=0,25$ соединения $\text{Zr}(\text{Fe}_{1-x}\text{Al}_x)_2$ относятся к кубическим фазам Лавеса C15. При $x > 0,25$ кубическая структура C15 сменяется гексагональной (C14) и эта структура сохраняется до значения $x=0,85$.

Увеличение концентрации Al ($0,85 \leq x \leq 1$) приводит снова к установлению кубической структуры $MgCu_2$. Температура Кюри и намагниченность соединений линейно уменьшаются при возрастании содержания Al с разрывом при переходе от C15 к C14. Критическая концентрация исчезновения ферромагнетизма в этой системе $x=0,55$. Выше этой концентрации соединения $Zr(Fe_{1-x}Al_x)_2$ парамагнитны. Переход в парамагнитное состояние из ферромагнитного наблюдается и в квазибинарных соединениях типа фаз Лавеса $Zr(Fe_{1-x}Co_x)_2$ при замещении железа кобальтом [61].

В работе [62] был осуществлен синтез фазы высокого давления (ФВД) $TbMn_2$ и проведено детальное изучение его структуры и магнитных свойств. Синтез проводился при постоянном давлении 7.7 ГПа. После синтеза было установлено, что ФВД соединения $TbMn_2$ обладает гексагональной структурой типа C14 с параметрами элементарной ячейки $a = 5,404 \pm 0,003 \text{ \AA}$ и $c = 8,802 \pm 0,003 \text{ \AA}$. Экспериментальные результаты свидетельствуют о сложном характере магнитных взаимодействий в гексагональной фазе $TbMn_2$. Температурный ход параметров решетки обеих фаз различен. Если в кубической фазе ниже $T_c = 30 \text{ K}$ параметр решетки скачком увеличивается на 1,5% ($\Delta V/V = 15 \cdot 10^{-3}$), то в гексагональной фазе в пределах чувствительности рентгеновского метода заметных аномалий не наблюдается. Отсутствие гигантских положительных магнитообъемных аномалий в гексагональной фазе $TbMn_2$ является следствием неупорядоченного состояния марганцевой d-подсистемы. На это указывает также то обстоятельство, что ниже T_c намагниченность ФВД $TbMn_2$ на μ_B больше намагниченности кубического соединения.

В работе [63] путем синтеза при высоких давлениях (до 8 ГПа) в системе $Tb_{1-x}Ho_xMn_2$ были сформулированы метастабильные ряды твердых растворов с ГПУ структурой C14. При этом происходил морфотропный фазовый переход C15→C14 путем возникновения дефектов упаковки преимущественно деформационного типа. Фазовые диаграммы состоят из двух областей,

разделенных двухфазной областью. Магнитные измерения показали уменьшение T_c примерно на 15-20%.

Таким образом, методика синтеза при высоких давлениях позволяет получать новые соединения, не образующиеся при нормальных условиях, полиморфные модификации различных соединений, менять их магнитную структуру.

1.4.2. Магнитные фазовые переходы и магнитные фазовые диаграммы

Интерметаллиды редкоземельных металлов обладают большой магнитокристаллической анизотропией. В кубических фазах Лавеса RM_2 минимуму энергии магнитокристаллической анизотропии (при учете первых двух констант анизотропии K_1 и K_2) удовлетворяют ориентации вектора намагниченности вдоль кристаллографических направлений типа $[001]$, $[110]$ и $[111]$. Данные направления могут реализоваться для RM_2 в качестве направления оси легкого намагничивания (ОЛН).

Ось легкого намагничивания – это направление в кристалле, в котором ориентирован вектор намагниченности в отсутствие внешнего магнитного поля. В элементарной ячейке кубической фазы Лавеса RM_2 все места атомов переходного металла эквивалентны в кристаллографическом отношении, однако в магнитном отношении они эквивалентны только тогда, когда ОЛН соединения направлена вдоль кристаллографической оси типа $[001]$.

Если направление ОЛН совпадает с $[111]$, то позиции, занимаемые атомами переходного металла, становятся неэквивалентными в магнитном отношении, поскольку для них различны углы между главной осью тензора ГЭП и локальным магнитным моментом. Появляются два типа мест, которым соответствуют две магнитные подрешетки ионов переходного металла (неэквивалентные в магнитном отношении места как 1:3).

Два типа мест ионов Fe соответствуют и положению ОЛН в плоскости (001) (отношение заселенностей 2:2).

В случае, когда ОЛН лежит в плоскости (110) и не совпадает с основными кристаллографическими направлениями, неэквивалентны в магнитном отношении уже три типа мест ионов Т(1:1:2).

При произвольной ориентации ОЛН число подрешеток переходного металла максимально и равно 4 (1:1:1:1).

Синтез квазибинарных систем позволяет наблюдать в них широкую гамму магнитных фазовых переходов, в том числе и таких, как «спиновая переориентация».

Спиновыми ориентационными переходами называют явления, заключающиеся в изменении направлений осей легкого намагничивания спинов при переходе магнетика из состояния с одной спиновой структурой, например, ферромагнитной, неколлинеарной, антиферромагнитной, ферримагнитной, в состояние с другой спиновой структурой вследствие изменения давления, температуры, магнитного поля и т. д.

С этой точки зрения вызывают интерес системы сплавов вида $R^{1-x}R^xM_2$ или $R(M^{1-x}M^x)_2$, образованные бинарными соединениями С14 и С15, между которыми возможно существование непрерывных твердых растворов как в R- так и в M- подрешетках. Если квазибинарная система $R^{1-x}R^xM_2$ образована между двумя интерметаллидами $R^I M_2$ или $R^{II} M_2$, а квазибинарная система $R(M^{1-x}M^x)_2$ образована между двумя интерметаллидами RM_2^I или RM_2^{II} с различными типами магнитного порядка, то при определенных составах и температурах в этих системах будет происходить спиновая переориентация. При переходе в магнитоупорядоченное состояние интерметаллические соединения обладают спонтанной намагниченностью, вектор **M** которой ориентирован вдоль определенного кристаллографического направления [hkl]. Это должно сопровождаться эффектами подстройки кристаллической структуры под тип магнитного

порядка таким образом, чтобы симметрия искаженной фазы допускала наличие у интерметаллидов магнитного момента \mathbf{M} .

В работы [64] в результате сравнения мессбауэровских данных с данными магнитных измерений сделали вывод о том, что в системе $\text{Tb}(\text{Fe}_{1-x}\text{Rh}_x)_2$ вблизи состава с $x = 0,55$ возникает частичная переориентация моментов Fe, в результате чего в подрешетке Fe-Rh реализуется неполностью скомпенсированная антиферромагнитная структура. При изучении системы $\text{Y}(\text{Fe}_{1-x}\text{Al}_x)_2$ [65] было обнаружено уменьшение сверхтонкого поля $\Delta H_n \approx 35 \text{ кЭ}$ на ядрах ^{57}Fe при появлении атома алюминия в ближайшем окружении. В результате сопоставления магнитных и мессбауэровских данных был сделан вывод о переходе атома Fe в парамагнитное состояние при появлении одного (из шести) атома алюминия в первой координационной сфере и двух (из двенадцати) – во второй координационной сфере.

В работе [66] приводятся результаты синтеза квазибинарной системы вдоль разреза $(\text{Tb}_{0,75}\text{Ho}_{0,25})_{1-x}\text{Dy}_x\text{Fe}_2$ и показано, что в этой системе на спин – ориентационных магнитных фазовых диаграммах присутствуют 3 фазы с ОЛН вдоль [111], [110], [100], отделенные друг от друга угловыми магнитными фазами. На этих диаграммах при температурах 150 -160 К присутствует тройная точка, в которой сходятся одновременно три магнитные фазы с разными ОЛН.

Кубические фазы Лавеса C15 обнаруживают большую спонтанную магнитострикцию за счет сильной анизотропии 4f- электронной плотности редкоземельного иона [67]. При наложении магнитного поля поворачивается полный магнитный момент редкоземельного иона, характер которого зависит от положения, занимаемый электронным облаком относительно окружающих ионов, то есть в кристалле возникает магнитострикция, анизотропная как по величине, так и по знаку. В структуре RFe_2 вследствие электростатического взаимодействия электронных облаков двух типов РЗ ионов, в ней возможны внутренние магнитострикционные искажения вдоль [111]. Такое понижение

симметрии приводит к появлению в RM_2 , имеющих в качестве ОЛН направление $[111]$, ромбоэдрических фаз при температурах, меньше T_c . Таким образом, кристаллическая структура соединения оказывается чувствительной к их магнитной структуре [67].

Большинство редкоземельных фаз Лавеса $C15$ и сплавов обладает гигантской магнитострикцией. В качестве основных требований, предъявляемых к стрикционным материалам, является следующие: большой коэффициент магнитострикции и малая энергия магнитокристаллической анизотропии. Одним из направлений поиска новых материалов является создание многокомпонентных систем редкоземельных интерметаллидов с полной или частичной компенсацией магнитной анизотропии. Как показано проф. Илюшиным А.С., такая компенсации может быть достигнута в сплавах смешанных составов квазибинарных или более сложных системах фаз Лавеса типа $C15$ [2].

Поиск композиций смешанных сплавов с полностью скомпенсированной магнитной анизотропией показал, что энергия магнитной анизотропии $W_{MA} = 0$ в том случае, когда значения свободных энергий сплава для трех типов осей легкого намагничивания (100) , (111) и (110) пересекаются в одной температурной точке на спин-ориентационной магнитной фазовой диаграмме (концепция «тройной точки»). Именно в этой области нужно вести поиск новых сплавов с большими значениями магнитострикционных констант. Поэтому разработки теоретических и экспериментальных методов построения магнитных фазовых диаграмм для многокомпонентных систем со структурой фаз Лавеса $C15$ является достаточно актуальной задачей физики конденсированного состояния.

А исследование взаимосвязи кристаллоструктурных характеристик фаз Лавеса с магнитными свойствами и их корреляция в области магнитных фазовых переходов позволяет вести целенаправленный поиск нового типа магнитных материалов.

ГЛАВА 2. Методика эксперимента

§ 2.1. Образцы

В диссертационной работе представлены результаты по систематическому синтезу и исследованию широкого спектра редкоземельных интерметаллидов и сплавов на их основе, синтезированных при высоких давлениях: $\text{Yb}_{1-x}\text{Y}_x\text{Fe}_2$, $\text{Sm}_{1-x}\text{Tb}_x\text{Fe}_2$, $\text{Y}(\text{Fe}_{1-x}\text{Al}_x)_2$, $\text{Yb}(\text{Fe}_{1-x}\text{Al}_x)_2$, $\text{Pr}(\text{Fe}_{1-x}\text{Al}_x)_2$, $\text{Nd}(\text{Fe}_{1-x}\text{Al}_x)_2$, $\text{Yb}(\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x)_2$, $\text{Ho}(\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x)_2$, $\text{Tb}(\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x)_2$, $\text{Dy}(\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x)_2$, $\text{Er}_{1-x}\text{Tb}_x\text{Mn}_2$, $\text{Ho}_{1-x}\text{Tb}_x\text{Mn}_2$, $\text{Nd}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2$, $\text{Nd}(\text{Fe}_{1-x}\text{Ni}_x)_2$, $\text{Nd}(\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x)_2$, $\text{Dy}_{1-x}(\text{TbHo})_x\text{Co}_2$.

Для данных интерметаллических систем проведены исследования атомно-кристаллической структуры, магнитных, магнитострикционных свойств и сверхтонких взаимодействий на ядре ^{57}Fe , построены фазовые диаграммы «давление - состав», «температура - состав». Определены области однофазности исследованных образцов. Области структурных и магнитных фазовых переходов как по температуре, давлению, так и по концентрации вводимого элемента в фазах переменного состава.

Для сравнения зависимости магнитной структуры и сверхтонких взаимодействий от атомно-кристаллической структуры в фазах высокого давления и в сплавах, полученных при обычных условиях синтеза, в данной работе приводятся результаты комплексного исследования сплавов систем $\text{Tb}_{1-x}\text{Zr}_x\text{Fe}_2$, $\text{Er}_{1-x}\text{Zr}_x\text{Fe}_2$, $\text{Gd}_{1-x}\text{Zr}_x\text{Co}_2$. Проведены комплексные исследования указанных соединений, включающее в себя исследования намагниченности, магнитострикции, теплового расширения, электросопротивления, ЯМР и эффекта Мессбауэра. Проведено совместное обсуждение экспериментальных результатов на основе теории косвенного обмена так как они взаимосвязаны и зависят от одних и тех же параметров электронной структуры как концентрация электронной проводимости n , волновой вектор на поверхности Ферми K_F ,

приведенная масса электронов проводимости, а также интегралов s-f и s-d – обмена.

2.1.1. Синтез и исследование интерметаллических соединений со структурой фазы Лавеса, полученных при обычных условиях синтеза

Соединения $Tb_{1-x}Zr_xFe_2$ и $Er_{1-x}Zr_xFe_2$ были приготовлены в проблемной лаборатории магнетизма кафедры общей физики для естественных факультетов МГУ под руководством д.ф.-м.н. А.С.Маркосяна. Соединения $Gd_{1-x}Zr_xCo_2$ были получены к.ф.-м.н. О.Д.Чистяковым и нами в лаборатории А.А. Бурханова в институте металлургии АН РФ. Сплавы выплавлены в дуговой печи на медном водоохлаждаемом поду в атмосфере спектрально чистого гелия. В связи с тем, что соединения фазы Лавеса, к которым относятся указанные сплавы, образуются по перитектической реакции [1], нужно приложить довольно большие усилия, чтобы получить однофазные вещества. Необходим не только гомогенизирующий отжиг. Но и тщательный выбор условий термообработки, так как получение однофазных образцов возможно лишь с учетом фазовых диаграмм.

Гомогенизирующий отжиг нами проводился в вакууме 10^{-3} мм.рт.ст. при $850^{\circ}C$ в течение 200 часов. Металлографический и химический анализы проводились нами в ИМет им. А.А.Байкова. Рентгеновский анализ всех составов проводился на кафедре физики твердого тела физического факультета МГУ им. М.В.Ломоносова совместно с д.ф.-м.н. А.С. Илюшиным на дифрактометре УРС-50М и ДРОН -3М.

Образцы для рентгеновских исследований получали путем истирания кусочков сплавов в ступке под слоем спирта с последующим осаждением из взвеси в стандартную кварцевую кювету. Запись дифрактограмм проводилась в автоматическом режиме на диаграммную ленту потенциометра [68].

2.1.2. Синтез и исследование фаз высокого давления

Синтез приведенных выше соединений, относящихся к фазам высокого давления, выполнен нами при высоком давлении в камере типа «Тороид», сконструированной в Институте физики высоких давлений РАН [69] (рис. 12) методом закалки из расплава снс, канд. физ.- мат. наук А.В. Цвященко [70].

Эта камера представляет собой плоские наковальни, изготовленные из твердого сплава – спеченного карбида вольфрама с цементирующей добавкой и запрессованные в поддерживающие кольца из стали. Средой, передающей давление, являлось твердое вещество катлинит (алгетский камень) с большим коэффициентом трения. При нагружении оно передает давление подобно жидкости, обеспечивая при этом всестороннее сжатие исследуемого объекта. Основной принцип создания высокого давления в камере такой конструкции состоит в сочетании процессов сжатия и истечение твердой среды, т. е. обеспечение увеличения плотности вещества в рабочем объеме:

$$\frac{\Delta \rho}{\rho} = \frac{\Delta m}{m} - \frac{\Delta V}{V},$$

где ρ – плотность; m – масса и V – объем вещества.

Сжатие исследуемого материала осуществляется пуансонами из твердого сплава, истечение твердого вещества происходит через кольцевой зазор между пуансонами. Истечение вещества прекращается после достижения равновесия между силами давления в центральной части камеры и трения в кольцевом зазоре. Последующее увеличение нагрузки приводит к повышению давления только за счет сжатия твердой среды. Градуировка камеры типа “Тороид”, заключающаяся в определенной зависимости давления в рабочем объеме камеры от сжимающей нагрузки, производится по реперным точкам эталонов церия, висмута и бария с известными характеристиками аллотропных превращений [69]. Нагрев осуществляется пропусканием переменного тока непосредственно через исходную смесь порошков, контактирующую с

матрицей камеры через тонкую танталовую прокладку, температура плавления которой значительно выше, чем у компонентов исходной смеси.

В качестве среды, передающей давление и предохраняющей исходную смесь от загрязнения и окисления, используется монокристаллический хлористый натрий. Трубка из NaCl набивается смесью исходных порошков. Величины тока и напряжения, необходимые для создания температуры, обеспечивающей расплавление исходной смеси определяются по вольт - амперной характеристике. Синтез проводится при температурах до 2000 К. Определение момента плавления образца производится по резкому увеличению сопротивления (в момент плавления образца порошок сворачивается в каплю и обволакивается расплавленной солью, что и приводит к резкому скачку сопротивления). Данная методика синтеза позволяет получать скорости охлаждения смесей при максимальных температурах порядка 10^3 град/с, т.е. делать закалку синтезируемых образцов. Кристаллизация интерметаллидов происходит в гидростатических условиях, так как у исходных смесей температура плавления значительно выше температуры плавления NaCl. Недостатком метода является невозможность точно определить абсолютную температуру, от которой происходит закалка.

В эксперименте использовались камеры с размером рабочей лунки 15мм. Для создания нагрузки применялся малогабаритный лабораторный пресс с усилием до 1000т. Исходный материал в виде порошка с чистотой не менее 99.9% засыпался в ампулу из катлинита диаметром 6мм. (рис.12), толщиной стенки в 1мм. Ампула с порошком устанавливалась в камере с размером лунки в 15мм. Заряженная камера помещается под пресс.

Для проведения исследований были синтезированы образцы сплавов квазибинарных систем: $Yb_{1-x}Y_xFe_2$, $Sm_{1-x}Tb_xFe_2$, $Y(Fe_{1-x}Al_x)_2$, $Yb(Fe_{1-x}Al_x)_2$, $Pr(Fe_{1-x}Al_x)_2$, $Nd(Fe_{1-x}Al_x)_2$, $Yb(Fe_{1-x}Mn_x)_2$, $Ho(Fe_{1-x}Mn_x)_2$, $Tb(Fe_{1-x}Mn_x)_2$, $Dy(Fe_{1-x}Mn_x)_2$, $Er_{1-x}Tb_xMn_2$, $Ho_{1-x}Tb_xMn_2$, $Nd(Fe_{1-x}Co_x)_2$, $Nd(Fe_{1-x}Ni_x)_2$, $Nd(Fe_{1-x}Mn_x)_2$, $Dy_{1-x}(TbHo)_xCo_2$ при давлениях от 3 до 8 Гпа.

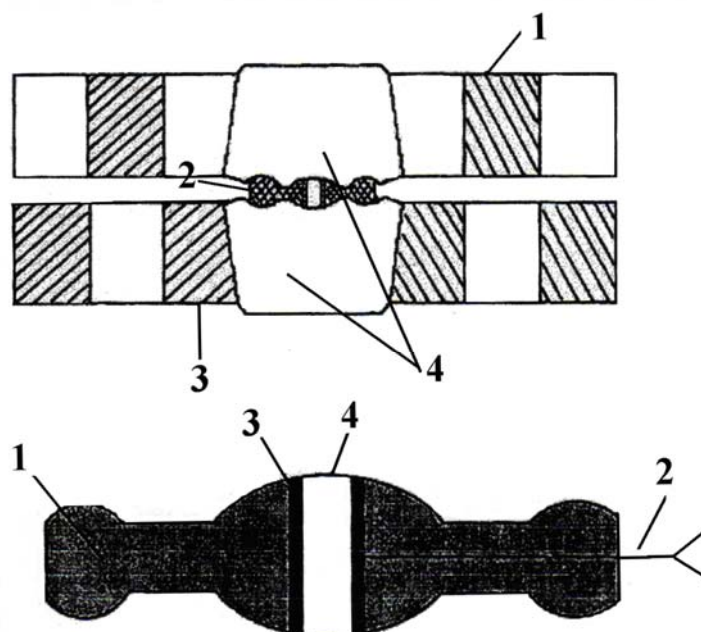


Рис.12. Вверху: Камера высокого давления типа «Торонд».

1 и 3 –поддерживающие кольца (сталь);

2 – тор- чечевица (литографский камень) с образцом в центре;

4- пуансоны (твердый сплав).

Внизу: Схема сборки опыта синтеза при высоких давлениях:

1 – тор – чечевица; 2 – термопара; 3 – трубчатый контейнер из NaCl

Al₂O₃; 4 – танталовые прокладки.

§ 2.2. Дифрактометрические методы структурного и фазового анализов

Методика и аппаратура рентгendifракционных исследований сплавов систем Tb_{1-x}Zr_xFe₂, Er_{1-x}Zr_xFe₂, Gd_{1-x}Zr_xCo₂ подробно описана в работе [68]. Рентгеновские исследования сплавов систем Yb_{1-x}Y_xFe₂, Sm_{1-x}Tb_xFe₂, Y(Fe_{1-x}Al_x)₂, Yb(Fe_{1-x}Al_x)₂, Pr(Fe_{1-x}Al_x)₂, Nd(Fe_{1-x}Al_x)₂, Yb(Fe_{1-x}Mn_x)₂, Ho(Fe_{1-x}Mn_x)₂, Tb(Fe_{1-x}Mn_x)₂, Dy(Fe_{1-x}Mn_x)₂, Er_{1-x}Tb_xMn₂, Ho_{1-x}Tb_xMn₂, Nd(Fe_{1-x}Co_x)₂, Nd(Fe_{1-x}Ni_x)₂, Nd(Fe_{1-x}Mn_x)₂, Dy_{1-x}(TbHo)_xCo₂, относящихся к фазам высокого давления, проводились на порошковых образцах при комнатной температуре на дифрактометре ДРОН-1.5 с гониометрическим

устройством ГУР-5 на фильтрованном $K\alpha$ излучение от железного анода в интервале углов θ от 12° до 65° . Образцы растирались в яшмовой ступке под слоем этилового спирта во избежание возгорания и осаждались из взвеси на стеклянные кюветы. Регистрация дифрактограмм производилась в режиме автоматической записи с помощью самопишущего потенциометра. Регистрация рентгеновских отражений проводилась при напряжении $U=27$ кВ и токе $I=10$ мА с применением выходной и ограничивающей щели на диафрагме (1 и 2 мм., соответственно) и приемной щели на счетчике (0,25 мм). Использовался марганцевый фильтр для подавления $K\beta$ -излучения.

Скорость вращения счетчика равнялась 1,2 град/мин, скорость диаграммной ленты 720 мм/час, скорость счета 10^3 имп/сек, $\tau=20$ с. Съемка проводилась без вращения образца в собственной плоскости. Точность определения положения линии при больших углах повышалась за счет двух дополнительных измерений с реверсивным движением со скоростью вращения счетчика 0.15 град/мин и скоростью счета 500 имп/сек.

Для определения параметров элементарной ячейки образцов определялись межплоскостные расстояния по формуле Вульфа - Брегга. Дифференцируя уравнение Вульфа-Брегга по θ , можно получить следующее выражение для вычисления относительной ошибки в определении межплоскостного расстояния:

$$\frac{\Delta d}{d} = -ctg\theta\Delta\theta.$$

Видно, что относительная ошибка стремится к 0 при приближении дифракционного угла к 90° . Следовательно, для проведения прецизионных измерений размеров элементарной ячейки необходимо использовать отражения под большими углами θ [71].

По полученным дифрактограммам проводился фазовый анализ образцов. Для каждого соединения вычислялся набор межплоскостных расстояний d_{hkl} и относительных интенсивностей структурных максимумов I . Эти значения сравнивались с эталонными для фаз Лавеса C14 и C15. Затем

определялись параметры элементарной ячейки. Расчет параметров элементарных ячеек образцов проводился по отражениям $h k l$: 220 и 006 для гексагональной структуры и 440 для кубической по формуле Вульфа-Брегга. Ошибка измерений составила $\pm 0,003 \text{ \AA}$ для параметров a гексагональной и кубической структур и $\pm 0,004 \text{ \AA}$ для параметра c гексагональной структуры. Параметры решетки сплавов со структурой C14 определялись по формулам:

$$\frac{1}{d^2} = \frac{1}{a^2} \left[\frac{4}{3}(h^2 + hk + k^2) + \frac{l^2}{(c/a)^2} \right],$$

$$V_{\text{эл.яч.}} = \frac{\sqrt{3}}{2} a^2 c, \quad V_{\text{ф.е.}} = V_{\text{эл.яч.}}/4,$$

а со структурой C15 –

$$\frac{1}{d^2} = \frac{h^2 + k^2 + l^2}{a^2},$$

$$V_{\text{эл.яч.}} = a^3, \quad V_{\text{ф.е.}} = V_{\text{эл.яч.}}/8.$$

В главе 1 было замечено, что действие высокого давления на исходные образцы кубической фазы C15 приводит к структурному фазовому переходу от фазы C15 к фазе C14. При этом на дифрактограммах поликристаллов обнаруживается уширение определенных максимумов. Подобный дифракционный эффект наблюдается в гексагональных плотноупакованных (ГПУ) металлах в случае образования в них дефектов упаковки двух типов: деформационного и двойникового. В работах [56,57] проанализировано их влияние на вид дифракционных спектров и было показано, что все дифракционные максимумы с индексами hkl , для которых справедливо условие $h-k = 3N$, остаются острыми, а максимумы, индексы которых удовлетворяют условию $h-k = 3N \pm 1$, будут уширены. Для определения концентрации дефектов упаковки двойникового и деформационного типов измерялись полуширины пиков 103 и 104, затем измеренные значения уширений, исправленные с учетом инструментальной ширины «В», подставляли в уравнения, откуда и находили значения α и β [72].

$$B_{2\theta} = \frac{360}{\pi^2} \operatorname{tg} \theta \left| 1 - \left(\frac{d}{c} \right)^2 \right| (3\alpha + 3\beta),$$

для отражений, у которых $h-k = 3N \pm 1$, и l – четное, и

$$B_{2\theta} = \frac{360}{\pi^2} \operatorname{tg} \theta \left| 1 - \left(\frac{d}{c} \right)^2 \right| (3\alpha + \beta)$$

для отражений, у которых $h-k = 3N \pm 1$, и l – нечетное,

где α – вероятность появления дефекта упаковки деформационного типа; β – вероятность появления дефекта упаковки двойникового типа; $B_{2\theta}$ – полная ширина дифракционного максимума на половине высоты в градусах; θ – угол дифракции; d – межплоскостное расстояние.

Ввиду близости атомно – кристаллических структур фаз С14 и С15, их дифракционные спектры подобны друг другу, и все максимумы спектра фазы С15 совпадают по положению с частью дифракционных максимумов спектра фазы С14. Поэтому, для исследования состояния сплавов, состоящих из смеси фаз С14 и С15, необходимо измерять интегральные интенсивности максимумов. Если сплав однофазен и состоит только из фазы С14, то соотношение интегральных интенсивностей максимумов 110 и 103 должно оставаться постоянным. Если же сплав состоит из смеси фаз С14 и С15, то это соотношение должно измениться. Максимум 103 характерен только для фазы С14, а максимум 110 фазы С14 совпадает по положению с максимумом 220 фазы С15. Отсюда можно получить соотношения для определения объемных долей фаз С14 и С15 в предположении, что объемная доля каждой из фаз С14 и С15 в сплаве пропорциональна интегральной интенсивности пиков 110 фазы С14 и 220 фазы С15 соответственно (рис. 13).

Отсюда можно найти объемные доли фаз С14 и С15 в сплаве. Доля фазы С14 будет равна $\zeta_{C14} = I_{110}^{\text{сплава}} - I_{220}^{C15} = k \cdot I_{103}^{C14}$, а доля фазы С15 будет равна $\zeta_{C15} = 1 - \zeta_{C14}$.

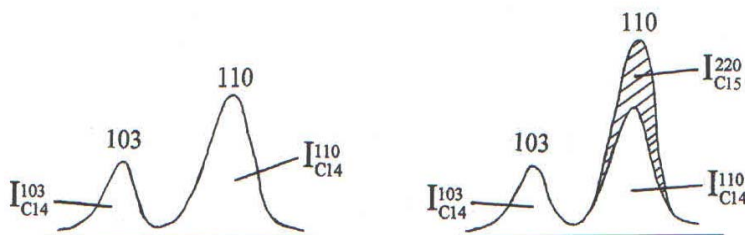


Рис. 13. Схема проведения количественного фазового анализа.

Полная интегральная интенсивность пика 110 на дифрактограмме сплава соответствует сумме парциальных вкладов от пика 110 фазы C14 и 220 фазы C15. Тогда,

$$I_{220}^{C15} + I_{110}^{C14} = I_{110}^{\text{сплава}}$$

$$I_{220}^{C15} = I_{110}^{\text{сплава}} - I_{110}^{C14}$$

$$I_{110}^{C14} = I_{110}^{\text{сплава}} - I_{220}^{C15}$$

Затем, учитывая, что $I_{110}^{C14}/I_{103}^{C14} = k$ есть величина постоянная и определенная экспериментально из дифрактограммы для YbMn_2 , можно записать:

$$I_{220}^{C15} = I_{110}^{\text{сплава}} - k \cdot I_{103}^{C14}$$

§ 2.3. Методика изучения сверхтонких взаимодействий

2.3.1. Эффект Мессбауэра и параметры мессбауэровского спектра

Мессбауэровский спектр представляет собой зависимость интенсивности гамма-излучения, прошедшего через образец, от относительной скорости движения источника или поглотителя (принцип доплеровского смещения скоростей). Блок – схема ядерного гамма - резонансного спектрометра ЯГРС-4М, работающего в комплексе с внешним амплитудным анализатором

АИ-1024 приведена на рис. 14. Принцип работы установки подробно описан в работе [68].

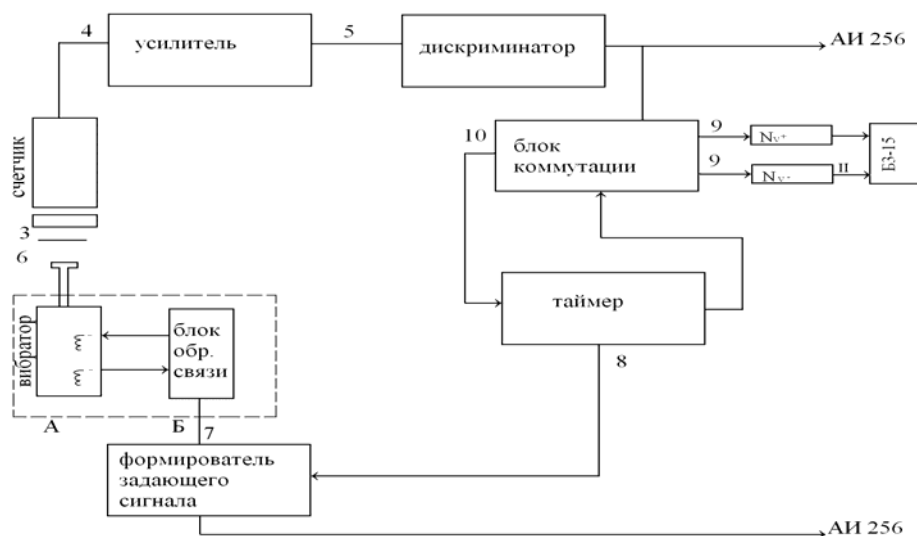


Рис. 14. Блок-схема ядерного гамма - резонансного спектрометра ЯГРС -4М.

Для проведения мессбауэровских исследований образцы измельчались в ступке под слоем спирта, после чего получившийся порошок осаждался из взвеси в спиртовом растворе клея БФ-2 на бериллиевую подложку в виде диска толщиной 0,1 мм. Толщина поглотителей составляла 0,2 мг ^{57}Fe на 1см^2 . В качестве источника гамма-излучения использовался ^{57}Co в палладии с активностью $5 \cdot 10^8$ Бк и шириной линии 0,015 мм/с.

Мессбауэровские спектры соединений $\text{Tb}_{1-x}\text{Zr}_x\text{Fe}_2$, $\text{Er}_{1-x}\text{Zr}_x\text{Fe}_2$, $\text{Gd}_{1-x}\text{Zr}_x\text{Co}_2$ получены в режиме «постоянных ускорений». В этом режиме скорость источника растет со временем, а импульсы, регистрируемые детектором 2, поступают с дискриминатора 5 в различные каналы анализатора АИ-1024 таким образом, что номер канала становится пропорциональным скорости движения источника.

Для двух соединений с небольшим содержанием редкоземельного элемента $\text{Tb}_{0,1}\text{Zr}_{0,9}\text{Fe}_2$, $\text{Er}_{0,1}\text{Zr}_{0,9}\text{Fe}_2$ сверхтонкие взаимодействия изучены в

температурном интервале 77 – 300 К. Криостат для низкотемпературных исследований был аналогичен тому, который использовался в работе [73].

Для мессбауэровских исследований сплавов систем $\text{Yb}_{1-x}\text{Y}_x\text{Fe}_2$, $\text{Sm}_{1-x}\text{Tb}_x\text{Fe}_2$, $\text{Y}(\text{Fe}_{1-x}\text{Al}_x)_2$, $\text{Yb}(\text{Fe}_{1-x}\text{Al}_x)_2$, $\text{Pr}(\text{Fe}_{1-x}\text{Al}_x)_2$, $\text{Nd}(\text{Fe}_{1-x}\text{Al}_x)_2$, $\text{Yb}(\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x)_2$, $\text{Ho}(\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x)_2$, $\text{Tb}(\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x)_2$, $\text{Dy}(\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x)_2$, $\text{Er}_{1-x}\text{Tb}_x\text{Mn}_2$, $\text{Ho}_{1-x}\text{Tb}_x\text{Mn}_2$, $\text{Nd}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2$, $\text{Nd}(\text{Fe}_{1-x}\text{Ni}_x)_2$, $\text{Nd}(\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x)_2$, $\text{Dy}_{1-x}(\text{TbHo})_x\text{Co}_2$, относящихся к фазам высокого давления, использовался спектрометр МС-1101Э с источником гамма-излучения ^{57}Co в родии Rh. Эксперимент проводился в геометрии поглощения в режиме «постоянных ускорений» с пилообразной формой временной зависимости скорости. В целях повышения эффективности проведения эксперимента расстояние между источниками и детектором было выбрано по возможности наименьшим (5-10 см). Источник излучения оставался неподвижным, а исследуемое вещество – поглотитель двигалось относительно детектора. Благодаря этому, при правильно выбранной коллимации потока γ – квантов, удалось практически полностью избежать побочного «геометрического» эффекта [74]. Характерное время получения экспериментального спектра составляло несколько десятков часов при статистике в спектре от нескольких миллионов до нескольких десятков миллионов импульсов в канале.

Основные параметры мессбауэровского спектра

Основными параметрами мессбауэровского спектра являются площадь мессбауэровского спектра S , сдвиг мессбауэровской линии δ , эффективное магнитное поле в области расположения ядра \mathbf{Hn} , квадрупольное смещение компонент сверхтонкой структуры ϵ , ширина компонент спектра Γ .

С помощью этих параметров можно получить разнообразную информацию о кристаллической и магнитной структурах вещества [75,76].

а) Площадь мессбауэровского спектра S

В приближении тонкого образца, когда эффективная толщина поглотителя $t_a = n_a f_a \sigma_0 \ll 1$, площадь мессбауэровского спектра:

$$S = const \cdot f_s \sum_{j=1}^p n_{aj} f_{kj} \int_0^{\infty} \sigma_{aj}(E) dE$$

$$\text{или} \quad S = \sum_{j=1}^p S_j,$$

где S – площадь парциального спектра; j – индекс, нумерующий неэквивалентные позиции, занимаемые мессбауэровскими ядрами в исследуемом образце; f_s , f_a – вероятность эффекта Мессбауэра соответственно для источника и поглотителя; n_a – толщина поглотителя, измеряемая числом мессбауэровских ядер, приходящихся на единицу площади; $\sigma(E)$ – сечение резонансного поглощения γ – квантов в зависимости от их энергии; σ_0 – максимальное сечение для данного мессбауэровского изотопа (для ^{57}Fe $\sigma_0 = 2.4 \cdot 10^{-18}$ см²; p – число различных типов мест, которые занимают мессбауэровские ядра, неэквивалентных в кристаллографическом и магнитном отношениях.

Видно, что площадь спектра S может быть использована для вычисления вероятности эффекта Мессбауэра в источнике и поглотителе, проведения количественного и качественного фазового анализа, получении информации о распределении катионов по неэквивалентным позициям, магнитных и структурных превращениях и др.

б) Сдвиг мессбауэровской линии δ

Сдвиг мессбауэровской линии представляет собой сумму изомерного и температурного сдвигов, имеющих различную природу:

$$\delta = \delta_I + \delta_T.$$

Изомерный сдвиг δ_I обусловлен тем, что электронная плотность в области расположения ядра – $e|\Psi(0)|^2$ различна для источника s и поглотителя a . Если эффективный радиус ядра R изменяется на ΔR при переходе из основного

состояния в возбужденное, то в пересчете на доплеровскую скорость изомерный сдвиг составляет [77]:

$$\delta_I = \frac{4}{5} \pi Z_e^2 (c/E_0) R \Delta R \{ |\Psi_a(0)|^2 - |\Psi_s(0)|^2 \},$$

где Z_e – заряд ядра; E_0 – энергия резонансного γ - перехода.

Так как ядра участвуют в тепловом движении, то из-за эффекта Доплера второго порядка также наблюдается смещение линии, называемое температурным сдвигом δ_T . В гармоническом приближении:

$$\delta_T = -\frac{3}{2mc^2} \int_0^\infty g(\omega) (h\omega/2) c \tanh(h\omega/2k_B T) d\omega,$$

где m – масса мессбауэровского ядра, $g(\omega)$ – колебательный спектр ядра, h – постоянная Планка, k_B – константа Больцмана, T – температура образца.

По данным о сдвиге δ можно провести фазовый анализ вещества, определить число неэквивалентных позиций мессбауэровских ядер в кристалле, провести идентификацию валентного состояния атомов, исследовать фазовые переходы, изучать аномалии теплового расширения (и магнестрикции), исследовать динамику решетки, исследовать взаимосвязи “эффектов ковалентности” с особенностями кристаллической структуры [75-77].

в) Эффективное магнитное поле \mathbf{H}_n

Возникновение эффективного магнитного поля \mathbf{H}_n , приводящего к зеемановскому расщеплению мессбауэровской линии, определяется как самим атомом, так и его окружением. Поэтому поле \mathbf{H}_n можно представить в общем случае в виде суммы нескольких вкладов [77]:

$$\mathbf{H}_n = \mathbf{H}_F + \mathbf{H}_L + \mathbf{H}_S + \mathbf{H}_{dip} + \mathbf{H}_c + \mathbf{H}_{lor} + \mathbf{H}_{dem} + \mathbf{H}_e,$$

Природа каждого из этих вкладов и механизм их возникновения подробно описаны в § 1.3 (глава 1). В отсутствие вклада внешнего поля \mathbf{H}_e , суммарное поле в этих условиях можно представить в виде:

$$\mathbf{H}_n = \mathbf{H}_{fermi} + \mathbf{H}_c + \mathbf{H}_{dip}.$$

В рамках феноменологического рассмотрения [78, 79] можно считать, что первые два вклада пропорциональны соответственно локализованному магнитному моменту “своего” атома μ_{Fe} и намагниченности домена μ (в расчете на одну формульную единицу RFe_2):

$$\mathbf{H}_F = k\mu_{\text{Fe}} \text{ и } \mathbf{H}_c = 1\mu.$$

Благодаря этому подходу удастся провести разделение всех основных вкладов в сверхтонкое поле \mathbf{H}_n в фазах Лавеса со структурой C15. Выражение для эффективного магнитное поля можно записать в более компактном виде:

$$\mathbf{H}_n = \mathbf{H}_{\text{is}} + \mathbf{H}_{\text{dip}}.$$

Здесь выделены так называемые изотропная и анизотропная части (соответственно $\mathbf{H}_{\text{is}} + \mathbf{H}_{\text{dip}}$). Изотропная часть \mathbf{H}_{is} при спиновой переориентации обычно изменяет лишь направление (поля Ферми и электронов проводимости изотропны и антипараллельны магнитному моменту атома железа), сохраняя величину, а величина и направление \mathbf{H}_{dip} зависит от ориентации ОЛН относительно кристаллографических осей.

Поле \mathbf{H}_{dip} может быть рассчитано путем вычисления так называемых решеточных сумм:

$$\mathbf{H}_{\text{dip}} = \sum_t D^t \mu_t,$$

Где μ_t – проекция магнитного момента t -го атома на направление μ_{Fe} ;

$\mathbf{D}^t \equiv \{D_{ij}^t\}$ – матрица решеточных сумм t -й магнитной подрешетки:

$$D_{ij}^t = \sum_{k(t)} \frac{3x_{ki}x_{kj} - \delta_{ij}r_k^2}{r_k^5},$$

где $\{x_{ki}\}$ – координаты и r_k – радиус-вектор k -го атома относительно положения ядра, при этом суммирование проводится по всем атомам t -го сорта.

В рамках тензорного подхода это поле можно описать с помощью тензора:

$$A_{\text{dip}} = \sum_t D^t \mu_t.$$

С учетом особенностей симметрии структуры RFe_2 поле \mathbf{H}_{dip} равно сумме [77]:

$$\mathbf{H}_{\text{dip}} = \mu_{\text{Fe}} \mathbf{D}_{\text{xy}}^{\text{Fe}} + \mu_{\text{R}} \mathbf{D}_{\text{xy}}^{\text{R}}.$$

Подобный расчет был проведен в данной работе с помощью программы LATTICE. При обработке результатов мессбауэровского эксперимента с помощью данной программы после задания позиции атомов в элементарной ячейке и указания места расположения мессбауэровского ядра (точки наблюдения) происходит автоматическое разложение атомов (до 5000 атомов одного сорта) по позициям структуры в соответствии с элементами симметрии. Далее происходит сортировка атомов окружения ядра по координационным сферам и вычисление решеточных сумм. В программе осуществляется табличный и графический контроль за сходимостью вкладов в решеточные суммы при увеличении числа координационных сфер. При оценке величины ε рассчитываются компоненты тензора градиента электрического поля (ГЭП), методом вращения находятся его главные оси и главные компоненты, вычисляется параметр асимметрии [80].

г) Квадрупольное смещение компонент мессбауэровского спектра ε

Квадрупольное смещение компонент сверхтонкой структуры спектра ε возникает при нахождении ядра в неоднородном электрическом поле, которое частично снимает вырождение ядерного уровня по магнитному квантовому числу m_j . Для случая ^{57}Fe в отсутствие магнитного сверхтонкого взаимодействия квадрупольное смещение ε компонент мессбауэровского спектра равно:

$$\varepsilon = \frac{e^2 q Q}{4} \left(1 + \frac{\eta^2}{3} \right)^{1/2},$$

где eQ – квадрупольный момент ядра, характеризующий пространственное распределение заряда в ядре; eq – главная компонента тензора градиента электрического поля (ГЭП) G ; η – параметр асимметрии тензора ГЭП.

При наличии комбинированного сверхтонкого взаимодействия - электрического и магнитного – если энергия сверхтонкого магнитного взаимодействия заметно меньше энергии электрического квадрупольного

взаимодействия, то в случае аксиального симметричного электрического поля ($\eta=0$) квадрупольное смещение ε равно:

$$\varepsilon = \frac{e^2 q Q}{4} \cdot \frac{3 \cos^2 \theta - 1}{2},$$

где θ – угол между направлением сверхтонкого магнитного поля \mathbf{Hn} и осью симметрии тензора ГЭП.

В твердых телах в общем случае градиент электрического поля в области расположения ядра e_q создается локализованными зарядами ионных остовов окружающих атомов $e_{q_{lat}}$, поляризованными электронами проводимости e_{qc} и валентными электронами мессбауэровского атома $e_{q_{val}}$ (см., например, [81]). С учетом поляризации внутренних сферически симметричных электронных оболочек можно записать:

$$e_q = (1 - \gamma_\infty) e_{q_{lat}} + (1 - R) e_{q_{val}} + (1 - \gamma) e_{qc},$$

где $e_{q_{lat}}$ – градиент поля окружающих атомов; $e_{q_{val}}$ – градиент поля, создаваемого валентными электронами проводимости; γ , γ_∞ – т.н. факторы Штернхеймера, учитывающие эффекты экранирования и антиэкранирования; R – фактор, учитывающий частичное экранирование ядра электронами окружающих атомов.

Квадрупольное смещение компонент мессбауэровского спектра ε в случае соединений со структурой фазы Лавеса позволяет получить информацию о симметрии ближайшего окружения мессбауэровских ядер, электронной конфигурации и валентности, числе типов мест, неэквивалентных в кристаллографическом и магнитном отношениях и др.

Решеточный вклад в ГЭП (вклад, создаваемый атомами окружения) может быть рассчитан в приближении точечных зарядов. В рамках тензорного подхода, тензор, описывающий этот вклад, представляет собой сумму произведений зарядов e_t и соответствующих им тензоров решеточных сумм:

$$G_{lat} = \sum e_t \mathbf{D}^t,$$

где t – индекс суммирования по всем типам ионов в решетке; $\mathbf{D}^t \equiv \{\mathbf{D}_{ij}^t\}$ – матрица решеточных сумм t -й магнитной подрешетки.

С помощью программы LATTICE были рассчитаны константы квадрупольного взаимодействия, соответствующие вкладу в ГЭП от локализованных зарядов ионных остовов атомов решетки с учетом эффекта антиэкранирования.

д) Ширина компонент спектра Γ

Ширина компонент спектра отражает особенности кристаллической и магнитной структур вещества. В случае, когда эксперимент по эффекту Мессбауэра проводится в геометрии поглощения и образец достаточно «тонкий» (см. [77]) огибающая спектра может быть представлена в виде суперпозиции отдельных компонент

$$N(\nu) = N_{\infty}(\nu) - \sum_{k=1}^P A_k \cdot Z(\nu; \nu_k, \Gamma_k),$$

где $N(\nu)$ – интенсивность счета гамма-квантов при доплеровской скорости ν движения источника относительно исследуемого образца; $N_{\infty}(\nu)$ – интенсивность счета гамма-квантов в отсутствии резонанса, так называемая базовая линия; P – число резонансных линий в спектре; $Z(\nu; \nu_k, \Gamma_k)$ – функция, описывающая форму резонансной линии; A_k, ν_k и Γ_k – амплитуда, положение и ширина k -й линии в спектре.

Если форма компонент в парциальном спектре близка к лоренцевской и при наличии уширения для источника ($\Gamma_s > \Gamma\tau$) и поглотителя ($\Gamma_a > \Gamma\tau$) для тонкого образца:

$$\Gamma \approx \Gamma_s + \Gamma_a$$

Эта формула обычно справедлива в отсутствии магнитного расщепления, когда уширение вызвано «разбросом» значений δ и ε («структурное» уширение), при наличии еще и разброса значений поля H_n величина Γ_a оказывается не одинаковой в каждом из парциальных спектров: для крайних компонент она больше, чем для внутренних («магнитное» уширение). В соответствии с механизмами уширения величина Γ содержит в себе информацию о

неоднородности состава и отклонениях от стехиометрии и нарушении структурного и магнитного упорядочения.

Методы обработки мессбауэровских спектров

Обработка мессбауэровских спектров осуществлялась с помощью программного комплекса MStools, созданного на физическом факультете МГУ [77,80]. В настоящее время комплекс MStools состоит из десяти программ, предназначенных для обработки и анализа как экспериментальных мессбауэровских спектров, так и их параметров.

1. Модельная расшифровка спектра

Для расшифровки мессбауэровских спектров была использована программа SPECTR в составе программного комплекса MStools. Наиболее важной отличительной особенностью этой программы является возможность в процессе анализа мессбауэровского спектра варьировать модельные представления об исследуемом объекте. Это достигается использованием различных форм резонансной и базовой линий, наложением «жестких» и «нежестких» связей, а также условий типа неравенств на варьируемые параметры.

«Жесткие» связи фиксируют значение любой линейной комбинации однородных параметров мессбауэровского спектра. При поиске оптимальных значений этих параметров методом наименьших квадратов в программе SPECTR предусмотрен линейный переход от «старых» параметров $\{a_i\}$, непосредственно описывающих амплитуды, положения и ширины резонансных линий, к таким «новым» параметрам $\{b_1\}$ спектра, которые имеют физический смысл, удобный для интерпретации результата обработки. Это, в первую очередь, сдвиг мессбауэровской линии δ , квадрупольное смещение компонент

спектра ε и сверхтонкое магнитное поле в области расположения мессбауэровского ядра \mathbf{H}_n . Этот переход дает возможность реализовать «жесткие» связи между любыми варьируемыми параметрами. Фиксация некоторых из «новых» параметров $\{a_i\}$, которые в свою очередь являются следствием использования априорной информации об объекте исследования. Переход осуществляется с помощью матрицы линейного преобразования T :

$$b_1 = \sum_i^{3p} T_{ji} a_i,$$

где p - число резонансных линий в спектре. Конкретный вид этих матриц приведен, например, в работах [77,80].

В программе предусмотрена возможность реализовать два типа «нежестких» связей (условий).

Тип 1. Линейная комбинация интенсивностей резонансных линий (а значит и парциальных спектров):

$$W_t(\{b_1\}) = \sum_{j=1}^p c_{tj} s_j = \pm \Delta W_t$$

Тип 2. Разность отношения интенсивностей резонансных линий:

$$W_t(\{b_1\}) = \frac{s_{i(t)}}{s_{j(t)}} - \frac{s_{k(t)}}{s_{m(t)}} = \pm \Delta W_t.$$

Здесь t – номер соответствующей «нежесткой» связи; s_j – интенсивность j -й линии в спектре; $\{c_{tj}\}$ – коэффициенты, определяемые пользователем. Первый тип «нежестких» связей позволяет сделать любую линейную комбинацию интенсивностей резонансных линий или парциальных спектров равной нулю. Второй тип связей позволяет сделать одинаковым отношение интенсивностей любых двух компонент спектра. Степень «жесткости» t -й связи определяется величиной ΔW_t , которая играет роль стандартного отклонения.

2. Реставрация функции распределения параметров

В случае, когда не удастся описать экспериментальный мессбауэровский спектр достаточно малым дискретным набором парциальных спектров (как это

делается при модельной расшивке с помощью программы SPECTR), возникает задача восстановления функций распределения параметров спектра [77,82]. Для этих целей была задействована программа DISTRI из комплекса программ MSTools, которая позволяет восстанавливать одновременно несколько независимых функций распределения сверхтонких параметров парциальных спектров с разными ядрами. В программе DISTRI реализуется минимизация функционала

$$\chi^2(a,p) = \chi^2_{sp}(a,p) + \chi^2_u(p) + \chi^2_w(p),$$

где $\chi^2_{sp}(a,p)$ – вклад, определяемый несоответствием огибающей экспериментальному спектру; $\chi^2_u(p)$ – вклад, с помощью которого накладываются условия на гладкость одной из произвольных функций распределения; $\chi^2_w(p)$ – вклад, предназначенный для непосредственного использования предполагаемых значений функций распределения, полученных другими методами, или на более ранних этапах реставрации.

С целью анализа реставрированной функции распределения на выбранном интервале для физических величин $x \in \{\delta, \varepsilon, Hn, \delta, \Gamma\}$ вычисляются следующие характеристики и оценка их ошибок:

- площадь $I = \sum_k p_k$;
- центр распределения (среднее значение) $\bar{X} \equiv M(X) \equiv \sum_k X_k P_k / \sum_k P_k$;
- наивероятнейшее значение (мода) x_{max} ;
- середина интервала на половине высоты x_{mid} ;
- дисперсия $D(x) = M((x - \bar{x})^2)$;
- среднее квадратичное отклонение $S(x) \equiv (D(x))^{1/2}$;
- ширина распределения $\Gamma p(x)$ на половине высоты;
- коэффициент асимметрии $\chi \equiv M((x - \bar{x})^3) / S^3(x)$;
- коэффициент эксцесса, характеризующий “остроту” функции распределения выбранном интервале $\eta \equiv M((x - \bar{x})^4) / S^4(x) - 3$.

3. Тензорный подход в обработке спектра

Анизотропную природу сверхтонких взаимодействий наглядно удастся описать с помощью формализма тензорного анализа [78]. В соответствии с предложенным в [83] подходом к описанию сверхтонких магнитных взаимодействий, позволяющим в явном виде учесть их анизотропный характер, эффективное магнитное поле \mathbf{H}_n в области расположения ядра представляется в виде:

$$\mathbf{H}_n = \mathbf{A} \cdot \mathbf{m}_{\text{Fe}},$$

где \mathbf{m}_{Fe} – единичный вектор вдоль направления магнитного момента атома железа $\boldsymbol{\mu}_{\text{Fe}}$; \mathbf{A} – тензор сверхтонких взаимодействий.

Тензор сверхтонких взаимодействий \mathbf{A} , как и поле \mathbf{H}_n , содержит изотропную A_{is} , и анизотропную A_{an} составляющие:

$$\mathbf{A} = A_{is} + A_{an} = A_{is} \mathbf{E} + A_{an} \mathbf{S},$$

где A_{is} и A_{an} – изотропное и анизотропное поля; \mathbf{E} – единичная матрица; \mathbf{S} – матрица, определяемая симметрией положения атома железа.

Как упоминалось выше, все позиции атома железа в элементарной ячейке соединений RFe_2 эквивалентны в кристаллическом отношении. Однако из-за различных ориентаций локальных осей симметрии в общем случае они не эквивалентны в магнитном отношении, и мессбауэровский спектр ядер ^{57}Fe представляет собой совокупность четырех секстетов, каждому из которых в общем случае соответствует свой набор сверхтонких параметров спектра. В силу симметрии, характерной для структур фаз Лавеса C15 такие параметры спектра, как сдвиг δ , квадрупольное смещение ε , сверхтонкие поля \mathbf{H}_n для разных неэквивалентных в магнитном отношении позиций атомов железа, связаны друг с другом. Эта связь осуществляется через физические величины, как изотропная и анизотропная части сверхтонкого поля, константа квадрупольного взаимодействия, углы, задающие направления ОЛН, и общий сдвиг линий. Считая, что сдвиги линий $\delta^{(i)}$ для каждого из парциальных спектров, соответствующих неэквивалентным положениям атомов желез,

одинаковы, а квадрупольные смещения $\varepsilon^{(i)}$ зависят от угла $\alpha^{(i)}$ между ОЛН и направлением главной оси тензора ГЭП, а также учитывая второй порядок малости константы e^2qQ в разложении энергии комбинированного взаимодействия, положения компонент каждого зеемановского секстета можно определить следующими соотношениями [72]:

$$v_{1,6}^{(i)} = \delta + \varepsilon^{(i)}(e^2qQ, \varphi, \theta) \mp a_+^{(i)}(e^2qQ, A_{is}, A_{an}, \varphi, \theta) \mp \mu_n \frac{|g_g| + 3|g_e|}{2} H_n^{(i)}(A_{is}, A_{an}, \varphi, \theta),$$

$$v_{2,5}^{(i)} = \delta - \varepsilon^{(i)}(e^2qQ, \varphi, \theta) \pm a_-^{(i)}(e^2qQ, A_{is}, A_{an}, \varphi, \theta) \mp \mu_n \frac{|g_g| + 3|g_e|}{2} H_n^{(i)}(A_{is}, A_{an}, \varphi, \theta),$$

$$v_{3,4}^{(i)} = \delta - \varepsilon^{(i)}(e^2qQ, \varphi, \theta) \mp a_-^{(i)}(e^2qQ, A_{is}, A_{an}, \varphi, \theta) \mp \mu_n \frac{|g_g| - 3|g_e|}{2} H_n^{(i)}(A_{is}, A_{an}, \varphi, \theta).$$

Здесь μ_n - ядерный магнетон; g_g и g_e - g- факторы основного и возбужденного состояний ядра; $a_{\pm}^{(i)}$ - слагаемые, обусловленные учетом константы квадрупольного взаимодействия во втором порядке малости в разложении энергии сверхтонкого взаимодействия ядра с его окружением.

В результате использования априорной информации о кристаллической и магнитной структурах соединений типа RFe_2 в рамках тензорного описания анизотропии сверхтонких магнитных взаимодействий можно существенно уменьшить число параметров, задающих положения компонент в мессбауэровском спектре ^{57}Fe с 24 до 6. При этом все шесть параметров имеют физический смысл и являются, предметом поиска – сдвиг мессбауэровской линии δ , константа квадрупольного взаимодействия e^2qQ , изотропное A_{is} и анизотропное A_{an} поля, а также углы φ и θ , определяющие направление ОЛН.

Использование тензорного подхода позволяет описать мессбауэровский спектр совокупностью сравнительного малого числа параметров, что и осуществляется в программе LAVES программного комплекса MStools, которая с помощью метода наименьших квадратов, позволяет непосредственно из мессбауэровских спектров ядер ^{57}Fe в соединениях типа RFe_2 находить оптимальное значение интересующих нас физических параметров (δ , e^2qQ , A_{is} , A_{an} , φ , θ).

2.3.2. Методика исследования ядерного магнитного резонанса

Эффект Мессбауэра позволяет исследовать сверхтонкие взаимодействия только на ядрах ^{57}Fe . Однако для выяснения механизмов наведения сверхтонких полей и качественной оценки параметров обменного взаимодействия, величина которых зависит от межатомных расстояний, представляют интерес и ядра других атомов, образующие исследованные нами соединения, в частности ядра ^{91}Zr и ^{59}Co . Известно, что цирконий не обладает собственным магнитным моментом и поля на его ядрах полностью обусловлены поляризацией электронов проводимости [68]. Кобальт в исследованных нами соединениях системы $\text{Gd}_{1-x}\text{Zr}_x\text{Co}_2$ также обладает магнитным моментом, наведенным обменным полем, действующим со стороны подрешетки Gd. Поэтому исследование распределения электронной спиновой плотности представляет собой важную задачу при исследовании характера обменных взаимодействий, приводящих к тому или иному типу магнитного упорядочения. Изучение распределения электронной спиновой плотности в соединениях квазибинарных систем $\text{Tb}_{1-x}\text{Zr}_x\text{Fe}_2$, $\text{Er}_{1-x}\text{Zr}_x\text{Fe}_2$ и $\text{Gd}_{1-x}\text{Zr}_x\text{Co}_2$ нами проведено методом «спинового» эха.

Сущность данного метода состоит в том, что к образцу с некоторым интервалом τ прикладываются два импульса высокочастотного магнитного поля. Второй импульс обладает удвоенной длительностью, после чего через промежуток времени τ наблюдается резкий высокочастотный сигнал (спин-эхо) в регистрирующей катушке.

Блок-схема измерительной установки показана на рис. 15. Некогерентный импульсный генератор спектрометра собран по двухтактной схеме на лампах 6С5Д и рассчитан на работу в диапазоне 30-110 МГц. Этот диапазон перекрывается несколькими сменными катушками индуктивности. Плавная перестройка частоты осуществляется конденсатором переменной емкости типа «бабочка». Анодное напряжение на лампы генератора поступает с

выхода модулятора, дающего амплитуду видеоимпульса до 2000 В. Один из анодов генераторных ламп связан через емкость 0,5 пкф с входной цепью перестраиваемого вариометра усилителя УВЧ.



Рис. 15. Блок-схема спектрометра «спин» - эхо.

Ось вариометра жестко связан с осью переменных конденсаторов генераторов и гетеродина, частота которого остается выше частоты генератора на 30 МГц. С выхода преобразователя сигнал промежуточной частоты 30 МГц поступает на вход двух усилителей с полосой пропускания 2,2 МГц и 0,1 МГц. Первый служит для дальнейшего усиления сигнала, а второй – предназначен для контроля разностной частоты генератора и гетеродина. Видеосигнал с выхода второго усилителя поступает на индикаторную трубку, так что оператор удерживает разностную частоту 30 МГц по максимуму сигнала на экране индикатора.

С выхода видеодетектора первого усилителя сигнал поступает на осциллограф С1-20 для визуального наблюдения спинового эхо и на блок интегратора. Блок интегратора предназначен для выделения сигнала из шумов и работает по принципу стробируемого диодного синхротронного детектора [73]. Диодный мост интегратора открывается специальным сигналом – стробом, задержка и длительность которого могут изменяться в широких пределах.

Далее сигнал поступает на интегрирующую RC-цепочку и электрометрический каскад, собранный по специально разработанной схеме.

Выходное напряжение с электрометрического каскада через усилитель постоянного тока поступает на самописец типа КСП-4. Общий режим работы спектрометра задается программным блоком, вырабатывающим три видеоимпульса. Длительность каждого импульса, задержка между ними, частота повторения серии, а также число импульсов в серии регулируется в достаточно широких пределах. Для успешной работы спектрометра необходимо, чтобы задержка строба интегратора совпадала с временем между первым и вторым импульсом (для наблюдения спин-эхо) или между первым и третьим импульсом («стимулированное» эхо). Это достигается настройкой спектрометра по эталонному образцу. Эталоном может служить любое вещество, частота ЯМР которого попадает в диапазон спектрометра.

Генератор спектрометра перестраивается достаточно плавно, так как ось переменного конденсатора соединена с реверсным мотором типа РД-09. Поскольку с осью «бабочки» соединены УВЧ и гетеродин, то запись сигнала спин-эхо осуществляется автоматически при включении мотора. Частота генератора измеряется двумя волномерами средней точности В-2-2 и В-2-3.

Для проведения температурных измерений образец помещался в контур генератора и продувается холодным газообразным азотом, испаряющимся из металлического дьюара АЛ-15. Устройство для продувки изображено на рис. 16. На спектрометре можно проводить измерения и при 4,2 К. Для этого используется специальный металлический криостат со стеклянным «пальцем», на который надевается контурная катушка.

Данная методика позволяет проводить измерения СТП в достаточно широком диапазоне частот, при этом дает возможность определить времена ядерной релаксации.

Если серия состоит из двух импульсов, то амплитуда спин-эхо зависит от задержки между ними, а время спин-решеточной релаксации определяется выражением:

$$T_2 = \frac{\ln A_2 - \ln A_1}{2(t_1 - t_2)}.$$

Если же включается третий импульс, то на экране осциллографа наблюдается четыре различных «эхо». Первое из них представляет собой так называемое «стимулированное» эхо, амплитуда которого также зависит от задержки между импульсами. В этом случае спадание амплитуды определяется временем продольной релаксации T_1 , которая вычисляется по формуле:

$$T^{-1} = \frac{1}{2} \frac{\ln A_1 - \ln A_2}{2(t_2 - t_1)},$$

где A_1 и A_2 – амплитуды синхронного эхо в моменты времени t_1 и t_2 .

Поскольку на рабочих частотах спектрометра глубина спин - слоя очень незначительна, то для увеличения амплитуды сигнала ЯМР применяется дробление образца до мелкодисперсного состояния. Превращение образцов в порошок осуществлялось в агатовой ступке под слоем жидкого парафина ($T=40K$). Этим достигалось предотвращение окисления рабочего вещества кислородом воздуха и одновременное улучшение условия проникновения радиочастоты во всю толщу полученной после отверждения парафина заготовки. Размеры получившихся частиц контролировались под микроскопом. В среднем, размер каждой частицы составлял 50-100 мк. Заметного влияния размеров частиц на форму ЯМР спектров не обнаружено, хотя некоторые детали линии ЯМР появляются при определенном размере частиц. Важно лишь отметить, что число сателлитов не зависит от степени размола частиц.

Ошибки измерения частот ЯМР определялись типом использованного волномера и не превышали $\pm 0,2$ МГц.

Как следует из общей теории радиоприемных устройств, амплитудные измерения допускают относительную погрешность $\pm 15\%$, поэтому времена релаксации могут быть измерены с относительной точностью 30%.

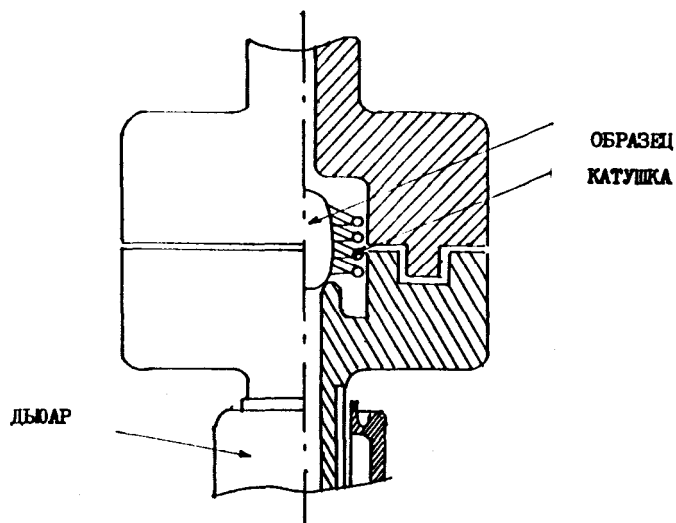


Рис. 16. Камера для проведения температурных зависимостей измерений ЯМР.

§ 2.4. Измерение намагниченности. Маятниковый магнитометр типа Доминикали

Исследованные нами соединения сплавов квазибинарных систем обладали температурами магнитного упорядочения вплоть до 711К. Отсюда вытекала необходимость исследования поведения намагниченности этих сплавов в широком температурном интервале. Для этой цели использовалась специальная высокочувствительная установка, аналогичная маятниковому магнитометру Доминикали [69]. Отличие от последнего состояло в том, что компенсационная система была помещена вне основного магнита и печи. Это давало возможность производить измерения в широком интервале температур (в принципе, от температуры жидкого гелия до температур 10^3К). Схема основной части магнитометра представлена на рис. 17.

Исследуемый образец прикреплялся к одному из концов длинного тонкого кварцевого подвеса с помощью держателя из спектрально чистого алюминия. Другой конец подвеса с помощью переходной втулки с цанговым зажимом укреплялся в центре крестовины, состоящей из двух тонких трубок, одна из

которых опиралась стальными иглами на агатовые подпятники, укрепленные на массивной латунной плите. Другая трубка крестовины служила держателем для компенсационного устройства и противовеса. В центре крестовины сверху было укреплено зеркальце для регистрации отклонения образца от положения равновесия по световому отбросу. Система компенсации момента сил, действующих на образец в неоднородном магнитном поле, представляла собой плоскую тонкую катушку с большим числом витков (3800 вит.) медной проволоки ($d=0,05\text{мм}$). Катушка помещалась в прорези кольцеобразного постоянного магнита. Большое число витков катушки и высокая напряженность магнитного поля кольцеобразного магнита обеспечивали высокую чувствительность компенсационной системы. Величина компенсационного момента силы линейно зависела от тока, текущего в катушке.

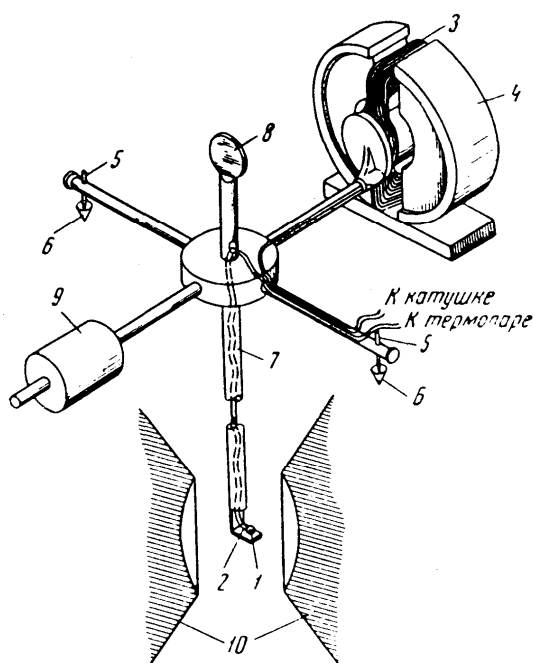


Рис. 17. Магнитометр: 1 – образец; 2 – термопара;
 3 – компенсационная плоская катушка; 4 – постоянный магнит;
 5 – стальные иглы; 6 – агатовые подпятники; 7 – кварцевая труба;
 8 – зеркало; 9 – балансир; 10 – полюсные наконечники электромагнита.

Для улучшения стабилизации температуры измерительная часть магнитометра находилась в вакууме. Для обеспечения вакуума кварцевая трубка с образцом помещалась в длинную стеклянную трубку диаметром 20 мм, которая вставлялась в отверстие латунной плиты. Стеклоанная трубка соединялась с латунной плитой переходной втулкой с тефлоновой прокладкой. Латунная плита закрывалась сверху стеклянным колпаком, в котором было сделано окошко, закрытое плоскопараллельной стеклянной пластинкой, чтобы избежать расфокусировки светового «зайчика». Внутри кварцевой трубки была пропущена термопара (медь-константановая для низких температур, хромель-алюмелевая для высоких температур). Ее рабочий спай прикреплялся вплотную к образцу, как показано на рис.17.

Магнитное поле создавалось электромагнитом ФЛ-1 и при токе через электромагнит 11А достигало значение 13 кЭ при зазоре между полюсами наконечников 40 мм. Градиент магнитного поля создавался выбором форм полюсных наконечников и подбором расстояния между ними. Форма наконечников подбирались экспериментально, а предварительный расчет производился согласно [70]. В нашей установке наконечники имели вогнутую форму и диаметры: $d_1 = 52$ мм и $d_2 = 48$ мм.

Чувствительность установки при данной форме наконечников и заданном расстоянии между зеркальцем и измерительной шкалой (1,7 м), данной длине подвеса (55 мм) и зазоре между полюсами 40 мм составляла $1,5 \cdot 10^{-4}$ Гс*см³/г. Чувствительность установки могла варьироваться путем изменения одной из указанных величин.

Градуировка магнитометра.

Исследуемый образец помещался в неоднородное магнитное поле. В этом поле на образец действует сила, пропорциональная величине магнитного момента M и градиенту напряженности поля $\partial H / \partial x$ (считаем, что это поле направлено вдоль оси x):

$$F_x = M \frac{\partial H}{\partial x} . \quad (2.1)$$

Так как для парамагнитного образца $M = m\chi H$, где m – масса образца, χ – магнитная восприимчивость образца, H – напряженность магнитного поля, то величина составляющей силы вдоль оси x определится выражением:

$$F_x = m\chi H \frac{\partial H}{\partial x}. \quad (2.2)$$

А для ферромагнитного образца формулой:

$$F_x = m\sigma \frac{\partial H}{\partial x}, \quad (2.3)$$

где σ – удельная намагниченность образца при данной температуре.

Следовательно, для определения σ необходимо знать градиент поля $\partial H/\partial x$, массу образца m и силу F_x . В своих исследованиях мы пользовались относительным методом измерений, при которых знание градиента поля было не обязательным, а важно лишь определить величину силы, действующей на образец, выбранный в качестве эталонного. Установка градуировалась по электролитическому никелю. Из никелевой проволоки были изготовлены четыре шарика диаметрами от 0,4 до 2 мм в соответствии с размерами исследуемых образцов. Образцы никеля обжигались при $T = 800$ С в вакууме (давление 10^{-4} мм.рт.ст.) в течение трех часов. Удельная намагниченность никеля при 300 К принималась равной $55,3$ Гс·см³/г. Предварительными измерениями было установлено, что между силой F_x и током компенсации существует линейная зависимость, т.е. $i_k = k \cdot F_x$.

Учитывая равенство (2.3), получим, что

$$i_k = km\sigma \frac{\partial H}{\partial x}. \quad (2.4)$$

При каждом значении напряженности магнитного поля H определена величина тока компенсации i_k для никелевого образца:

$$i_k^{Ni} = k \cdot m_{Ni} \cdot \sigma_{Ni} \cdot \frac{\partial H}{\partial x}, \quad (2.5)$$

где m_{Ni} – масса образца никеля, σ_{Ni} – удельная намагниченность никеля при комнатной температуре. Если исследуемый образец имел размеры близкие к эталонному образцу и был помещен в ту же точку поля, то величина градиентов

в формулах (2.4) и (2.5) можно считать равными. Тогда справедливо соотношение:

$$\frac{i_k^{Ni}}{i_l^{обр}} = \frac{km_{Ni}\delta_{Ni}\frac{\partial H}{\partial x}}{km_{обр}\delta_{обр}\frac{\partial H}{\partial x}}. \quad (2.6)$$

Тогда, намагниченность $\delta_{обр} = \delta_{Ni} \frac{m_{Ni} \cdot i_k^{обр}}{m_{обр} \cdot i_k^{Ni}} = k \frac{i_{обр}}{m_{обр}}.$ (2.7)

Температурная зависимость намагниченности определялась в интервале температур от 77 до 800⁰С. Нагревание образцов осуществлялось электропечью, помещенной в зазор между полюсами электромагнита. Печь представляла собой кварцевую трубку диаметром 25 мм и длиной 250 мм, на которую бифилярно была намотана спираль из немагнитного нихрома. Для низких температур (до 300 К) использовалась термопара медь- константан. При исследованиях выше комнатной температуры – хромель-алюмель. Измерения термо - эдс производились потенциометром Р-345. В качестве индикатора использовался гальванометр М-21/4, который позволяет контролировать изменения температуры с точностью 0,05⁰С.

Согласно формуле (2.7), ошибка в определении намагниченности образцов $\sigma_{обр}$ зависела от точности, с которой измерялись токи компенсации i_k^{Ni} и $i_k^{обр}$, а также от точности, с которой определялись массы m_{Ni} и $m_{обр}$. Кроме того, ошибка измерения $\sigma_{обр}$ зависела от положения образца; существенно было, чтобы исследуемый образец был расположен в той же точке поля, что и образец никеля. Многократные измерения показали, что ошибка, связанная с неточным положением образца в поле Н, составляло не более 0,5%. Величины токов компенсации определялись прибором класса точности 0,5.

Относительная ошибка в определении массы образцов составляла 1%. С учетом всех указанных погрешностей максимальная ошибка в определении $\sigma_{обр}$ малых образцов ($d \approx 0,5$ мм) не превышала 5%. Для больших образцов точность была выше и составляла 3%.

§ 2.5. Измерения магнитострикции и теплового расширения

В диссертационной работе измерения магнитострикции и теплового расширения производились с помощью метода проволочных тензометров. Этот метод является наиболее удобным для одновременного измерения теплового расширения и продольной и поперечной магнитострикции на небольших образцах в поле электромагнита.

Сплавы РЗМ обладают большой магнитной анизотропией и высокой намагниченностью насыщения, вследствие чего в сильных магнитных полях на них действуют большие пондеромоторные силы. Действие этих сил на измерительный элемент исключается в тензометрическом методе, так как измерительный элемент – тензометр находится непосредственно на поверхности образца и измеряет не перемещение образца в целом, а только изменение его размеров.

Использованные в данной работе тензодатчики были изготовлены из тензочувствительной проволоки диаметром 30 мк, не обладавшей заметным гальваномагнитным эффектом. Тензодатчики имели базу 3 мм и сопротивление около 100 Ом. Они обладали хорошей стабильностью при всех температурах, при которых велись измерения. Коэффициент тензочувствительности $k=2,15$.

Для измерения магнитострикции и теплового расширения использовались образцы в форме прямоугольного параллелепипеда размерами 4x3x1,5 мм. При измерениях один тензометр наклеивался на образец, а другой являлся компенсационным и наклеивался на тонкую кварцевую пластинку, которая прижималась к образцу. Оба тензометра включались в противоположные плечи моста Уитсона [68]. Сопротивления рабочего и компенсационного тензометров отличались не более, чем на 0,1%. Благодаря одинаковой величине, сопротивления рабочего и компенсационного тензометра изменялись с изменением температуры на одинаковую величину, вследствие чего равновесие моста сохранялось. Магазины сопротивлений R_1 и R_2 являлись

другими плечами моста, они имели такое же сопротивление, что и у рабочего тензометра, и использовались для уравнивания моста. Компенсация малого остаточного напряжения разбаланса моста производилось магазином сопротивлений R_3 , соединенным параллельно с R_1 . Для градуировки схемы измерялся сигнал разбаланса моста при включении эталонного сопротивления на 0,1 Ом типа ОКС-3. Эталонное сопротивление включалось в плечо моста последовательно с сопротивлением рабочего тензометра R_0 .

Индикатором равновесия моста служил цифровой вольтметр В7-21А (рабочий предел – 100 пА). Изменение длины образца за счет магнитострикции или теплового расширения приводило к изменению сопротивления рабочего тензометра и к нарушению равновесия моста. В диагонали моста возникал ток, который регистрировался цифровым вольтметром В7-21А. Зная величину разбаланса моста φ_0 , величину магнитострикции можно определить по формуле:

$$\lambda = \frac{R_{y\delta}}{kR_0} \varphi_0,$$

где k – коэффициент тензочувствительности, R_0 – сопротивление рабочего тензометра, $\varphi_{\text{эт}}$ – сигнал разбаланса моста при включении эталонного сопротивления.

Сигнал от разбаланса моста за счет деформации образца зависел от величины тока, проходящий через рабочий тензометр. На измерительный мост подавалось стабилизированное напряжение от источника питания «Агат». Ток через тензометры регулировался реостатами. Сила этого тока (~14 мА) контролировалась миллиамперметром ЛМ-1 класса точности 0,5.

ЭДС термопары измерялась потенциометром постоянного тока Р-345.

Ошибка относительных измерений магнитострикции не превышала +3%, причем наибольшая ошибка вносилась нестабильностью температуры. Абсолютные значения магнитострикции определены с меньшей точностью (6%), а при измерении теплового расширения $\pm 10\%$.

§ 2.6. Методика насыщения сплавов дейтерием

Дейтерирование образцов исследованных в данной работе проводилось на установке газового дейтерирования, принципиальная схема которой описана в работе [72]. Перед насыщением образцы растирались в яшмовой ступке и взвешивались. Необходимая порция образца помещалась в ампулу. Затем образец нагревался при помощи нагревателя до 300°C и охлаждался. При этом производилась непрерывная откачка установки при помощи форвакуумного (до $p \approx 10^{-2}$ мм.рт.ст.) и паромасляного насосов (до $p \approx 10^{-5}$ мм.рт.ст.), что эквивалентно давлению в $1 \cdot 10^{-3}$ Па. Это делалось для дегазации образца и избежания процессов газоотделения во время эксперимента. Регистрация давлений проводилась с помощью термоманометра и ионизационного манометров [72]. После дегазации и охлаждения производился второй нагрев образца до 300°C . Затем в ампулу с образцом поступал дейтерий под давлением ~ 15 кПа. Дейтерий выделялся из сорбента, расположенного в отдельной ампуле, при его нагревании. Выделение дейтерия проводилось в другую (вторую) ампулу, объем которой был известен. Давление дейтерия в этой ампуле регистрировалось с помощью ртутного манометра. При достижении необходимого давления дейтерия во второй ампуле открывались краны и дейтерий поступал в ампулу, в которой находился дегазированный образец. Для определения изменения давления дейтерия, происходящего при перетекании газа из одной ампулы в другую проводился отдельный эксперимент в отсутствие образца. В процессе охлаждения от 300°C до комнатной температуры образец поглощал дейтерий, благодаря чему давление газа во второй ампуле уменьшалось. Уменьшение давления дейтерия отслеживалось снова по изменению показаний манометра. Зная исходную массу образца, а также начальное и конечное значение давлений дейтерия определялось количество поглощенных атомов дейтерия на формульную единицу образца n .

ГЛАВА 3. СТРУКТУРА, МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА И СВЕРХТОНКИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ НА ЯДРЕ ^{57}Fe В ФАЗАХ ВЫСОКОГО ДАВЛЕНИЯ $\text{R}^{\text{I}}_{1-x}\text{R}^{\text{II}}_x\text{Fe}_2$

§ 3.1. Структура, магнитные свойства и сверхтонкие взаимодействия на ядре ^{57}Fe в сплавах $\text{Yb}_{1-x}\text{Y}_x\text{Fe}_2$

За последние годы нами синтезировано при высоких давлениях и температурах большое количество псевдобинарных систем редкоземельных металлов с 3d-переходными, а также с Al и другими немагнитными металлами и проведено комплексное изучение их фазового состава, атомно-кристаллической структуры, магнитных свойств, сверхтонких магнитных взаимодействий, а также изучены фазовые превращения в них [86]. Большинство из этих систем образовано с такими редкоземельными металлами, с которыми можно было получить соединения, изотипные фазам Лавеса, используя синтез при обычных условиях. Синтез при высоких давлениях дает возможность получать в этих сплавах полиморфные модификации, обладающими новыми кристаллическими структурами, а в ряде случаев синтезировать такие структурные типы, которые при обычных условиях синтеза не существуют в природе [87,88]. Благодаря этому были получены искусственные алмазы и композиты на основе нитрида бора.

К такого рода редкоземельным металлам, которые не образует с 3d - переходными металлами и алюминием соединения, изотипные фазам Лавеса при обычных условиях синтеза, относится и иттербий. Поэтому представляло интерес исследовать влияние редкоземельной подрешетки на СТВ на ядре ^{57}Fe в фазах высокого давления $\text{Yb}_{1-x}\text{Y}_x\text{Fe}_2$.

С этой целью в РЗМ - подрешетку нами [89, 90] был введен немагнитный элемент-иттрий, который обладает такой же внешней электронной структурой, что и иттербий, но не обладает атомным магнитным моментом.

3.1.1. Структурное состояние сплавов $\text{Yb}_{1-x}\text{Y}_x\text{Fe}_2$

В настоящей работе нами были синтезированы сплавы псевдобинарной системы $\text{Yb}_{1-x}\text{Y}_x\text{Fe}_2$ следующих составов: $x=0$; 0,1; 0,2; 0,3; 0,4; 0,5; 0,6; 0,7; 0,8; 0,9; 1,0.

Так как установление корреляции кристаллоструктурных характеристик с параметрами сверхтонких взаимодействий представляет достаточно актуальную задачу, основными методами исследования были выбраны рентгеновская дифрактометрия поликристаллов и мессбауэровская спектроскопия. Детальное описание экспериментальных методик приведено в гл.2 (§2.2 и §2.3.).

Результаты рентгендифракционных исследований показали, что все синтезированные образцы однофазны, а их атомно-кристаллические структуры изотипны кубической фазе Лавеса типа MgCu_2 (C15) с пространственной группой $\text{Fd}\bar{3}m$, в элементарной ячейке которой насчитывается восемь формульных единиц.

В то же время данные мессбауэровских исследований, приведенные ниже показали, что образцы некоторых из синтезированных фаз высокого давления (с $x = 0,1$; 0,2; 0,3; 0,4 и 0,7) оказались не однофазными. Такое различие между рентгеновскими и мессбауэровскими данными может быть связано с тем, что для проведения этих исследований брались разные части одного и того же неоднородного образца, синтезированного под высоким давлением. Кроме того, необходимо учитывать и то, что при фазовом анализе магнитоупорядоченных веществ чувствительность мессбауэровской спектроскопии заметно выше.

Проведенные нами измерения кристаллоструктурных параметров позволили определить концентрационные зависимости таких характеристик, как параметр элементарной ячейки a , ее объем $V_{\text{эя}}$ и объем, приходящийся на формульную единицу $V_{\text{фе}}$. Соответствующие концентрационные зависимости приведены на рис.18.

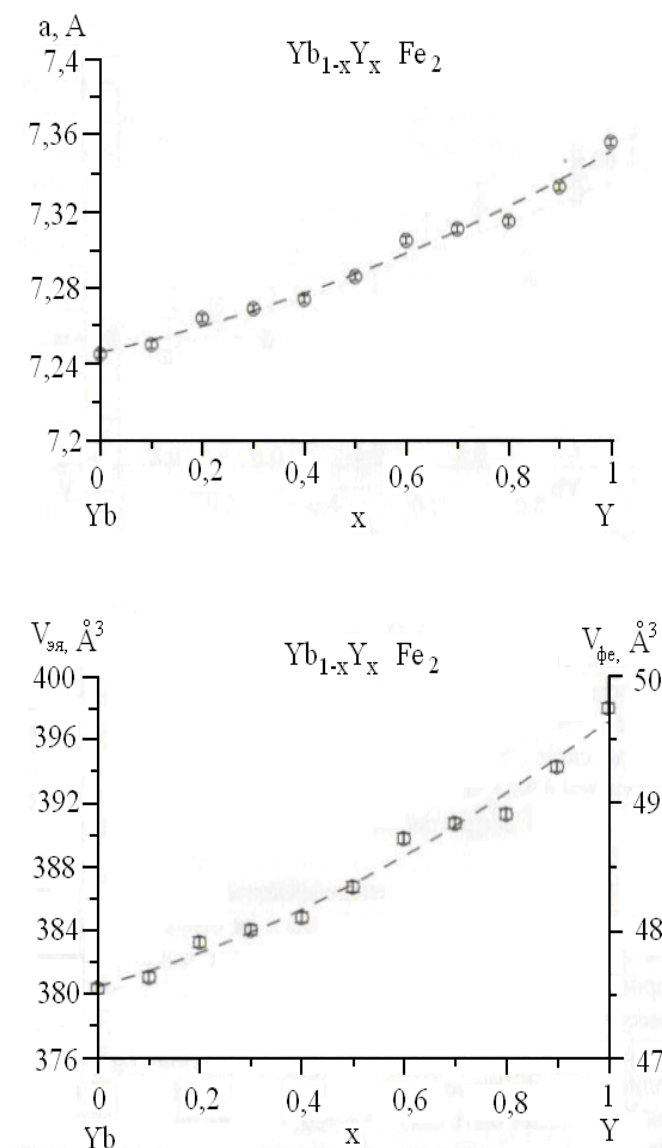


Рис. 18. Концентрационные зависимости параметра элементарной ячейки a , объема элементарной ячейки $V_{\text{эл}}$ и объема, приходящегося на формульную единицу $V_{\text{ф}}$ для системы $Yb_{1-x}Y_xFe_2$.

Видно, что по мере замещения атомов Yb атомами Y в R -подрешетке от $x=0$ до $x=1$ происходит монотонное, но не линейное, возрастание параметра элементарной ячейки a от 7,246 до 7,356 \AA . Такое же монотонное, но не линейное возрастание демонстрирует как объем элементарной ячейки от 380,4 до 398,1 \AA^3 , так и объем, приходящийся на формульную единицу – от 47,55 до 49,76 \AA^3 .

3.1.2. Анизотропия сверхтонких взаимодействий на ядре ^{57}Fe в соединениях системы $\text{Yb}_{1-x}\text{Y}_x\text{Fe}_2$

Существенным шагом в исследовании СТВ стало использование тензорного описания магнитных сверхтонких взаимодействий, которое позволяет непосредственно из мессбауэровских спектров получать необходимые параметры СТВ и с достаточной точностью определять ориентацию оси легчайшего намагничивания.

В данной работе приводятся результаты мессбауэровских исследований анизотропии сверхтонких взаимодействий ядер ^{57}Fe в фазах высокого давления системы $\text{Yb}_{1-x}\text{Y}_x\text{Fe}_2$ [91,92].

Мессбауэровские спектры поглощения ядер ^{57}Fe в сплавах системы $\text{Yb}_{1-x}\text{Y}_x\text{Fe}_2$, полученные при комнатной температуре, представлены на рис. 19. Как видно из рис. 19, мессбауэровские спектры ядер ^{57}Fe в соединениях системы $\text{Yb}_{1-x}\text{Y}_x\text{Fe}_2$ представляют собой совокупность нескольких зеемановских секстетов. Они несимметричны и соответствуют спектрам соединений магнитоупорядоченного типа. В мессбауэровских спектрах соединений системы $\text{Yb}_{1-x}\text{Y}_x\text{Fe}_2$ при $x=0; 0,1; 0,2; 0,3; 0,7; 1,0$ в центральной части появляются линии парамагнитного типа, а на краях спектра – линии, соответствующие примеси $\alpha\text{-Fe}$. Эти спектры представляют собой суперпозицию парциальных спектров соответствующих примесей и фаз Лавеса для данных соединений.

Для получения дополнительной информации, при выборе модели расшифровки спектров были восстановлены функции распределения сдвига мессбауэровской линии $\rho(\delta)$, квадрупольного смещения $\rho(\epsilon)$ и сверхтонкого поля $\rho(Hn)$. На рис. 20 приведен пример восстановления функций распределения для образца $\text{Yb}_{0,8}\text{Y}_{0,2}\text{Fe}_2$.

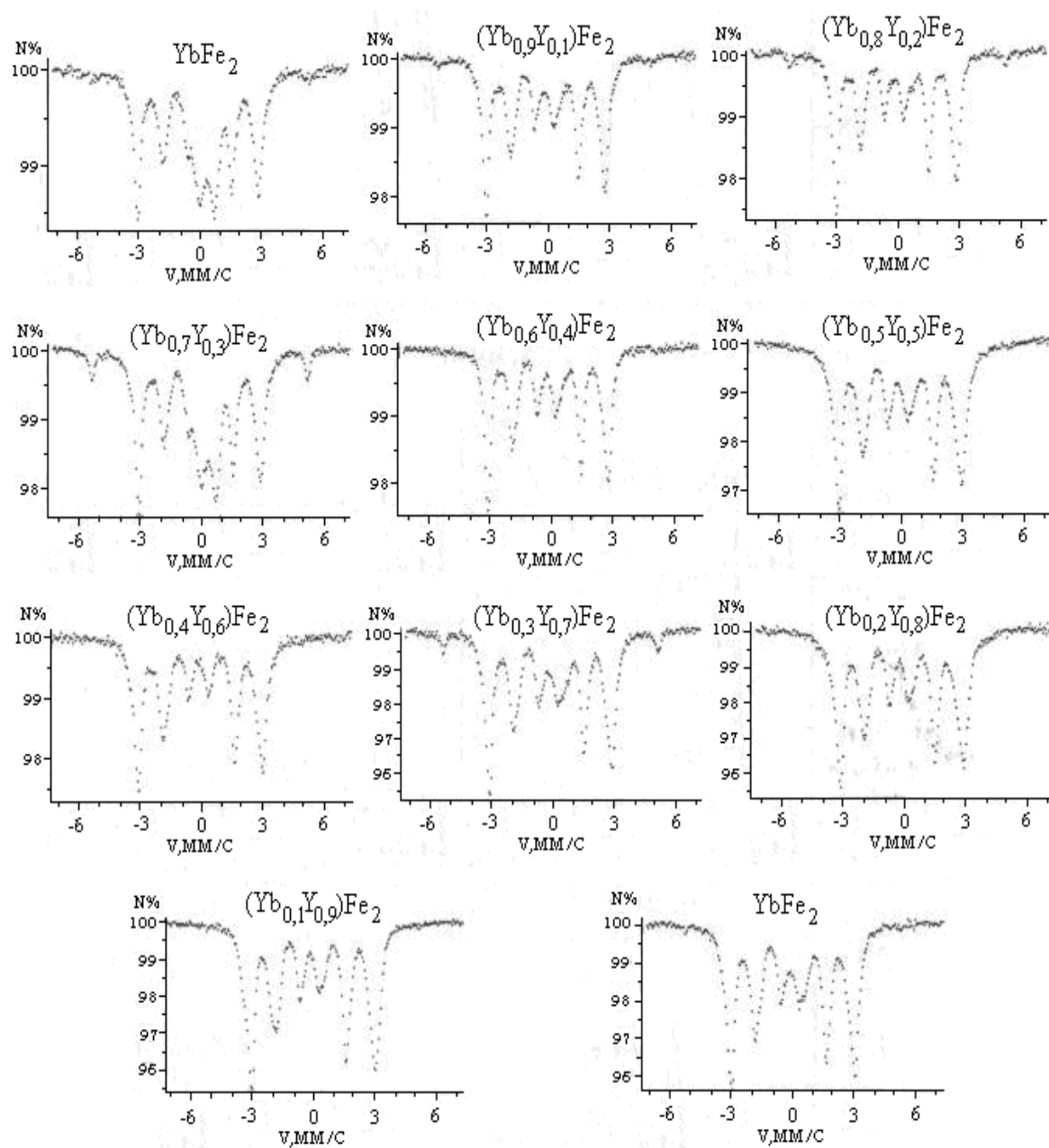


Рис. 19. Мессбауэровские спектры ядер в соединениях системы $\text{Yb}_{1-x}\text{Y}_x\text{Fe}_2$.

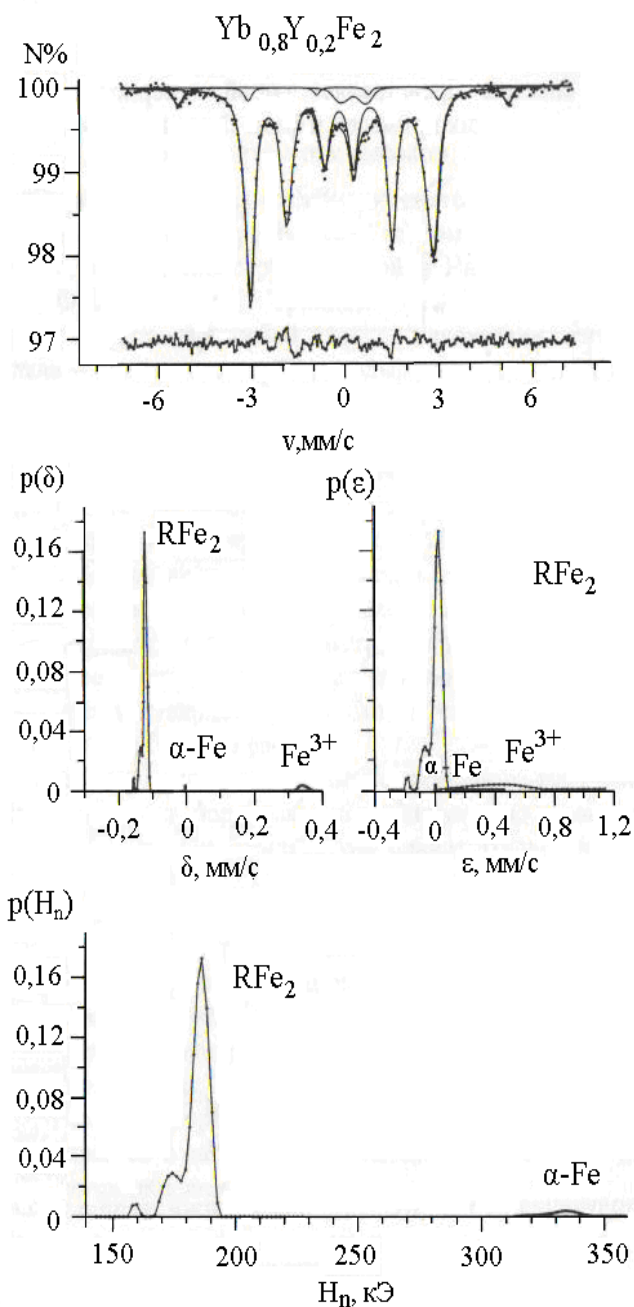
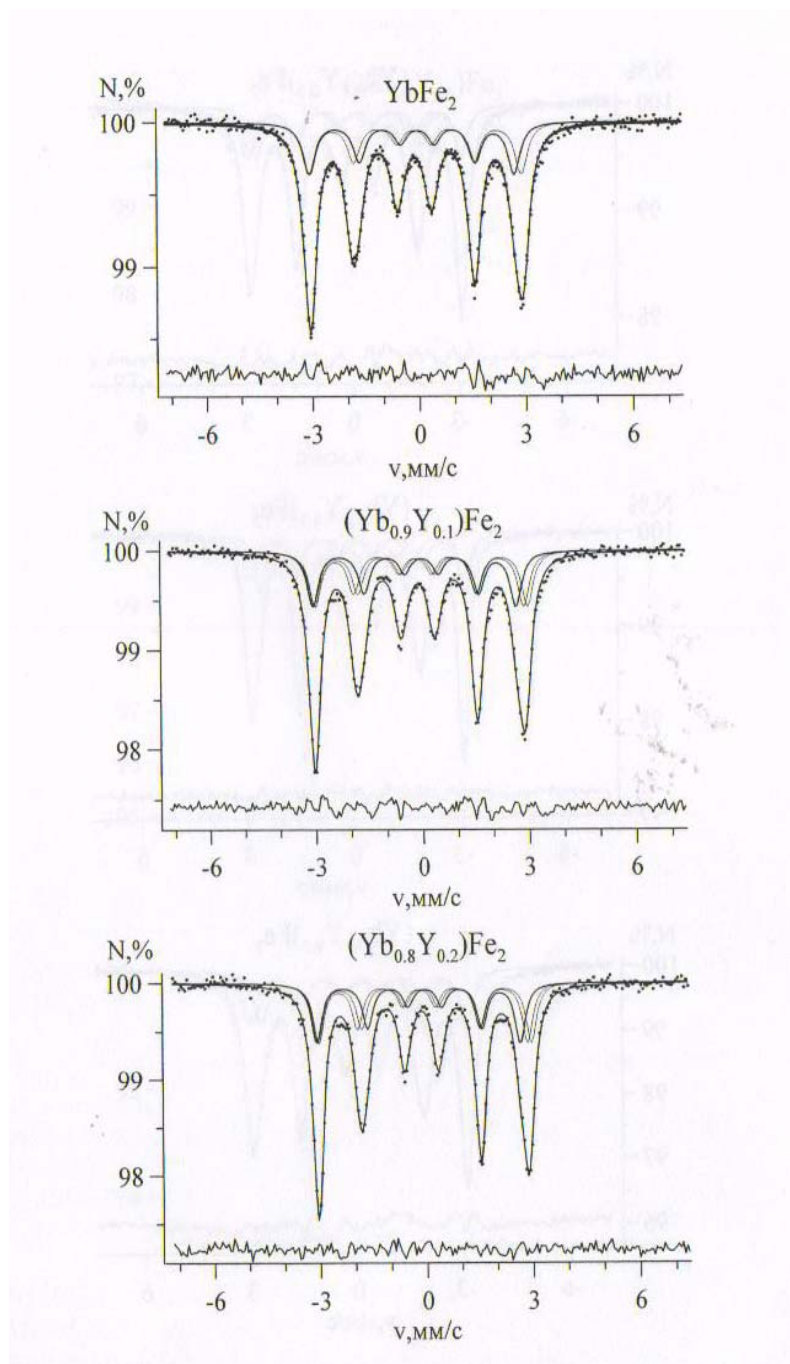


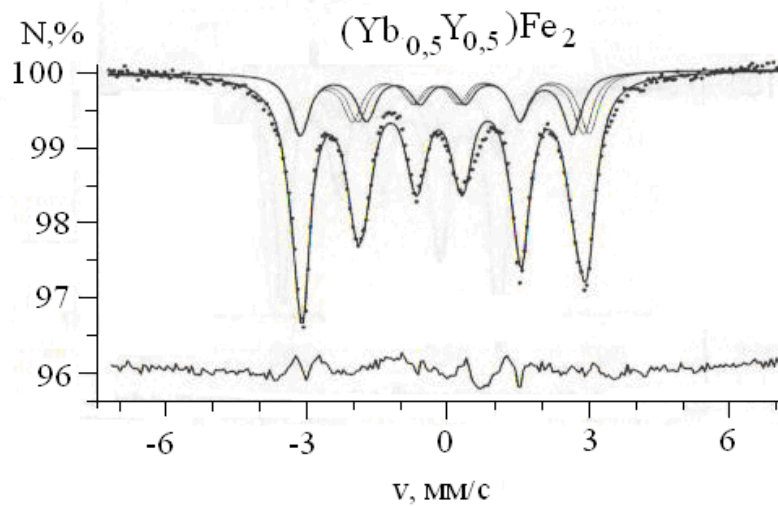
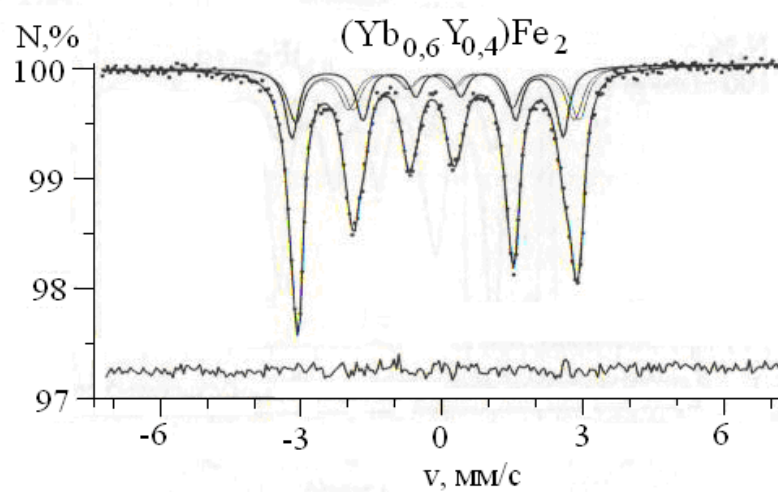
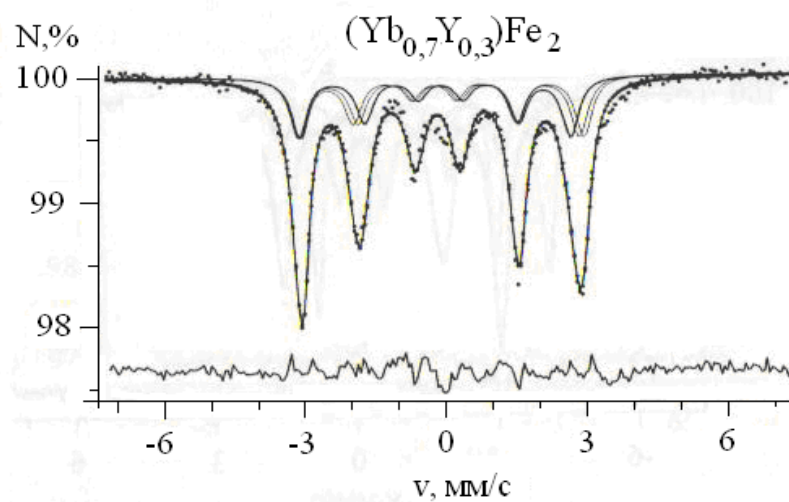
Рис. 20. Результат реставрации функции распределения сдвига $p(\delta)$, квадрупольного смещения $p(\epsilon)$ и сверхтонкого магнитного поля $p(H_n)$ в соединении $\text{Yb}_{0,8}\text{Y}_{0,2}\text{Fe}_2$.

Данная реставрация проводилась для каждого спектра, в котором наблюдались примеси. Таким образом, были описаны все примеси, обнаруженные в мессбауэровских спектрах исследованных систем и выделены

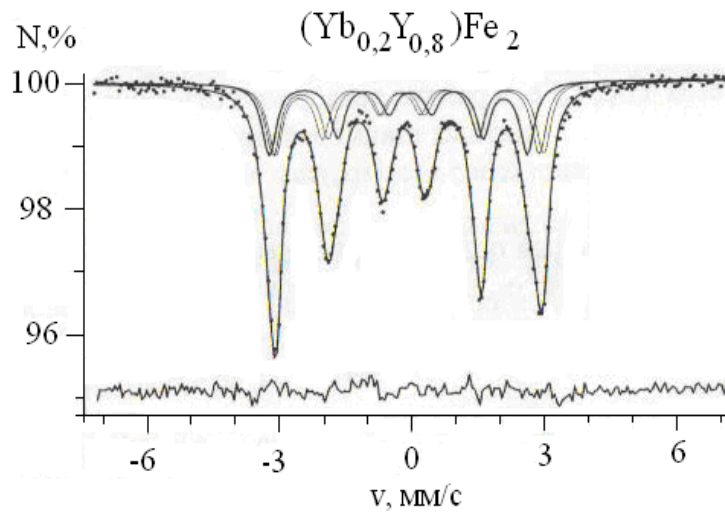
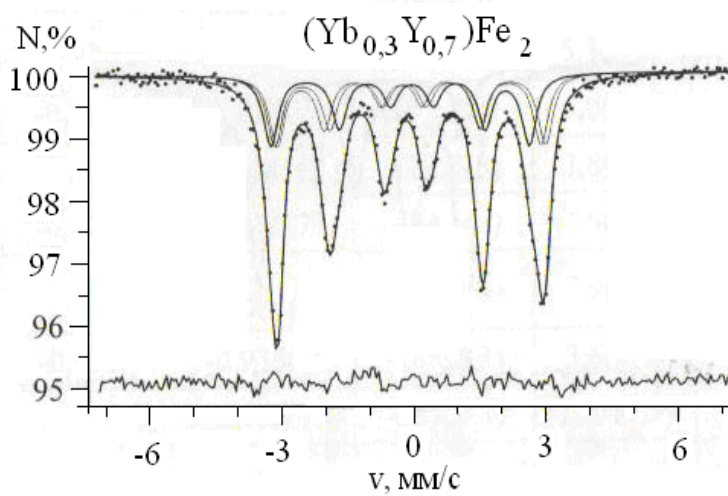
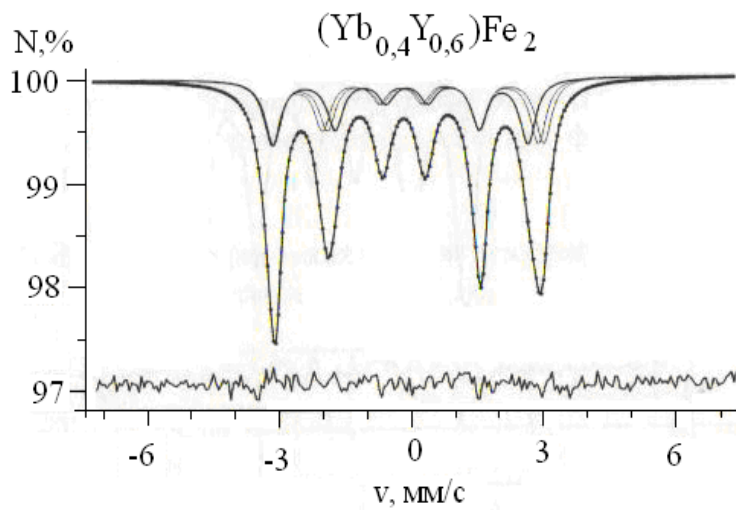
парциальные спектры фаз Лавеса системы $\text{Yb}_{1-x}\text{Y}_x\text{Fe}_2$, которые и подвергались дальнейшей обработке (см. рис.21, а - г).



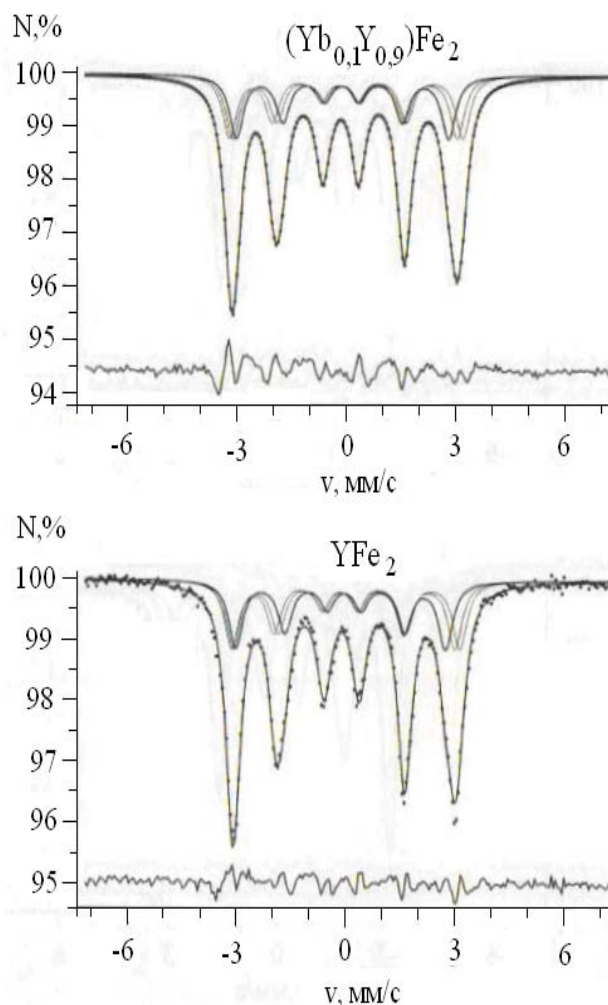
a)



б)



B)



г)

Рис. 21. Результат модельной расшифровки мессбауэровских спектров соединений системы $\text{Yb}_{1-x}\text{Y}_x\text{Fe}_2$ в рамках тензорного описания сверхтонких магнитных взаимодействий.

Используя тензорный подход [80] к описанию сверхтонких взаимодействий ядер ^{57}Fe в соединениях RFe_2 , с помощью программы LAVES были получены значения изотропного A_{is} и анизотропного A_{an} полей, величина сдвига мессбауэровской линии δ и константа квадрупольного взаимодействия e^2qQ (см. таблицу). Кроме того, было уточнено направление оси легчайшего

намагничивания (ОЛН), задаваемое полярными координатами ϑ и φ , причем в соединениях данной системы в соответствии с видом экспериментальных мессбауэровских спектров полярный угол φ принимался равным 45° (таблица 1). ОЛН оказалась несколько отклоненной от направления $[111]$ и лежит в плоскости $(1\bar{1}0)$, поэтому на рис. 21 видны три парциальных спектра с отношением интенсивностей 2:1:1.

Видно, что использованная нами модель при расшифровке спектров в рамках тензорного подхода при описании анизотропии сверхтонких магнитных взаимодействий и предполагаемая нами ориентация ОЛН достаточно адекватно описывают экспериментальные спектры фаз высокого давления системы $Yb_{1-x}Y_xFe_2$ (рис.20).

Таблица 1.

Значения сверхтонких параметров спектров для сплавов системы $Yb_{1-x}Y_xFe_2$.

x	δ , мм/с	e^2qQ , мм/с	A_{is} , кЭ	A_{an} , кЭ	ϑ , °
0	-0,102(1)	-0,837(12)	-182,2(4)	5,4(2,4)	18(4)
0,1	-0,104(1)	-0,873(75)	-180,4(3)	4,6(1,5)	20(3)
0,2	-0,113(2)	-0,941(25)	-180,6(1)	5,3(0,8)	18(1)
0,3	-0,100(2)	-0,824(99)	-182,2(4)	5,0(3,6)	17(4)
0,4	-0,106(1)	-0,959(63)	-181,5(3)	3,8(2,1)	23(2)
0,5	-0,103(1)	-0,870(75)	-184,5(3)	7,8(1,8)	18(2)
0,6	-0,093(1)	-0,796(112)	-184,9(3)	7,9(2,7)	18(2)
0,7	-0,093(1)	-0,936(66)	-185,2(3)	3,6(2,1)	25(3)
0,8	-0,101(1)	-0,792(78)	-185,1(3)	13,1(1,5)	14(2)
0,9	-0,089(6)	-1,198(241)	-187,3(4)	6,1(1,6)	19(2)
1	-0,085(1)	-0,732(71)	-186,4(2)	10,4(1,8)	17(4)

На рис. 22 представлены концентрационные зависимости анизотропного $A_{an}(x)$ и изотропного $A_{is}(x)$ сверхтонких полей. Видно, что при замещении атомов Yb атомами Y происходит небольшое увеличение (с учетом разброса ошибок) анизотропного сверхтонкого поля. При этом в процессе такого замещения наблюдается заметное уменьшение изотропного сверхтонкого поля, причем абсолютное значение величины поля увеличивается. Полученная зависимость хорошо описывается линейной функцией на всем интервале изменения концентрации атомов Y в системе $Yb_{1-x}Y_xFe_2$. Обработка найденных зависимостей методом наименьших квадратов дала аналитическую линейную функцию изменения значений сверхтонких полей: $\frac{\partial A_{is}}{\partial x} = -7,47 \pm 0,86$ кЭ.

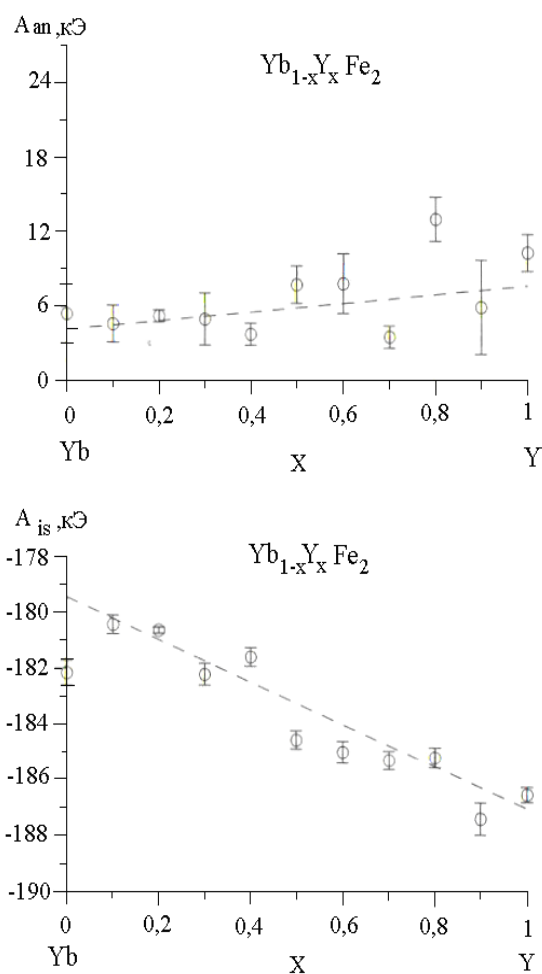
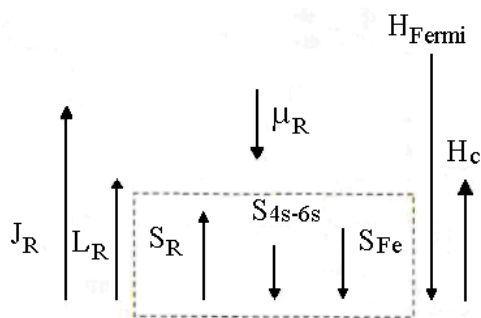


Рис. 22. Концентрационные зависимости изотропного A_{is} и анизотропного A_{an} сверхтонких полей для системы $Yb_{1-x}Y_xFe_2$.

Для выяснения механизмов формирования изотропного поля учтем, что эффективный спин $|(g-1)J|$ трехвалентного иона Yb^{3+} редкоземельного элемента Yb в соответствии с его электронной конфигурацией $(4f^{13}5s^2p^6)$ равен 1 в отличие от иона Y^{3+} ($4s^2p^6$), у которого спин равен 0. Поэтому можно предположить, что существует заметный вклад в изотропное поле, вызванный обменным взаимодействием спинов редкой земли (локализованных 4f-электронов) с электронами проводимости 4s-6s-полосы. При этом вклад в изотропное поле A_{is} , обусловленный наличием спина редкой земли, имеет противоположный знак по отношению к основному фермиевскому вкладу от электронов собственной электронной оболочки атома железа.

Известно [87], что поляризация электронов проводимости, обусловленная редкоземельным ионом, отрицательна (относительно спина редкоземельного иона S_R) в данном узле решетки и в соседних узлах иона железа. Если учесть также, что спины ионов железа S_{Fe} в соединениях $R\text{Fe}_2$ ориентированы антипараллельно спинам S_R , то вызванная спином редкоземельного иона поляризация электронов проводимости в области расположения иона железа, окажется всегда направленной вдоль спина этого иона. При этом вклад в сверхтонкое поле от поляризованных электронов проводимости \vec{H}_c будет направлен противоположно основному вкладу \vec{H}_{Fermi} , обусловленному контактным взаимодействием Ферми с локализованными s-электронами иона железа (см. схему). Следовательно, увеличение спина редкоземельного элемента в этом случае должно приводить к уменьшению величины поля A_{is} .



На рис. 23 изображены концентрационные зависимости сдвига мессбауровской линии $\delta(x)$ и константы квадрупольного взаимодействия $e^2qQ(x)$. По мере увеличения концентрации атомов Y в системе $Yb_{1-x}Y_xFe_2$, наблюдается линейное увеличение сдвига δ мессбауровской линии. Методом наименьших квадратов была найдена данная аналитическая линейная зависимость с коэффициентом: $\frac{\partial\delta}{\partial x} = 0,0204 \pm 0,0059$ мм/с.

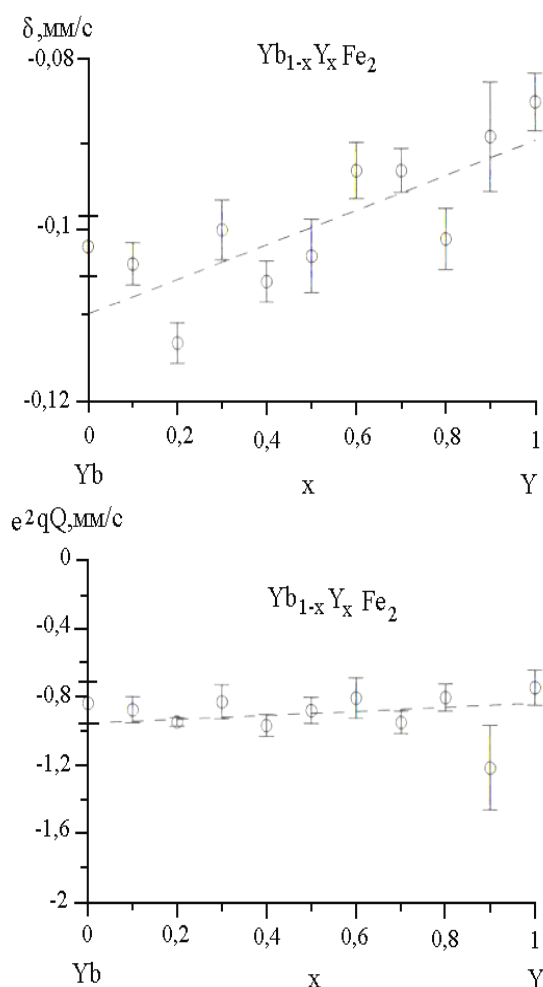


Рис. 23. Концентрационные зависимости сдвига мессбауровской линии δ и константы квадрупольного взаимодействия e^2qQ .

Как видно на рис.24, угол ϑ отклонения оси легчайшего намагничивания в плоскости $(1\bar{1}0)$ вследствие замещения атомов Yb атомами Y в системе

$\text{Yb}_{1-x}\text{Y}_x\text{Fe}_2$ практически не изменяется. Для угла ϑ среднее значение равно $\bar{\vartheta} = 18,9 \pm 0,8^\circ$, а соответствующее полное изменение $\Delta\vartheta = 0,7 \pm 0,7^\circ$.

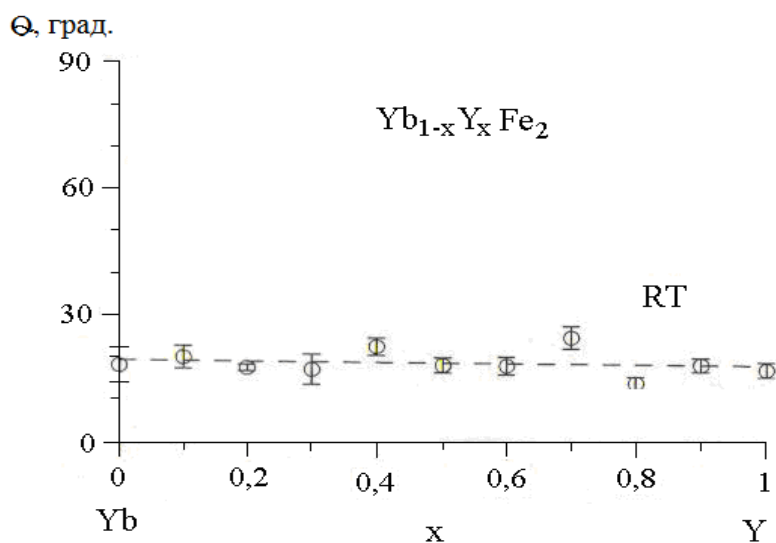


Рис. 24. Концентрационная зависимость угла отклонения оси легчайшего намагничивания от положения в плоскости $(1\bar{1}0)$.

Для выяснения механизма практически линейной зависимости сдвига мессбауэровской линии от концентрации атомов Y (рис. 23) нами привлечены данные рентгеновских исследований [93].

В соединениях системы $\text{Yb}_{1-x}\text{Y}_x\text{Fe}_2$ ближайшим окружением атомов железа являются атомы железа, поэтому изменение сдвига δ связано в первую очередь с изменением степени перекрывания волновых функций атомов железа при изменении расстояния между ними $d_{\text{Fe-Fe}}$. На рис. 25 приведена зависимость сдвига мессбауэровской линии δ от расстояния между ближайшими атомами железа $d_{\text{Fe-Fe}}$. Как видно, с учетом приведенных на рисунке стандартных отклонений случайных ошибок, можно утверждать, что зависимость сдвига δ от расстояния $d_{\text{Fe-Fe}}$ линейна. При этом тангенс угла наклона этой зависимости

$$\text{равен: } \frac{\partial\delta}{\partial r_{\text{Fe-Fe}}} = 0,54 \pm 0,15 \text{ (мм/с)/\AA.}$$

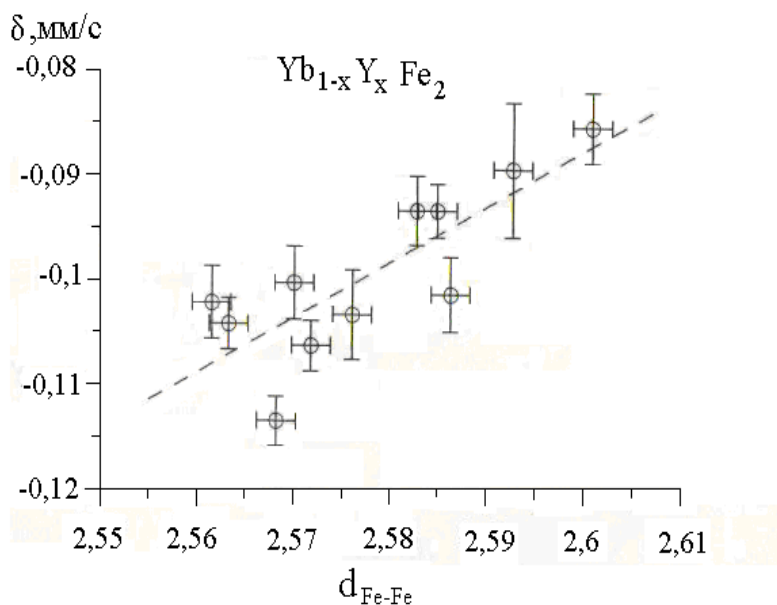


Рис. 25. Зависимость сдвига мессбауэровской линии δ от расстояния между ближайшими атомами железа $d_{\text{Fe-Fe}}$

Значение константы квадрупольного взаимодействия при таком замещении практически не изменяется во всем диапазоне x . Среднее значение константы составляет $\overline{e^2qQ} = -0,887 \pm 0,006$ мм/с, а оценка изменения этой константы при полном замещении атомов Yb на атомы Y равна $\Delta(e^2qQ) = 0,13 \pm 0,08$ мм/с.

Таким образом нами впервые методами рентгеновской дифрактометрии и мессбауэровской спектроскопии проведены исследования атомно-кристаллической структуры и сверхтонких взаимодействий ядер ^{57}Fe в фазах высокого давления системы $\text{Yb}_{1-x}\text{Y}_x\text{Fe}_2$. Получены следующие результаты:

1. Получены сплавы квазибинарной системы $\text{Yb}_{1-x}\text{Y}_x\text{Fe}_2$ при экстремальных условиях, высокие давления и высокие температуры, для всех значений параметра замещения $x = 0 \div 1$ с шагом 0,1. Определены кристаллоструктурные характеристики всех синтезированных сплавов.

2. Для каждого из исследуемых соединений определены ориентация оси легчайшего намагничивания и параметры сверхтонкого взаимодействия в рамках тензорного описания сверхтонких магнитных взаимодействий: изотропное A_{is} и анизотропное A_{an} сверхтонкие магнитные поля, сдвиг мессбауэровской линии δ и константа квадрупольного взаимодействия e^2qQ .

3. Установлена корреляция сдвига δ мессбауэровской линии ядер ^{57}Fe с расстоянием между соседними атомами железа.

4. Установлено, что в системе $\text{Yb}_{1-x}\text{Y}_x\text{Fe}_2$ с ростом концентрации атомов Y линейно увеличивается сдвиг мессбауэровской линии δ и линейно уменьшается изотропное поле A_{is} .

5. Установлено, что при замещении атомов Yb атомами Y величины анизотропного поля и константы квадрупольного взаимодействия практически не изменяются.

§ 3.2. Структурные и магнитные фазовые превращения в сплавах псевдобинарной системы $(\text{Sm}_{1-x}\text{Tb}_x)\text{Fe}_2$

Достаточно большой интерес представляют собой исследования структуры и магнитных свойств псевдобинарной системы $\text{Sm}_{1-x}\text{Tb}_x\text{Fe}_2$ [94,95]. Нами была предпринята попытка синтеза указанных соединений в экстремальных условиях - при высоких давлениях до 8 ГПа и высоких температурах. Создание нового класса веществ, представляющего собой фазы высокого давления, существенно расширяет спектр объектов исследования и дает возможность физикам и химикам ставить новые задачи. Известно [1,4,34,96], что редкоземельные фазы Лавеса, сформированные из магнитных металлов, могут быть как ферромагнетиками, так и ферримагнетиками. Чаще всего, их представляют в виде двухподрешеточных магнетиков, у которых одна подрешетка состоит из редкоземельных R-ионов, а другая – из 3d-ионов переходных металлов.

Большинство соединений RB_2 обладают коллинеарными магнитными структурами, у которых магнитные моменты R и B - подрешеток параллельны друг к другу, причем для легких редкоземельных элементов суммарные магнитные моменты M_R и M_B редкоземельной и 3d-переходной подрешеток направлены в одну и ту же сторону, поэтому полный магнитный момент равен:

$$M_{RB_2} = M_R + 2M_B.$$

Для тяжелых редкоземельных элементов суммарные магнитные моменты M_R и M_B редкоземельной и 3d-переходной подрешеток антипараллельны, поэтому полный магнитный равен:

$$M_{RB_2} = M_R - 2M_B.$$

В первом случае температура их магнитного упорядочения будет температурой Кюри T_C , а во втором – температурой Нееля T_N .

Известно, что $SmFe_2$ - ферромагнетик с температурой Кюри $T_c = 700$ К, а $TbFe_2$ - ферримагнетик, у которого $T_c = 711$ К. Одной из наших задач было путем изоморфного замещения атомов самария атомами тербия в R-подрешетке менять тип магнитного порядка с ферромагнитного для $SmFe_2$ на ферримагнитный для $TbFe_2$.

Целями поставленными нами в настоящей работе, стали

- синтез сплавов псевдобинарной системы $(Sm_{1-x}Tb_x)Fe_2$ при высоких давлении и температуре для кристаллизации их в кубической фазе Лавеса C15, обеспечив непрерывное изоморфное замещение в R-подрешетке легких магнитных редкоземельных атомов тяжелыми;
- определение фазового состава сплавов, их атомно-кристаллической структуры и кристаллоструктурных параметров и установление их зависимости от состава;
- изучение их магнитных свойств и построение их спин-ориентационной магнитной фазовой диаграммы в координатах «состав-температура».

Нами были синтезированы сплавы псевдобинарной системы $(\text{Sm}_{1-x}\text{Tb}_x)\text{Fe}_2$ следующих составов $x = 0; 0,1; 0,2; 0,25; 0,3; 0,4; 0,5; 0,75; 1,0$.

Основным методом исследования структуры и кристаллоструктурных характеристик была выбрана рентгеновская дифрактометрия поликристаллов при комнатной и низких температурах на дифрактометре ДРОН - 3М с использованием фильтрованного излучения от железного анода. Оригинальная низкотемпературная гелиевая приставка проточного типа к рентгеновским дифрактометрам, сконструированная и изготовленная А.П. Перовым в МГУ, описана в работе [97]. Она обеспечивала возможность записи рентген-дифракционных спектров сплавов в автоматическом режиме при температурах в интервале от 5 К до 300 К. В ряде случаев рентгеновские методы исследования дополнялись также методами мессбауэровской спектроскопии и магнитных измерений. Детальные описания этих методик дано в работах [80,98].

Рентгеновский фазовый анализ сплавов псевдобинарной системы $(\text{Sm}_{1-x}\text{Tb}_x)\text{Fe}_2$, проведенный нами при комнатной температуре на порошковых образцах [99], показал, что сплавы всех синтезированных составов рентгеновски однофазны и их атомно-кристаллическая структура изотипна структуре кубической фазе Лавеса С15. Измерения параметров элементарных ячеек сплавов псевдобинарной системы $(\text{Sm}_{1-x}\text{Tb}_x)\text{Fe}_2$ показало, что параметр a с увеличением концентрации атомов тербия в системе от $x=0$ до $x=1$ монотонно уменьшается от $7,438\text{\AA}$ до $7,342\text{\AA}$, а объем V_{RB_2} , приходящийся на формульную единицу RB_2 , от значения $17,08\text{\AA}^3$ до $16,49\text{\AA}^3$. Кривая концентрационной зависимости $a(x)$ для сплавов псевдобинарной системы $(\text{Sm}_{1-x}\text{Tb}_x)\text{Fe}_2$ приведена на рис. 26.

Видно, что уменьшение величины $a(x)$ с ростом x происходит монотонно, но нелинейно, и это кривая демонстрирует отрицательное отклонение от правила Вегарда. Соответствующая зависимость показана на

рис. 26 штриховой линией. Концентрационная зависимость объема $V_{RB2}(x)$ демонстрирует аналогичное поведение.

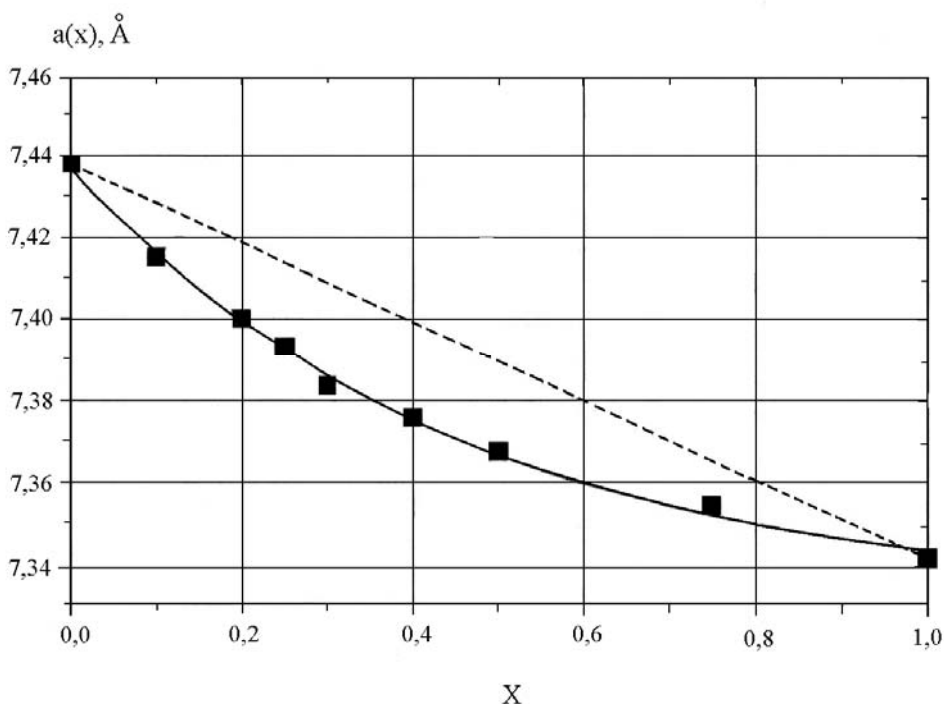


Рис. 26. Кривая концентрационной зависимости $a(x)$ для сплавов псевдобинарной системы $(Sm_{1-x}Tb_x)Fe_2$.

Детальное изучение профилей дифракционных максимумов на дифрактограммах порошковых образцов сплавов показало, что их форма отличается от формы профилей эталонных образцов интерметаллида YFe_2 . Все дифракционные максимумы уширены, а в ряде случаев расщеплены на составляющие. Такие трансформации формы дифракционных максимумов вызваны небольшими (порядка 10^{-3}) искажениями кубической атомно-кристаллической структуры сплавов. В работе [100] Илюшиным А.С. разработана методика прецизионных рентгеновских исследований магнитных фазовых превращений дисторсионного типа в редкоземельных фазах Лавеса, позволяющая устанавливать в магнетиках кубической симметрии тип формирующегося в них магнитного порядка. Проведенный нами с использованием этой методики анализ характера трансформации рентгенодифракционных спектров сплавов системы $(Sm_{1-x}Tb_x)Fe_2$, обнаруживающейся

уже при комнатной температуре, показал, что кубическая структура всех сплавов претерпела ромбоэдрические искажения. Это было вызвано тем, что спонтанный магнитный момент M_{RB2} , ориентированный вдоль кристаллографической оси типа [111], вызвал деформацию кристалла по этому направлению за счет спонтанной магнитострикции. Эти выводы об ориентации спонтанного магнитного момента были подтверждены и данными, полученными методом мессбауэровской спектроскопии.

Необходимо обратить внимание на следующее обстоятельство. В сплавах псевдобинарной системы $(Sm_{1-x}Tb_x)Fe_2$, составы которых находятся в пределах от $x=0$ до $x=0,4$, исходная кубическая ячейка C15 слегка сжата вдоль направления [111], поэтому величины ромбоэдрических искажений ϵ_{rh} , представляющие собой углы отклонения осей ромбоэдра α от осей куба:

$\epsilon_{rh}=90^0-\alpha$ имеют отрицательный знак, то есть $\epsilon_{rh}<0$. В сплавах, составы которых находятся в пределах $x=0,5$ до $x=1$, кубическая ячейка C15, в отличие от предыдущего случая, растянута вдоль направления [111] так, что $\epsilon_{rh}>0$. В работе [100] показано, что в первом приближении величины и знаки ромбоэдрических искажений ϵ_{rh} , выраженные в радианах, совпадают с величинами и знаками коэффициентов спонтанной магнитострикции сплавов λ_{111} .

Таким образом, по рентгенодифракционным данным установлено, что уже при комнатной температуре атомно-кристаллическая структура сплавов псевдобинарной системы $(Sm_{1-x}Tb_x)Fe_2$ не является кубической, а слегка искажена либо за счет сжатия, либо за счет растяжения кристалла вдоль оси [111]. Причиной этого является спонтанная магнитострикция кристаллов, обусловленная тем, что вектор спонтанного магнитного момента M_{RB2} ориентирован вдоль кристаллографической оси [111]. Графическая зависимость величины ромбоэдрических искажений ϵ_{rh} от концентрации атомов тербия в псевдобинарной системе $(Sm_{1-x}Tb_x)Fe_2$ представлена на рис. 27. Из рис. 27 видно, что эта зависимость практически линейная, причем, прямая пересекает

ось абсцисс вблизи состава $x \approx 0,45$, где ε_{rh} меняет знак. Аналогичным образом ведет себя и зависимость коэффициента спонтанной магнитострикции $\lambda_{[111]}$. Величина $\lambda_{[111]}$ для SmFe_2 при комнатной температуре равна $-1500 \cdot 10^{-6}$.

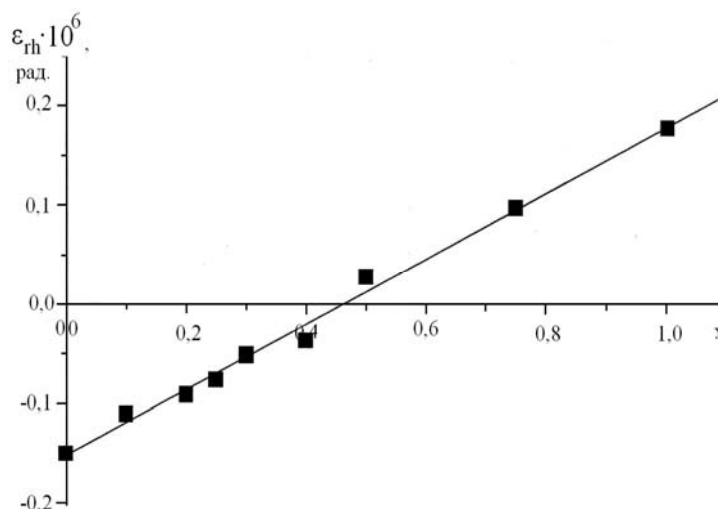


Рис. 27. Графическая зависимость величины ромбоэдрических искажений от концентрации атомов тербия в псевдобинарной системе $(\text{Sm}_{1-x}\text{Tb}_x)\text{Fe}_2$.

Объяснение данному экспериментальному факту может быть дано, исходя из модели двухподрешеточного магнетика с коллинеарными магнитными моментами подрешеток. Известно [1,4,34,96], что дисторсионные фазовые превращения в редкоземельных фазах Лавеса RFe_2 обусловлены, главным образом, ориентацией магнитного момента редкоземельного R-иона и обменными магнитными взаимодействиями R- и Fe-подрешеток. У легких редкоземельных ионов направление магнитного момента \mathbf{M}_R совпадает с направлением магнитного момента \mathbf{M}_{Fe} , а у тяжелых - \mathbf{M}_R и \mathbf{M}_{Fe} направлены в противоположные стороны. При этом величина спонтанной деформации кристаллов RFe_2 целиком зависит от природы R-иона. В сплавах смешанных составов типа $\text{R}^{\text{I}}_{1-x}\text{R}^{\text{II}}_x\text{Fe}_2$ по мере изменения относительных концентраций легких и тяжелых редкоземельных ионов происходит конкуренция обменных магнитных взаимодействий «R^I-Fe» и «R^{II}-Fe», приводящая при определенных значениях x_{comp} к их полной взаимной компенсации и к последующей смене типа магнитного порядка: с ферромагнитного на ферримагнитный. По разные

стороны от x_{comp} доминируют разные типы магнитного порядка: при $x < x_{\text{comp}}$ – ферромагнитный, при $x > x_{\text{comp}}$ – ферримагнитный.

Следующим шагом в работе стало изучение трансформации рентгendifракционных спектров сплавов псевдобинарной системы $(\text{Sm}_{1-x}\text{Tb}_x)\text{Fe}_2$ при изменениях температуры от 300 К до 5 К. Проведенное исследование показало, что рентгendifракционные спектры всех сплавов составов $0,5 \leq x \leq 1$ не изменяют вида профилей дифракционных максимумов. Основное отличие заключалось лишь в величинах расщеплений дифракционных максимумов, возрастающих с понижением температуры. Это указывало на то, что во всем интервале температур от 300 К до 5 К структура сплавов остается ромбоэдрически искаженной, то есть в них сформирован ферримагнитный порядок с ориентацией вектора \mathbf{M}_{RB2} вдоль оси [111].

Более интересная трансформация дифракционных спектров при охлаждении демонстрировал сплав SmFe_2 . При понижении температуры от 300К до 180К структура сплава оставалась ромбоэдрической, однако величина ромбоэдрических искажений увеличивалась почти в два раза, оставаясь отрицательной по знаку. В интервале температур от 106 К до 5 К характер трансформации рентгendifракционного спектра свидетельствовал о возникновении в нем ромбических искажений. Это указывало на то, что там произошла переориентация магнитного момента $\mathbf{M}_{\text{RB2}}(x)$ от оси [111] к оси [110], то есть в сплаве SmFe_2 произошел спин - ориентационный магнитный фазовый переход.

В интервале температур от 180К до 106К наблюдавшаяся рентгendifракционная картина указывала на появление в сплаве SmFe_2 так называемой «угловой» магнитной фазы, когда направление вектора спонтанного магнитного момента не совпадает ни с направлением [111], ни с направлением [110] , занимает какое - то положение между этими направлениями. Подобная же трансформация рентгendifракционных спектров была обнаружена нами при низкотемпературном рентгенографировании

сплавов псевдобинарной системы $(\text{Sm}_{1-x}\text{Tb}_x)\text{Fe}_2$ составов: $x=0,1; 0,2; 0,25; 0,3; 0,4$. Отличие заключалось лишь в точках проявления угловых и ромбических фаз. Итоговая магнитная спин - ориентационная фазовая диаграмма системы $(\text{Sm}_{1-x}\text{Tb}_x)\text{Fe}_2$, показанная на рис. 28.

Из рис. 28 видно, что в псевдобинарной системе $(\text{Sm}_{1-x}\text{Tb}_x)\text{Fe}_2$ в температурном интервале от 5К до 300К имеются три фазовые области, а именно: область сплавов с ромбоэдрической структурой и ориентацией вектора \mathbf{M}_{RB2} вдоль оси $[111]$, область сплавов с ромбической структурой и ориентацией вектора \mathbf{M}_{RB2} вдоль оси $[110]$ и область, в которой структура сплава имеет сложные искажения (область угловых магнитных фаз).

Таким образом, проведенное исследование показало, что в сплавах псевдобинарной системы $(\text{Sm}_{1-x}\text{Tb}_x)\text{Fe}_2$ в интервале температур от 5К до 300К происходят магнитные спин-ориентационные фазовые переходы, сопровождающиеся трансформациями атомно-кристаллической структуры с формированием низкосимметричных модификаций. Причиной появления низкосимметричных модификаций на наш взгляд является спонтанная магнитострикция.

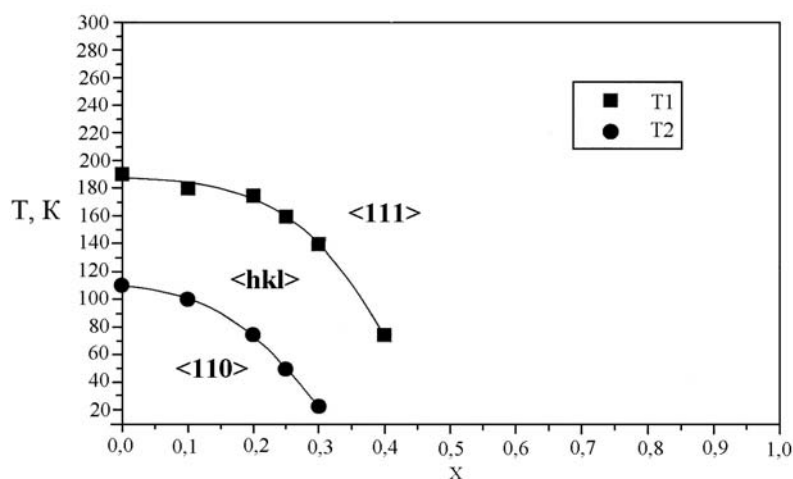


Рис. 28. Магнитная спин-ориентационная фазовая диаграмма системы $(\text{Sm}_{1-x}\text{Tb}_x)\text{Fe}_2$.

Таким образом между типом искажения атомно - кристаллической структуры и типом магнитного порядка существует однозначная взаимосвязь.

Спиновая переориентация в сплавах этой системы, сопровождающаяся возникновением угловых магнитных фаз, приводит к сложным искажениям их атомно-кристаллической структуры.

Комбинация в одной и той же псевдобинарной системе $(\text{Sm}_{1-x}\text{Tb}_x)\text{Fe}_2$ в одной из подрешеток ионов легких и тяжелых редкоземельных металлов позволило выявить составы таких сплавов, у которых почти полностью скомпенсирована магнитокристаллическая анизотропия.

Таким образом в работе показано:

1. Комбинация в одной и той же псевдобинарной системе $(\text{Sm}_{1-x}\text{Tb}_x)\text{Fe}_2$ в редкоземельной подрешетке ионов легких (Sm) и тяжелых (Tb) металлов позволяет получить составы, у которых почти полностью скомпенсирована магнитокристаллическая анизотропия. Это состав с параметром замещения $x=0,45$.
2. В области концентраций тербия $x= 0,45$ наблюдается магнитный фазовый переход из ферромагнитного состояния в ферримагнитное.
2. Соединения указанной системы в области комнатных температур обладают кубической структурой фазы Лавеса C15 с направлением оси легкого намагничивания вдоль направления [111].
3. При понижении температуры до азотных температур в концентрационной области $x<0,45$ наблюдаются два спин-переориентационных перехода из направления [111] в [110].
4. Спиновая переориентация в сплавах этой системы сопровождается и возникновением угловых магнитных фаз, что приводит к сложным искажениям их атомно-кристаллической структуры и к понижению симметрии кристалла.

ГЛАВА 4. СТРУКТУРА, МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА И СВЕРХТОНКИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ НА ЯДРЕ ^{57}Fe В ФАЗАХ ВЫСОКОГО ДАВЛЕНИЯ $\text{R}(\text{Fe}_{1-x}\text{Al}_x)_2$

§ 4.1. Структура, магнитные свойства и сверхтонкие взаимодействия на ядре ^{57}Fe в сплавах $\text{Y}(\text{Fe}_{1-x}\text{Al}_x)_2$

Редкоземельные интерметаллические соединения со структурой фаз Лавеса типа C15 являются перспективными магнитными материалами, уже нашедшими широкое применение в качестве магнестрикторов [1,2,5,7]. Открытая на соединениях TbFe_2 и TbCo_2 гигантская магнестрикция позволила исследователям наметить пути поисков таких составов сплавов, которые обеспечивали бы формирование в них оптимальных магнитоупругих свойств.

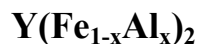
Обнаруженные в них разнообразные структурные и магнитные фазовые переходы по-прежнему вызывают большой интерес у физиков и металлургов. В последние годы интерес исследователей сосредоточился преимущественно на синтезе многокомпонентных систем, сформированных на основе этих интерметаллидов, и на комплексном изучении их физико-химических характеристик с привлечением современных методов для установления взаимосвязи между атомно-кристаллической структурой.

Целью настоящей работы явились синтез сплавов, представляющих собой разбавленные фазы Лавеса в квазибинарной системе $\text{Y}(\text{Fe}_{1-x}\text{Al}_x)_2$, и изучение их структурных и магнитных свойств.

Одной из задач исследования стало получение сплавов, представляющих собой твердые растворы алюминия в 3d-подсистеме интерметаллида YFe_2 .

В качестве методов исследования нами использовались рентгеновская дифрактометрия поликристаллов, температурная мессбауэровская спектроскопия и магнитные измерения.

4.1.1. Рентгеноструктурный и фазовый анализы сплавов системы



Известно, что иттрий трехвалентный элемент и обладает такой же электронной структурой, что и редкоземельные ионы [101]. При этом он не обладает собственным магнитным моментом, поэтому соединения с иттрием исследуются при необходимости изучения 3d - 3d обменных взаимодействий.

Введение в 3d- подрешетку немагнитного алюминия позволяет наблюдать эффекты разбавления в данных сплавах.

Проведенное рентгенодифрактометрическое изучение образцов сплавов систем $Y(Fe_{1-x}Al_x)_2$ показало, что интерметаллид YFe_2 рентгеновски однофазен и изотипен кубической фазе Лавеса типа C15 с параметрами элементарной ячейки, равными $a = 7,34 \text{ \AA}$. Замещение атомов железа атомами алюминия от $x=0,05$ вплоть до концентрации $x=0,2$ сопровождалось измерениями фазового состава сплава и появлением на дифракционных спектрах наряду с максимумами от кубической фазы типа C15 дифракционных максимумов, принадлежащих фазе, изотипной соединению RFe_3 . Проведенные нами расчеты показали, что при этом параметр элементарной ячейки сплавов $Y(Fe_{1-x}Al_x)_2$, изотипных фазе C15, практически линейно возрастает от 7,34 до 7,41 \AA при увеличении концентрации алюминия в системе от $x=0$ до 0,2. В системе сплавов $Y(Fe_{1-x}Al_x)_2$ нами было запланировано замещение железа алюминием от $x = 0$ до $x=1$. Однако наши попытки [102] получить сплавы твердых растворов алюминия в YFe_2 с концентрациями, превышающими значение $x = 0,2$, не увенчались успехом. Вероятно, это обусловлено значительной разницей в величинах атомных радиусов железа и алюминия. Относительная разница их $\Delta R/R$ составляет 12,12%. Согласно одному из эмпирических правил Юм-Розери, для твердых растворов при таком значении $\Delta R/R$ растворимость легирующего элемента в твердом состоянии должна быть ограниченной.

4.1.2. Магнитные свойства и сверхтонкие взаимодействия в фазах Лавеса высокого давления $Y(Fe_{1-x}Al_x)_2$

Интерметаллид YFe_2 является ферромагнетиком с температурой Кюри $T_c=540$ К, а интерметаллид YAl_2 представляет собой парамагнетик. В соединении YFe_2 ось легкого намагничивания ориентирована вдоль кристаллографического направления типа [111]. В результате этого атомы железа, занимающие узлы в углах тетраэдров структуры C15, оказываются в двух магнитонезквивалентных позициях. Поэтому в мессбауэровском спектре магнитоупорядоченного интерметаллида YFe_2 присутствуют два секстета с отношением площадей этих парциальных спектров 3:1. Измерения сверхтонких магнитных полей на ядрах железа в YFe_2 дали значения, равные $H_1=220$ и $H_2=210$ кЭ, что хорошо согласуется с литературными данными [103,8].

На рис. 29 приведены два мессбауэровских спектра, полученных для сплава состава $x=0,05$ при температурах 300 и 90 К. Из рис. 29 видно, что при изменении температуры произошла существенная трансформация спектров.

Проведенная нами расшифровка спектров показала, что они представляют собой суперпозицию двух секстетов с отношением площадей, близким к 3:1. Кроме того, в спектре выявлен секстет, относящийся к фазе, изотипной интерметаллиду YFe_3 [104,105].

Известно [2], что в структуре фазы Лавеса типа C15 YFe_2 каждый атом железа окружен шестью атомами железа. При разбавлении соединения YFe_2 атомами алюминия есть определенная вероятность появления их в первой координационной сфере. Статистические закономерности этого явления можно описать при помощи формулы:

$$P_m^6 = C_6 x_m (1-x)^{6-m},$$

где x – концентрация примеси в сплаве, P_m – вероятность обнаружить m атомов примеси в первой координационной сфере.

Для сплава состава $x=0,05$ расчет по указанной выше формуле дал следующие значения: $P_0 = 73\%$, $P_1 = 23\%$ и $P_2 = 3\%$. Это означает, что наиболее вероятными случаями в сплаве состава $x=0,05$ должны быть следующие: либо в первой координационной сфере вообще нет атомов алюминия (вероятность 73%), либо есть только один атом алюминия (вероятность 23%). Вероятность обнаружить два атома составляет 3%, а вероятность обнаружить четыре или более атомов укладывается в 1%.

Отсюда легко заметить, что при статистической погрешности мессбауэровского эксперимента $\sim 3-4\%$ достаточно использовать суперпозицию двух парциальных спектров в форме секстетов. Один из них отвечает локальным окружениям с отсутствием атомов алюминия в первой координационной сфере ($m=0$), а другой – окружению с одним атомом алюминия в первой координационной сфере ($m=1$).

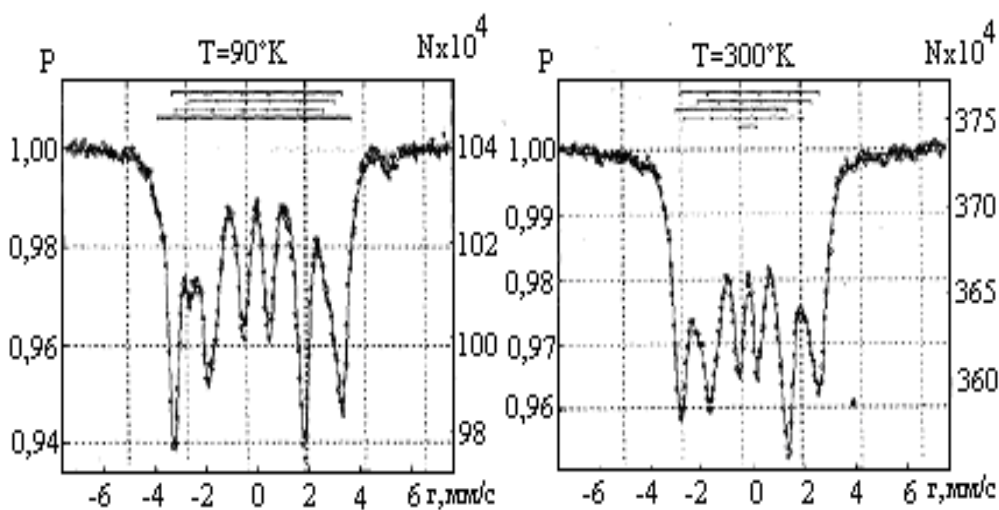


Рис. 29. Мессбауэровские спектры $Y(Fe_{0,95}Al_{0,05})_2$ при температурах 90 и 300 К.

Анализ результатов расшифровки мессбауэровских спектров показал, что в сплаве состава $x=0,05$ в фазе $S15$ реализуется однородное локальное распределение атомов примеси, отвечающие статистическим закономерностям.

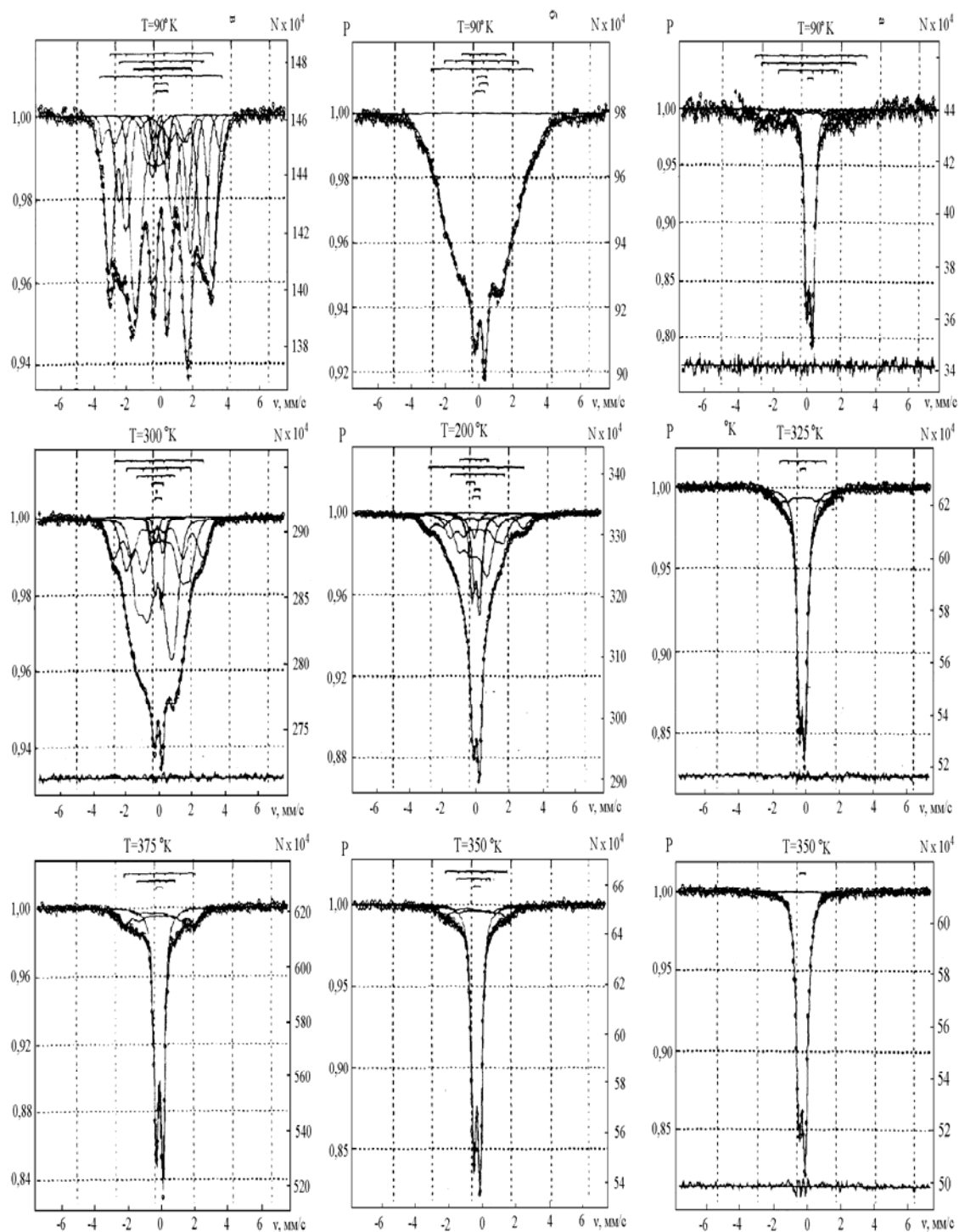


Рис. 30. Серия температурных мессбауэровских спектров сплавов $Y(Fe_{1-x}Al_x)_2$ при $x=0,1$ (а); $0,15$ (б); $0,2$ (в).

Следующие серии температурных мессбауэровских измерений были проведены на образцах сплавов составов (по x): 0,10; 0,15; и 0,20 при различных температурах в пределах от 90 до 375 К (рис. 30).

Видно, что при температуре 90 К спектр весьма сложен. Расчеты, выполненные с использованием модели биномиального распределения, показали, что интегральный спектр можно разложить на три парциальных спектра, демонстрирующих зеемановское расщепление на три секстета.

При обработке мессбауэровских спектров были получены данные о соотношении интенсивностей парциальных спектров, которые в пределах точности эксперимента согласуются с данными, полученными в результате модельных расчетов. Это указывает на то, что и в сплавах составов $0,1 \leq x \leq 0,2$ реализуется однородное статистическое распределение атомов примеси алюминия.

По мере повышения температуры величина сверхтонких полей уменьшается, а часть секстетов трансформируется в дублеты. Используя результаты мессбауэровских измерений, мы рассчитали величины отношений площадей секстетов ко всей интегральной площади спектра при различных температурах. На рис. 31 приведены кривые температурных зависимостей отношений площадей для сплавов составов $x = 0,1$; 0,15 и 0,2. Поскольку парциальные спектры в форме секстетов характеризуют магнитоупорядоченное состояние сплавов, то легко понять, что исчезновение секстетов связано с переходом сплавов в парамагнитное состояние.

Температурные мессбауэровские измерения сплавов состава $x=0,2$ показали, что даже при 90 К спектр представляет собой парамагнитный дублет. Однако при внимательном анализе фона спектра удалось выявить наличие парциальных спектров в форме секстетов, характерных для фазы YFe_3 . При повышении температуры выше 350 К от этих секстетов не остается и следа.

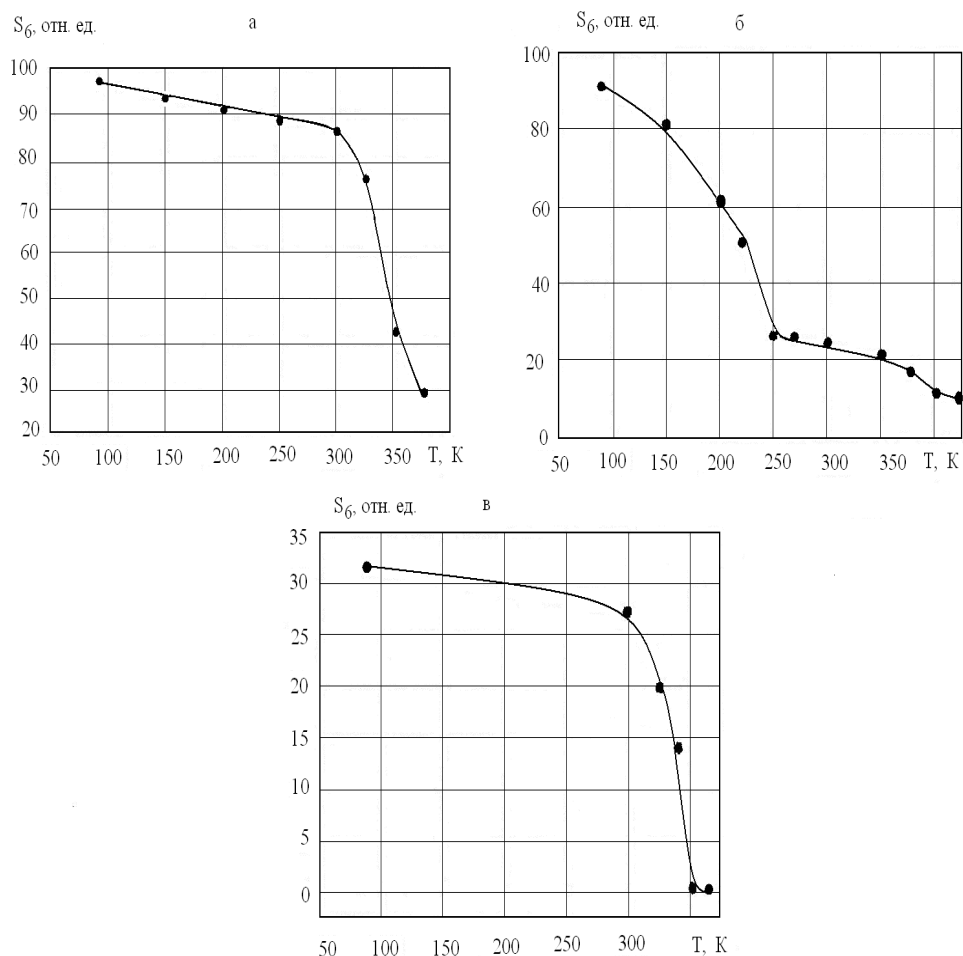


Рис. 31. Температурные зависимости площадей ко всей интегральной площади спектра при $x=0.1$ (а), $0,15$ (б), $0,2$ (в).

В принципе подавляющее большинство структурных типов интерметаллических соединений элементов с 3d-переходными являются политипами и могут легко преобразовываться друг в друга путем направленного смещения вдоль плотноупакованных слоев с гексагональной симметрией. В работе [2] показано, что в кристалло - структурном плане соединения YFe_2 и YFe_3 родственны друг другу в отношении координации атомов. Они могут быть представлены как плотные упаковки единичных структурных блоков, являющихся по существу структурами соединений RCo_5

Полевые зависимости намагниченности насыщения для образцов $x=0,1$; $0,15$ и $0,2$ были измерены при температурах 80, 300 и 450 К. (рис. 32, а).

Результаты проведенных нами измерений температурных зависимостей намагниченности насыщения в магнитном поле 100 Э представлены в графических зависимостях величин магнитных моментов M от температуры (рис. 32, б).

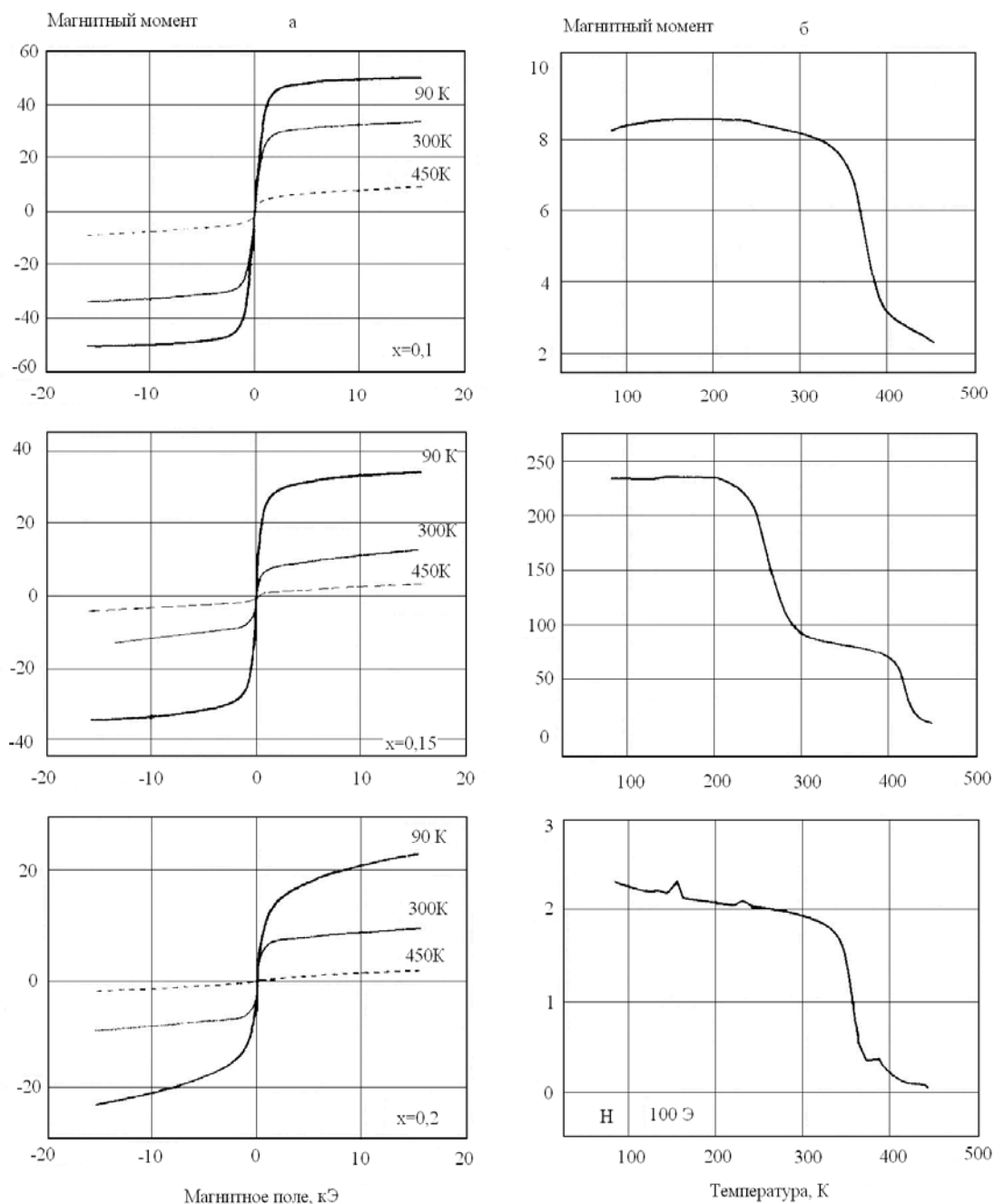


Рис. 32. Зависимости от внешнего магнитного поля намагниченности насыщения при температурах 80, 300 и 450 К (а) и магнитных моментов от температуры (б) для образцов $x = 0,1$; $0,15$ и $0,2$.

Отчетливо видно, что на кривых $M(T)$ имеются две характерные температурные области, вблизи которых идет резкое уменьшение величины M . Ход этих кривых подобен ходу кривых на рис. 31. В обоих случаях эти аномалии обусловлены магнитными фазовыми переходами в YFe_2 (типа C15) и YFe_3 (ромбоэдрическая структура) из ферромагнитного в парамагнитное состояние.

Концентрационные зависимости температур Кюри T_C для сплавов YFe_3 и $Y(Fe_{1-x}Al_x)_2$ приведены на рис. 33. Видно, что в обоих случаях эти зависимости практически линейны.

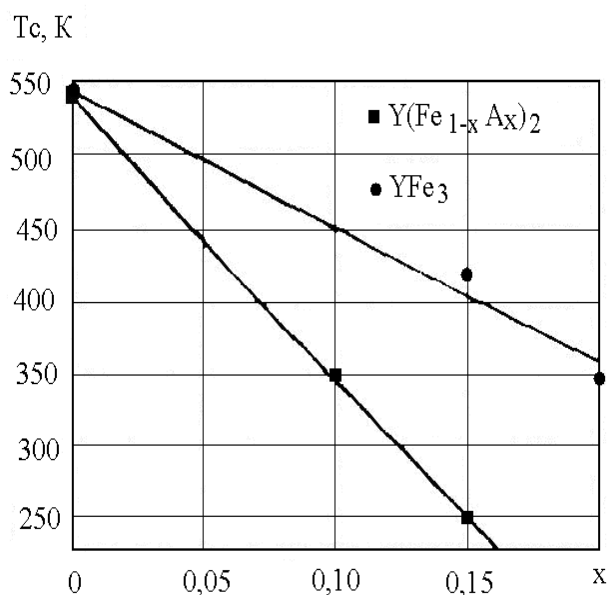


Рис. 33. Концентрационные зависимости температур Кюри T_C для сплавов $Y(Fe_{1-x}Al_x)_2$ и YFe_3 .

Таким образом, нами синтезированы сплавы квазибинарной системы $Y(Fe_{1-x}Al_x)_2$ в области концентраций $0 \leq x \leq 0,2$, представляющие собой однородные твердые растворы атомов алюминия в 3d-подрешетке, и определены их кристаллоструктурные параметры. Методами температурных магнитных и мессбауэровских измерений в этих сплавах обнаружены магнитные фазовые переходы типа «порядок-беспорядок».

§ 4. 2. Структура, магнитные свойства и сверхтонкие взаимодействия на ядре ^{57}Fe в сплавах $\text{Yb}(\text{Fe}_{1-x}\text{Al}_x)_2$

4.2.1. Структурные превращения в сплавах квазибинарной системы

$\text{Yb}(\text{Fe}_{1-x}\text{Al}_x)_2$

Как было сказано выше иттербий – один из тех редкоземельных элементов, с которыми не удастся синтезировать структурный тип С15 фазы Лавеса с 3d – переходными металлами при обычных условиях синтеза. Поэтому в настоящей работе нами был проведен синтез при высокой температуре и давлении 8 ГПа сплавов квазибинарной системы $\text{Yb}(\text{Fe}_{1-x}\text{Al}_x)_2$ и были изучены фазовый состав, атомно-кристаллическая структура, кристаллоструктурные характеристики и их концентрационные зависимости. Нами были синтезированы образцы системы $\text{Yb}(\text{Fe}_{1-x}\text{Al}_x)_2$ следующих составов: $x=0$; 0,10; 0,20; 0,30; 0,35; 0,40; 0,45; 0,50; 0,55; 0,60; 0,65; 0,70; 0,75; 0,80; 0,85; 0,90; 1,00 [106,107].

В качестве основного метода исследования была выбрана рентгеновская дифрактометрия поликристаллов. Съемка рентгенограмм производилась на дифрактометре ДРОН-3М при комнатной температуре на фильтрованном излучении от железного анода. Согласно данным рентгеноструктурного анализа сплавы YbFe_2 и YbAl_2 оказались рентгеновски однофазными и изотипными кубической фазе Лавеса типа MgCu_2 (С15). Параметры элементарных ячеек этих соединений оказались равными 7,245 и 7,879 Å, соответственно.

При изоморфном замещении атомов железа атомами алюминия в системе $\text{Yb}(\text{Fe}_{1-x}\text{Al}_x)_2$ от $x=0$ до $x=0,40$ дифракционная картина не изменяется и остается характерной для кубической фазы Лавеса С15. Параметр элементарной ячейки при этом возрастает от 7,245 до 7,406 Å. Это свидетельствует о том, что в этой области концентраций в системе формируется твердый раствор

алюминия в 3d-подрешетке железа фазы C15. Дальнейшее увеличение концентрации алюминия в системе приводит к формированию двухфазной области. Более высокое содержание алюминия в системе $\text{Yb}(\text{Fe}_{1-x}\text{Al}_x)_2$ приводит к тому, что в области составов $0,55 \leq x \leq 0,70$ формируются сплавы, структура которых изотипна гексагональной фазе Лавеса типа MgZn_2 (C14). В области составов $0,85 \leq x \leq 1$ структура формирующихся сплавов изотипна кубической фазе Лавеса типа MgCu_2 (C15), а сами сплавы представляют собой твердый раствор атомов железа в алюминиевой 3d-подрешетке. Эти области твердых растворов на основе интерметаллидов YbFe_2 и YbAl_2 , изотипных кубической фазе Лавеса C15, отделены от области сплавов промежуточных составов $0,55 \leq x \leq 0,70$, у которых структура изотипна гексагональной фазе Лавеса C14, концентрационными областями, состоящими из двух фаз: C14 и C15. Одна двухфазная область заключена в промежутке $0,45 \leq x \leq 0,50$, а другая — в промежутке $0,75 \leq x \leq 0,80$ (рис.34).

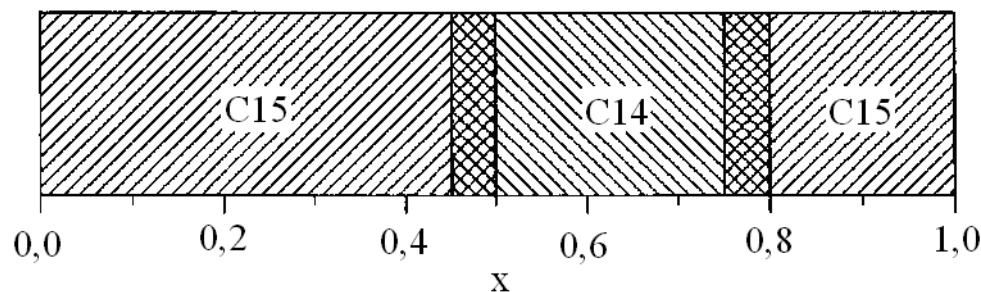


Рис. 34. Концентрационные области существования различных типов фаз Лавеса в системе $\text{Yb}(\text{Fe}_{1-x}\text{Al}_x)_2$.

Детальный анализ особенностей дифракционной картины сплавов составов $x=0,45$ и $0,50$ показал, что имеются место следующие изменения в форме и интенсивности отдельных дифракционных максимумов. Во-первых, соотношение интегральных интенсивностей максимумов, принадлежащих только фазе C14, и максимумов, одновременно принадлежащих фазам C14 и C15, отличается от соотношения, характерного для максимумов на

дифрактограммах однофазных гексагональных сплавов. Во-вторых, ряд дифракционных максимумов гексагональной фазы с определенными индексами (103), (201), (213), (205) слегка уширен, в то время как ширина дифракционных максимумов (110), (112), (302), (220) осталась неизменной. Это свидетельствует о появлении внутри кристаллов гексагональной фазы локальных областей с дефектами упаковки [4]. К сожалению, очень низкая интенсивность дифракционного максимума (104) не позволила оценить отдельно концентрацию дефектов упаковки двойникового и деформационного типов.

Результаты рентгенографических определений кристаллоструктурных характеристик сплавов квазибинарной системы $\text{Yb}(\text{Fe}_{1-x}\text{Al}_x)_2$ аккумулярованы в таблице 2. Кроме таких характеристик как параметры элементарных ячеек и их объем, в таблице приведены данные и о фазовом составе сплавов.

Известно, что кристаллические структуры C15 C14 родственны друг другу в отношении координации атомов и отличаются лишь последовательностью упаковки двойных слоев [108]. Для количественных сопоставлений этих фаз мы использовали не параметры элементарных ячеек, а такие характеристики, как объем $V_{\text{ф.е.}}$, приходящийся на формульную единицу. Эти данные также приведены в таблице 2.

Графики концентрационных зависимостей параметров элементарных ячеек, а также их объемов $V_{\text{э.я.}}$ и объемов $V_{\text{ф.е.}}$, приходящихся на формульную единицу приведены на рис.35. Кроме того, на этом же рисунке приведены данные об отношениях c/a как для сплавов с гексагональной структурой, так и в пересчете для сплавов с кубической структурой.

Таблица 2.

Фазовый состав и кристаллоструктурные характеристики сплавов
квазибинарной системы $\text{Yb}(\text{Fe}_{1-x}\text{Al}_x)_2$.

x	$a, \text{Å}$ (± 0.003)	$c, \text{Å}$ (± 0.004)	$V_{\text{эя}}, \text{Å}^3$ (± 0.08)	$V_{\text{фе}}, \text{Å}^3$ (± 0.06)	Фазовый состав
0	7.245	-	380.29	47.53	C15
0.10	7.306	-	389.98	48.75	C15
0.20	7.327	-	393.34	49.17	C15
0.30	7.389	-	403.42	50.43	C15
0.35	7.378	-	401.62	50.20	C15
0.40	7.406	-	406.21	50.78	C15
0.45	7.411	-	407.03	50.89	C15+C14
0.50	5.278	8.610	207.71	51.93	C14+C15
0.55	5.288	8.634	209.08	52.27	C14
0.60	5.308	8.676	211.69	52.92	C14
0.65	5.352	8.736	216.70	54.17	C14
0.70	5.360	8.766	218.10	54.52	C14
0.75	5.400	8.808	222.42	55.60	C14+C15
0.80	7.673	-	451.75	56.47	C15+C14
0.85	7.723	-	460.64	57.58	C15
0.90	7.755	-	466.39	58.30	C15
1	7.879	-	489.12	61.14	C15

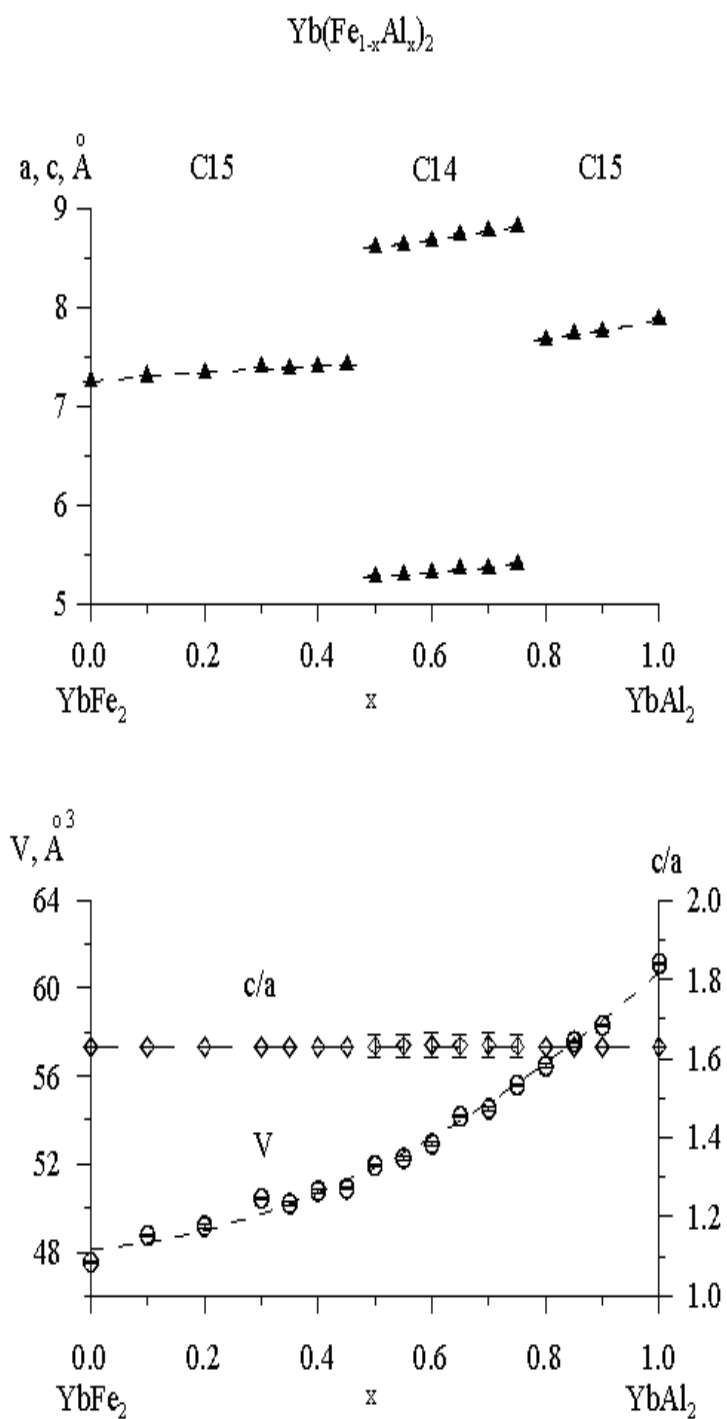


Рис. 35. Графики концентрационных зависимостей параметров элементарных ячеек, их отношения c/a и объёма $V_{\text{ф.е.}}$ приходящегося на формульную единицу $V_{\text{ф.е.}}$.

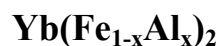
Как видно из приведенных графиков, изоморфное замещение атомов железа атомами алюминия сопровождается монотонным возрастанием всех параметров, однако нелинейность в ходе концентрационной зависимости наиболее четко выявляется на кривой $V_{ф.е}(x)$. Увеличение объема, приходящегося на формульную единицу, обусловлено тем, что в этих плотноупакованных структурах происходит замещение атомов железа с меньшим радиусом (металлический радиус железа $r_{Fe} = 1,26 \text{ \AA}$) атомами алюминия с большим радиусом (металлический радиус алюминия $r_{Al} = 1,43 \text{ \AA}$). Относительное изменение объема при полном замещении атомов железа атомами алюминия составляет 28,8%.

Согласно одному из правил Юм-Розери непрерывные твердые растворы в сплавах замещения не образуются, если относительная разница в радиусах атомов превышает 12%. В нашем же случае она составляет 13,5%.

Таким образом, в данной работе нами показано:

- синтез при высоких давлениях позволяет получать в системах, содержащих в качестве редкоземельного металла иттербий, сплавы с плотноупакованными структурами фаз Лавеса C14 и C15;
- в сплавах квазибинарной системы $Yb(Fe_{1-x}Al_x)_2$ не возможно получить непрерывный ряд твердых растворов замещения в 3d-подрешетке во всей области концентраций. В системе сплавов $Yb(Fe_{1-x}Al_x)_2$ имеются широкие однофазные концентрационные области, в пределах которых удается варьировать состав сплавов.

4.2.2. Мессбауэровские исследования фаз высокого давления системы



Данные интерметаллические соединения $\text{Yb}(\text{Fe}_{1-x}\text{Al}_x)_2$ как представители класса соединений стехиометрии RM_2 являются прекрасными модельными объектами для исследования локальной неоднородности сверхтонких взаимодействий [80]. Изучая сверхтонкие взаимодействия, можно получить информацию не только о локальном распределении атомов, но также и об особенностях кристаллической, электронной и магнитной структур.

В настоящей работе нами [109, 110] с помощью методов мессбауэровской спектроскопии проведены исследования сверхтонких взаимодействий на ядрах ^{57}Fe в квазибинарной системе $\text{Yb}(\text{Fe}_{1-x}\text{Al}_x)_2$ следующих составов (по x): 0; 0,10; 0,20; 0,30; 0,35; 0,40; 0,45; 0,50; 0,55; 0,60; 0,65; 0,70; 0,75; 0,80; 0,85; 0,90; 1,00.

Мессбауэровские спектры, полученные нами при комнатной температуре в геометрии поглощения представлены на рис. 36 - 45. Поскольку сплавы данной системы являются фазами переменного состава, а значит локально неоднородными системами [80], для обработки мессбауэровских спектров использовался метод восстановления функции распределения сверхтонких параметров мессбауэровского спектра [80, 111]. Спектр соединения с $x = 0$ имеет хорошо разрешенную структуру и представляет собой совокупность трех зеемановских секстетов (рис. 36), появление которых в спектре связано локальной неоднородностью атомов железа в магнитном отношении. Экспериментальный спектр был обработан с использованием тензорного подхода к описанию сверхтонких магнитных взаимодействий. Результат модельной расшифровки спектра показан на рис.36.

По виду спектра образца соединения с параметром замещения $x=0,10$ можно определить, что этот образец является многофазным (рис.37), одной из фаз является примесь $\alpha\text{-Fe}$, другую фазу, находящуюся в

магнитоупорядоченном состоянии, установить не удалось; по этой причине данный спектр был исключен из дальнейшего рассмотрения. Мессбауэровский спектр соединения $x=0,20$ представляет собой суперпозицию зеемановских двух секстетов (рис. 38). Для него было восстановлена функция распределения сверхтонких магнитных полей $p(H_n)$.

Спектр образца соединения $Yb(Fe_{1-x}Al_x)_2$ с $x=0,40$ представляет собой суперпозицию двух парциальных спектров – магнитоупорядоченного и парамагнитного типов (рис. 39). В связи с этим мы восстановили две функции распределения сверхтонких параметров - сверхтонких магнитных полей $p(H_n)$ и квадрупольных смещений $p(\epsilon)$. Анализ функции распределения $p(H_n)$ показал, что образец содержит примесь в виде α -Fe. При этом восстановленная функция распределения $p(\epsilon)$ соответствует соединению $Yb(Fe_{0,6}Al_{0,4})_2$, которое при комнатной температуре находится в парамагнитном состоянии.

Остальные соединения $Yb(Fe_{1-x}Al_x)_2$ с $x=0,30; 0,35; 0,40; 0,45; 0,50; 0,55; 0,60; 0,65; 0,70; 0,75; 0,80; 0,85; 0,90$ и $1,00$ при комнатной температуре находятся в парамагнитном состоянии. И для их спектров были восстановлены функции распределения квадрупольного смещения $p(\epsilon)$ (рис. 40 - 45).

В результате обработки мессбауэровских спектров исследуемых образцов, были определены средние значения сверхтонких параметров - сдвига мессбауэровской линии δ и квадратного смещения компонент спектра ϵ , а так же значения параметра их корреляции (таблица 3). Анализируя данные результаты, можно проследить отрицательную корреляцию между сдвигом δ мессбауэровской линии и квадрупольным смещением ϵ компонент спектра $-\partial\delta/\partial\epsilon$. Это означает, что от позиции к позиции атома железа увеличению сдвига мессбауэровской линии δ соответствует уменьшение квадрупольного смещения ϵ . Функции распределения сдвига $p(\delta)$ мессбауэровской линии с ростом концентрации Al сдвигаются в сторону увеличения положительных значений (рис. 40-45), при этом уменьшается ширина функций распределения $p(\delta)$, вырождаясь в дельта-функцию при $x=0,75$.

Результаты обработки мессбауэровских спектров соединений
системы $\text{Yb}(\text{Fe}_{1-x}\text{Al}_x)_2$.

x	σ , мм/с	ε , мм/с	$\Delta\varepsilon / \Delta\sigma$
0,00	- 0,102(2)	0,209(39)	-
0,20	-0,043(30)	0,018(11)	-
0,30	-0,057(28)	0,224(7)	-0,754(89)
0,35	-0,019(19)	0,182(8)	-0,675(74)
0,40	0,021(15)	0,157(14)	-0,444(56)
0,45	0,005(18)	0,148(11)	-0,493(82)
0,50	0,050(8)	0,124(7)	-0,444(36)
0,55	0,064(13)	0,116(11)	-0,359(67)
0,60	0,079(12)	0,109(9)	-0,454(72)
0,65	0,129(9)	0,109(9)	-0,305(53)
0,70	0,142(14)	0,106(8)	-0,5229(89)
0,75	0,171(8)	0,100(11)	-0,109(51)
0,80	0,195(8)	0,095(8)	-0,048(55)
0,85	0,213(10)	0,092(10)	-0,144(75)
0,90	0,026(7)	0,083(7)	-0,046(58)

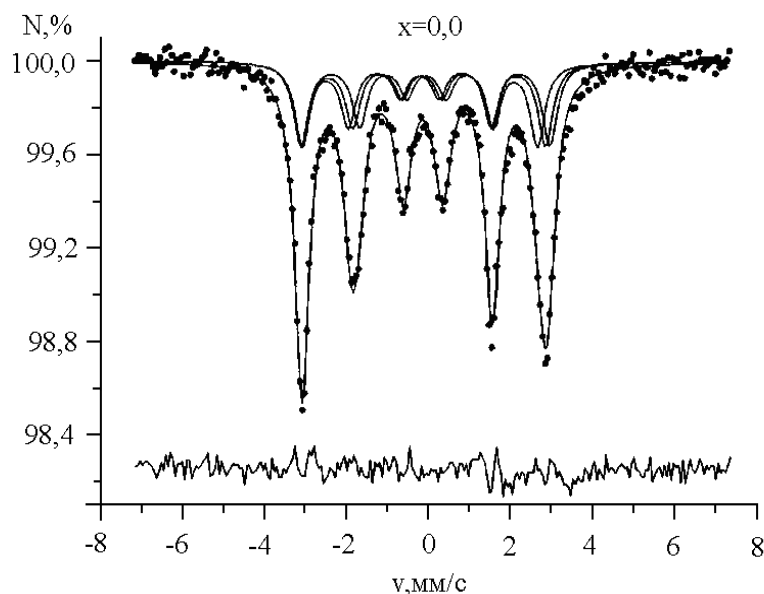


Рис. 36. Результат модельной расшифровки спектра соединения YbFe_2 в рамках тензорного описания сверхтонких магнитных взаимодействий.

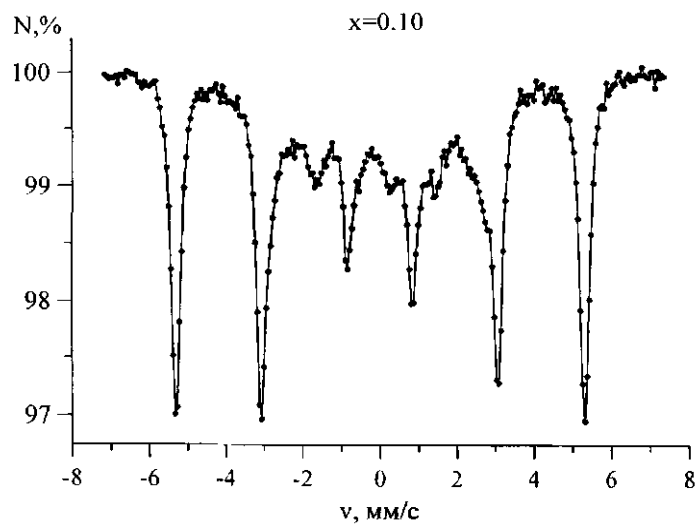


Рис. 37. Мессбауэровский спектр соединения $\text{Yb}(\text{Fe}_{0,9}\text{Al}_{0,1})_2$.

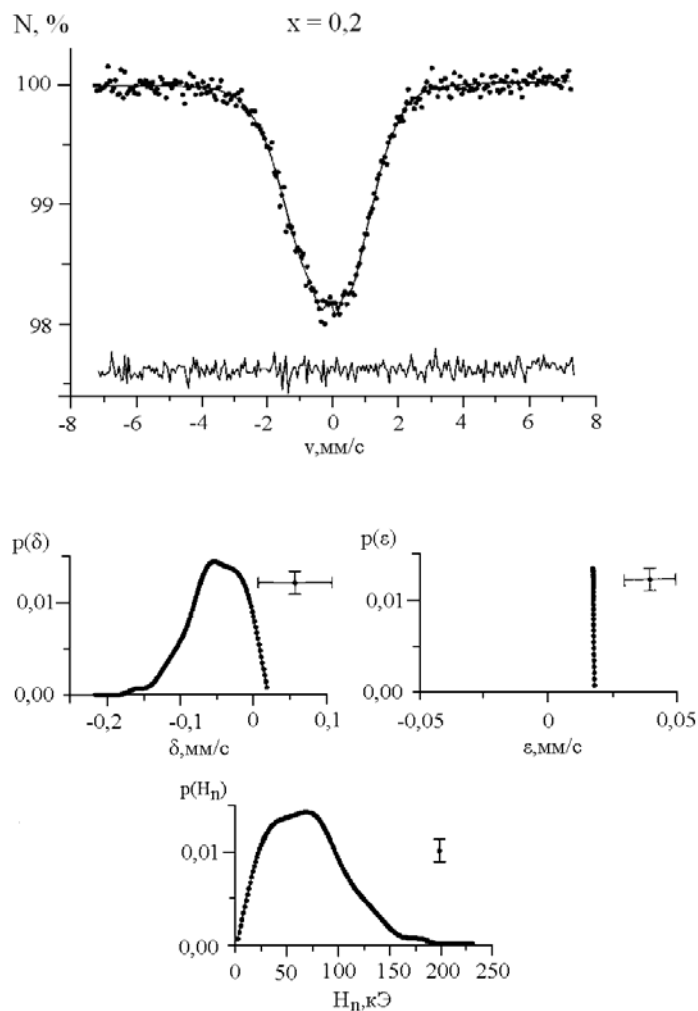


Рис. 38. Функция распределения сдвига мессбауэровской линии δ , квадрупольного смещения ϵ и сверхтонкого магнитного поля H_h для соединения $\text{Yb}(\text{Fe}_{0,8}\text{Al}_{0,2})_2$

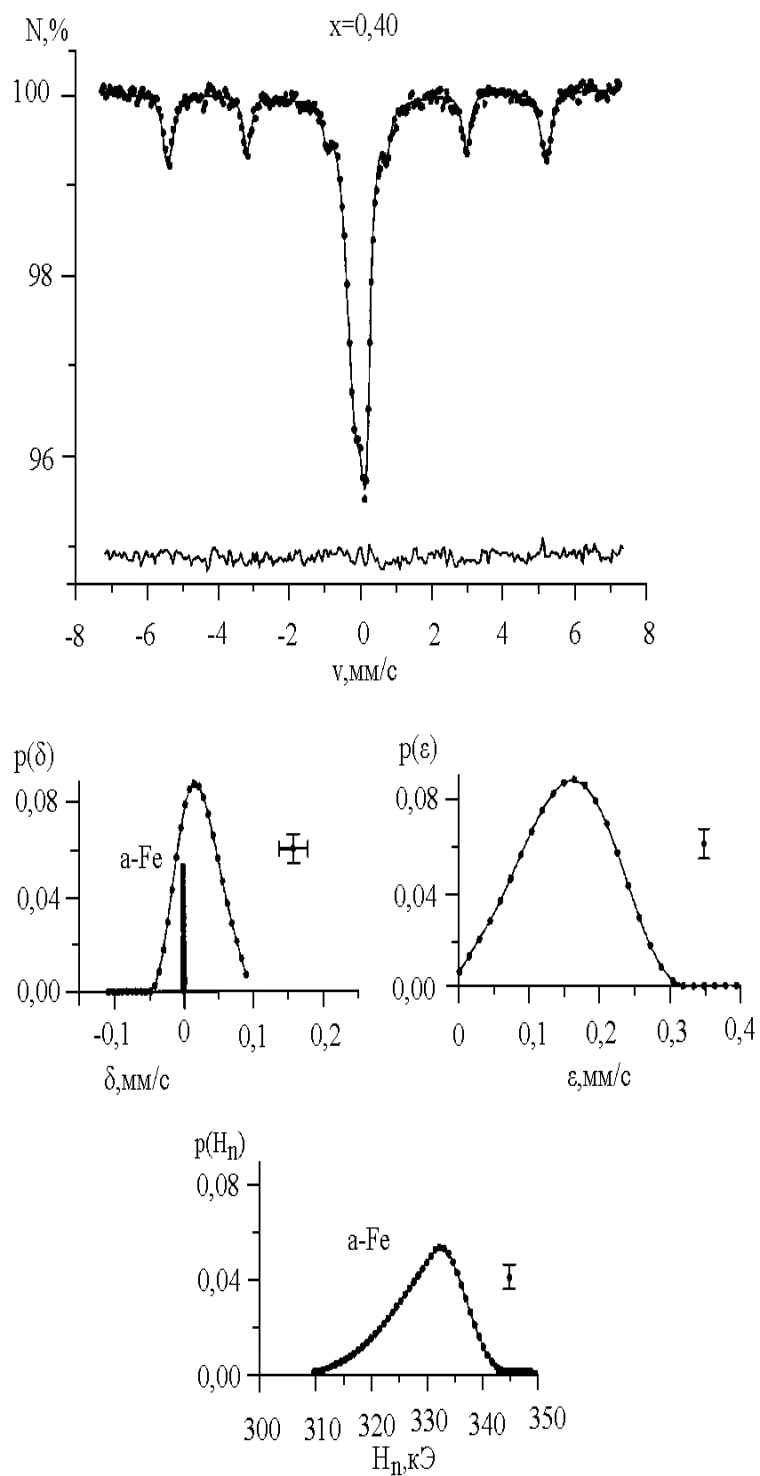


Рис. 39. Функция распределения сдвига мессбауэровской линии δ , квадрупольного смещения ϵ и сверхтонкого магнитного поля H_n для соединения $\text{Yb}(\text{Fe}_{0.6}\text{Al}_{0.4})_2$

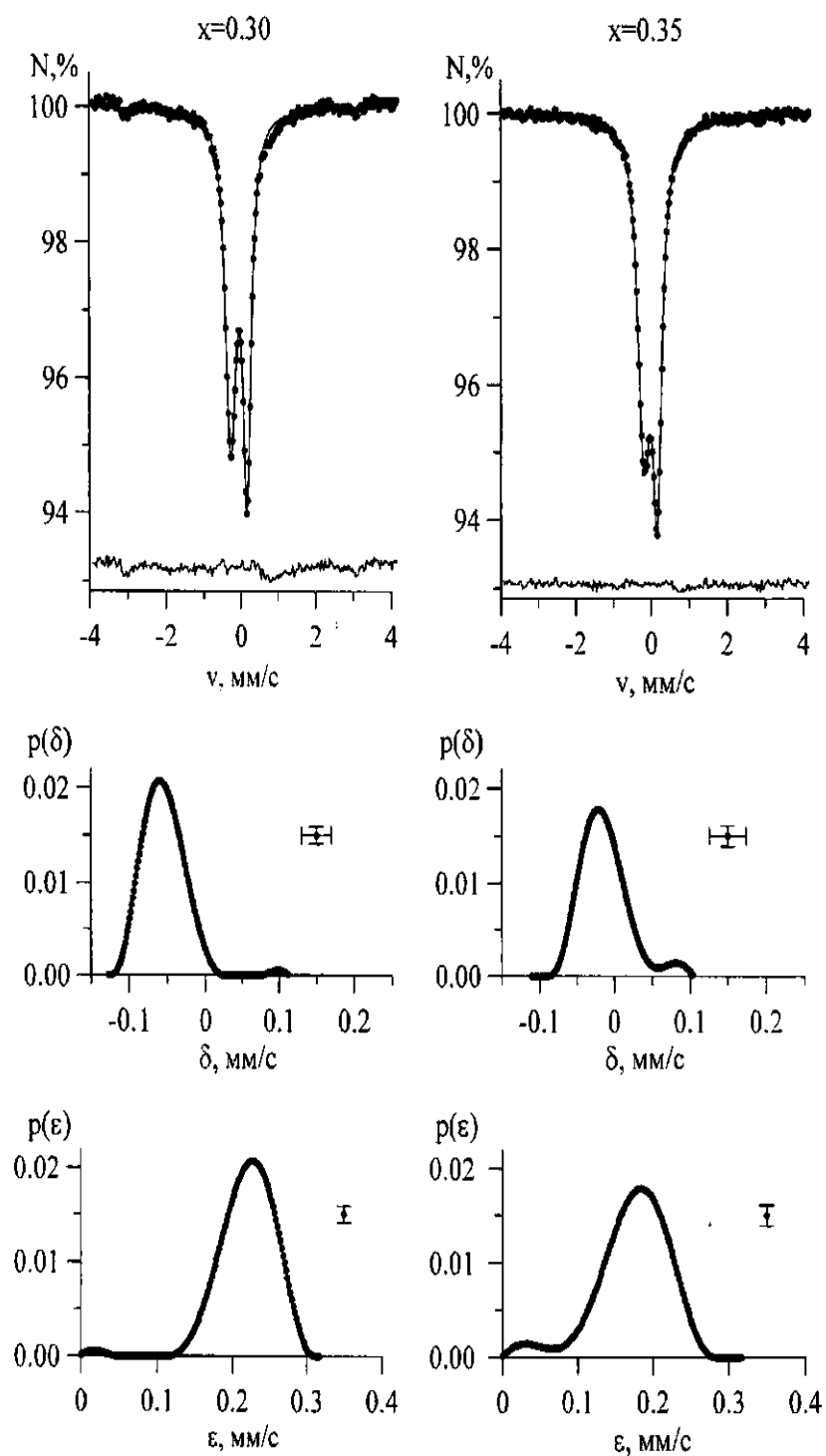


Рис. 40. Функция распределения сдвига мессбауэровской линии δ и квадрупольного смещения ϵ для соединений, находящихся в парамагнитном состоянии, $x=0,30$ и $x=0,35$.

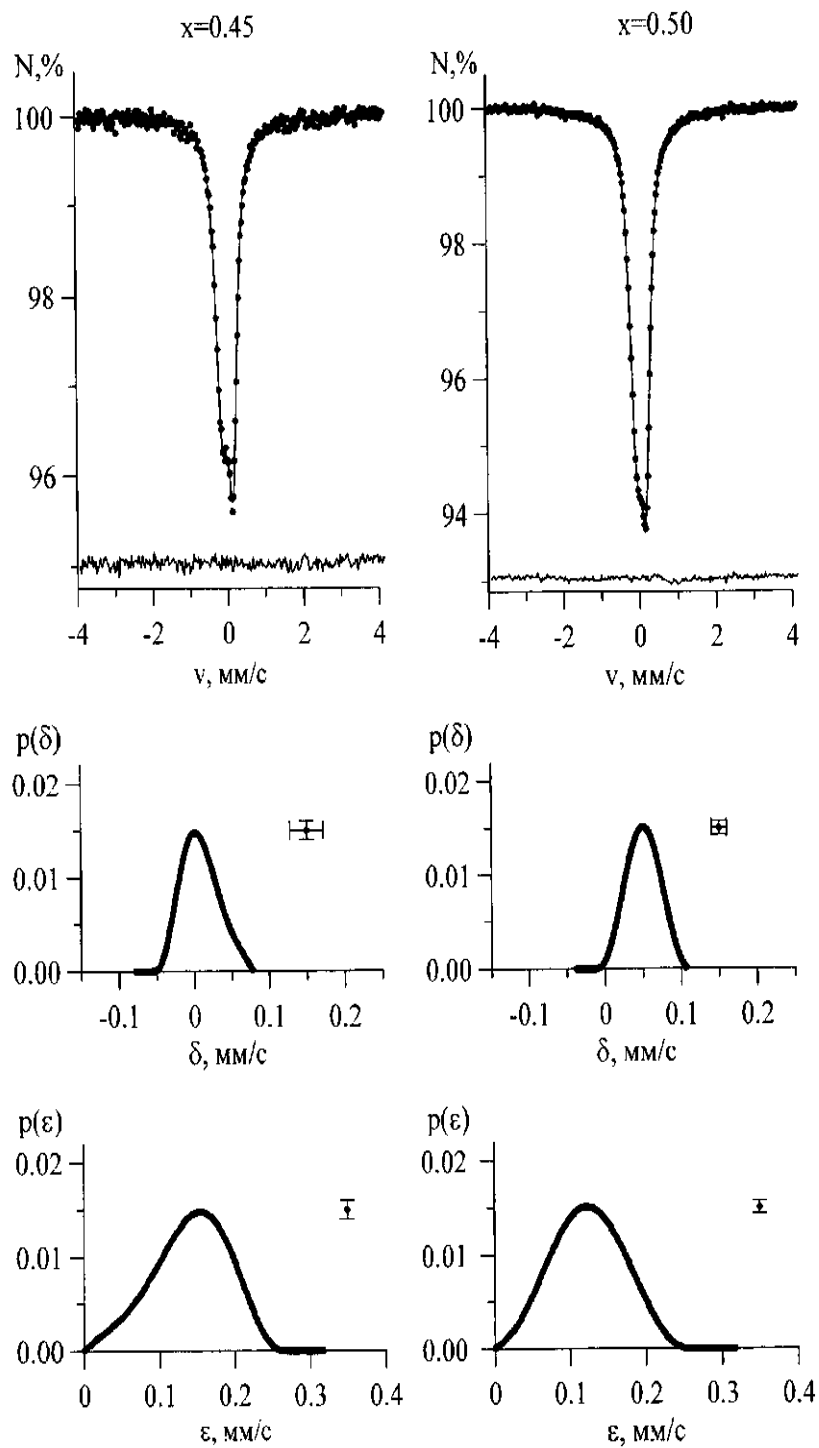


Рис. 41. Функция распределения сдвига мессбауэровской линии δ и квадрупольного смещения ϵ для соединений $x=0,45$ и $x=0,50$.

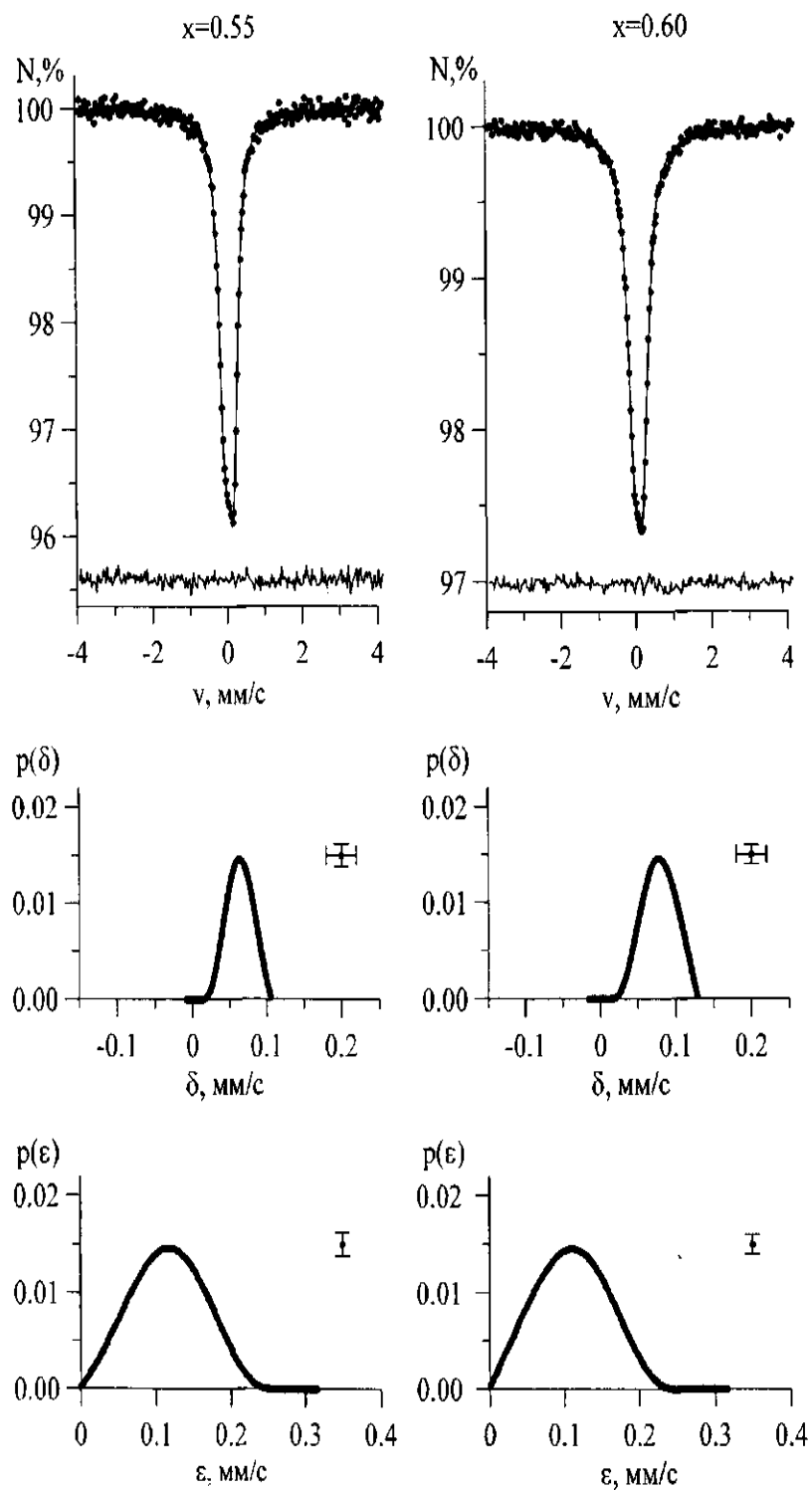


Рис. 42. Функция распределения сдвига мессбаэровской линии δ и квадрупольного смещения ϵ для соединений $x=0,55$ и $x=0,60$.

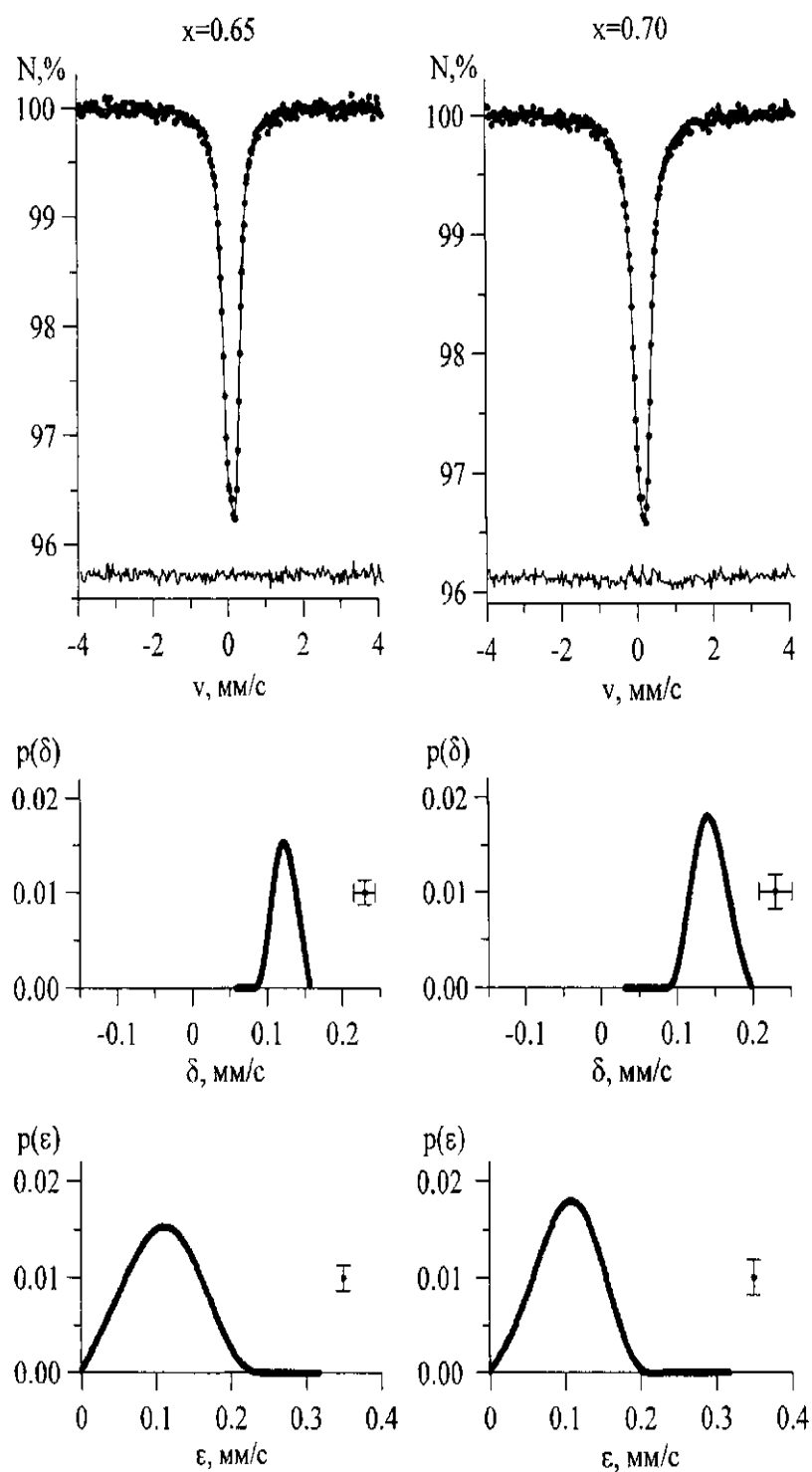


Рис. 43. Функция распределения сдвига мессбауэровской линии δ и квадрупольного смещения ϵ для соединений $x=0,65$ и $x=0,70$.

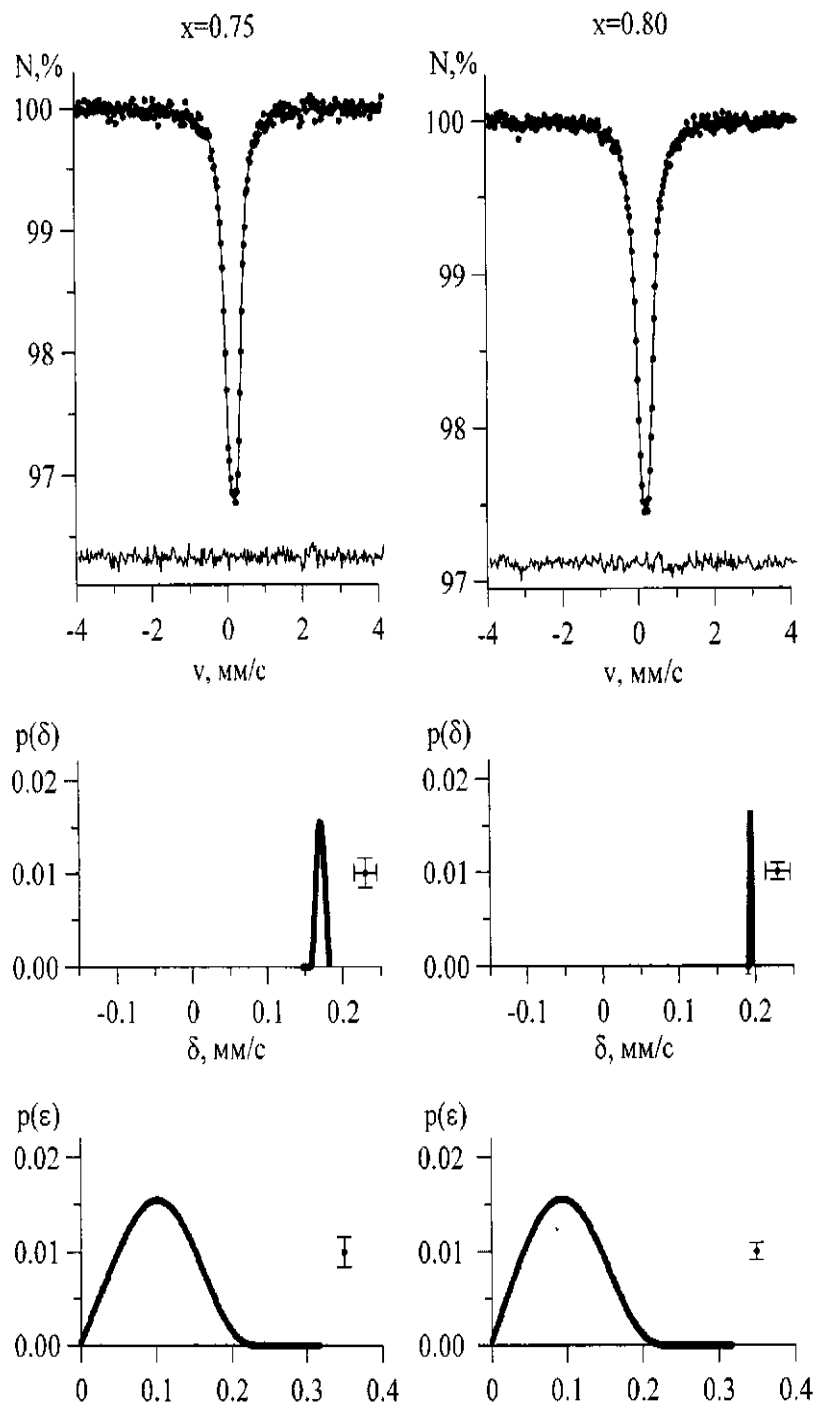


Рис. 44. Функция распределения сдвига мессбауэровской линии δ и квадрупольного смещения ϵ для соединений $x=0,75$ и $x=0,80$.

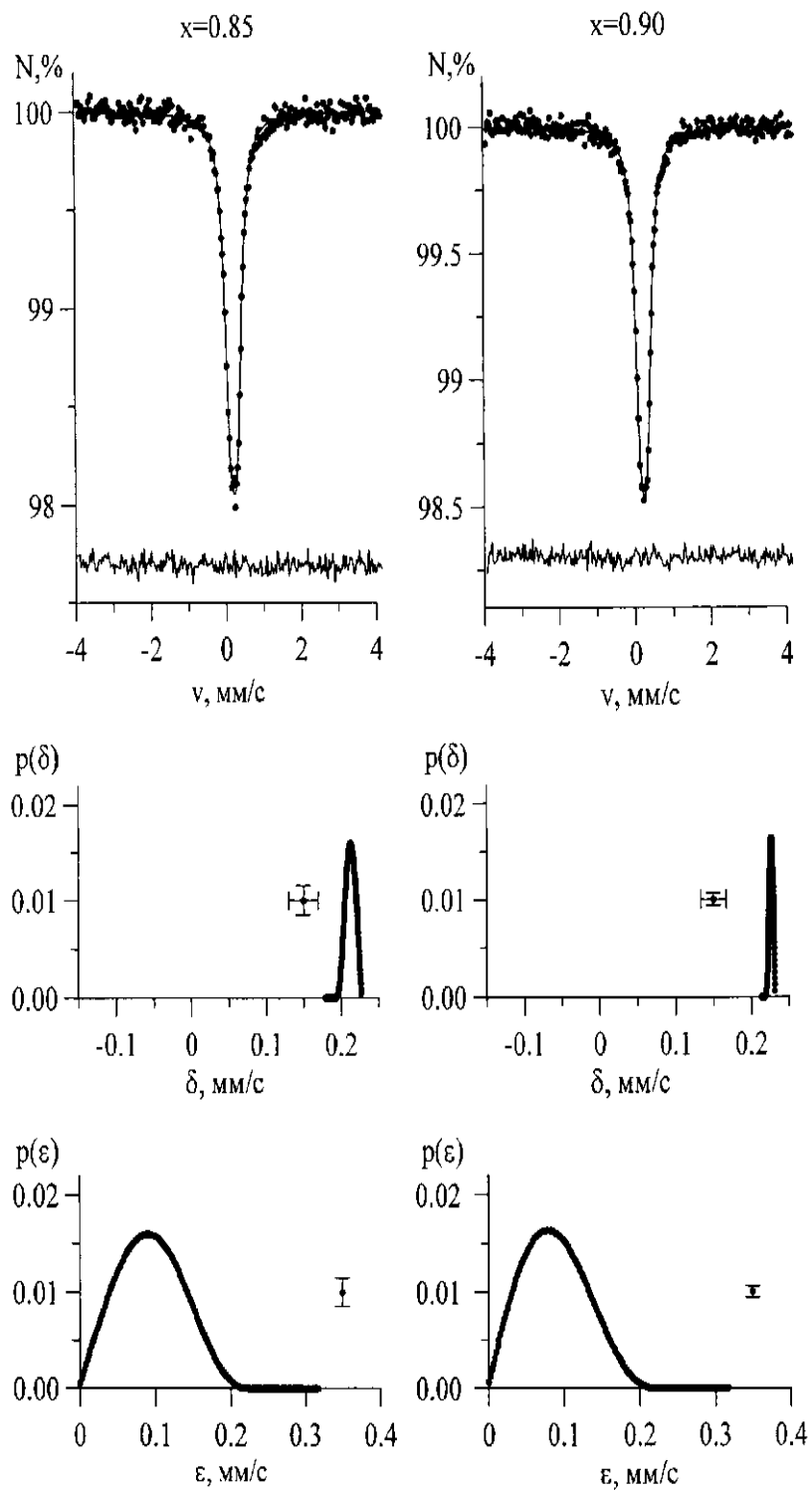


Рис. 45. Функция распределения сдвига мессбауэровской линии δ и квадрупольного смещения ϵ для соединений $x=0,85$ и $x=0,90$.

Корреляция сверхтонких параметров спектров с особенностями кристаллической структуры

В результате обработки и анализа мессбауэровских спектров были построены концентрационные зависимости сдвига $\delta(x)$ мессбауэровской линии и квадрупольного смещения $\varepsilon(x)$ компонент мессбауэровских спектров для соединений системы $\text{Yb}(\text{Fe}_{1-x}\text{Al}_x)_2$ (рис. 46).

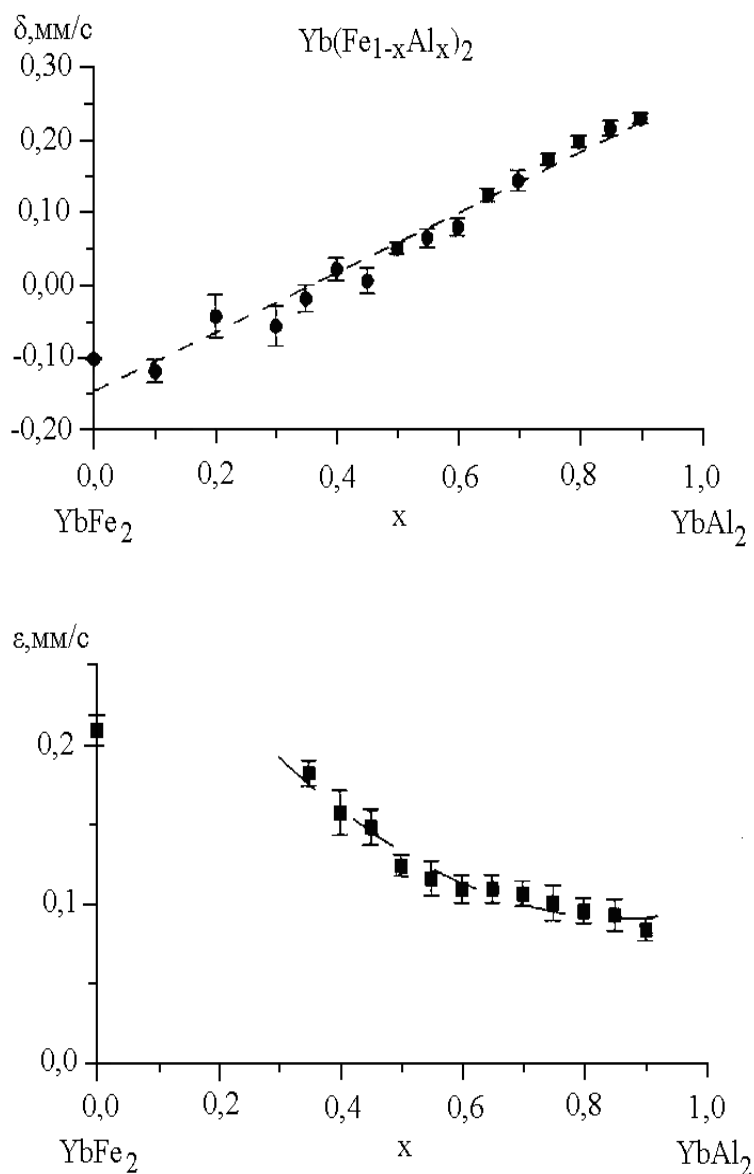


Рис. 46. Концентрационные зависимости сдвига δ мессбауэровской линии и квадрупольного смещения ε компонент спектра.

Как видно на рис. 46, зависимость $\delta(x)$ хорошо аппроксимируется линейной функцией. При увеличении концентрации Al в системе $\text{Yb}(\text{Fe}_{1-x}\text{Al}_x)_2$ наблюдается увеличение сдвига δ мессбауэровской линии, при этом значение квадрупольного смещения ϵ уменьшаются – сначала резко до концентрации $x \cong 0.5$, а затем плавно до полного замещения атомов Fe на атомы Al. Такое взаимное изменение сверхтонких параметров δ и ϵ соответствует отрицательной корреляции между ними. Для выяснения механизма влияния изменения параметров элементарной ячейки на параметры мессбауэровского спектра, были рассчитаны значения расстояний $r_{\text{Fe-M}}$ между атомами железа и ближайшими атомами переходных металлов для структур C14 и C15, которые реализуются в исследованных сплавах системы. В структуре C14 атомы переходного металла M расположены в двух неэквивалентных в кристаллографическом отношении позициях $M^{(1)}$ и $M^{(2)}$. В соответствии с этим, для них были рассчитаны расстояния для позиции $M^{(1)}$ $r_{\text{Fe-M}}^{(1)}$ и позиции $M^{(2)}$ $r_{\text{Fe-M}}^{(2)}$ (рис. 47, таблица 4).

Таблица 4.

Значения расстояний между атомами железа и ближайшими атомами

переходных металлов M для структур C14 и C15.

X	C14		C15
	$r_{\text{Fe-M}}^{(1)}$, Å	$r_{\text{Fe-M}}^{(2)}$, Å	
0,00			2,561
0,20			2,590
0,35			2,612
0,40			2,609
0,45			2,618
0,50	2,655	2,644	2,620
0,55	2,661	2,650	
0,60	2,673	2,660	
0,65	2,693	2,682	
0,70	2,701	2,687	
0,75	2,716	2,705	
0,80			2,713
0,85			2,730
0,90			2,742

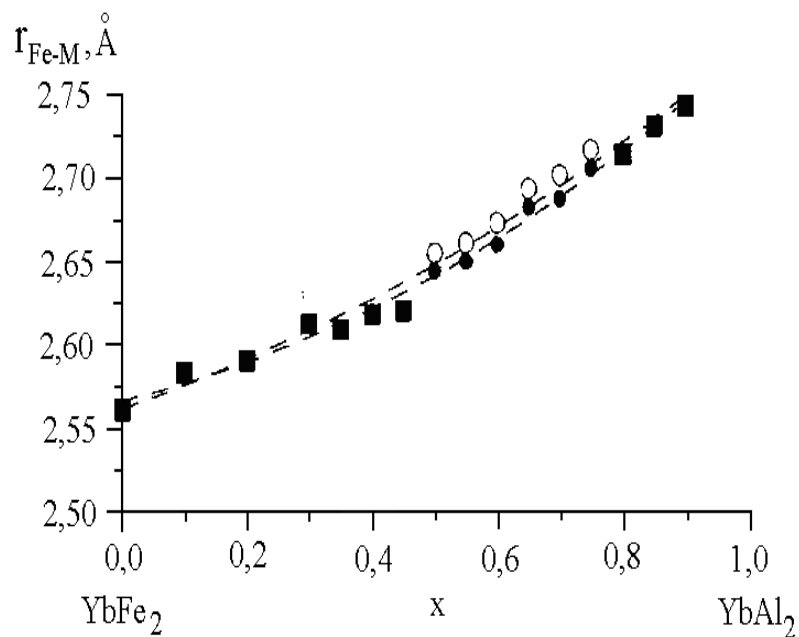


Рис. 47. Концентрационная зависимость значений расстояния $r_{\text{Fe-M}}$ между атомом железа и ближайшими атомами переходных металлов для структур C14 и C15.

В результате анализа мессбауэровских спектров обнаружена линейная корреляция сдвига мессбауэровской линии и расстояний $r_{\text{Fe-M}}$ между атомами M ближайшего окружения с коэффициентом $\partial\delta/\partial r_{\text{Fe-M}}=1,98\pm 0,02$ мм/(сÅ) (рис.48).

Известно [80,112], что аналогичная зависимость имеет место для системы $R\text{Fe}_2$, $R=\text{Pr, Nd, Sm, Gd, Tb, Dy, No, Er, Yb, Lu}$ при замещении одной редкоземельной компоненты на другую. В этом случае изменение расстояния $r_{\text{Fe-Fe}}$ между атомами железа вызывает также практически линейное увеличение сдвига линии δ , но с существенно меньшим по величине коэффициентом $\partial\delta/\partial r_{\text{Fe-Fe}}=0,74\pm 0,02$ мм/с*Å, вызванное в основном только изменением степени перекрывания волновых функций атомов Fe.

Замещение атомов Fe на атомы Al в исследуемой системе $\text{Yb}(\text{Fe}_{1-x}\text{Al}_x)_2$ приводит как к изменению расстояний между атомами железа и атомами ближайшего окружения (Fe и Al), так и к замене атомов Fe на атомы Al в ближайшем окружении. Исходя из этого, можно сделать вывод, что

наблюдаемое изменение сдвига $\Delta\delta$ при изменении расстояния $\Delta r_{\text{Fe-M}}$ связано как изменением степени перекрывания волновых функций атомов Fe с волновыми функциями атомов окружения (вклад $\Delta\delta_r$), так и с заменой перекрывающихся волновых функций (вклад $\Delta\delta_{\text{at}}$).

Таким образом, изменение сдвига δ при увеличении концентраций атомов Al в соединениях $\text{Yb}(\text{Fe}_{1-x}\text{Al}_x)_2$, обусловлено двумя механизмами: различием электронных оболочек Fe и Al и различием степени перекрывания волновых функций атомов в результате изменения расстояний между ними.

Если воспользоваться полученными нами экспериментальными данными и данными, приведенными в [80], то можно осуществить разделение вкладов в сдвиг линии от действующих в случае системы $\text{Yb}(\text{Fe}_{1-x}\text{Al}_x)_2$ двух механизмов:

$$\Delta\delta = \Delta\delta_r + \Delta\delta_{\text{at}}.$$

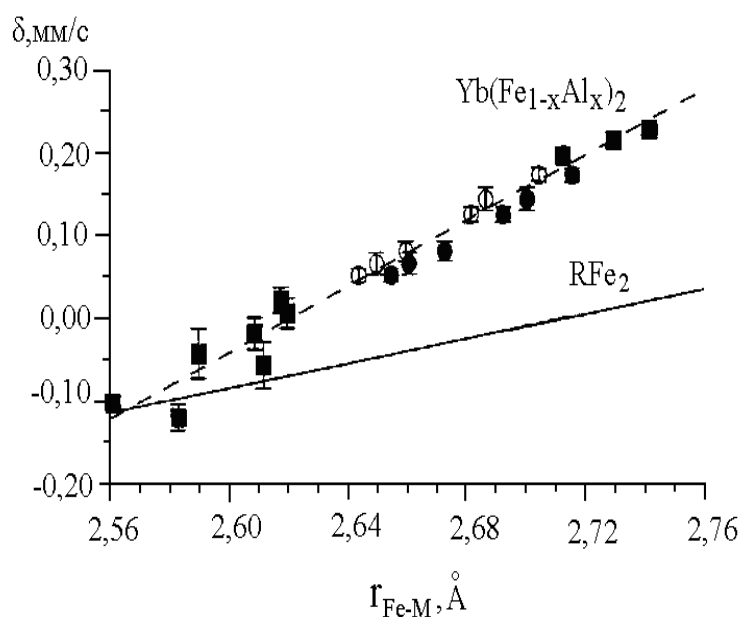


Рис. 48. Зависимость сдвига мессбауэровской линии δ от расстояния $r_{\text{Fe-M}}$ между атомом железа и атомами М ближайшего окружения.

Изменение сдвигов линии δ , связанное с замещением одного типа атомов на другой, при постоянных расстояниях между атомами может быть представлено как $\Delta\delta_{\text{at}} = (1,24 + 0,03) \Delta r_{\text{Fe-M}}$.

Учитывая значения полученных коэффициентов, интервал изменения расстояний $r_{\text{Fe-M}}$ и число соседних атомов переходного металла можно оценить изменение сдвига мессбауэровской линии ядер ^{57}Fe в соединениях $\text{Yb}(\text{Fe}_{1-x}\text{Al}_x)_2$ при замене атома Fe на Al в ближайшем окружении атома железа при постоянных расстояниях между атомами как $\Delta\delta = +0,046 \pm 0,003$ мм/с.

Как известно (см.[80,113]), квадрупольное смещение компонент спектра определяется квадрупольным моментом ядра и тензором градиента электрического поля (ГЭП). В общем случае в твердых телах ГЭП в области расположения ядра создается локализованными зарядами ионных составов окружающих атомов G_{lat} (решеточный вклад), поляризованными электронами проводимости G_c и валентными электронами мессбауэровского атома G_{val} [80]. Для выяснения роли решеточного вклада была построена зависимость ϵ от $1/V$, где $V = r^3/N$ – объем, приходящийся на формальную единицу (рис.49) и N – число формульных единиц в элементарной ячейке соединений системы $\text{Yb}(\text{Fe}_{1-x}\text{Al}_x)_2$: для структуры C15 $N=8$, а для структуры C14 $N=4$.

Эта зависимость является пропорциональной, за исключением точек, которые принадлежат малым значениям x ($x=0,35; 0,40; 0,45$). Можно заключить, что в области пропорциональной зависимости квадрупольного смещения ϵ от $1/V$ изменение тензора ГЭП в области расположения ядра в существенной мере определяется вкладом от локализованных зарядов ионных остовов атомов решетки. Как было отмечено в работах [80,114], электронный вклад (от поляризованных электронов проводимости и валентных электронов мессбауэровского атома), несмотря на противоположный знак и большую величину, оказывается практически пропорциональным вкладу от локализованных зарядов ионного остова.

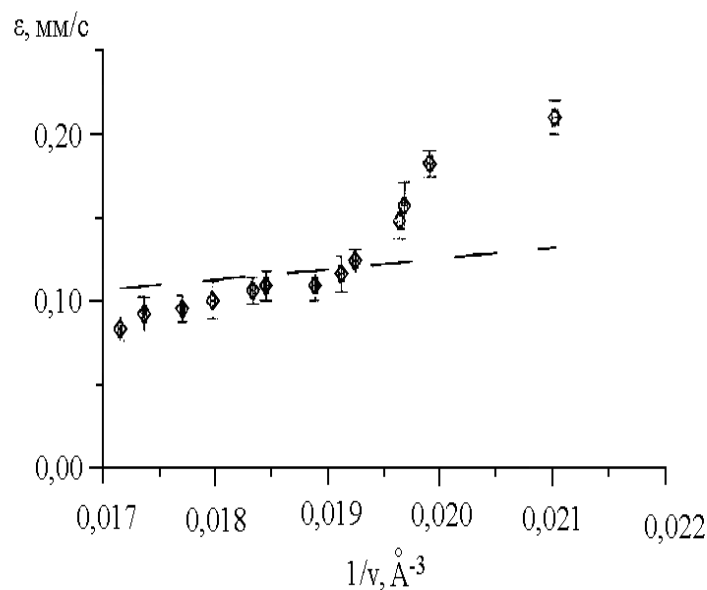


Рис. 49. Зависимость квадрупольного смещения ε от величины $1/V$ (V - объем, приходящийся на формульную единицу).

Таким образом, в результате наших исследований:

- получены концентрационные зависимости сдвига δ мессбауэровской линии и квадрупольного смещения компонент спектра ε ;
- установлена линейная корреляция сдвига мессбауэровской линии δ и расстояния от атома железа до атома ближайшего окружения $r_{\text{Fe-M}}$ с коэффициентом $\partial\delta/\partial r_{\text{Fe-M}} = (1,98 \pm 0,02)$ (мм /с*Å);
- выявлены два механизма изменения плотности электронов в области расположения ядер ^{57}Fe при увеличении концентрации Al, обусловленное различием электронных оболочек атомов Fe и Al и изменением степени перекрывания волновых функций атомов из-за изменения расстояния между ними; выделены вклады в сдвиг δ линии, обусловленные этими механизмами;
- показано, что в соединениях системы $\text{Yb}(\text{Fe}_{1-x}\text{Al}_x)_2$ со структурой C14 атомы Fe по сравнению с атомами Al предпочитают занимать позиции с точечной группой симметрии $3m$;

§ 4.3. Структура, магнитные свойства и сверхтонкие взаимодействия на ядре ^{57}Fe в сплавах $\text{Pr}(\text{Fe}_{1-x}\text{Al}_x)_2$

4.3.1. Структурные превращения в разбавленных фазах Лавеса

$\text{Pr}(\text{Fe}_{1-x}\text{Al}_x)_2$

Сплавы $\text{Pr}(\text{Fe}_{1-x}\text{Al}_x)_2$ также являются фазами высокого давления, т.к. празеодим не создает кристаллические структуры типа фаз Лавеса с 3d – переходными металлами при обычных условиях синтеза. Поэтому представляло интерес исследовать влияние разбавления 3d-подрешетки немагнитными атомами Al на структуру и магнитные свойства данной системы. Соединения системы были приготовлены с шагом $x=0,1$ на всем интервале концентраций алюминия от $x=0$ до $x=1,0$ с шагом 0,1.

Рентгеноструктурный анализ был проведен при комнатной температуре и показал, что данные сплавы обладают рядом особенностей. В результате проведенного нами рентгеноструктурного анализа [115] было установлено, что в области концентрации $0 \leq x \leq 0,2$ сплавы являются однофазными изотипными кубической фазе Лавеса C15. С увеличением концентрации алюминия наблюдается уширение дифракционных линий на дифрактограммах сплавов, что свидетельствует о начале структурного превращения в области концентраций $0,2 < x < 0,3$ в фазу, изотипную гексагональной фазе Лавеса типа C14. В области $0,3 < x < 0,5$ в сплавах наблюдается только фаза со структурой C14. В сплавах состава с $0,5 < x < 0,7$ формируется двухфазная область, состоящая из смеси фаз с гексагональной (C14) и кубической (C15) структурами. При последующем увеличении концентрации алюминия происходит уменьшение количества гексагональной фазы и в области $0,8 < x < 1$ сплавы обладают кубической структурой C15.

На рис. 50 представлены концентрационные зависимости фазового состава сплавов и параметров элементарных ячеек. Видно, что по мере роста

параметра замещения x параметры элементарной ячейки, независимо от ее типа, растут. Соответственно, растет и объем элементарной ячейки $V_{э.я.}$ и объем, приходящийся на формульную единицу $V_{ф.ед.}$.

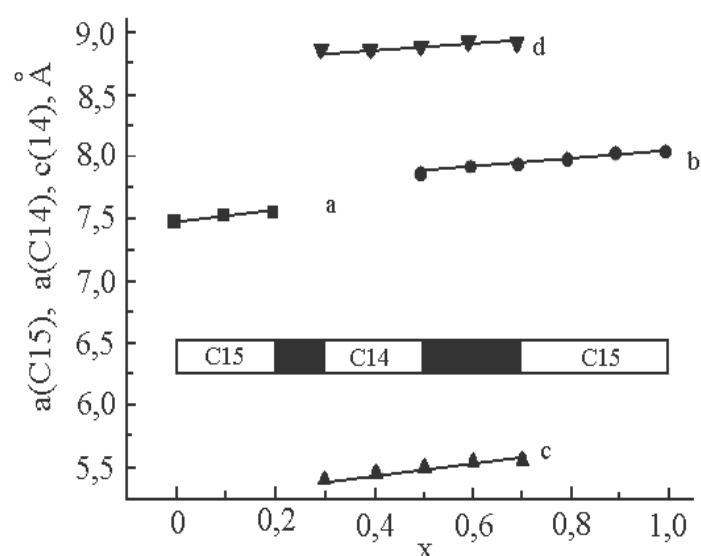


Рис. 50. Фазовый состав и параметры элементарной ячейки системы $\text{Pr}(\text{Fe}_{1-x}\text{Al}_x)_2$: а и б – параметр a (C15), с- параметр a (C14), d – параметр c (C14)

Таким образом, и в этой системе сплавов, полученных при высоком давлении, наблюдаются структурные фазовые превращения в зависимости от концентрации алюминия, введенного в подрешетку железа. Кубическая структура C15 в области концентраций алюминия $x = 0,3 \div 0,5$ переходит в гексагональную структуру C14, по обе стороны которой наблюдается двухфазные области C15+C14. это области $x = 0,2 \div 0,3$ и $x = 0,5 \div 0,7$.

4.3.2. Сверхтонкие взаимодействия на ядре ^{57}Fe в соединениях системы $\text{Pr}(\text{Fe}_{1-x}\text{Al}_x)_2$

Мессбауэровские исследования сплавов данной системы проведены нами в температурном интервале $90 \div 300$ К [116, 117]. Спектр исходного соединения PrFe_2 представляет собой сумму двух секстетов с соотношением площадей 3:1, что является характерным для многих кубических фаз Лавеса и свидетельствует о направлении оси легкого намагничивания вдоль кристаллографической оси [111]. Для соединения PrFe_2 величины сверхтонких полей на ядре ^{57}Fe и значение температуры Кюри хорошо известны из литературы [118].

Мессбауэровский спектр сплава $\text{Pr}(\text{Fe}_{0.9}\text{Al}_{0.1})_2$ представлен на рис.51. Видно, что он может быть представлен в виде суммы нескольких секстетов, отвечающих разным атомным конфигурациям около атомов железа. Используя приведенная выше биномиальная распределения для атомов примеси в кубической решетке С15

$$P^m_6(x) = C^m_6 x^m (1-x)^{6-m}$$

можно показать, что вероятность нахождения m атомов алюминия в ближайшем окружении атома железа для состава $x=0,1$ должна быть равна 0,53% для $m=0$; 35% для $m=1$ и 9,8% для $m=2$ [116]. Такое же соотношение в этом случае должно быть между площадями парциальных секстетов в суммарном мессбауэровском спектре сплава. Именно такое соотношение площадей трех основных секстетов было найдено в спектре при $T = 90$ К, а при $T = 300$ К в спектре появляется ощутимый вклад от парамагнитного дублета, доля которого от общей площади спектра составляет $\approx 20\%$.

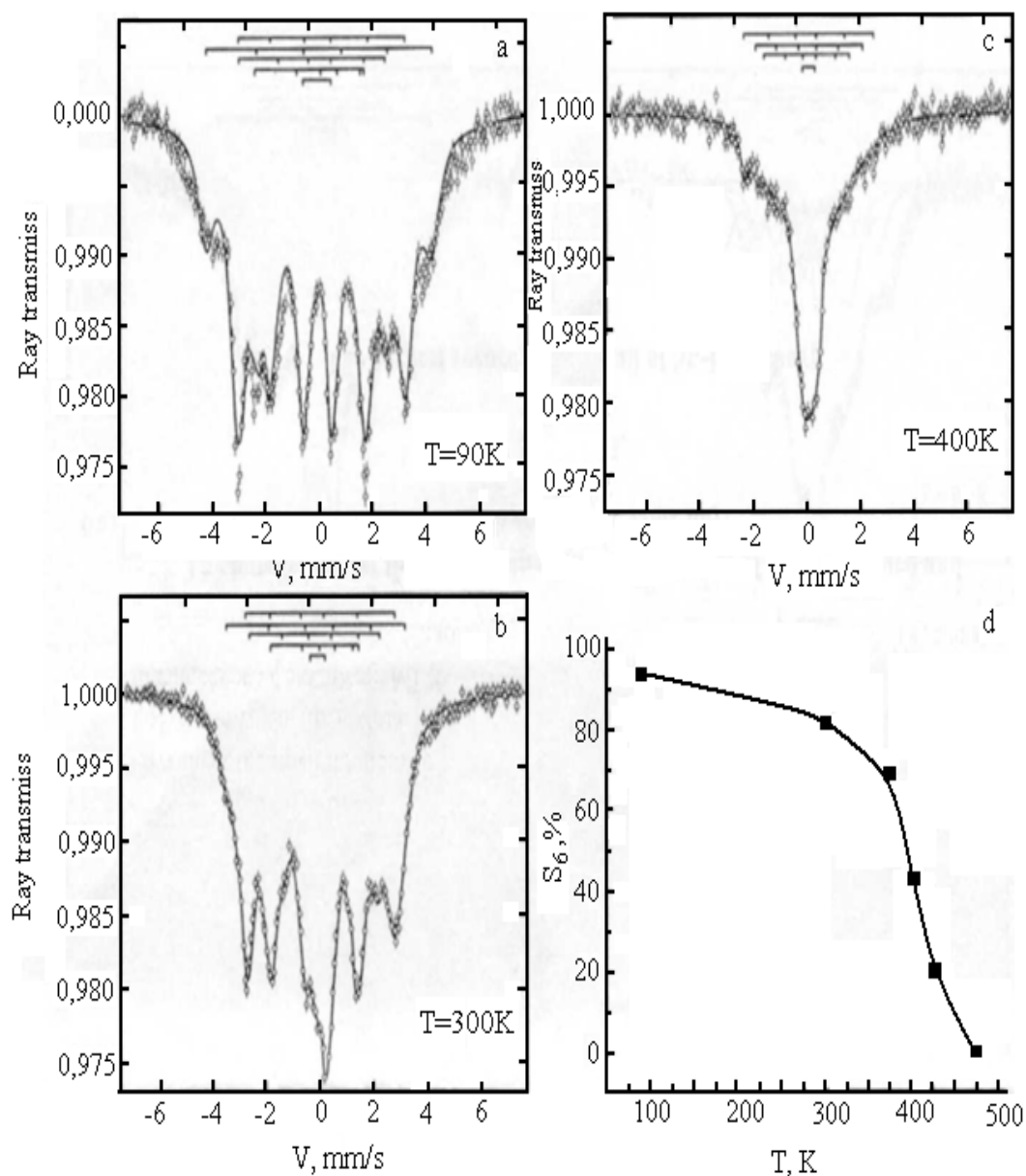


Рис.51. Мессбауэровские спектры сплавов $\text{Pr}(\text{Fe}_{0.9}\text{Al}_{0.1})_2$ (a-c) и характеристика магнитоупорядочения для сплава $x=0.1$ (d).

Исходя из модели биномиального распределения атомов алюминия вокруг атома железа, мы определили величины сверхтонких магнитных полей на ядре ^{57}Fe для разных конфигураций окружения: $m=0, 1$ и 2 . При $T=90\text{K}$ эти величины составляют 195, 170 и 130 кЭ, соответственно. При $T=300\text{K}$ эти поля равны 170, 150 и 100 кЭ. С учетом области промежуточных температур

полученные данные в пределах точности измерений демонстрируют уменьшение величины поля с ростом m практически по линейному закону: $\Delta H / \Delta m = 35$ кЭ/атом.

Спектр этого же образца при 475 К трансформируется в парамагнитный дублет. Если суммарную площадь секстетов в спектре образца принять за характеристику его магнитоупорядоченного состояния и построить относительную площадь секстетов S_6 в зависимости от температуры (рис.51), то получится кривая аналогичная кривой Нееля, и может быть определена точка Кюри данного состава.

На рис. 52-55 представлены мессбауэровские спектры сплавов, для которых параметр замещения x принимает значения $x = 0,2; 0,3; 0,4; 0,5$ и $0,6$.

Как было сказано выше, область $x = 0,2 \div 0,3$ является двухфазной областью совместного сосуществования структур C15 и C14. Поэтому спектры, представленные на рис. 52, достаточно сложны и могут быть представлены суперпозицией как минимум трех секстетов и трех дублетов. Это количество соответствует трем главным вероятностям нахождения атомов алюминия в ближайшем окружении атома железа для кубической решетки C15.

Область концентрации $x=0,4$ является в основном однофазной областью сплава с гексагональной структурой типа C14. Большое количество алюминия в сплаве привело к тому, что спектры, представленные на рис. 53, являются в основном суперпозицией парамагнитных дублетов. Образец с $x=0,4$, к сожалению, содержит примесь α -Fe, дающий характерный секстет с величиной поля $H=330$ кЭ.

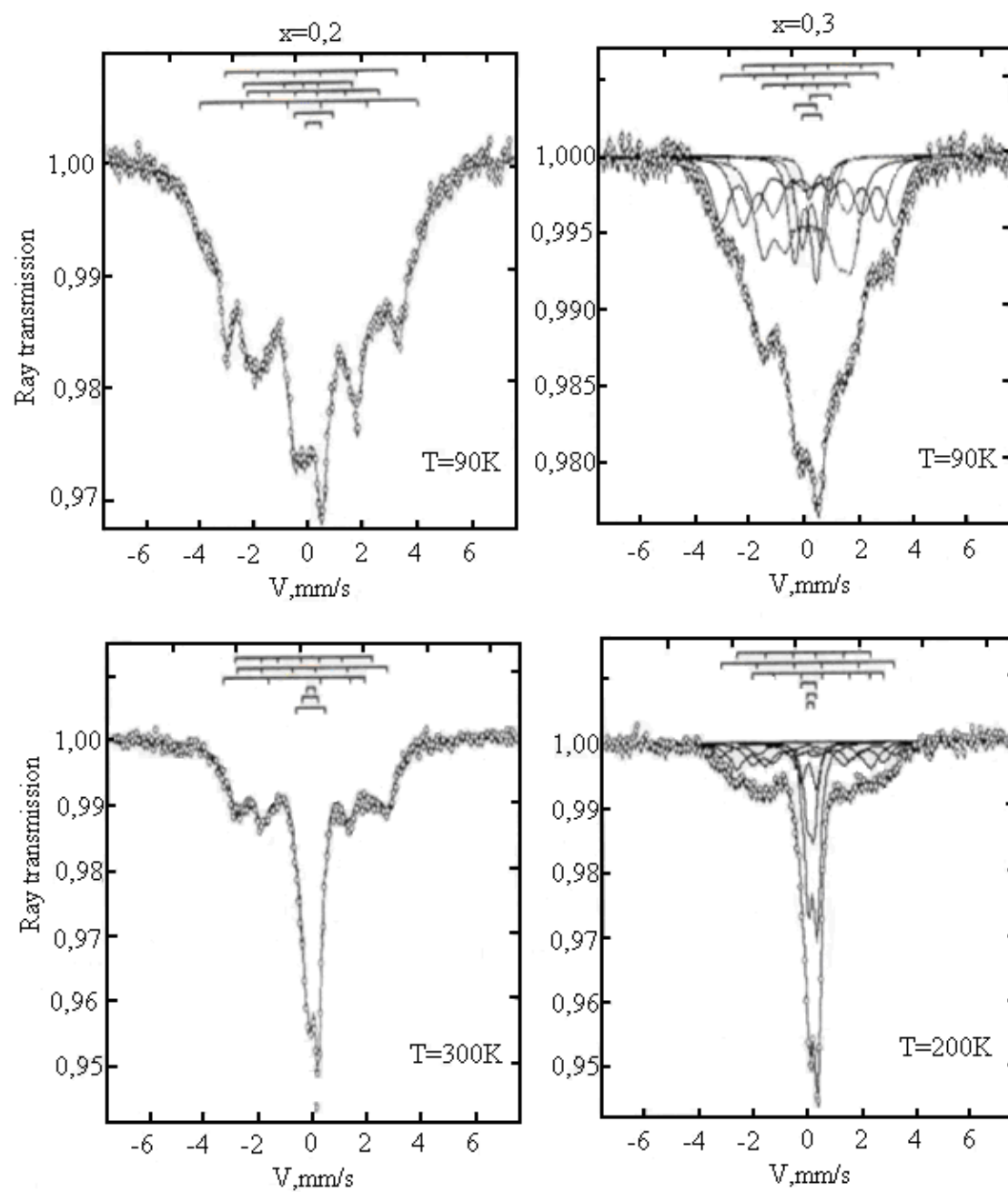


Рис. 52. Мессбауэровские спектры сплавов с содержанием алюминия $x = 0,2$ и $0,3$.

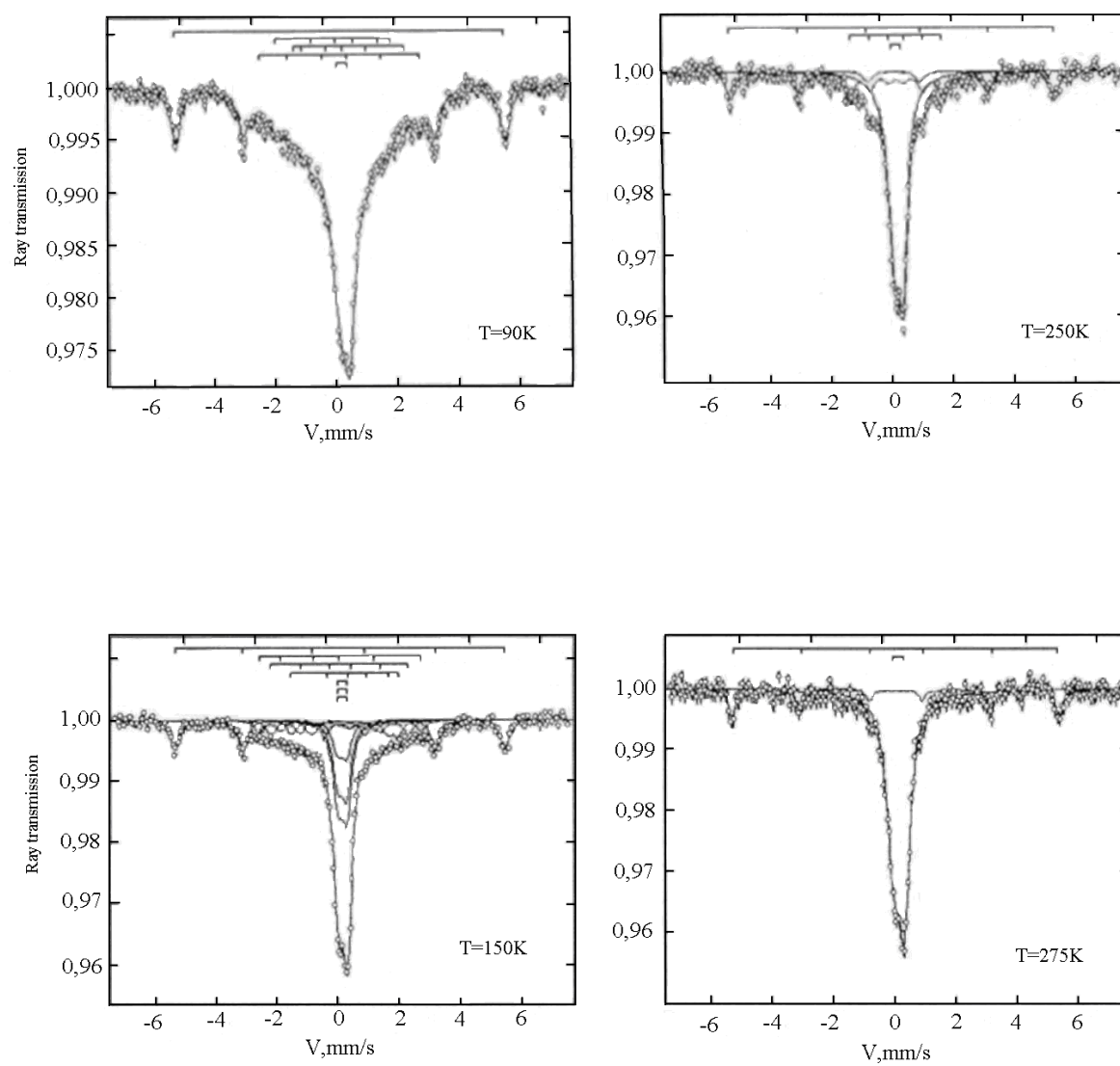


Рис. 53. Мессбауэровские спектры сплава $x=0,4$ при различных температурах.

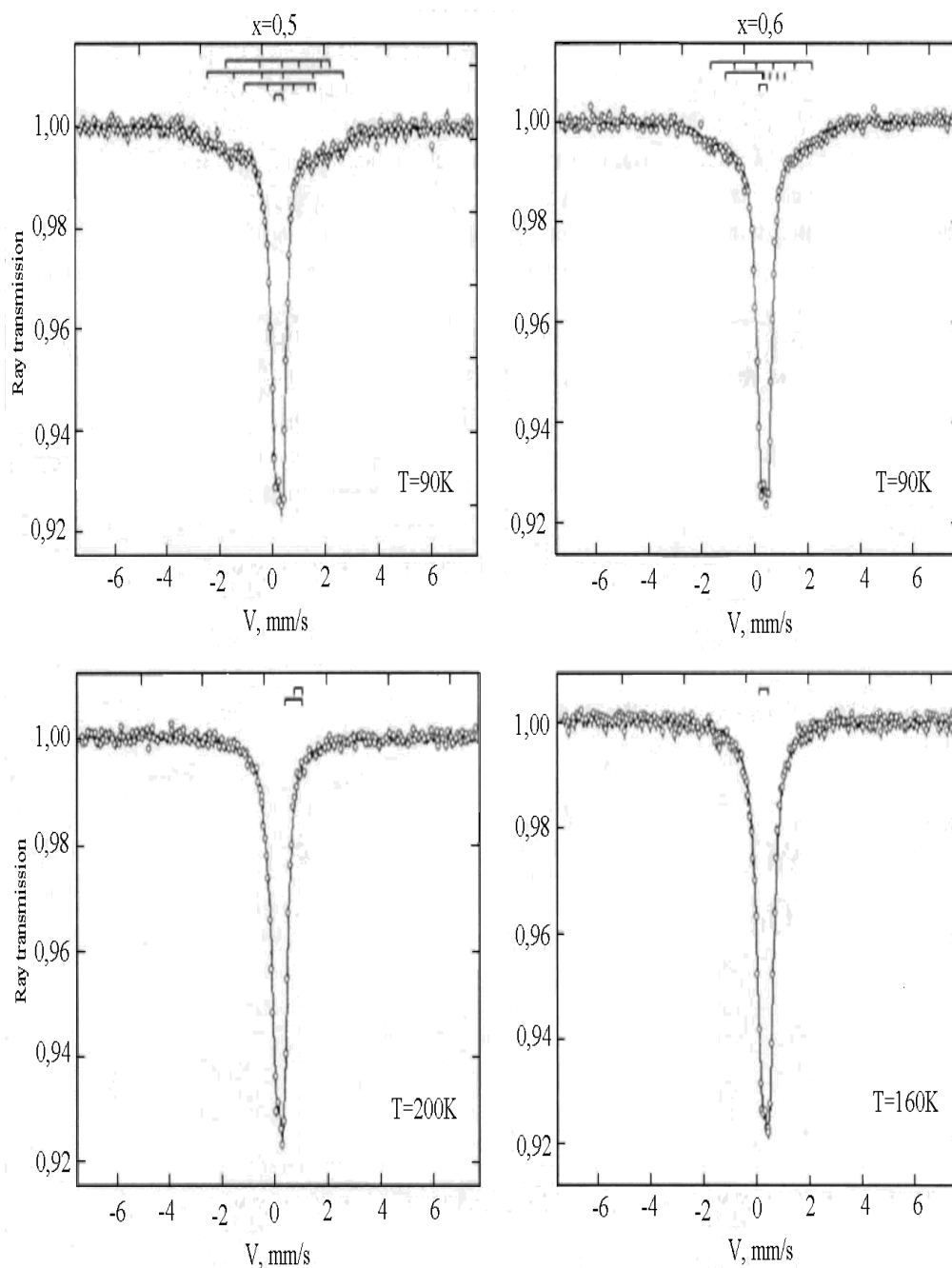


Рис. 54. Мессбауэровские спектры сплавов с $x=0,5$ и $x=0,6$ при различных температурах.

На рис. 55 приведены кривые температурных зависимостей относительных площадей секстетов S_6 для сплавов составов $x = 0,4, 0,5$ и $0,6$. На указанных образцах нами были проведены измерения магнитного момента в зависимости от температуры при охлаждении в магнитном поле 100 кЭ (рис. 56).

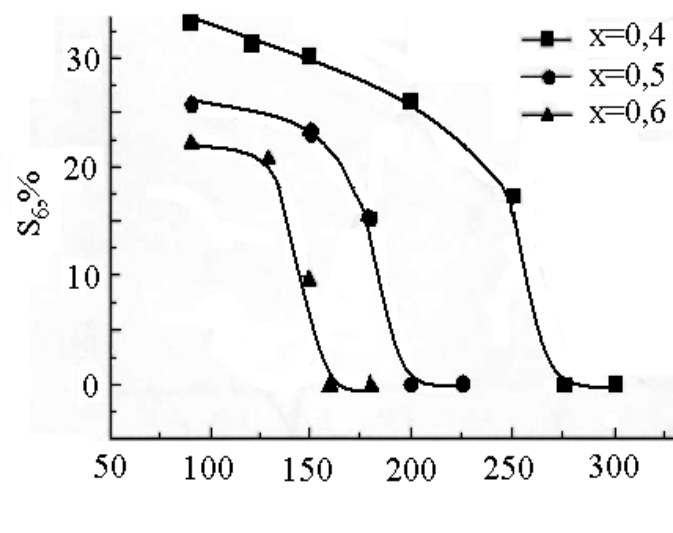


Рис. 55. Характеристики магнитоупорядочения для сплавов с $x=0.4$, 0.5 и 0.6 .

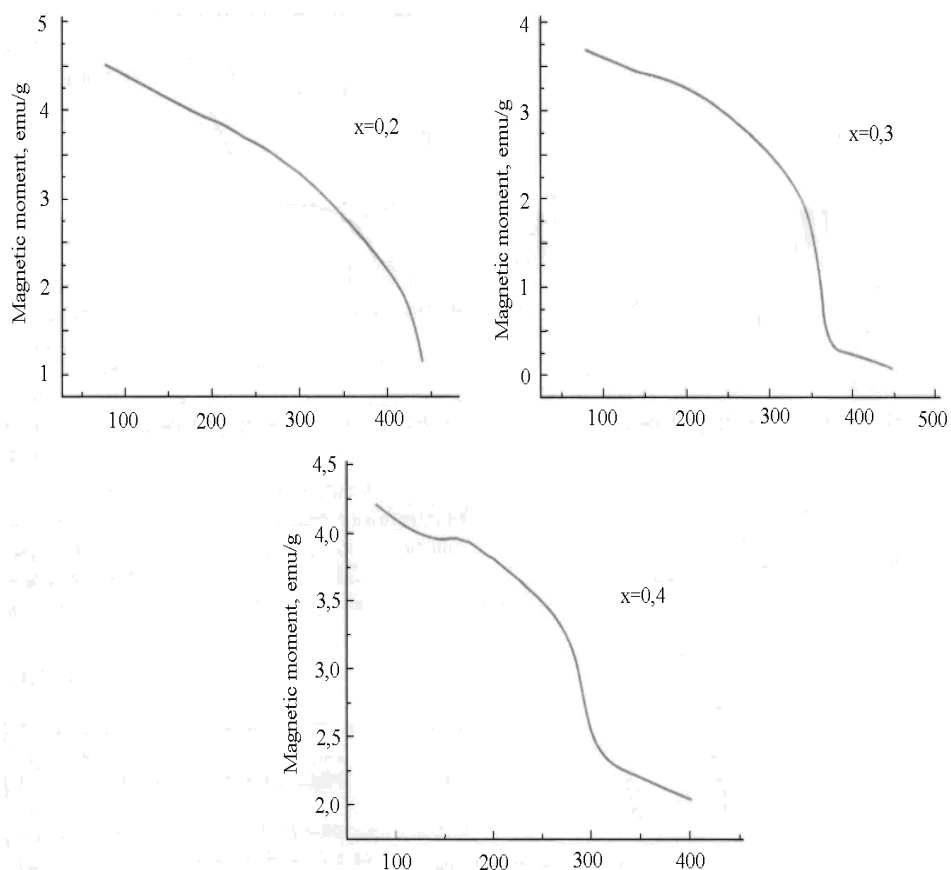


Рис. 56. Магнитные моменты сплавов с $x=0.2$; 0.3 и 0.4 в зависимости от температуры.

Из рис. 55 и 56 видно, что магнитные фазовые переходы из магнитоупорядоченного состояния в парамагнитное хорошо согласуется с данными прямых магнитных измерений.

На рис. 57 приведены значения температур Кюри сплавов $\text{Pr}(\text{Fe}_{1-x}\text{Al}_x)_2$, полученные из прямых магнитных измерений и мессбауэровских исследований, в зависимости от концентрации сплавов. Видно, что во всей области магнитного упорядочения, данные по температурам Кюри полностью совпадают в пределах ошибок измерений.

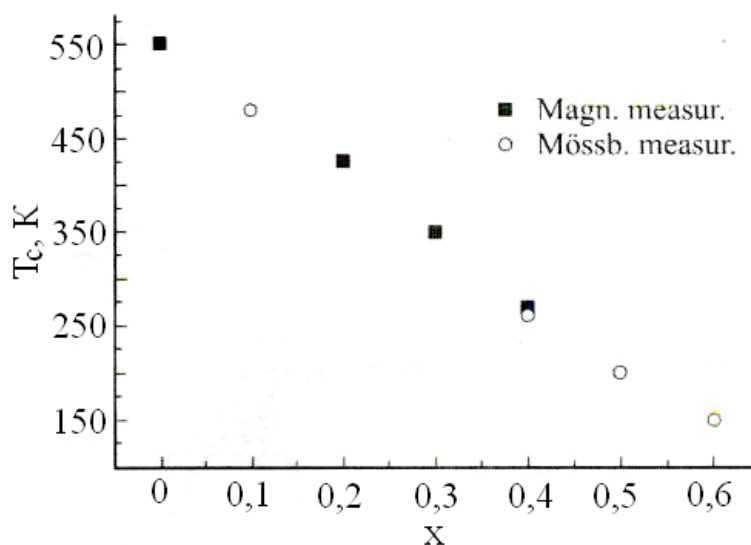


Рис. 57. Зависимость температур Кюри системы $\text{Pr}(\text{Fe}_{1-x}\text{Al}_x)_2$ от концентрации алюминия.

Таким образом, нами в работе впервые

- синтезированы при высоких давлениях сплавы квазибинарной системы $\text{Pr}(\text{Fe}_{1-x}\text{Al}_x)_2$ при концентрациях $x=0 \div 1$, выявлены области существования кубической фазы со структурой C15 и гексагональной фазы со структурой C14;
- определены параметры элементарных ячеек и построена их зависимость от концентрации алюминия;
- выявлены магнитные фазовые переходы типа «порядок – беспорядок». Показано, что температуры Кюри сплавов системы линейно убывают в зависимости от количества немагнитной компоненты.

§ 4.4. Структура, магнитные свойства и сверхтонкие взаимодействия на ядре ^{57}Fe в сплавах $\text{Nd}(\text{Fe}_{1-x}\text{Al}_x)_2$

4.4.1. Исследование структуры и фазового состава сплавов системы

$\text{Nd}(\text{Fe}_{1-x}\text{Al}_x)_2$

В последние годы вызывают интерес компонентные системы на основе редкоземельных фаз Лавеса, в частности, при разбавлении их немагнитными атомами, как алюминием в данном случае [119-122]. В данной работе проведено и изучение структурных и магнитных свойств системы $\text{Nd}(\text{Fe}_{1-x}\text{Al}_x)_2$.

Сплавы $\text{Nd}(\text{Fe}_{1-x}\text{Al}_x)_2$ были синтезированы нами при давлении 8 ГПа [123]. В результате проведенного рентгеноструктурного анализа было установлено, что в области концентраций $0 \leq x \leq 0,1$ сплавы $\text{Nd}(\text{Fe}_{1-x}\text{Al}_x)_2$ являются однофазными и изотипными кубической фазе Лавеса типа C15. При дальнейшем увеличении концентрации алюминия в системе на дифрактограммах наблюдается уширение рефлексов, соответствующих кубической решетке, что свидетельствует о начале превращения атомно-кристаллической структуры сплавов. На дифрактограммах сплавов в области концентраций $0,2 < x < 0,5$ присутствуют рефлексы, однозначно индицирующиеся в гексагональной сингонии, характерной для структуры фазы Лавеса типа C14. Последующее замещение атомов железа атомами алюминия приводит к формированию в системе двухфазной области ($0,5 < x < 0,8$), состоящей из фаз с гексагональной (C14) и кубической (C15) структурами. Наконец, в области $0,8 \leq x \leq 1$ формируется кубическая структура C15. На рис. 58 представлены диаграмма фазового состава сплавов и параметры элементарных ячеек в зависимости от концентрации.

Таким образом, и в этой системе сплавов, полученных при высоком давлении наблюдаются структурные фазовые превращения в зависимости от

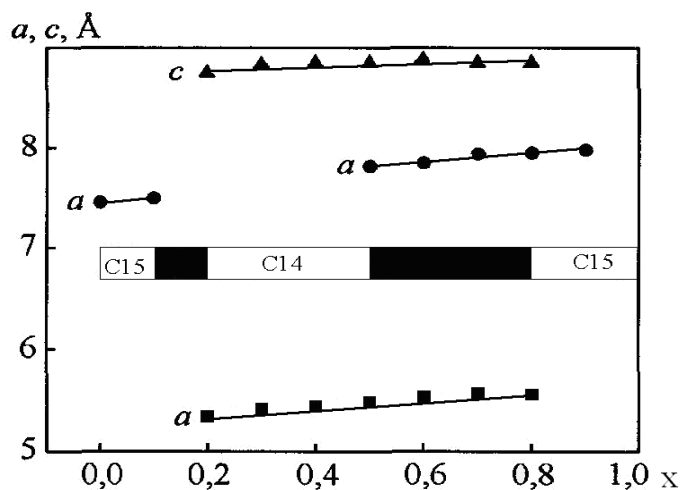


Рис. 58. Диаграмма фазового состава сплавов системы $\text{Nd}(\text{Fe}_{1-x}\text{Al}_x)_2$ и параметры элементарных ячеек в диапазоне концентраций $x = 0 \div 1$.

концентрации алюминия, введенного в подрешетку железа, как и в случае систем сплавов $\text{Yb}(\text{Fe}_{1-x}\text{Al}_x)_2$ и $\text{Pr}(\text{Fe}_{1-x}\text{Al}_x)_2$. Точно также кубическая структура C15 переходит в гексагональную структуру C14, но уже в области концентраций алюминия $x = 0,2 \div 0,5$. По обе стороны от указанного интервала снова наблюдается двухфазные области C15+C14 в области значений $x=0,1 \div 0,2$ и $x=0,5 \div 0,8$. Видно, что в области больших концентраций алюминия ширина двухфазной области увеличивается, а в области малых концентраций уменьшается и смещается влево к малым значениям x .

4.4.2. Исследование эффекта Мессбауэра в разбавленных фазах Лавеса $\text{Nd}(\text{Fe}_{1-x}\text{Al}_x)_2$

В указанной системе сплавов проведено изучение сверхтонких взаимодействий методом мессбауэровской спектроскопии. Нами определены локальные распределения атомов железа и алюминия в $3d$ - подрешетке. Образцы полученных нами мессбауэровских спектров [124] для концентрации алюминия $x=0,1$ приведены на рис. 59.

Мессбауровские спектры были обработаны нами по программе Univem MS в виде суперпозиции секстетов, отвечающих за магнитоупорядоченное состояние, и дублетов, характеризующих парамагнитное состояние.

Известно, что исходное соединение NdFe_2 представляет собой ферромагнетик с направлением оси легкого намагничивания вдоль кристаллографической оси [111]. Для соединения NdFe_2 величины сверхтонких магнитных полей на ядре ^{57}Fe и значение температуры Кюри хорошо известны из литературы [103]. Атомы железа в этом соединении находятся в двух неэквивалентных положениях, причем соотношение этих атомов 3:1. Это, в свою очередь, приводит к появлению в мессбауэровском спектре двух парциальных спектров с отношением интенсивностей 3:1.

Спектр образца $\text{Nd}(\text{Fe}_{0,9}\text{Al}_{0,1})_2$, приведенный на рис. 59, может быть представлен в виде суммы нескольких секстетов, отвечающих разным атомным конфигурациям [125]. Известно, что в кубической решетке фазы Лавеса типа C15 каждый атом железа имеет в ближайшем окружении 6 атомов железа [4]. При однородном распределении атомов примеси в кубической решетке C15 по формуле биномиального распределения $P_6^m(x) = C_6^m x^m (1-x)^{6-m}$, как было сказано выше, вероятность нахождения m атомов алюминия в ближайшем окружении атома железа для состава $x=0,1$ должна быть равна 53% для $m=0$, 35% - для $m=1$ и 9,8% - для $m=2$. Такое же соотношение в этом случае должно быть между площадями соответствующих трех парциальных секстетов в суммарном мессбауэровском спектре сплава. Однако, вследствие магнитной неэквивалентности четырех атомов железа в тетраэдре структуры C15 спектр соединения при значении $m=0$, аналогично чистому соединению NdFe_2 , должен содержать два секстета с соотношением интенсивностей 3:1. Поэтому магнитоупорядоченное состояние этого сплава должно характеризоваться четырьмя секстетами мессбауэровского спектра.

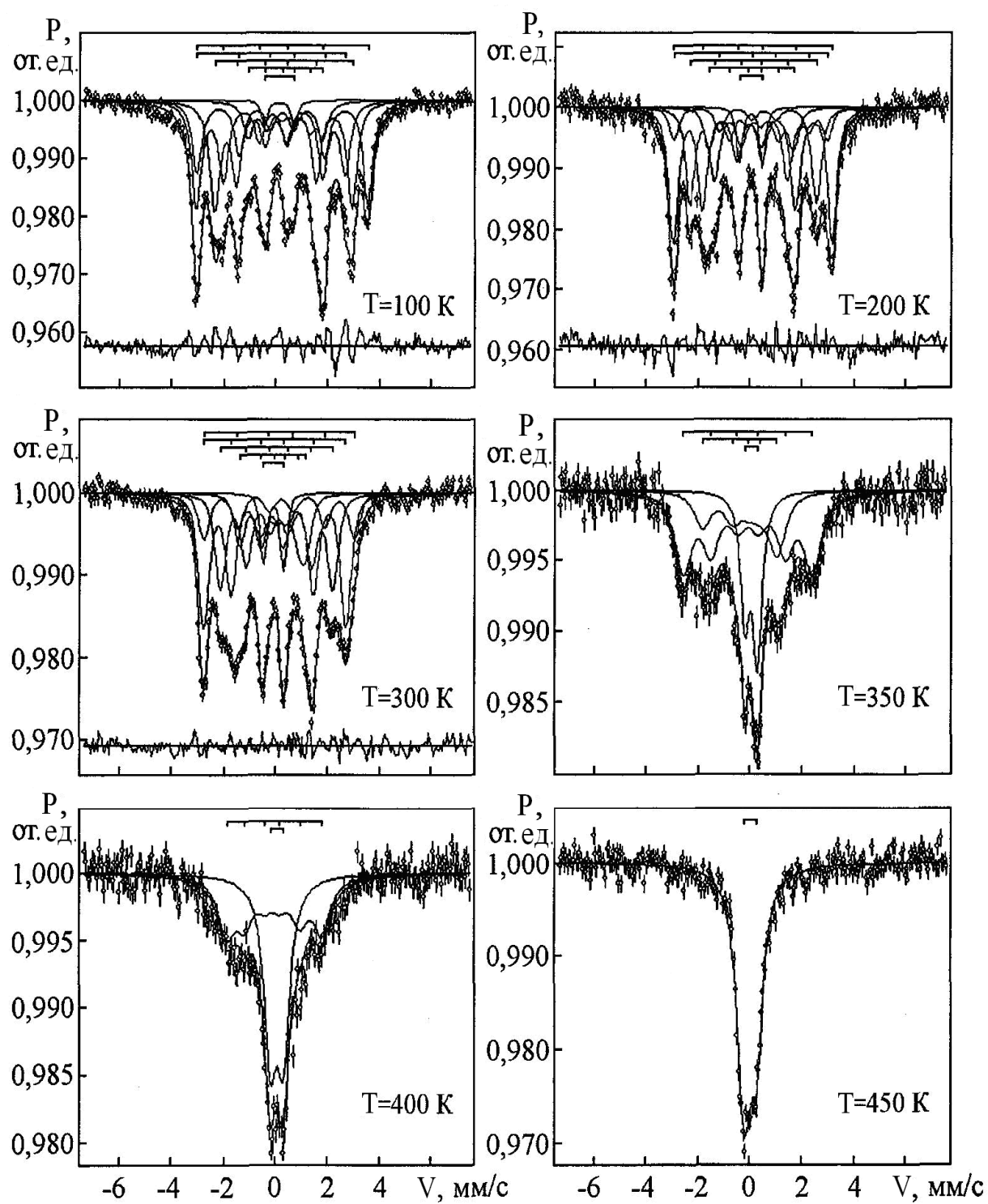


Рис. 59. Мессбауэровские спектры сплава $\text{Nd}(\text{Fe}_{0.9}\text{Al}_{0.1})_2$ при температурах 100 - 450 К.

Предполагаемое из расчета соотношение площадей основных секстетов в пределах точности эксперимента (3%) было найдено в спектре при температуре 100К, а при 300К в спектре появляется ощутимый вклад от парамагнитного дублета (доля от площади спектра $\approx 7\%$). При дальнейшем нагревании образца разрешение спектра ухудшается, уменьшается величина сверхтонкого магнитного поля, а вклад парамагнитного дублета нарастает и при 450 К образец становится парамагнитным.

Проведенная нами обработка мессбауэровских спектров для сплава состава $x=0,1$ показала, что для локальной конфигурации, в которой в ближайшем окружении атома железа отсутствуют атомы алюминия ($m=0$), величина сверхтонкого поля при $T=100$ К составила $H=200$ кЭ. Для локальной конфигурации с одним атомом алюминия вблизи атома железа ($m=1$) величина поля составляет 160кЭ, и для двух атомов алюминия из шести атомов ближайшего окружения ($m=2$) поле равно 110 кЭ. На рис. 60 мы построили найденные в эксперименте величины сверхтонких магнитных полей на ядре Fe^{57} сплава $Nd(Fe_{0,9}Al_{0,1})_2$ для разных конфигураций окружения: $m=0, 1$ и 2 в зависимости от температуры [126]. Кривые аналогичны кривым Нееля для намагниченности насыщения и позволяют судить о температуре Кюри для каждого конфигурационного окружения.

Для сплавов составов $x=0,2$ и $0,3$ трансформация мессбауэровских спектров в зависимости от температуры происходит подобным образом, и при температурах 270К для $x=0,2$ и 150К для $x=0,3$ спектры трансформируются в дублеты, что свидетельствует о переходе сплавов парамагнитное состояние. Если суммарную площадь секстетов в спектре образца принять за характеристику его магнитоупорядоченного состояния и построить относительную площадь секстетов S_6 в зависимости от температуры (рис. 61), то получится кривая, аналогичная кривой Нееля и может быть определена точка Кюри для каждого образца.

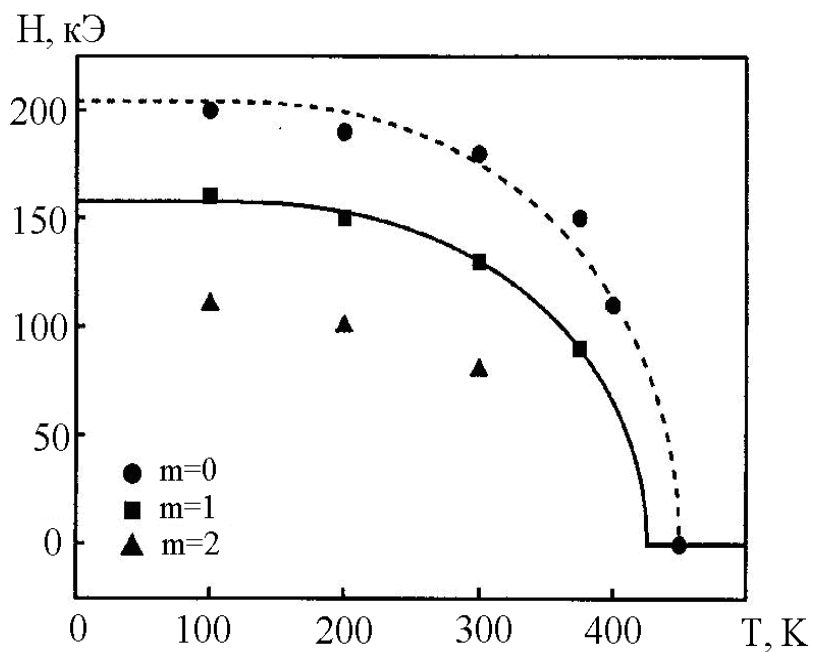


Рис. 60. Температурная зависимость величины СТП для трех основных конфигураций окружения атома железа в сплаве $\text{Nd}(\text{Fe}_{0,9}\text{Al}_{0,1})_2$.

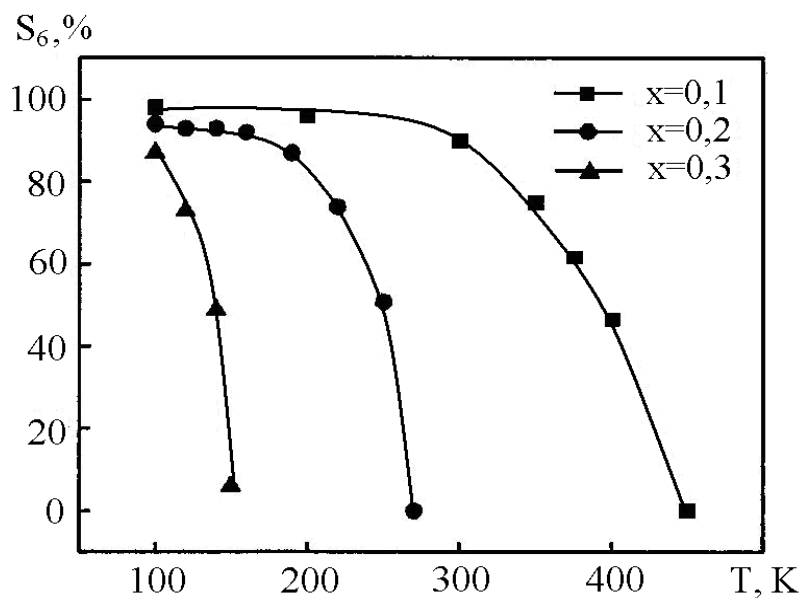


Рис. 61. Относительная площадь секстетов S_6 в спектрах сплавов $\text{Nd}(\text{Fe}_{1-x}\text{Al}_x)_2$ в зависимости от температуры.

На основании этих данных была построена зависимость точек Кюри от концентрации алюминия, представленная на рис. 62.

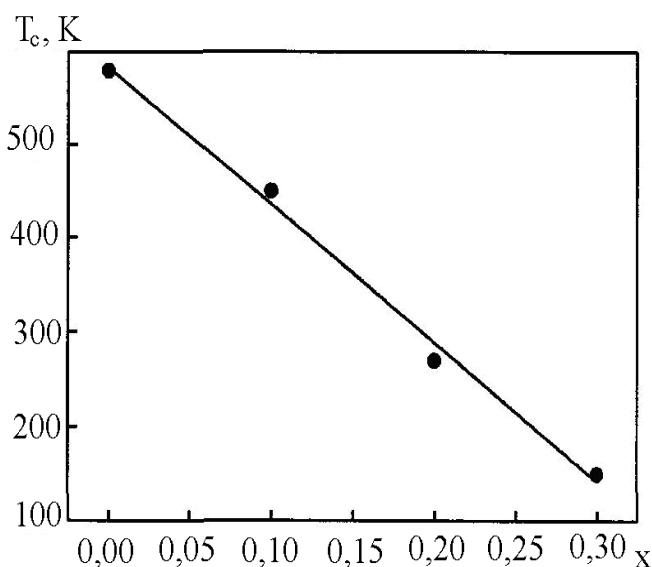


Рис. 62. Зависимость температуры Кюри от концентрации для соединений системы $Nd(Fe_{1-x}Al_x)_2$ ($x=0,1; 0,2$ и $0,3$).

Таким образом, в работе впервые

- для квазибинарной системы $Nd(Fe_{1-x}Al_x)_2$, полученной при высоких давлениях, определены области существования кубической фазы C15 и гексагональной фазы C14, построены фазовая диаграмма «состав – структура» и определены параметры элементарных ячеек;

- определены величины сверхтонких магнитных полей на ядре Fe^{57} для разных конфигураций окружения атома железа в сплаве состава $x = 0,1$. Установлены температуры фазовых переходов типа «порядок-беспорядок» и показано, что температуры Кюри в данной системе линейно убывают в зависимости от количества немагнитной компоненты.

ГЛАВА 5. СТРУКТУРА, МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА И СВЕРХТОНКИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ НА ЯДРЕ ^{57}Fe В ФАЗАХ ВЫСОКОГО ДАВЛЕНИЯ $\text{R}(\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x)_2$ И ИХ ДЕЙТЕРИДОВ

§ 5.1. Структура, магнитные свойства и сверхтонкие взаимодействия на ядре ^{57}Fe в сплавах $\text{Yb}(\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x)_2$ и их дейтеридов

Ряд вопросов, связанных с природой магнетизм марганцевой подсистемы в соединениях RMn_2 рассматривался в работах [127-130]. Изученные в этих работах соединения RMn_2 можно разделить на две группы. В одной из них (GdMn_2 , TbMn_2) переход в магнитоупорядоченное состояние является фазовым переходом первого рода и сопровождается гигантскими магнитообъемными аномалиями. В другой группе (DyMn_2 , HoMn_2 , ErMn_2 , TmMn_2) магнитообъемные аномалии значительно меньше и фазовый переход в точке Кюри является фазовым переходом второго рода. Авторы работы [127] сделали вывод о том, что такое поведение GdMn_2 и TbMn_2 связано с магнитным упорядочением марганцевой подсистемы, которое по их мнению, имеет метамагнитный характер. В других же соединениях RMn_2 обменное поле, действующее на марганцевую подсистему со стороны редкоземельной подрешетки, меньше, поэтому в них марганцевая подрешетка не упорядочивается.

Поэтому для нас представляли особый интерес интерметаллические соединения типа $\text{R}(\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x)_2$, в которых наблюдается изменение в значительной степени обменных взаимодействий при замещении атомов железа на атомы марганца. В этих соединениях также можно исследовать процесс концентрационного структурного фазового перехода от структуры C15 к структуре C14. А изучение таких соединений, подвергнутых дейтерированию, позволяет изучить не только влияние химического состава и особенностей кристаллической структуры на характер поглощения атомов дейтерия, но и

влияние присутствия дейтерия в ближайшем окружении атомов железа на сверхтонкие взаимодействия ядер ^{57}Fe .

В данной работе были выполнены мессбауэровские и рентгеновские исследования соединений редкоземельных фаз Лавеса типа $\text{Yb}(\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x)_2$, синтезированных при высоком давлении, и дейтеридов на основе [131,132].

5.1.1. Морфотропные фазовые переходы в сплавах системы $\text{Yb}(\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x)_2$ и их дейтеридах

Сплавы системы $\text{Yb}(\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x)_2$, изотипные фазам Лавеса C14 и C15, могут быть получены только в результате синтеза при высоких давлениях. В данной работе были исследованы образцы этой системы, синтезированные в интервале давлений от 3 до 8 ГПа. Дейтерирование сплавов проводилось по методике, описанной в работах [133- 136]. Ранее было установлено, что в ряде систем типа $\text{R}^{\text{I}}_{1-x}\text{R}^{\text{II}}_x\text{T}_2$ и $\text{R}(\text{T}^{\text{I}}_{1-x}\text{T}^{\text{II}}_x)_2$, синтезированных при нормальных условиях и при высоких давлениях, происходит морфотропный фазовый переход из одной фазы Лавеса в другую (C15→C14) с образованием двухфазной области [137,138]. Аналогичный структурный переход был обнаружен нами в сплавах квазибинарной системы $\text{Yb}(\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x)_2$ [131,132].

Методом рентгеновской дифрактометрии был определен фазовый состав сплавов системы $\text{Yb}(\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x)_2$, определены параметры элементарных ячеек. И построена фазовая диаграмма в координатах «состав-давление».

Сплавы квазибинарной системы $\text{Yb}(\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x)_2$ представляют собой твердые растворы замещения атомов железа атомами марганца в 3d-подрешетках фаз Лавеса C14 и C15. Образцы интерметаллидов YbFe_2 и YbMn_2 во всем интервале давлении от 3 до 8 ГПа были однофазными, причем интерметаллид YbFe_2 изотипен кубической фазе Лавеса C15, а интерметаллид YbMn_2 – гексагональной фазе Лавеса C14. Было установлено, что с увеличением концентрации марганца в сплавах системы $\text{Yb}(\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x)_2$

структурный тип C15 заменяется на C14 с образованием двухфазной области C14-C15, а протяженности фазовых полей на фазовой диаграмме системы $\text{Yb}(\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x)_2$ определяются концентрацией марганца x и величиной давления P (рис.63).

Фазовая диаграмма квазибинарной системы $\text{Yb}(\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x)_2$ характеризуется наличием двухфазной области вблизи концентрации марганца $x = 0,5$, причем ширина этой области уменьшается с увеличением давления, при котором производился синтез.

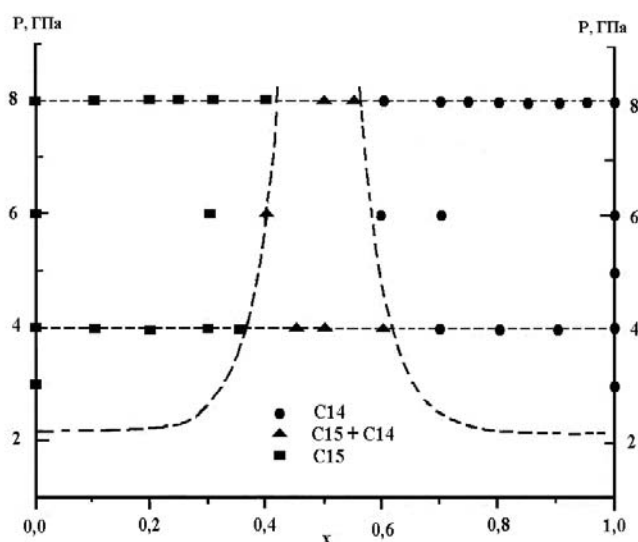


Рис. 63. Фазовая диаграмма системы $\text{Yb}(\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x)_2$.

Фрагменты характерных дифракционных спектров сплавов системы $\text{Yb}(\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x)_2$ представлены на рис. 64. Видно, что положение дифракционных максимумов спектра фазы C15 совпадает с частью максимумов фазы C14. Это является следствием близости атомно-кристаллических структур этих фаз – они построены из одних и тех же структурных элементов [2].

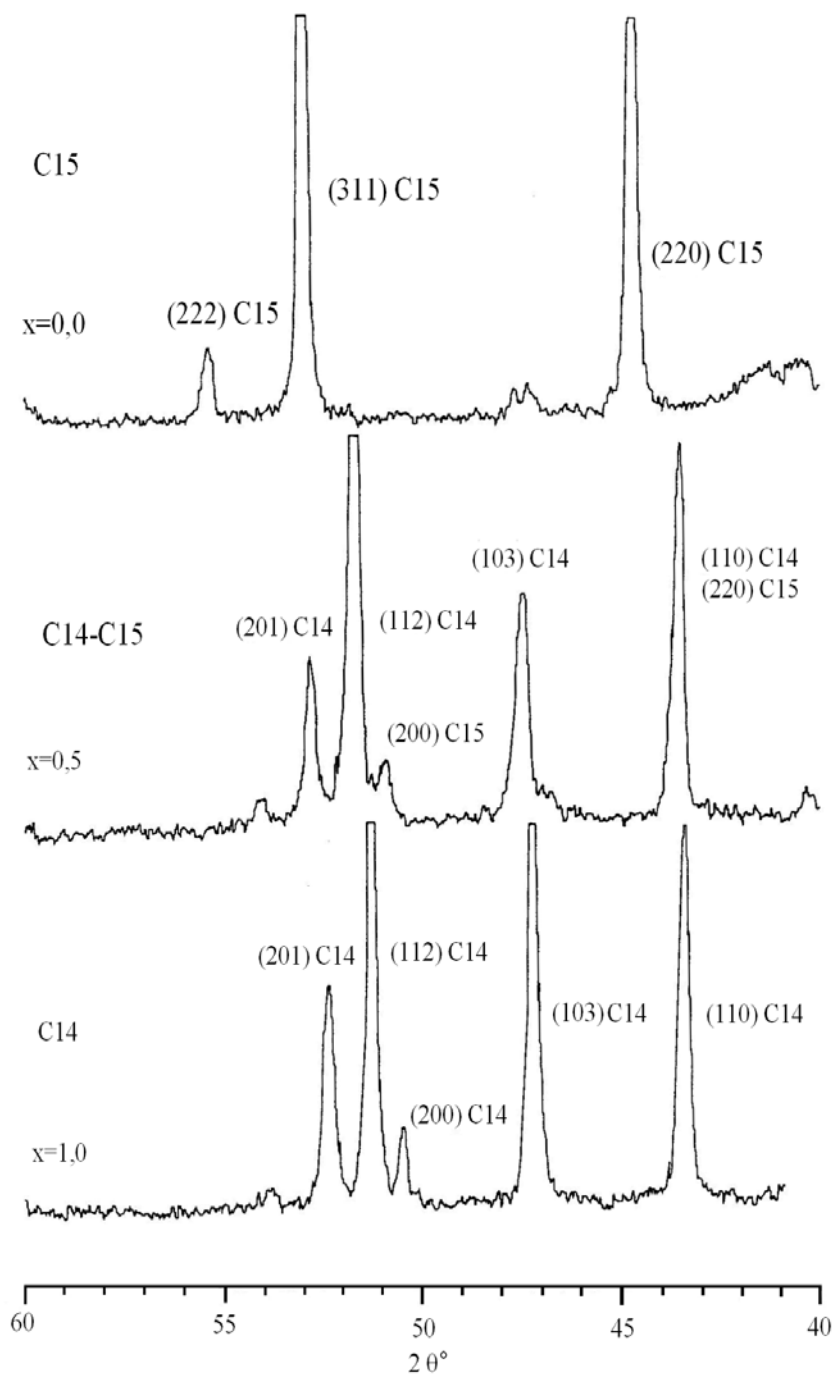


Рис. 64. Фрагменты дифрактограмм сплавов системы $\text{Yb}(\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x)_2$, $P=8$ ГПа.

С целью исследования объемного соотношения фаз C14 и C15 в переходной двухфазной области было определено отношение интегральных интенсивностей линий 103 и 110 для соединения YbMn_2 с гексагональной структурой C14, которое оказалось равным 1,89. Это соотношение было

использовано в качестве реперного для получения количественных оценок содержания фаз в переходной области. Результаты расчетов представлены в таблице 5.

Таблица 5.

Концентрационная зависимость фазового состава сплавов $\text{Yb}(\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x)_2$.

x(Mn)	Фазовый состав (% содержание фаз)			
	P = 4 ГПа		P = 8 ГПа	
	C14	C15	C14	C15
0	0%	100%	0%	100%
0,1	0%	100%	0%	100%
0,2	0%	100%	0%	100%
0,3	0%	100%	0%	100%
0,35	0%	100%		
0,4			0%	100%
0,45	10%	90%		
0,5	12%	88%	61%	39%
0,55			81%	19%
0,6	81%	19%	100%	0%
0,65			100%	0%
0,7	100%	0%	100%	0%
0,75			100%	0%
0,8	100%	0%	100%	0%
0,85			100%	0%
0,9	100%	0%	100%	0%
0,95			100%	0%
1	100%	0%	100%	0%

Анализ изменения фазового состава сплавов показал, что по мере замещения атомов железа атомами марганца содержание фазы С15 внутри двухфазной области увеличивается, причем в фазах возникают еще и дефекты упаковки. Об этом свидетельствует появление на дифрактограммах двухфазных сплавов уширенных дифракционных пиков с определенными индексами (hkl). Индексы уширенных линий удовлетворяют условию $h-k = 3N \pm 1$ (рис. 64). Проведенный по методике [2] расчет концентрации дефектов упаковки показал, что в системе образуются дефекты как деформационного, так и двойникового типа.

Результаты определения параметров элементарных ячеек для сплавов системы $Yb(Fe_{1-x}Mn_x)_2$, синтезированных при давлениях 4 ГПа и 8 ГПа, представлены на рис. 65. Из рисунка видно, что параметры кубической ячейки a_{cub} , а также параметры гексагональной ячейки a_{hex} и c_{hex} , монотонно увеличиваются с ростом концентрации марганца в исследуемых сплавах. Также следует отметить тот факт, что значения параметров сплавов, синтезированных при разных давлениях, практически совпадают в пределах ошибки измерений.

Рентгендифракционное исследование сплавов системы $Yb(Fe_{1-x}Mn_x)_2$, подвергнутых дейтерированию [72], было проведено по аналогичной методике. Было установлено, что поглощения дейтерия приводит к образованию твердых растворов внедрения и не вызывает структурных изменений в исходных сплавах.

Для дифрактограмм дейтеридов характерно наличие тех же максимумов интенсивности, что и у исходных образцов, однако их изменившиеся положения свидетельствуют об изменении параметров элементарных ячеек. На рис. 66 и 67 представлены концентрационные зависимости параметров элементарных ячеек и объемов, приходящихся на формульную единицу в исходных и дейтерированных сплавах.

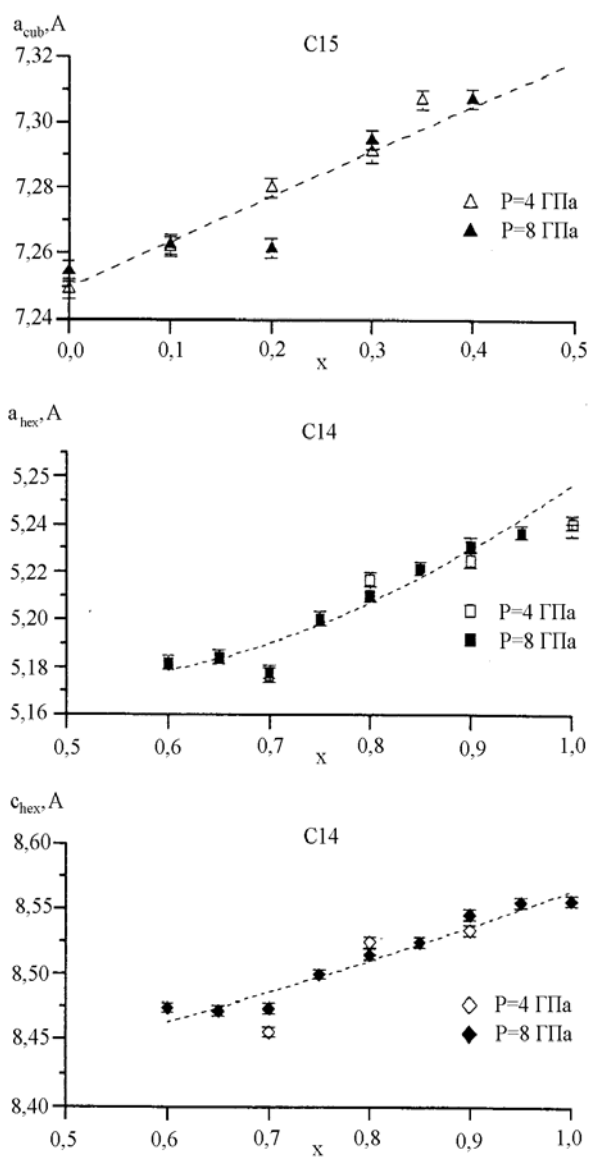


Рис. 65. Концентрационные зависимости параметров элементарной ячейки сплавов системы $\text{Yb}(\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x)_2$.

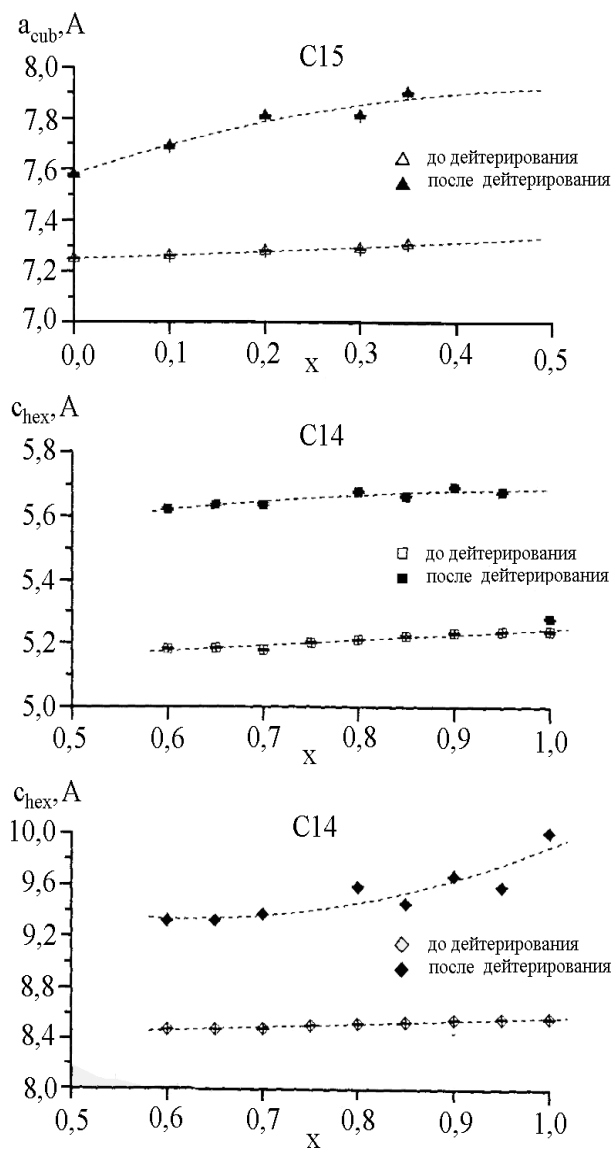


Рис. 66. Концентрационные зависимости параметров элементарных ячеек сплавов системы $\text{Yb}(\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x)_2$ до и после дейтерирования.

Нами установлено, что при дейтерировании в сплавах с кубической структурой происходит изотропное увеличение элементарной ячейки, а в сплавах с гексагональной структурой расширение происходит анизотропно. Увеличение параметра c идет более интенсивно, нежели параметра a . Об этом свидетельствует ход кривой концентрационной зависимости отношения c/a (рис. 67).

Используя данные проведения эксперимента по дейтерированию – исходную массу образца, начальное и конечное значение давление дейтерия было определено количество поглощенных атомов дейтерия, приходящихся на формульную единицу дейтерированного образца.

На рис. 68 представлена концентрационная зависимость числа N_D поглощенных атомов дейтерия, приходящихся на формульную единицу сплава. Важно отметить, что максимальное значение поглощенного дейтерия приходится на двухфазную область, для которой характерно и максимальная концентрация дефектов упаковки. Это указывает на то, что значительная часть дейтерия поглощается дефектами.

Для получения более полной картины о причинах объемных изменений элементарной ячейки был проведен анализ зависимости приращения объема в результате дейтерирования, от числа внедренных атомов дейтерия. Эта зависимость представлена на рис. 68. Из рисунка видно, что изменение объема, приходящегося на формульную единицу сплава, пропорционально количеству поглощенных атомов дейтерия. Это свидетельствует о том, что причиной объемных изменений элементарной ячейки является растворение в ней атомов дейтерия.

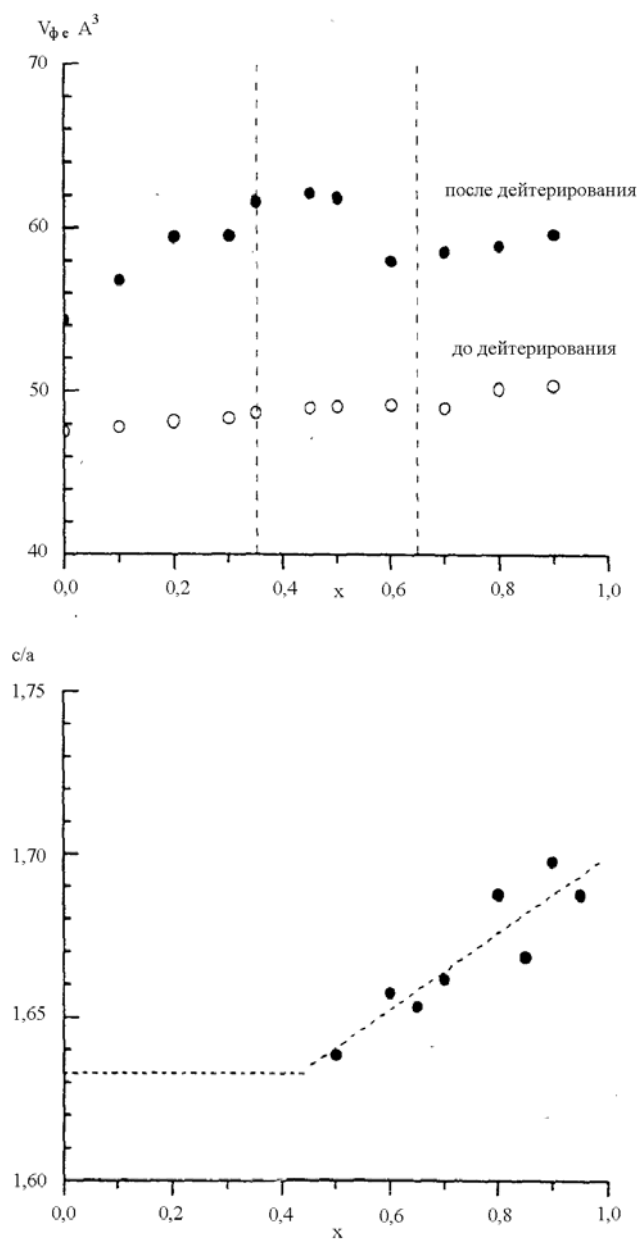


Рис. 67. Концентрационные зависимости объема, приходящегося на формульную единицу элементарной ячейки сплавов системы $\text{Yb}(\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x)_2$, и отношения c/a .

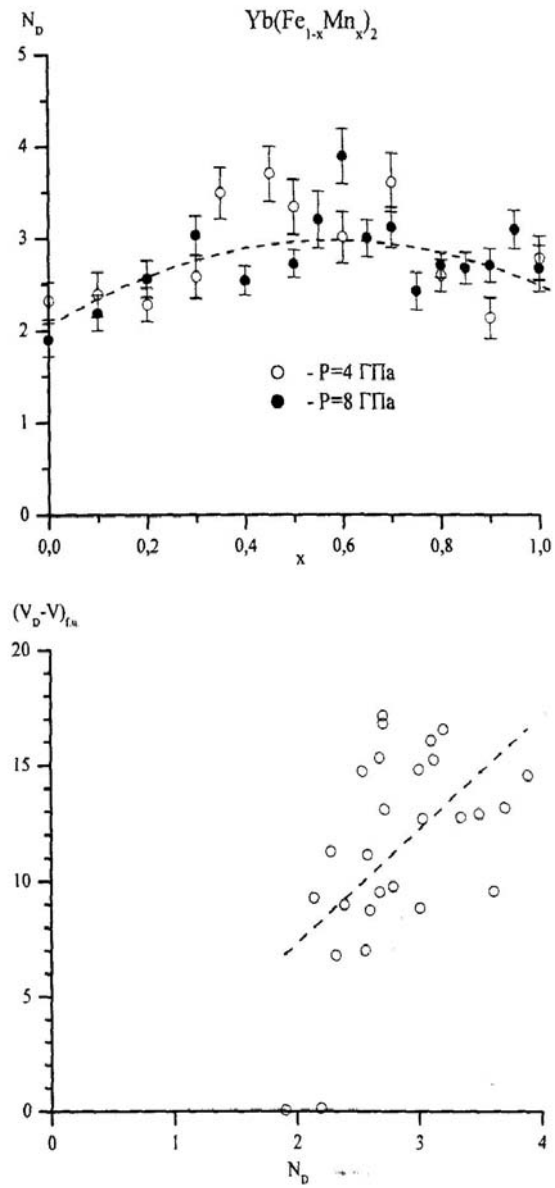


Рис. 68. Концентрационная зависимость числа N_D поглощенных атомов дейтерия на формульную единицу в системе $Yb(Fe_{1-x}Mn_x)_2$ и зависимость изменения объема, приходящегося на формульную единицу $(V_D - V)_{ф.е.}$, как результат дейтерирования от количества внедренных атомов дейтерия.

5.1.2. Основные магнитные характеристики сплавов квазибинарной системы $\text{Yb}(\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x)_2$

Представляют интерес исследовать магнитные свойства сплавов псевдобинарной системы $\text{Yb}(\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x)_2$. Из работы [139] известно, что у соединения YbFe_2 на кривых температурной зависимости намагниченности обнаружена точка магнитной компенсации, свидетельствующая о его ферримагнитной структуре.

Нами было предпринято исследование полевых зависимостей намагниченностей фаз высокого давления в сплавах псевдобинарной системы $\text{Yb}(\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x)_2$ в области составов $0 \leq x \leq 0,4$. На рис. 69 представлены кривые зависимостей намагниченности от внешнего поля, измеренные при комнатной температуре на сплавах следующих составов: $x = 0,1; 0,15; 0,2; 0,3; 0,4$.

Все они демонстрируют типичный ход кривых с насыщением, причем почти для всех составов с ростом концентрации марганца намагниченность уменьшается, за исключением аномалии для состава $x = 0,2$. Это наглядно демонстрирует график концентрационной зависимости магнитного момента $M_{\text{ф.е.}}$, приходящегося на формульную единицу сплава, измеренного при комнатной температуре во внешнем магнитном поле напряженностью 0,5 Т. Видно, что в ходе кривой $M(x)$ имеются аномалии типа положительной λ -точки при $x=0,2$ (рис. 69, вставка).

Более существенные аномалии демонстрируют кривые температурных зависимостей намагниченности для сплавов составов $0 \leq x \leq 0,4$. Так, для интерметаллида YbFe_2 при охлаждении образца от температуры 300 К до 36 К магнитный момент, приходящийся на формульную единицу, монотонно, но достаточно резко уменьшается от $1,65 \mu_B$ практически до нуля (рис.70).

Дальнейшее охлаждение сопровождается последующим его возрастанием почти до $0,42 \mu_B$ при 4,2 К. Аналогичные аномалии в ходе кривых температурных зависимостей намагниченности наблюдаются и у сплавов

составов $x = 0,1; 0,15; 0,2; 0,3; 0,4$ (рис. 70, вставки). При этом было обнаружено, что точка магнитной компенсации $T_{\text{комп.}}$ в сплавах системы $\text{Yb}(\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x)_2$ сложным образом зависит от состава и кривая ее концентрационной зависимости демонстрирует аномалию типа положительной λ -точки (рис. 71).

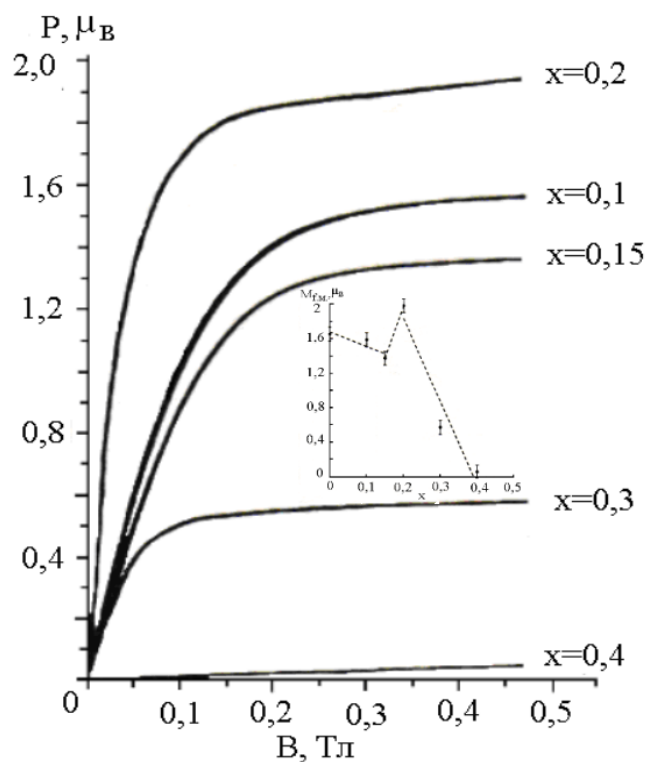


Рис. 69. Кривые полевых зависимостей намагниченности сплавов системы $\text{Yb}(\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x)_2$ (на вставке концентрационная зависимость магнитного момента $M_{\text{ф.е.}}$).

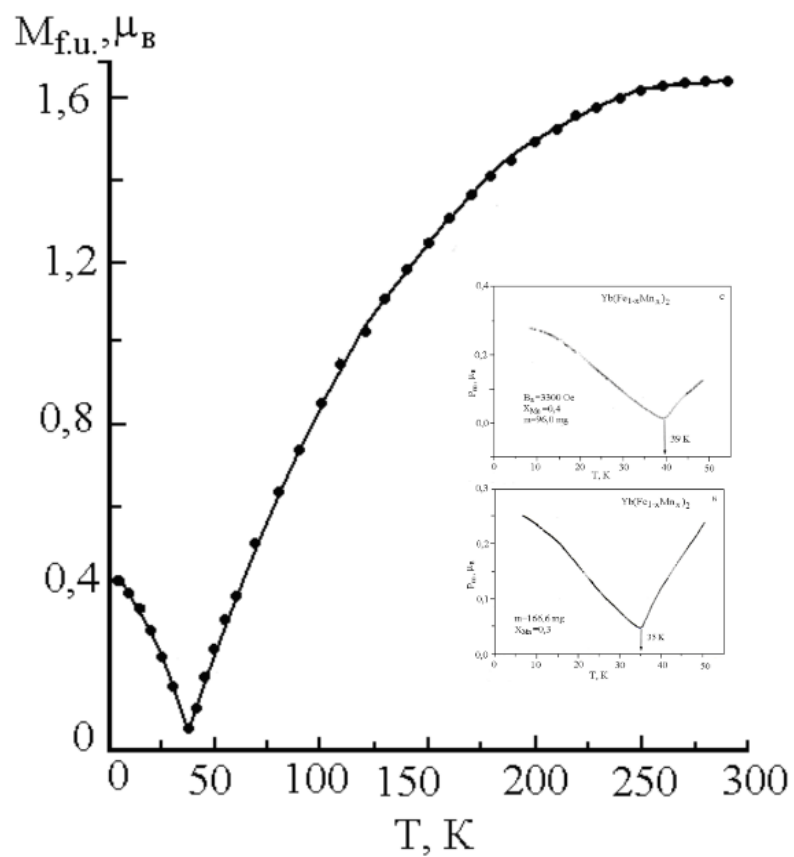


Рис. 70. Кривая температурной зависимости магнитного момента $M_{ф.е.}$ для $YbFe_2$ (на вставках — фрагменты кривых $M_{ф.е.}(T)$ для сплавов составов $x = 0,3$ и $0,4$).

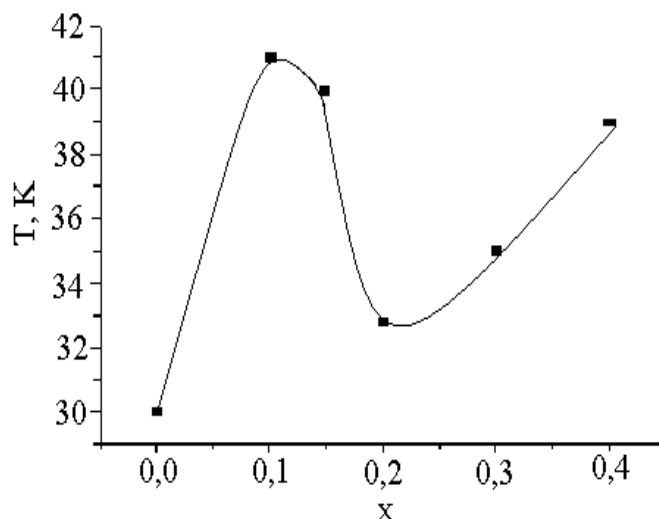


Рис. 71. Концентрационная зависимость температуры магнитной компенсации в сплавах псевдобинарной системы $\text{Yb}(\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x)_2$.

Проведенный анализ показал, что при изотипном замещении в 3d-подрешетке ионов Fe ионами Mn последние не могут рассматриваться только как немагнитный разбавитель. Вся совокупность экспериментальных данных указывает на то, что в 3d-подрешетке возникают сложные магнитные взаимодействия, которые, в свою очередь, приводят к формированию в сплавах псевдобинарной системы $\text{Yb}(\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x)_2$ магнитной структуры не ферромагнитного, а более сложного типа. Результаты мессбауровских исследований сплавов, которые будут представлены ниже, свидетельствуют о том, что при введении ионов Mn в 3d-подрешетку в ней формируются в области с различными локальными окружениями ионов Fe. При малых концентрациях $x \approx 0,1$ влияние Mn на характер магнитных взаимодействий мало и его можно рассматривать как немагнитный разбавитель. При более высоком содержании Mn происходит изменение величин магнитных моментов ионов Fe, находящихся в различных локальных окружениях, и, как следствие, изменение характера магнитных взаимодействий. Это обстоятельство делает простую ферромагнитную модель неприемлемой для анализа концентрационной зависимости точек компенсации [80].

5.1.3. Мессбауэровские исследования сплавов системы $\text{Yb}(\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x)_2$, синтезированных при различных давлениях

Для выяснения влияния условий синтеза под давлением на электронную и магнитную структуру, в работе были проведены мессбауэровские исследования образцов системы $\text{Yb}(\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x)_2$, синтезированных во всем диапазоне изменения концентрации Mn при различных давлениях [140]. Это позволило исследовать сверхтонкие взаимодействия ядер ^{57}Fe при комнатной температуре для различных магнитных состояний.

Мессбауэровские спектры соединений YbFe_2 , синтезированных при 4 и 8 ГПа представлены на рис. 72. На рисунке видно, что эти спектры аналогичны друг другу. Их обработка была проведена с использованием тензорного подхода к описанию сверхтонких взаимодействий [80]. В работе были определены углы φ и θ , определяющие ориентацию оси легкого намагничивания, и параметры сверхтонких взаимодействий в исследуемых соединениях. Эти сведения приведены в таблице 6.

Обратим внимание на то, что параметры сверхтонких взаимодействий для соединений YbFe_2 , синтезированных при различных давлениях, отличаются друг от друга незначительно.

Таблица 6.

Параметры элементарной ячейки, ориентация ОЛН и параметры сверхтонких взаимодействий для соединения YbFe_2 , синтезированных при различных давлениях. В скобках приведены оценки стандартных отклонений случайных ошибок.

Р, ГПа	a, Å	φ^0	θ^0	δ , мм/с	e^2qQ , мм/с	A_{is} , кЭ	A_{an} , кЭ
4	7,249(3)	$\rightarrow 45$	15(1)	-0,111(2)	1,05(3)	178,1(2)	-5,1(7)
8	7,254(3)	$\rightarrow 45$	19(1)	-0,115(2)	0,91(4)	182,5(2)	-4,7(7)

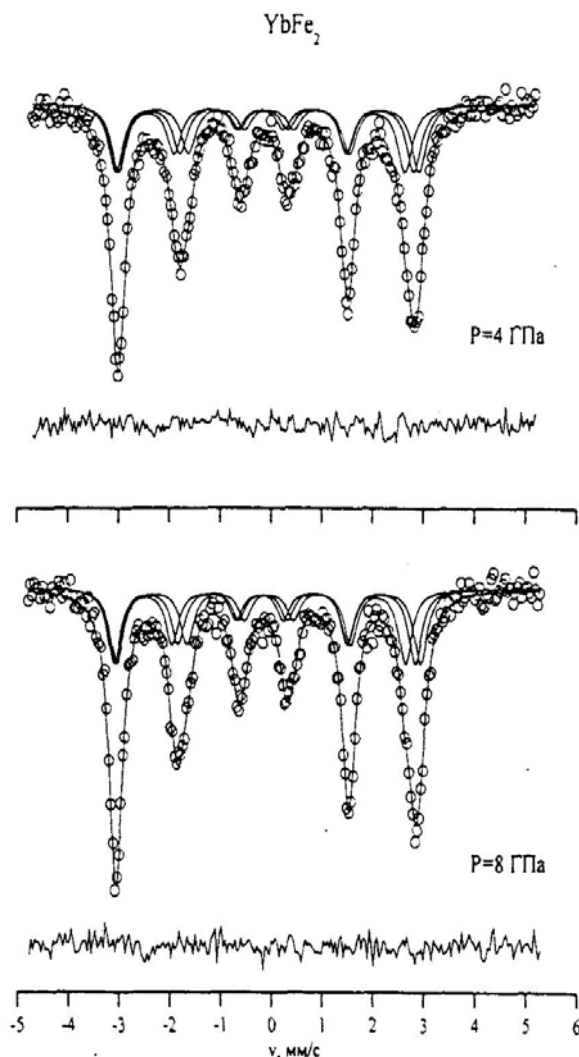


Рис. 72. Результат модельной расшифровки мессбауэровских спектров соединения YbFe_2 в рамках тензорного описания сверхтонких магнитных взаимодействий.

Мессбауэровские спектры сплава $\text{Yb}(\text{Fe}_{0,9}\text{Mn}_{0,1})_2$ представляют собой совокупность зеемановских секстетов (рис. 73 и рис. 74). Это является следствием появления с некоторой вероятностью атомов Mn в ближайшем окружении мессбауэровского атома. При выборе модели расшифровки необходимо учесть различные конфигурации ближайшего окружения ядер ^{57}Fe (с разными числом атомов Mn), причем каждой конкретной из них должно соответствовать несколько парциальных спектров. Это обусловлено тем, что

как число парциальных спектров, так и их параметры определяются не только конфигурацией атомов в окружении ядер ^{57}Fe , но и магнитной неэквивалентностью различных позиций атомов железа вследствие существования выделенного направления оси легкого намагничивания. С целью определения модели расшифровки нами были восстановлены функции распределения сверхтонкого магнитного поля $\rho(H_n)$. Из рис. 73 и 74 видно, что функции распределения для сплавов, синтезированных при различных давлениях, похожи друг на друга – положения основных локальных максимумов и соотношения их интенсивностей очень близки. Обе функции распределения имеют не менее пяти ярко выраженных максимумов интенсивности, соответствующих реализации различных конфигураций ближайшего атомного окружения.

В соответствии с этим, мессбауэровские спектры сплава $\text{Yb}(\text{Fe}_{0,9}\text{Mn}_{0,1})_2$ расшифровывались в предположении о наличии в них не менее пяти парциальных спектров, причем в качестве начальных значений параметров сверхтонкого магнитного поля использовались значения, соответствующие максимумам функций распределения $\rho(H_n)$. В результате модельной расшифровки были получены параметры СТВ для каждого из парциальных спектров.

На рис. 75 представлены относительные интенсивности I парциальных спектров, соответствующие наличию с некоторой вероятностью различного числа атомов марганца в ближайшем окружении атомов железа. Видно, что значения интенсивностей, относящихся к образцам, синтезированным при разных давлениях, практически совпадают.

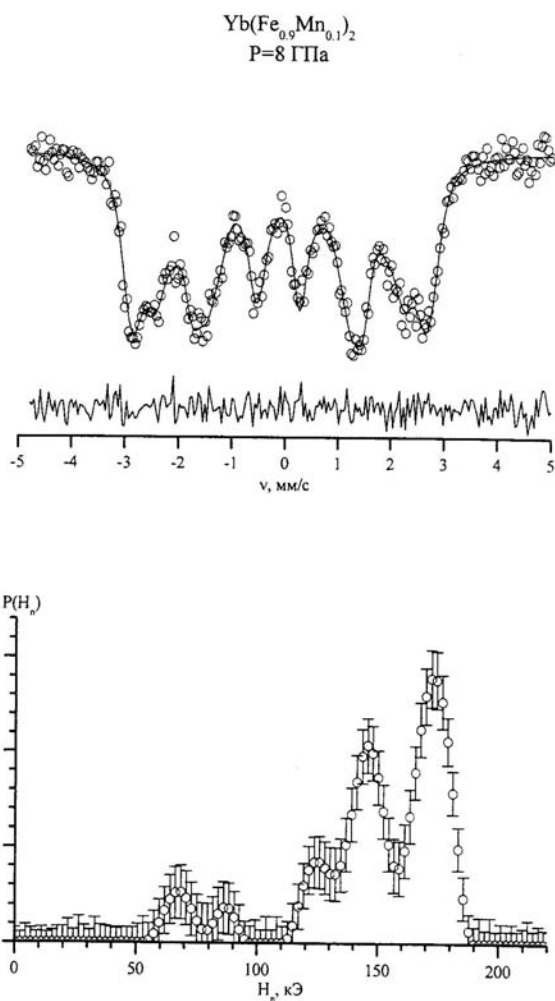


Рис. 73. Результат реставрации функции распределения сверхтонкого магнитного поля $p(H_n)$ в сплаве системы $\text{Yb}(\text{Fe}_{0.9}\text{Mn}_{0.1})_2$, синтезированном при $P=4 \text{ ГПа}$.

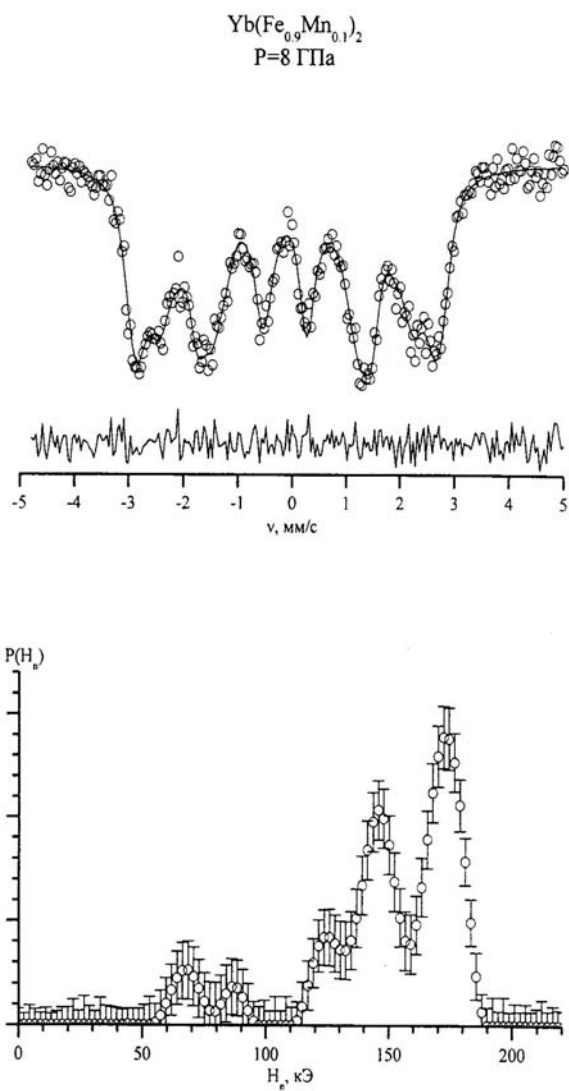


Рис. 74. Результат реставрации функции распределения сверхтонкого магнитного поля $p(H_n)$ в сплаве $\text{Yb}(\text{Fe}_{0.9}\text{Mn}_{0.1})_2$, синтезированном при $P=8 \text{ ГПа}$.

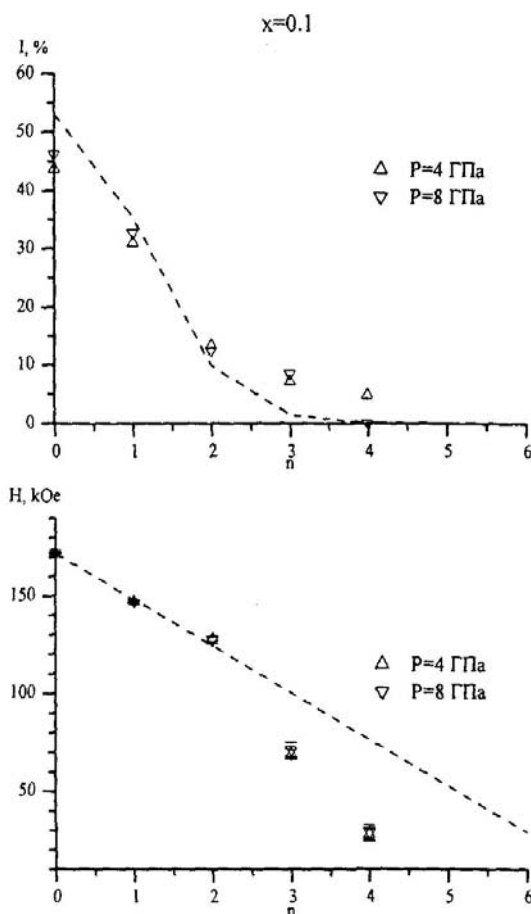


Рис. 75. Зависимость относительных интенсивностей I парциальных спектров и сверхтонких магнитных полей на ядрах ^{57}Fe от числа атомов Mn в ближайшем окружении атома Fe в сплаве $\text{Yb}(\text{Fe}_{0.9}\text{Mn}_{0.1})_2$.

Кроме того, эти зависимости интенсивностей близки к теоретическим значениям вероятностей, рассчитанных с использованием биномиального распределения (отмечено штриховой линией). Аналогичное совпадение характерно и для значений сверхтонких магнитных полей на ядрах ^{57}Fe . При этом обнаружено, что для обоих образцов при малом замещении атомов переходного металла Fe зависимость сверхтонкого поля H_n от числа атомов Mn в ближайшем окружении близка к линейной.

Для составов с большими значениями концентрации атомов Mn, при которых температура Кюри лежит ниже комнатной температуры, мессбауэровские спектры исследуемой системы представляют собой суперпозицию большого числа квадрупольных дублетов. В качестве примера на рис. 76 показаны спектры сплавов $\text{Yb}(\text{Fe}_{0,3}\text{Mn}_{0,7})_2$. Средние значения сверхтонких параметров мессбауэровских спектров приведены в таблице 7. Обратим внимание, что как и в случае с YbFe_2 , имеет место сходство параметров соединений, синтезированных при различных давлениях.

Исследования различных структур (C15 и C14) и различных магнитных состояний – магнитоупорядоченной фазы Лавеса типа RFe_2 , магнитоупорядоченной фазы с наличием локального распределения магнитных полей и парамагнитной фазы - свидетельствуют о том, что значения параметров сверхтонких взаимодействий для соединений одинаковой стехиометрии, синтезированных при разных давлениях, очень близки или совпадают в пределах ошибки измерений. Более того, сходство характеристик парциальных спектров в случае свидетельствует о незначительном влиянии давления синтеза на конфигурацию ближайшего окружения ядер ^{57}Fe .

Таблица 7.

Параметры элементарной ячейки и средние значения параметров сверхтонких взаимодействий сплава $\text{Yb}(\text{Fe}_{0,7}\text{Mn}_{0,3})_2$, синтезированного при различных давлениях. В скобках приведены оценки стандартных отклонений случайных ошибок.

P, ГПа	a, Å	c, Å	δ , мм/с	ε , мм/с
4	5,177(3)	8,456(4)	-0,100(1)	0,125(1)
8	5,178(3)	8,474(4)	-0,103(1)	0,134(1)

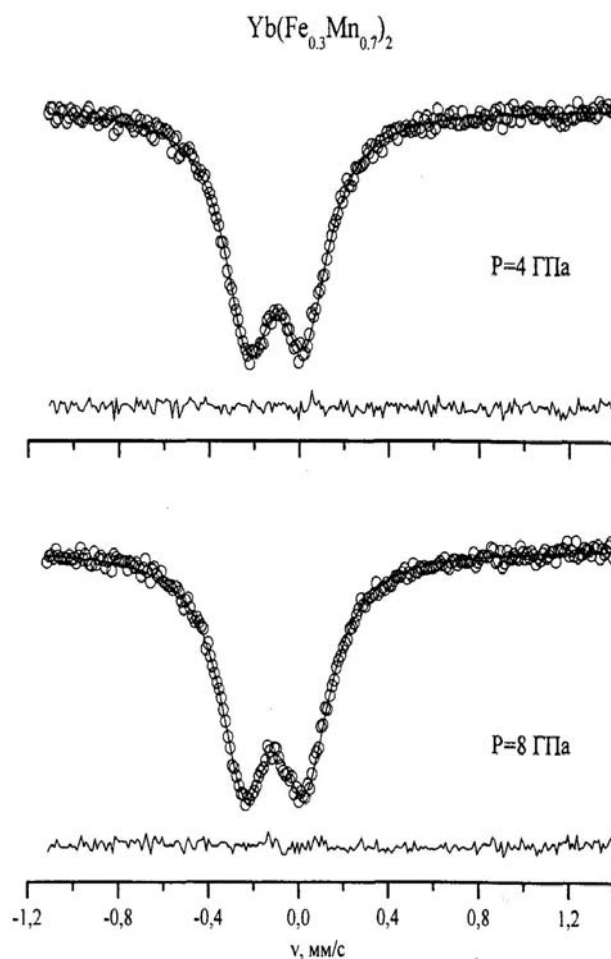


Рис. 76. Результат модельной расшифровки мессбауэровских спектров сплава $\text{Yb}(\text{Fe}_{0.3}\text{Mn}_{0.7})_2$.

Таким образом, в результате проведенных рентгеновских и мессбауэровских исследований сплавов системы $\text{Yb}(\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x)_2$ установлено, что в отсутствие структурных превращений для образцов одинакового стехиометрического состава, синтезированных при различных давлениях, характеристики как ближнего (параметра СТВ, относительные интенсивности парциальных спектров), так и дальнего порядка (параметры элементарных ячеек) практически совпадают во всем диапазоне концентраций независимо от их структуры и магнитного состояния.

5.1.4. Влияние локальной неоднородности на сверхтонкие взаимодействия в сплавах $\text{Yb}(\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x)_2$

Рассмотрим взаимосвязь локальной неоднородности и сверхтонких взаимодействий в сплавах системы $\text{Yb}(\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x)_2$. Мессбауэровские спектры соединения YbFe_2 были получены как при комнатной температуре T_K , так и при температуре кипения жидкого азота T_N (рис. 77). Как видно из рисунка, они имеют хорошо разрешенную сверхтонкую структуру и представляют собой один или несколько зеемановских секстетов с несколько уширенными линиями и различными соотношениями интенсивностей видимых парциальных спектров. Экспериментальные спектры были обработаны с использованием тензорного подхода к описанию сверхтонких магнитных взаимодействий, а также с учетом имеющихся априорных сведений о соединениях типа RFe_2 . Рассчитанные огибающие спектра и парциальных спектров показаны на рис. 77 сплошными линиями. Найденные значения полярных углов φ и θ , определяющих направление оси легчайшего намагничивания, а также параметров сверхтонких взаимодействий при температурах T_K и T_N представлены в таблице 4. Обратим внимание на то, что при таких значениях температур эксперимента ось легкого намагничивания в сплаве YbFe_2 отклонены от основных кристаллографических направлений структуры, характерных для их ориентации в этом соединении при более низких температурах. При этом с ростом температуры происходит увеличение этого отклонения. Подобный факт уже наблюдался для ряда соединений типа RFe_2 [141, 142].

Сплавы системы $\text{Yb}(\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x)_2$ обладают температурами магнитного фазового перехода T_C ниже комнатной температуры (для YbFe_2 $T_C=543\text{K}$ [139]). В связи с этим, для сплава состава $\text{Yb}(\text{Fe}_{0.8}\text{Mn}_{0.2})_2$, синтезированного при давлении $P=4$ ГПа, был получен мессбауэровский спектр не только при комнатной температуре, но и при температуре кипения жидкого азота (см. рис. 78).

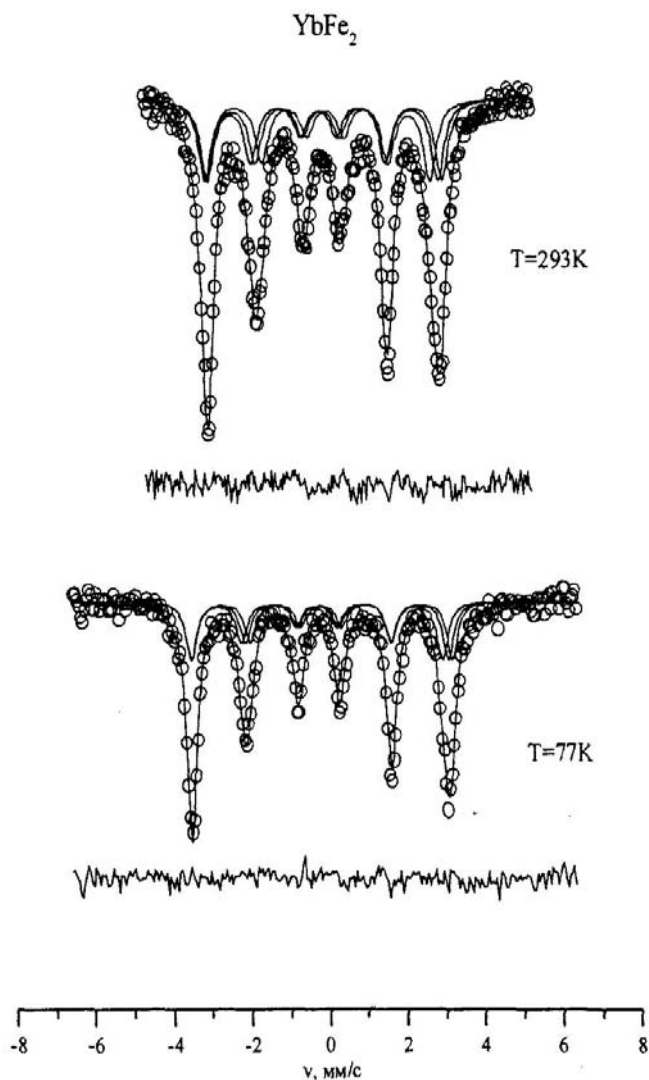


Рис. 77. Результат модельной расшифровки мессбауэровских спектров соединения YbFe_2 в рамках тензорного описания сверхтонких магнитных взаимодействий.

Таблица 8.

Ориентация ОЛН, задаваемая полярными углами φ и ϑ , и параметры СТВ ядер ^{57}Fe в сплаве YbFe_2 при температуре кипения жидкого азота и комнатной температуре. В скобках приведены оценки стандартных отклонений случайных ошибок.

T, K	φ^0	θ^0	A_{is} , кЭ	A_{an} , кЭ	δ , мм/с	e^2qQ , мм/с
77	$\rightarrow 45$	11,3(9)	202,9(2)	8,1(0,1)	-0,026(2)	-0,95(5)
293	$\rightarrow 45$	18,6(1,2)	182,5(2)	-4,7(7)	-0,115(2)	-0,90(4)

При этой температуре мессбауэровский спектр ядер ^{57}Fe представляет собой совокупность зеемановских секстетов, что является следствием появления с некоторой вероятностью атомов Mn в ближайшем окружении мессбауэровского атома. Если учесть, что в ближайшем окружении атома Fe находятся 6 атомов переходного металла T, и предположить, что атомы Mn и Fe распределены по позициям T равновероятно, то можно рассчитать вероятность появления m атомов Mn в ближайшем окружении атома Fe, используя биномиальное распределение, как было сказано выше.

С целью выяснения степени влияния различных факторов и упрощения модели расшифровки, нами была восстановлена функция распределения сверхтонкого магнитного поля. Проведенный анализ позволил установить, что для состава с $x = 0,2$ необходимо учесть не менее шести различных конфигураций ($m = 0, 1, 2, 3, 4, 5$), поэтому расшифровки этого спектра проводилась в рамках предположения о наличии в спектре шести значимых по интенсивности парциальных спектров – зеемановских секстетов.

На рис. 78 также представлены найденные относительные интенсивности I всех парциальных спектров совместно с результатами вычислений вероятности P^m_6 ($x=0,2$) реализации конкретной конфигурации ближайшего к атому Fe окружения. Видно, что экспериментальные зависимости $I(m)$ находятся в хорошем соответствии с результатом вычислений. Это означает:

- во-первых, в структуре C15 атомы Fe и Mn распределены практически статически по позициям переходного металла T;
- во-вторых, это позволяет с достаточной степенью достоверности интерпретировать парциальные спектры, как спектры, относящиеся к различным конфигурациям ближайшего окружения.

Некоторое количественное расхождение экспериментальных данных с расчетом может быть связано, с одной стороны, с различием колебательных спектров атомов железа для разных конфигураций, а с другой – с тем, что

неучтены последующие координационные сферы, как это было показано на работе [143].

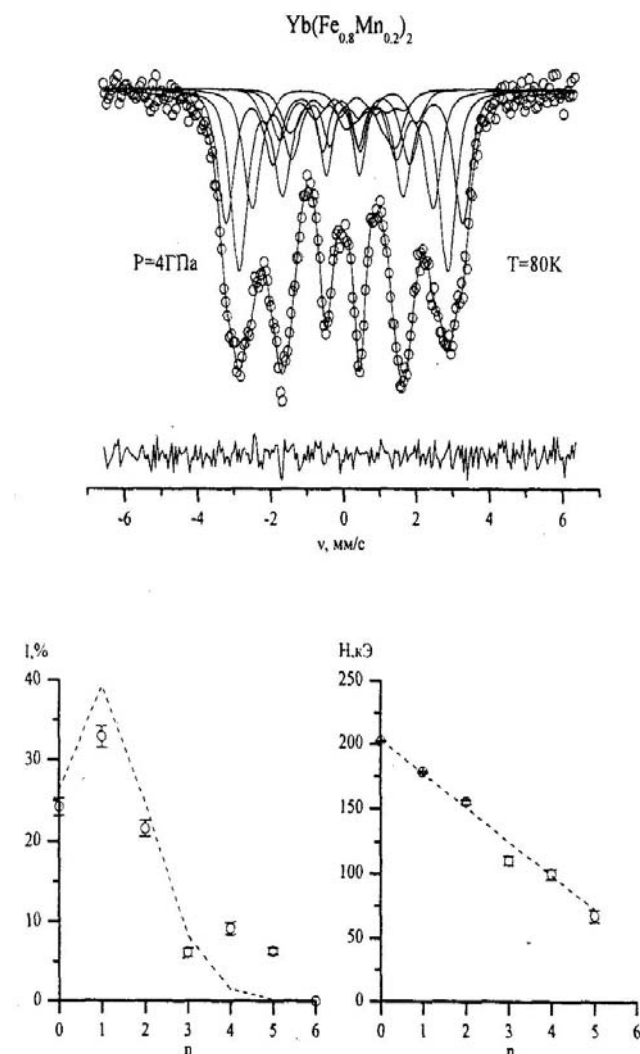


Рис. 78. Модельная расшифровка мессбауэровского спектра, полученного при температуре 80К, а также относительные интенсивности I парциальных спектров и сверхтонкие магнитные поля H_n на ядрах ^{57}Fe в зависимости от числа атомов Mn в ближайшем окружении атома Fe в сплаве $\text{Yb}(\text{Fe}_{0.8}\text{Mn}_{0.2})_2$, синтезированном при давлении 4 ГПа.

В соответствии с рис. 78 будем считать, что первому парциальному спектру с наибольшим значением поля H_n соответствует окружение из шести

атомов Fe($m=0$), второму – окружение из пяти атомов Fe и одного атома Mn ($m=1$) и т. д. На рис. 78 представлены также зависимости величины сверхтонкого магнитного поля H_n от числа m атомов Mn в ближайшей координационной сфере. Видно, что эти зависимости хорошо описываются в линейном приближении:

$$H_n(m) = H_0 + \Delta H \cdot m.$$

Следовательно, можно считать, что для фаз Лавеса переменного состава $Yb(Fe_{1-x}Mn_x)_2$ при малом замещении атомов Fe на атомы Mn в ближайшем окружении атомов Fe справедлива модель аддитивных вкладов в сверхтонкое магнитное поле H_n на ядрах ^{57}Fe от атомов ближайшего окружения. Аналогичные результаты были получены ранее для других систем типа $R(Fe_{1-x}Mn_x)_2$ [80,144].

Мессбауэровские данные подтверждают наличие морфотропного перехода в системе $Yb(Fe_{1-x}Mn_x)_2$, синтезированной при высоком давлении. На рис.79 в качестве примера приведены результаты реставрации функций распределения изомерного сдвига $\rho(\delta)$ и квадрупольного смещения $\rho(\epsilon)$ компонент сверхтонкой структуры спектров ядер ^{57}Fe в соединениях $Yb(Fe_{0.6}Mn_{0.4})_2$ и $Yb(Fe_{0.4}Mn_{0.6})_2$, синтезированных при давлении 8 ГПа. Из рисунка видно, что при переходе к большему содержанию в образцах атомов Mn наблюдается резкое уменьшение квадрупольного смещения компонент спектра ϵ при практически неизменном значении сдвига мессбауэровской линии δ . В структурном типе C14 позиция $T^{(1)}$ практически подобна позиции T в структурном типе C15, а именно: совпадает не только число ближайших соседей, но и точечная симметрия, в то время как позиция $T^{(2)}$ существенно отличается [2]. Этот факт означает, что для системы $Yb(Fe_{1-x}Mn_x)_2$, синтезированной при высоком давлении, в структуре C14 атомы Fe занимают только позиции $T^{(2)}$ с точечной симметрией mm , а атомы Mn – как позицию $T^{(2)}$, так и позицию $T^{(1)}$ с точечной симметрией $\bar{3}m$. Спектры всех сплавов системы $Yb(Fe_{1-x}Mn_x)_2$ обрабатывались в модели одного дублета с равными интенсивностями, но разными амплитудами и ширинами линий. В результате

модельной расшифровки спектров были получены их сверхтонкие параметры – константы квадрупольного взаимодействия e^2qQ и сдвига мессбауэровской линии δ (рис.80).

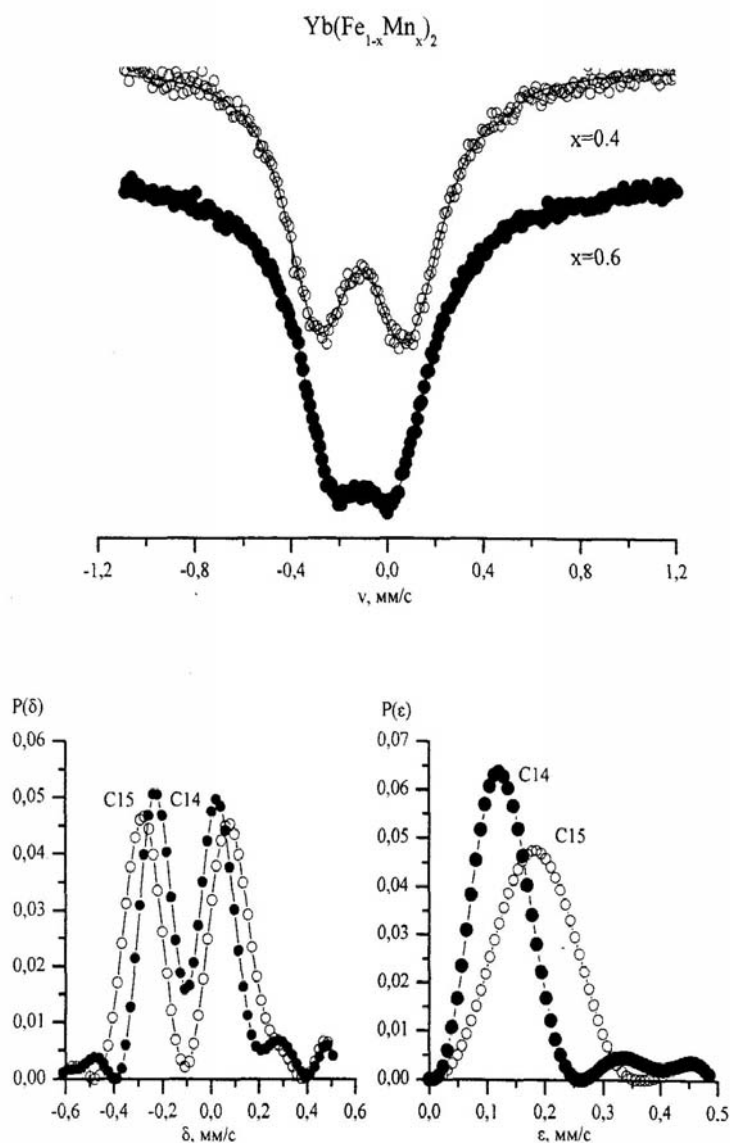


Рис. 79. Результат реставрации функций распределения сдвига $p(\delta)$ и квадрупольного смещения $p(\epsilon)$ компонент сверхтонкой структуры спектров ядер ^{57}Fe в сплавах $\text{Yb}(\text{Fe}_{0.6}\text{Mn}_{0.4})_2$ и $\text{Yb}(\text{Fe}_{0.4}\text{Mn}_{0.6})_2$, синтезированных при давлениях 8 ГПа.

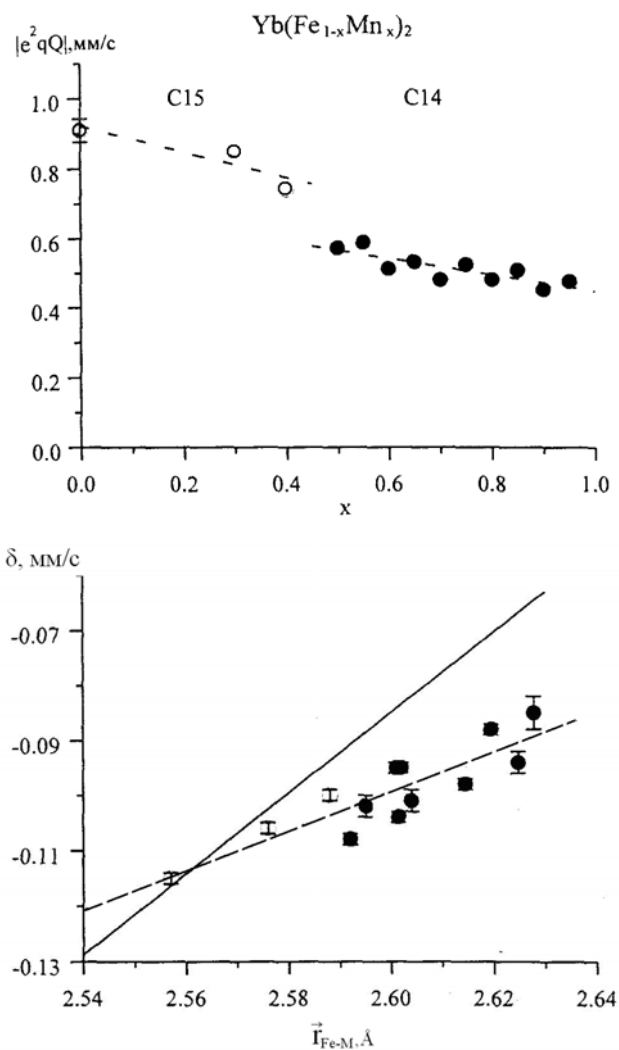


Рис. 80. Абсолютные значения констант квадрупольного взаимодействия $|e^2qQ|$ в зависимости от состава и сдвиг мессбауэровской линии δ в зависимости от среднего расстояния $\bar{r}_{\text{Fe-T}}$ между атомом Fe и ближайшими атомами переходных металлов T для сплавов $\text{Yb}(\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x)_2$, синтезированных при давлении 8 ГПа.

Видно, что величины $|e^2qQ|$ для ядер ^{57}Fe в соединениях со структурой C15 и в соединениях со структурой C14 существенно отличаются друг от друга. На этом же рисунке приведены также данные об изомерном сдвиге, полученные при расшифровке всех спектров системы $\text{Yb}(\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x)_2$ в зависимости от среднего расстояния $\bar{r}_{\text{Fe-T}}$ между атомом Fe и ближайшими

атомами переходных металлов T(Fe и Mn) с учетом расположения атома Fe в позициях $T^{(2)}$ структуры C14.

Обращает на себя внимание тот факт, что независимо от структуры сдвиги хорошо описываются линейной зависимостью от расстояния $\bar{r}_{\text{Fe-T}}$ с коэффициентом $\partial\delta/\partial r_{\text{Fe-M}} = 0.36 \pm 0.06$ (мм/с)/Å.

Заметим, что аналогичная линейная зависимость наблюдалась нами и в случае системы RFe_2 [145] при замещении одной редкоземельной компоненты на другую (зависимость показана на рисунке сплошной линией). Однако изменение сдвига с изменением расстояния $r_{\text{Fe-Fe}}$ между атомами железа вызывало увеличение сдвига линии δ с существенно другим коэффициентом

$$\partial\delta/\partial r_{\text{Fe-Fe}} = 0.74 \pm 0.02 \text{ (мм/с)/Å.}$$

Такое расхождение коэффициентов можно понять, если учесть, что замещение атомов Fe на атомы Mn приводит не только к увеличению расстояния до ближайших соседей атома железа, но и к замене одного типа атома (Fe) в ближайшем окружении на другой (Mn). Как видим, изменение сдвига δ при увеличении концентрации атомов Mn в соединениях $\text{R}(\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x)_2$ обусловлено, в основном, двумя механизмами:

- 1) уменьшением степени перекрытия волновых функций соседних атомов, приводящим к уменьшению зарядовой плотности электронов в области ядер ^{57}Fe $e|\psi(0)|^2$ и увеличению сдвига мессбауэровской линии δ ;
- 2) изменениями перекрывающихся волновых функций и электронной конфигурации, приводящими к противоположному эффекту – увеличению зарядовой плотности $e|\psi(0)|^2$ и уменьшению сдвига δ .

Для обсуждения влияния дейтерирования на локальную неоднородность и сверхтонкие взаимодействия в сплавах системы $\text{Yb}(\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x)_2$ нами в работе приводится спектр соединения YbFe_2 и его модельная расшифровка до и после дейтерирования (рис. 81, 82). Спектры других соединений системы приводятся в работах [132,140].

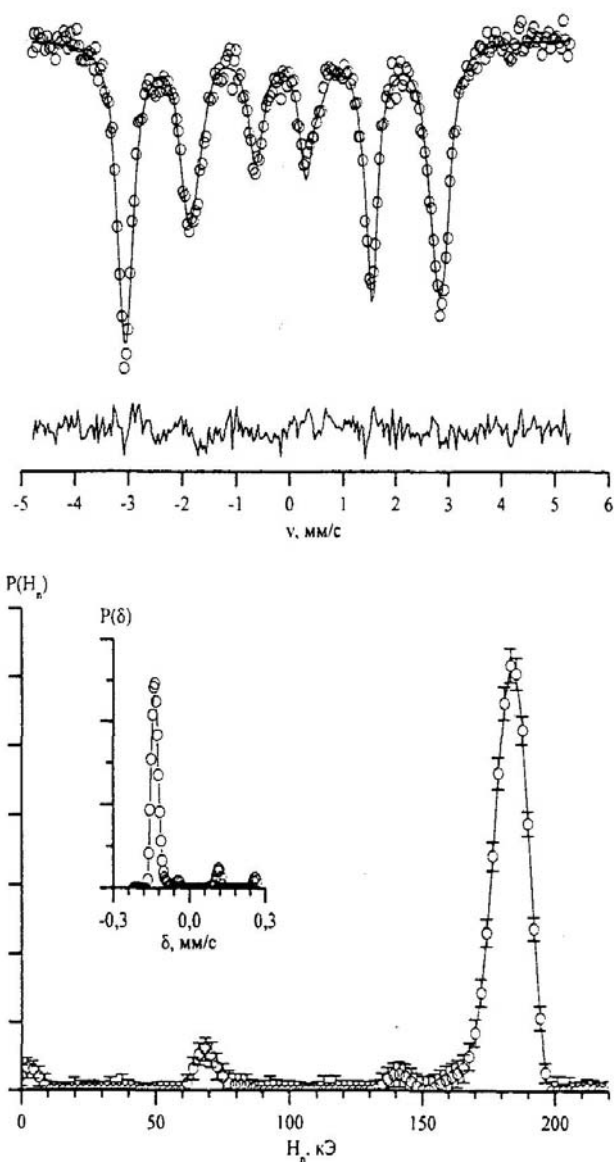


Рис. 81. Результаты модельной расшифровки мессбауэровских спектров и реставрации функций распределения сверхтонкого магнитного поля $P(H_n)$ и сдвига $p(\delta)$ компонент сверхтонкой структуры спектров ядер ^{57}Fe в соединениях YbFe_2 .

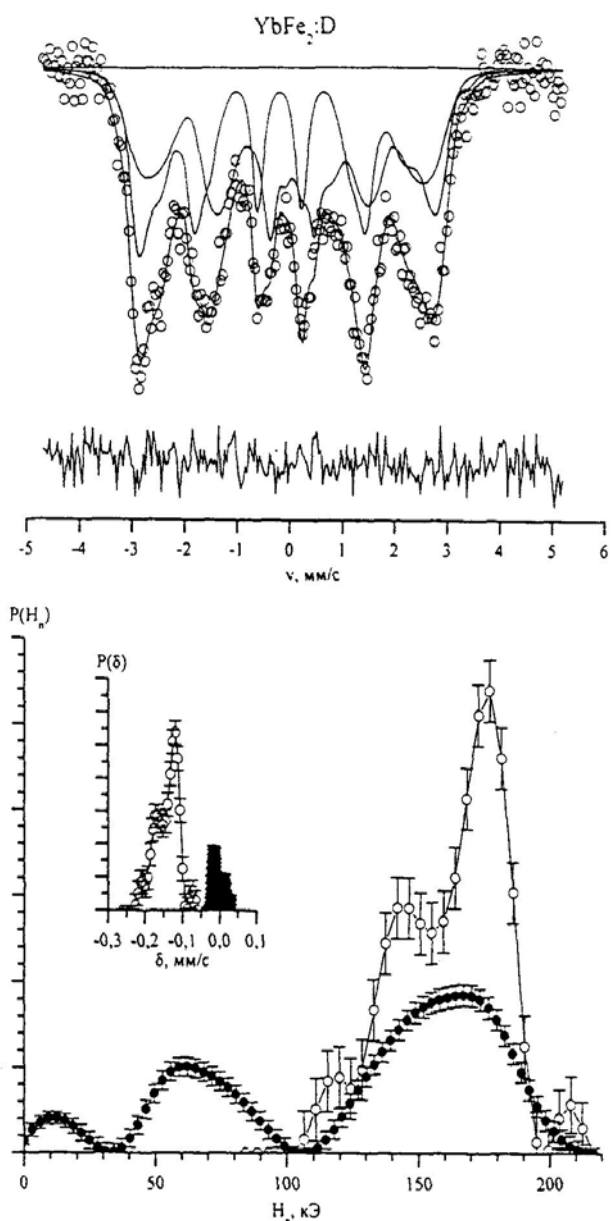


Рис. 82. Результаты модельной расшифровки мессбауэровских спектров и реставрации функций распределения сверхтонкого магнитного поля $P(H_n)$ и сдвига $p(\delta)$ компонент сверхтонкой структуры спектров ядер ^{57}Fe в дейтериде сплава $\text{YbFe}_2:\text{D}$.

С целью получения информации об изменившемся в результате дейтерирования ближайшем окружении атомов железа, нами были восстановлены функции распределения сверхтонкого магнитного поля $p(H_n)$, а

при наличии линейной корреляции и сдвига $\rho(\delta)$ (рис. 81, 82). Данные мессбауэровских исследований свидетельствуют о том, что, в отличие от исследованной ранее системы $\text{Dy}(\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x)_2$ [146,147], для данной системы не наблюдается изменение магнитного состояния в результате дейтерирования.

Результаты модельной расшифровки спектров и определения параметров сверхтонких взаимодействий ядер ^{57}Fe в сплавах системы $\text{Yb}(\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x)_2$ и их дейтеридах представлены на рис. 83 и рис. 84. На рис. 83 видно, что как было отмечено выше, значения сдвига мессбауэровской линии первой компоненты близки к соответствующим значениям сдвигов исходных сплавов, и средние значения сдвигов характерны для металлического типа связи атомов Fe [148]. Другая компонента спектра обладает средними значениями сдвига, характерными для ионно-ковалентного типа связи атомов железа.

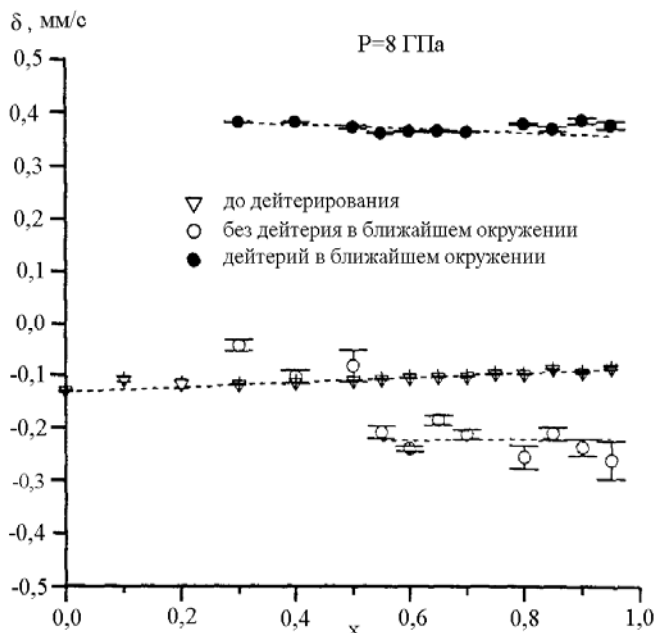


Рис. 83. Концентрационная зависимость сдвига мессбауэровской линии δ в сплавах системы $\text{Yb}(\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x)_2$ и их дейтеридах.

Что же касается константы квадрупольного взаимодействия, то для составляющей, соответствующей отсутствию атомов дейтерия в ближайшем окружении, зависимость ее значений от концентрации атомов Mn подобна аналогичной для исходных сплавов – значения для областей фазы C15 и C14 значительно отличаются друг от друга (рис. 84).

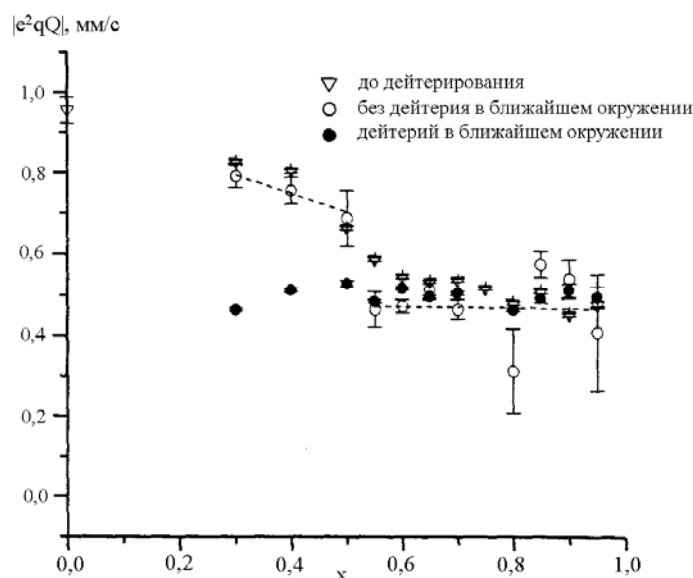


Рис. 84. Концентрационная зависимость абсолютного значения константы квадрупольного взаимодействия $|e^2qQ|$ в сплавах системы $Yb(Fe_{1-x}Mn_x)_2$ и их дейтеридах.

Таким образом, в результате исследований фаз высокого давления $Yb(Fe_{1-x}Mn_x)_2$ и их дейтеридов, проведенных нами методами рентгеновской дифрактометрии и мессбауэровской спектроскопии, установлено:

1. Редкоземельные сплавы системы $Yb(Fe_{1-x}Mn_x)_2$ представляют собой ряд твердых растворов замещения атомов железа атомами марганца в 3d-подрешетке фаз Лавеса C14 и C15. Они отделены друг от друга на фазовой диаграмме в координатах давление-температура двухфазной областью, состоящей из смеси фаз C14+C15 и дефектов упаковки деформационного и двойникового типа.

2. Дейтерирование сплавов не приводит к структурным изменениям, однако сопровождается существенным увеличением объема элементарных ячеек. При поглощении дейтерия происходит образование твердых растворов внедрения. Поглощенный дейтерий занимает пустоты в кристаллической решетке сплавов, а часть атомов дейтерия сосредотачивается в дефектах структуры.

3. В сплавах с кубической структурой в результате дейтерирования происходит изотропное увеличение элементарной ячейки, а в сплавах с гексагональной структурой расширение происходит анизотропно – более интенсивно вдоль направления [001].

4. Определено локальное распределение атомов переходных металлов в исследованных сплавах. Установлено, что структуре C15 атомы Fe и Mn распределены статически по позициям T с точечной симметрией $\bar{3}m$; в структуре C14 атомы Fe занимают только позиции $T^{(2)}$ с точечной симметрией $m\bar{m}$, а атомы Mn – как позицию $T^{(2)}$, так и позицию $T^{(1)}$ с точечной симметрией $\bar{3}m$.

5. Установлено однозначное соответствие между параметрами сверхтонкого взаимодействия ядер ^{57}Fe и особенностями локального окружения атомов железа в сплавах квазибинарной системы $\text{Yb}(\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x)_2$.

6. Выявлены два механизма изменения плотности электронов в области расположения ядер ^{57}Fe при увеличении концентрации Mn, обусловленных различием электронных оболочек атомов Fe и Mn и изменением степени перекрытия волновых функций атомов из-за изменения расстояния между ними.

7. Дейтерирование соединений приводит к появлению двух существенно различных состояний атомов железа. Для одного из состояний характерен металлический тип связи атомов Fe в окружении атомов переходных металлов, для другого – ионно-ковалентный тип связи атомов Fe, в ближайшем окружении которого присутствуют атомы дейтерия.

§ 5.2. Структурные и магнитные фазовые превращения в сплавах квазибинарной системы $\text{Ho}(\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x)_2$

Достаточно интересными системами сплавов для наблюдения структурных и магнитных фазовых превращений является квазибинарная система $\text{Ho}(\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x)_2$, относящаяся к фазам высокого давления.

Нейтроннографические исследования соединения HoMn_2 показали [149,148], что температура магнитного упорядочения для данного соединения ниже 40К, а магнитный момент марганца близок к нулю. Атомно-кристаллическая структура HoMn_2 остается кубической и при температурах ниже температуры магнитного перехода. Редкоземельная подрешетка становится ферромагнитной при температурах ниже точки Нееля (31 К) и точки Кюри (28 К). Вследствие этого химически эквивалентные позиции атомов марганца становятся магнитно не эквивалентными, и только одна четверть из них обладает индуцированным магнитным моментом, равным 0,6 μ_B .

Магнитные свойства и магнитострикция соединения HoFe_2 исследовались в работах [151 - 153]. Прямые измерения констант продольной и поперечной магнитострикции в интервале температур 275-325 К показали, что обе константы близки по величине, но различны по знаку. Анализ температурного поведения констант магнитной анизотропии дает возможность предположить, что в области высоких температур в HoFe_2 может происходить либо спиновая переориентация, либо иной магнитный переход. Такие переходы могут быть вызваны как изменением температуры, так и магнитного поля. Возможны фазовые превращения и по мере изменения концентрации марганца, введенного в 3d- подрешетку.

5.2.1. Структурные фазовые переходы в сплавах системы $\text{Ho}(\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x)_2$

В данной работе приведены результаты исследования атомно-кристаллической структуры, магнитных свойств и магнитострикции в фазах высокого давления $\text{Ho}(\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x)_2$. Образцы имели следующие составы по x : 0; 0,1; 0,2; 0,3; 0,4; 0,5; 0,6; 0,7; 0,8; 0,9; 1,0.

Сплавы квазибинарной системы $\text{Ho}(\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x)_2$ при обычных условиях синтеза кристаллизуются в зависимости от концентрации марганца либо в структурный тип C15 ($0 \leq x \leq 0,65$), либо в структурный тип C14 ($0,75 \leq x \leq 0,1$) фаз Лавеса. В узком концентрационном интервале $0,65 < x < 0,75$ в системе формируется двухфазная структура C14+C15 [154].

Нами был проведен синтез системы $\text{Ho}(\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x)_2$ при давлении до 8,0 ГПа. Рентгеновское исследование образцов показало, что синтез при высоких давлениях не приводит к изменению фазовых границ фаз C14 и C15 и к заметным изменениям их кристаллоструктурных характеристик [155,156]. Построенная по результатам наших исследований фазовая диаграмма системы в координатах «давление - состав» ($P - x$) приведена на рис. 85.

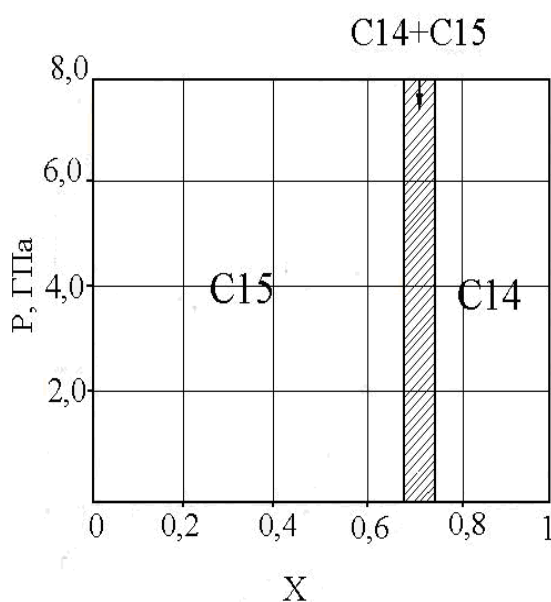


Рис. 85. Фазовая диаграмма системы $\text{Ho}(\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x)_2$.

На рис. 86 приведены кривые концентрационных зависимостей параметров элементарных ячеек и объемов, приходящихся на одну формульную единицу, для фаз C14 и C15 в сплавах системы.

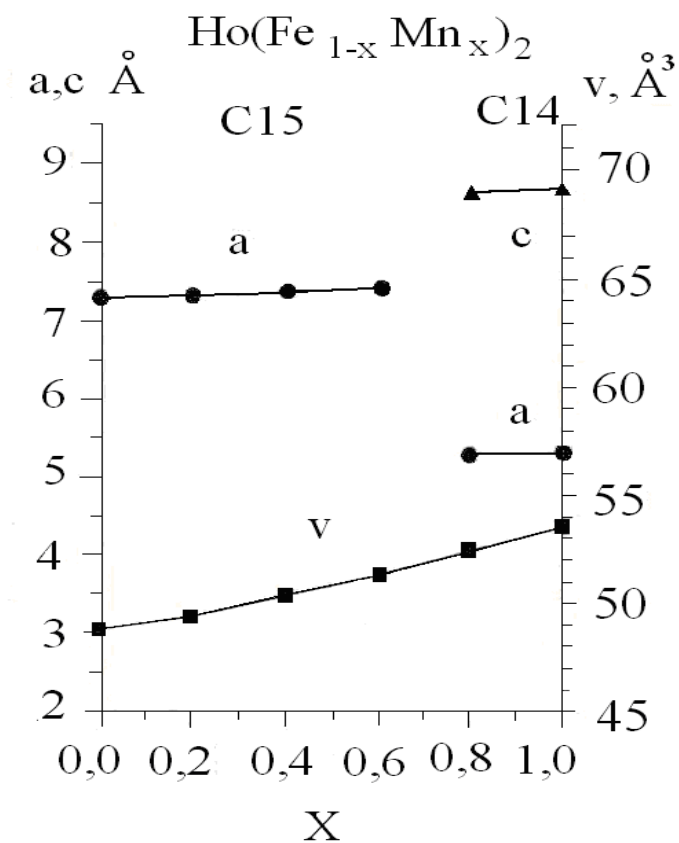
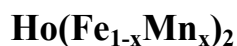


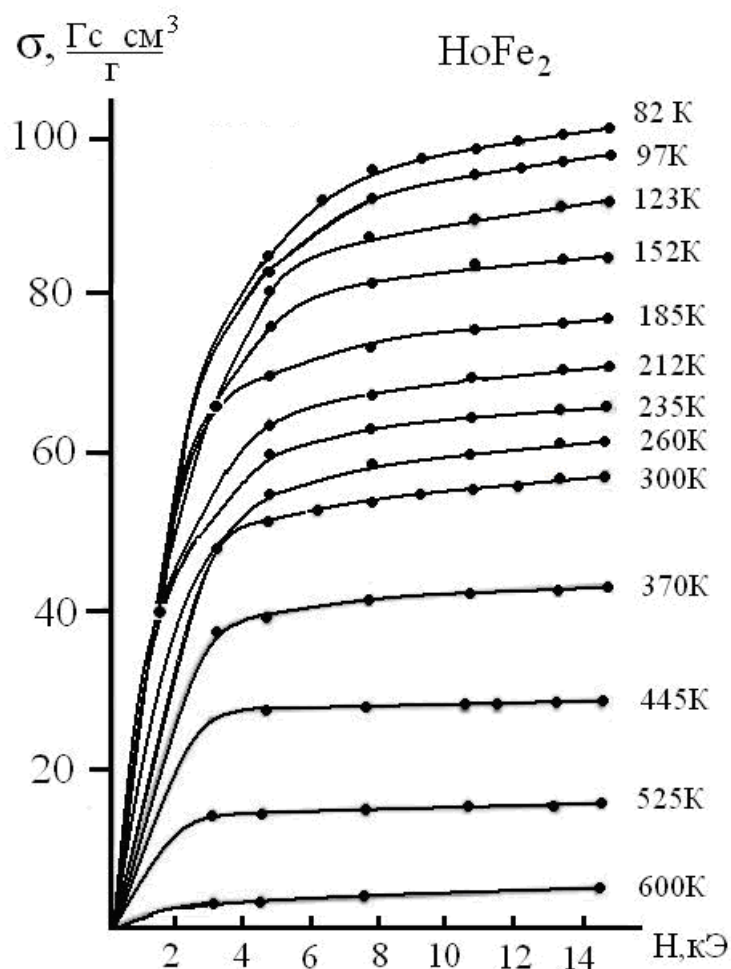
Рис. 86. Кривые концентрационных зависимостей параметров элементарных ячеек и объемов $V_{\text{ф.е.}}$, приходящихся на формульную единицу, для фаз C14 и C15 в сплавах системы $\text{Ho}(\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x)_2$.

5.2.2. Магнитные фазовые превращения в соединениях системы

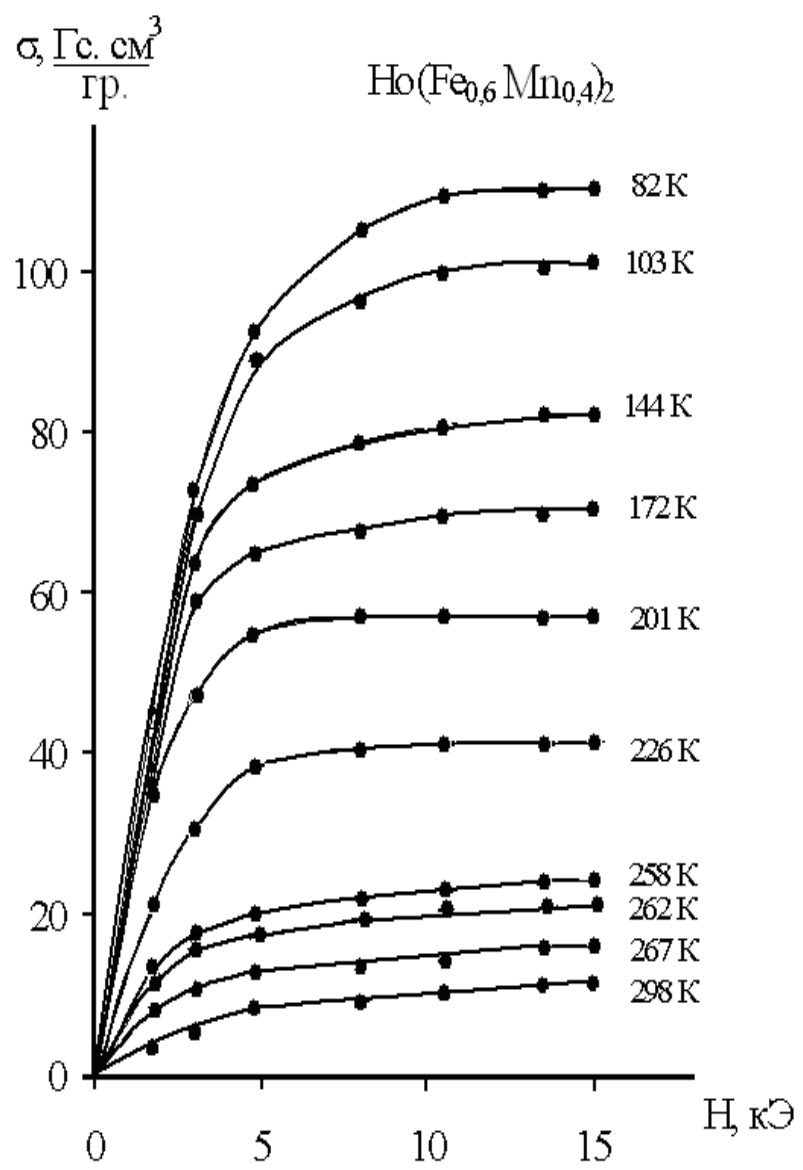


Магнитные свойства квазибинарной системы $\text{Ho}(\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x)_2$, синтезированной при высоких давлениях, были измерены в полях до 15 кЭ в температурном интервале от 84 до 288 К.

На рис. 87 приведены кривые полевых зависимостей намагниченности σ ряда сплавов системы, синтезированных при давлении 8,0 ГПа. Все кривые однотипны и представляют собой характерные для магнитных материалов зависимости $\sigma(H)$. Однако следует отметить, что в использованных нами полях нам не удалось даже приблизиться к насыщению.



a)



б)

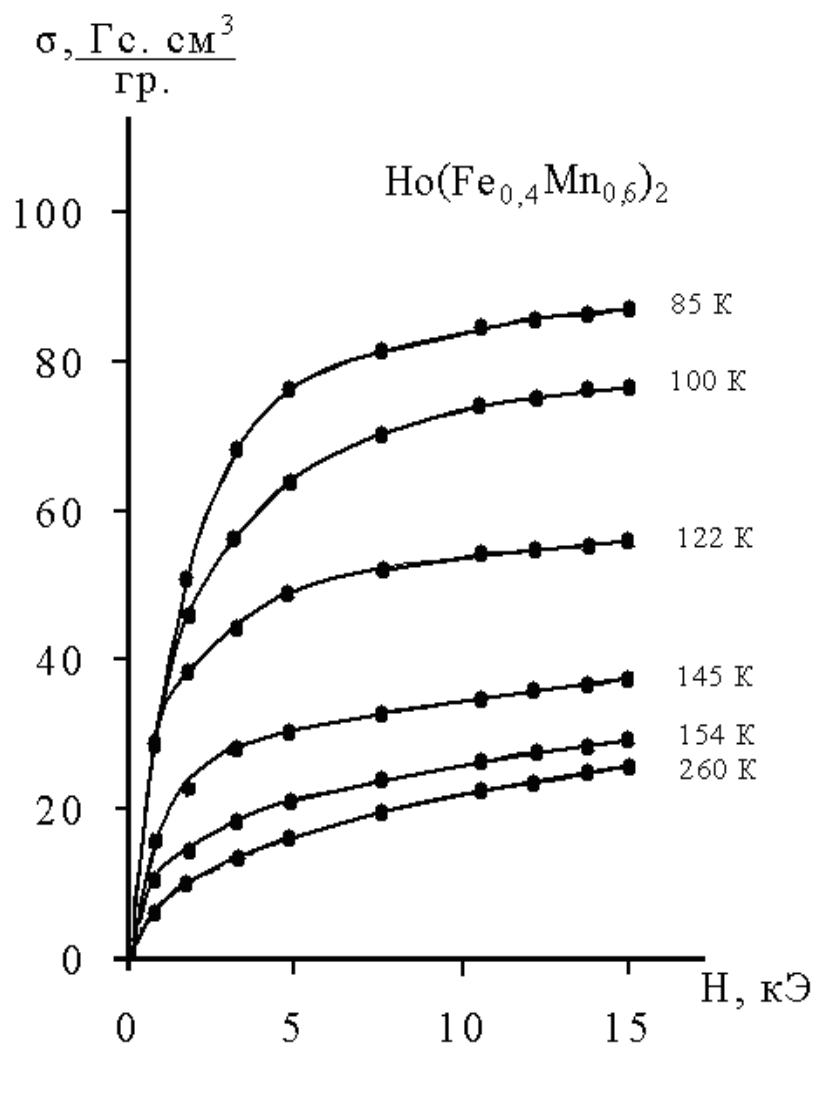


Рис. 87. Полевые зависимости удельной намагниченности для сплавов системы $\text{Ho}(\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x)_2$, синтезированных при 8,0 ГПа: $x=0$ (а); 0,4 (б); 0,6 (в).

По кривым $\sigma(T)$ были определены температуры Кюри T_C (рис. 88) и построена концентрационная зависимость $T_C(x)$ (рис. 89). Из рисунка видно, что изоморфное замещение атомов железа атомами марганца сопровождается резким, почти линейным уменьшением T_C . При замещении 40% атомов железа в 3d-подрешетке сплава его $T_C = 300$ К. Подобное поведение T_C от состава было обнаружено в сплавах системы, синтезированных при обычных условиях. Небольшое уменьшение T_C для фаз высокого давления находится в пределах ошибок измерений и объясняется также различием в условиях синтеза сплавов.

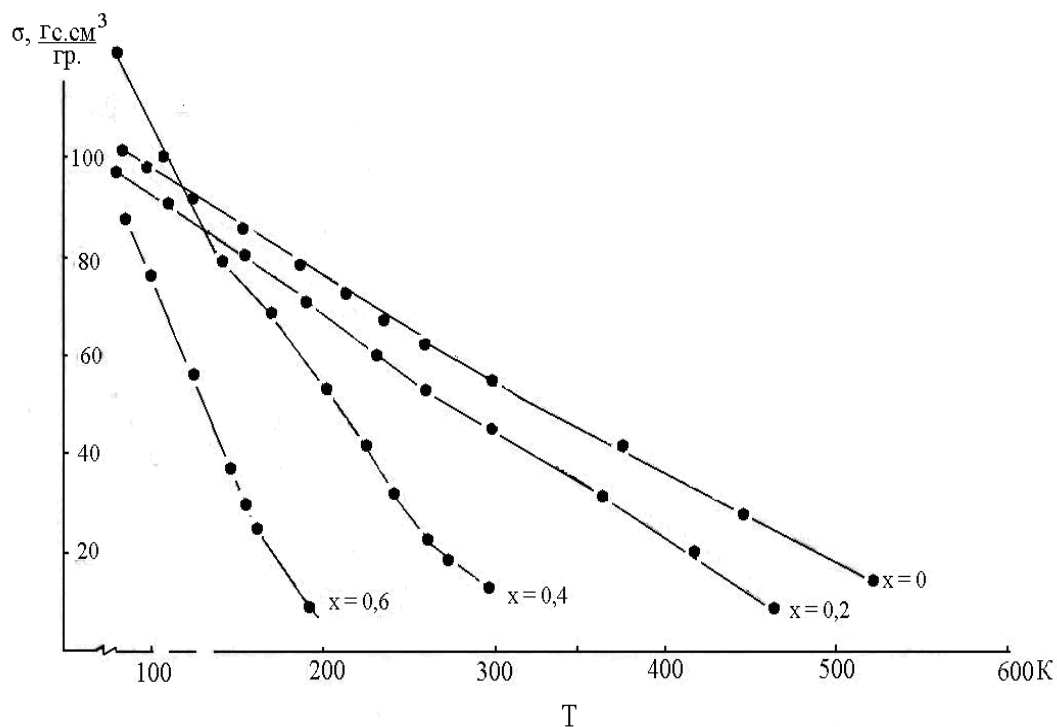


Рис. 88. Температурные зависимости намагниченности для сплавов системы $\text{Ho}(\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x)_2$.

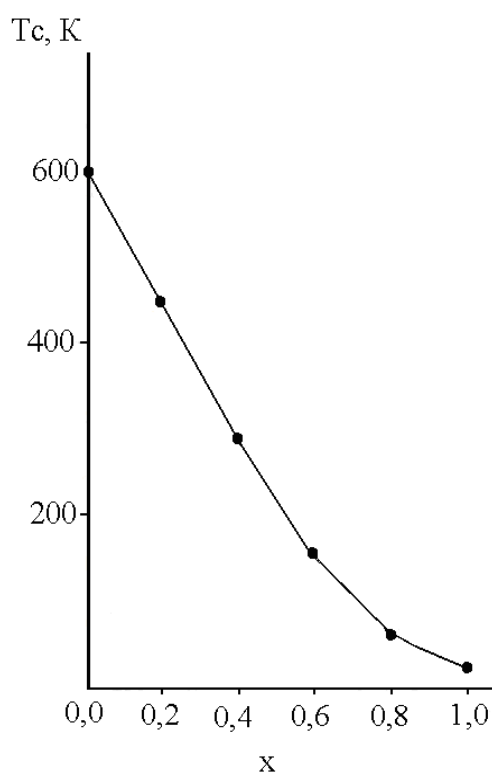


Рис. 89. Концентрационная зависимость температур Кюри сплавов системы $\text{Ho}(\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x)_2$.

Нами были проведены измерения продольной λ_{\parallel} и поперечной λ_{\perp} магнитострикции фаз высокого давления в сплавах квазибинарной системы $\text{Ho}(\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x)_2$ в полях до 11 кЭ и в интервале температур от 90 до 450 К. Результаты измерений представлены на рис. 90. Рассмотрим последовательно полученные данные [157].

В соединении HoFe_2 кривая $\lambda_{\parallel}(\text{H})$ при температуре 93 К демонстрирует ход обычной кривой с насыщением, достигая в полях 4-6 кЭ значения $\sim 160 \cdot 10^{-6}$, причем во всем интервале полей $\lambda_{\parallel} < 0$. Кривая $\lambda_{\perp}(\text{H})$ при 93 К имеет аналогичный вид и в полях 4-6 кЭ достигает значения $\sim 90 \cdot 10^{-6}$, однако $\lambda_{\perp} > 0$ (рис. 91). Повышение температуры измерений от 90 К последовательно до 132, 150, 170 и 216 К не изменяет общего хода кривых, однако сами они приближаются на графиках $\lambda(\text{H})$ к оси абсцисс. Знаки λ_{\parallel} и λ_{\perp} при этом не изменяются. Первые изменения в поведении λ_{\parallel} и λ_{\perp} начинают обнаруживаться на кривых полевых зависимостей магнитострикции при температуре 245 К. Они заключаются в том, что при увеличении магнитного поля H до 10 кЭ константы магнитострикции пересекают ось абсцисс и соответственно меняют знаки на противоположные. Константа λ_{\parallel} становится положительной, а λ_{\perp} - отрицательной. Дальнейшее повышение температуры сопровождается уменьшением тех значений магнитного поля, при которых константы магнитострикции меняют знаки (см. кривые при температурах 296, 322 и 352 К). При более высоких температурах, а именно при 382 и 413 К константа $\lambda_{\parallel}(\text{H}) > 0$ при всех значениях H , а $\lambda_{\perp}(\text{H}) < 0$.

Таким образом, соединение HoFe_2 при определенных температурах и магнитных полях демонстрирует магнитную инверсию знака констант магнитострикции. Изоморфное замещение 20% атомов железа атомами марганца в 3d-подсистеме сплава $\text{Ho}(\text{Fe}_{0,8}\text{Mn}_{0,2})_2$ приводит к уменьшению констант магнитострикции λ_{\parallel} и λ_{\perp} , однако и в этом сплаве обнаруживается инверсия знаков констант магнитострикции (рис. 92).

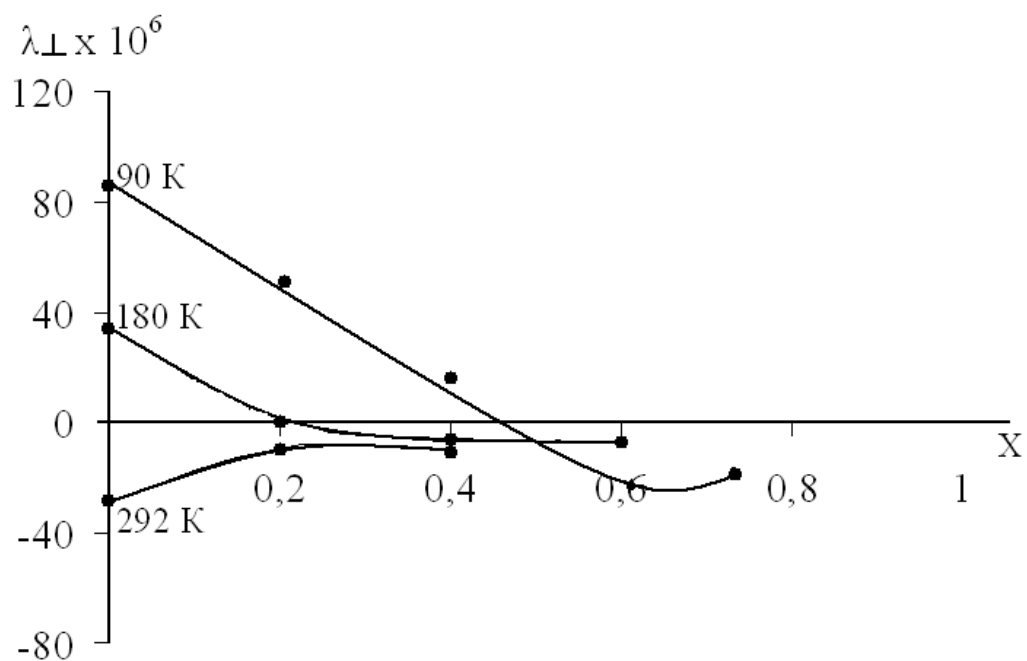
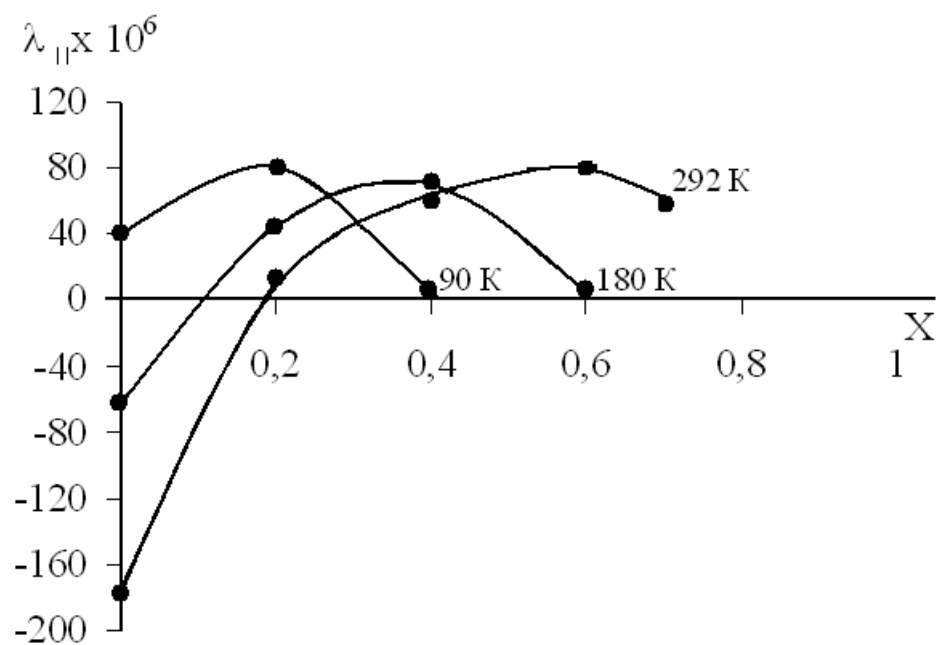
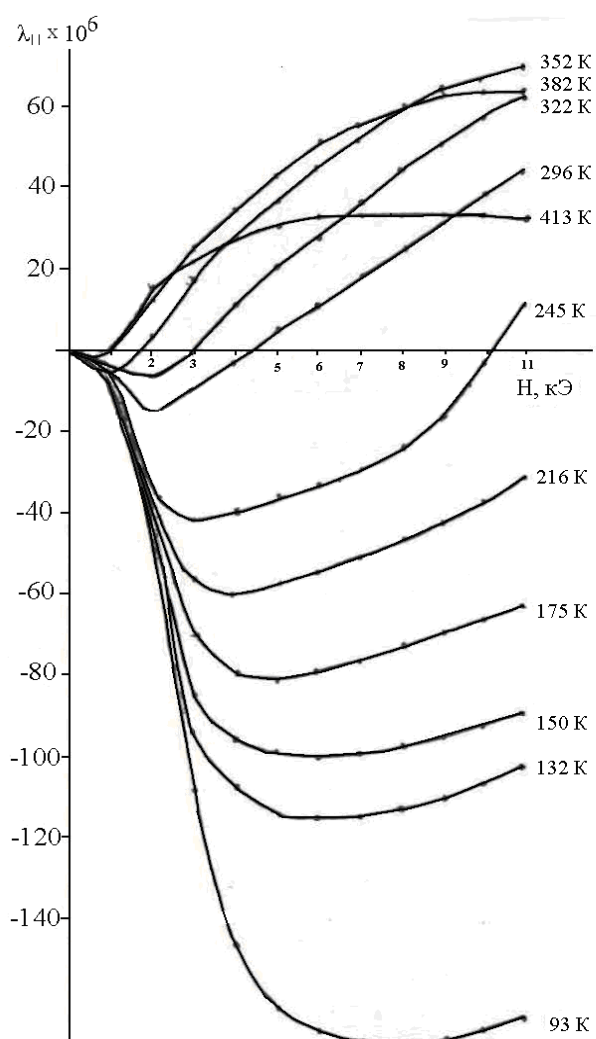
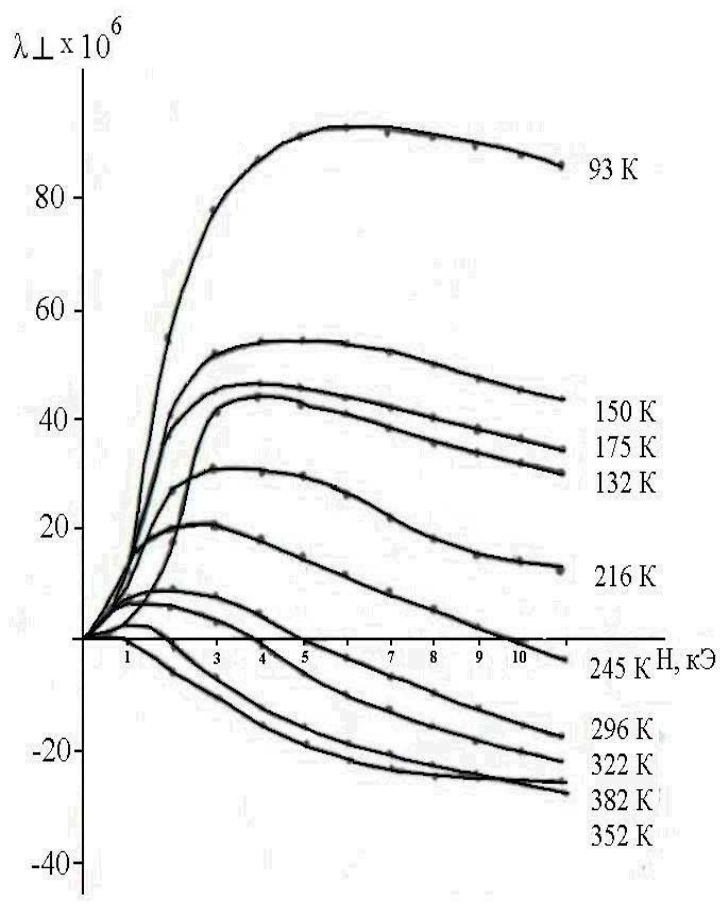


Рис. 90. Продольная $\lambda_{||}$ и λ_{\perp} магнитострикция фаз высокого давления квазибинарной системы Ho(Fe_{1-x}Mn_x)₂. H=11кЭ.



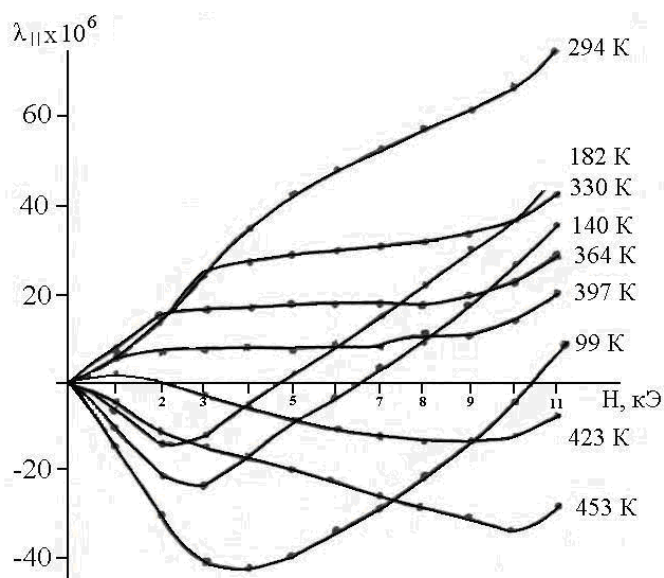
a)



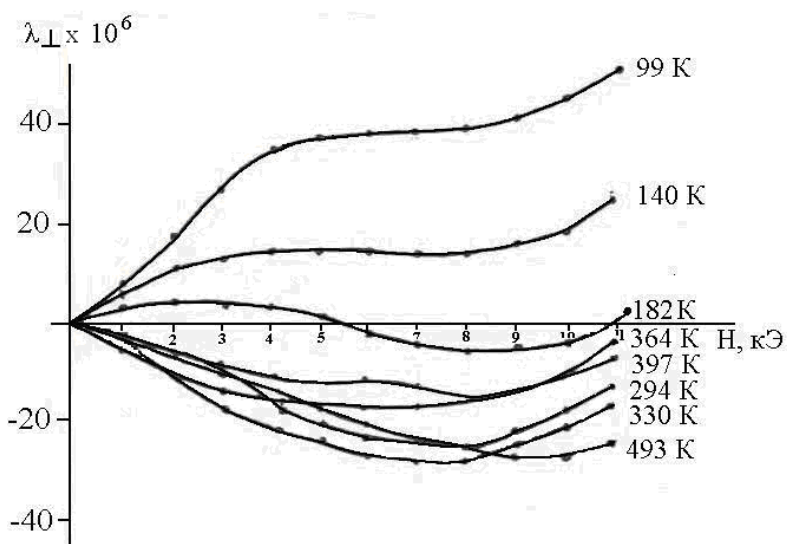
б)

Рис. 91. Полевые зависимости констант магнитострикции λ_{\parallel} (а) и λ_{\perp} (б) для интерметаллида HoFe_2 .

Увеличение доли изоморфно замещенных атомов железа атомами марганца до 40% приводит к дальнейшему уменьшению значений констант магнитострикции, и в этом случае наблюдается инверсия знаков, хотя это происходит при более низких полях и температурах (рис. 93). В сплаве же состава $\text{Ho}(\text{Fe}_{0,4}\text{Mn}_{0,6})_2$ во всем интервале полей и при температурах от 95 до 290 К знаки констант λ_{\parallel} и λ_{\perp} остаются неизменными, причем $\lambda_{\parallel} > 0$, а $\lambda_{\perp} < 0$ (рис. 94). Аналогичная картина наблюдается и в сплаве с $x = 0,7$.



а)



б)

Рис. 92. Полевые зависимости констант магнитострикции $\lambda_{||}$ (а) и λ_{\perp} (б) для сплава $\text{Ho}(\text{Fe}_{0,8}\text{Mn}_{0,2})_2$.

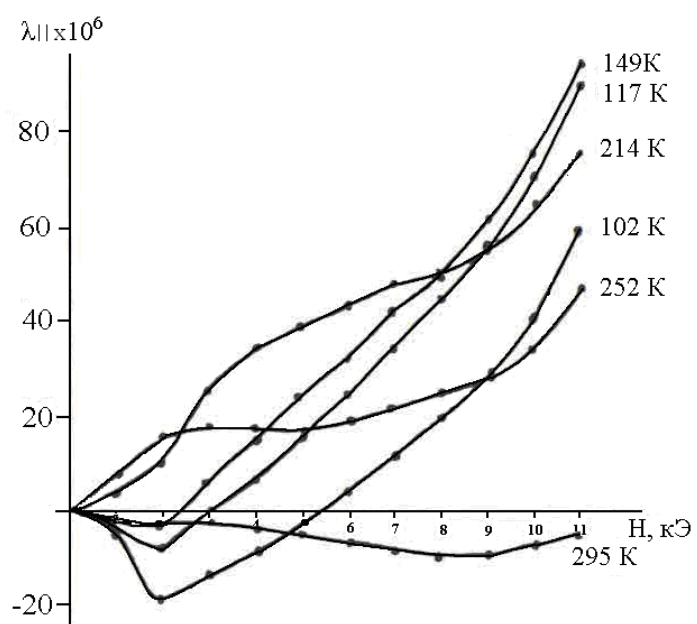
Отметим, что абсолютные значения констант магнитострикции с ростом концентрации марганца в системе $\text{Ho}(\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x)_2$ монотонно уменьшаются, приближаясь к величине $\lambda_{||} \cong 12 \cdot 10^{-6}$ для сплава состава $x=0,8$ в поле 11 кЭ при температуре 94 К. При этом следует обратить внимание на то, что в области низких температур знак $\lambda_{||} < 0$ в полях вплоть до 11 кЭ. Затем при повышении температуры до 100 К в полях, превышающих 10,4 кЭ, $\lambda_{||}$ изменяет знак на положительный. Последовательное увеличение температуры до 140 К сдвигает

значение магнитного поля в область меньших значений, и $\lambda_{||}$ изменяет знак уже при $H = 4,6$ кЭ. Дальнейшее повышение температуры до 250-260 К приводит к тому, что уже при всех значениях магнитного поля $\lambda_{||} > 0$. Однако последующий рост температуры сложным образом влияет на зависимость $\lambda_{||}(H)$. Значения $\lambda_{||}$, оставаясь положительными по знаку, с ростом температуры уменьшаются по абсолютной величине, а кривые $\lambda_{||}(H)$ начинают приближаться к оси абсцисс.

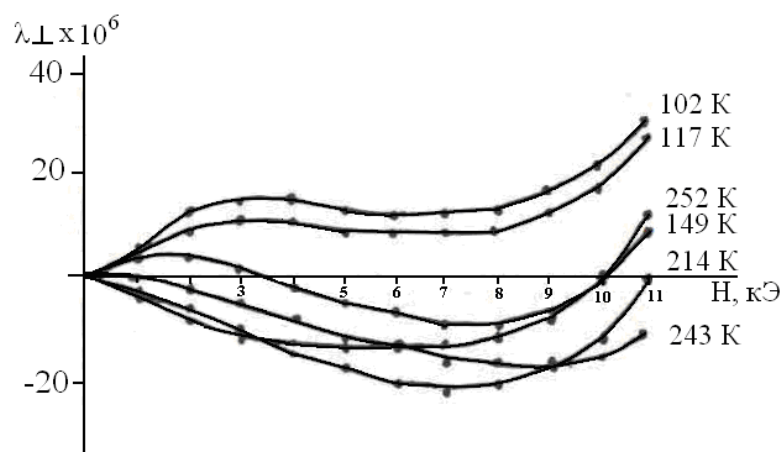
Суммируя полученные данные об инверсии знаков констант продольной и поперечной магнитострикции в зависимости от температуры и магнитного поля, можно представить их в форме «Н-Т» - диаграмм. Такие диаграммы приведены на рис. 95 с указанием областей, соответствующих различным знакам констант магнитострикции. Из рисунка видно, что диаграмма соединения HoFe_2 состоит из двух областей, одна из которых I соответствует $\lambda_{||} < 0$, $\lambda_{\perp} > 0$. Эта область существует при малых полях практически во всем интервале температур от 95 К до T_C . По мере увеличения магнитного поля эта область сужается по температуре, а область II с $\lambda_{||} > 0$ и $\lambda_{\perp} < 0$ расширяется. Граница, разделяющая эти области линейна.

Диаграмма сплава состава $x = 0,2$ аналогична предыдущей. Она также содержит две области I и, соответственно, увеличению II-ой фазовой области. С ростом содержания марганца в сплаве область I продолжает сокращаться, перемещаясь в ту часть диаграммы, которая соответствует более низким температурам. В сплаве же состава $x = 0,6$ при температурах выше азотной все поле фазовой диаграммы занимает область типа II.

Таким образом, впервые для сплавов системы $\text{Ho}(\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x)_2$ было обнаружено существование на изотермах кривых полевых зависимостей констант магнитострикции составляющих других знаков. Подобные эффекты обнаруживались и ранее как в чистых редкоземельных металлах, так и в сплавах, например, в Tb-Y и Dy-Y. Этот эффект интерпретировался авторами [12] как магнитный фазовый переход из ферромагнитного состояния в геликоидальное.

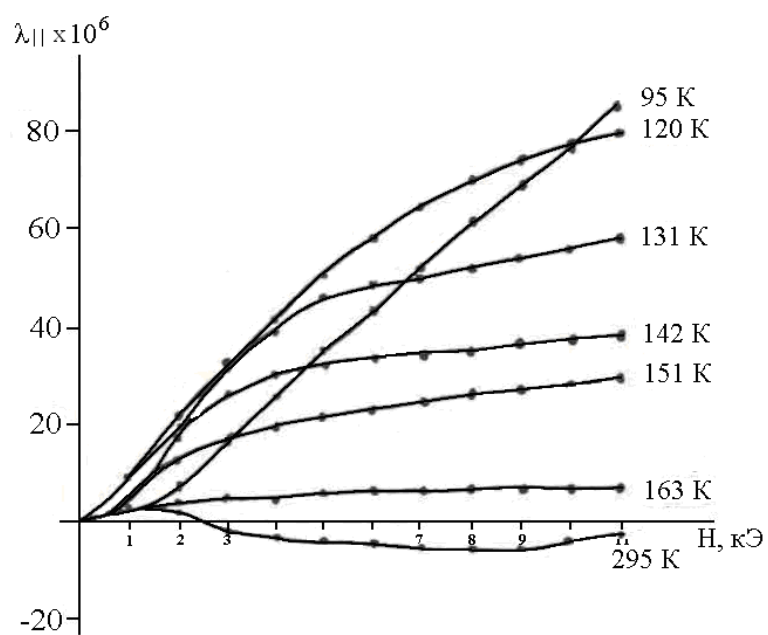


а)

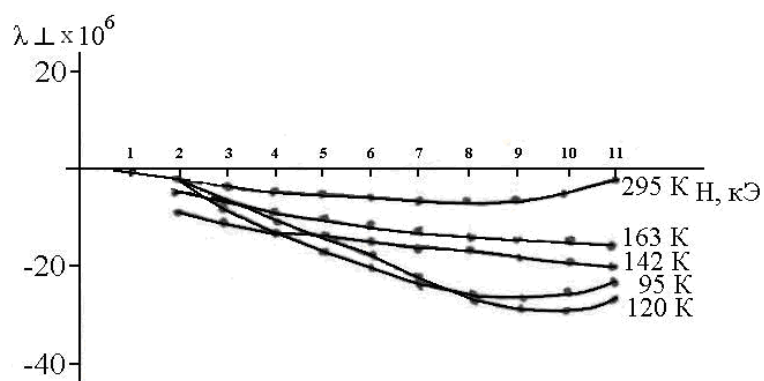


б)

Рис. 93. Полевые зависимости констант магнитострикции $\lambda_{||}$ (а) и λ_{\perp} (б) для сплава $\text{Ho}(\text{Fe}_{0,6}\text{Mn}_{0,4})_2$



a)



б)

Рис. 94. Полевые зависимости констант магнитострикции $\lambda_{||}$ (а) и λ_{\perp} (б) для сплава $\text{Ho}(\text{Fe}_{0,4}\text{Mn}_{0,6})_2$.

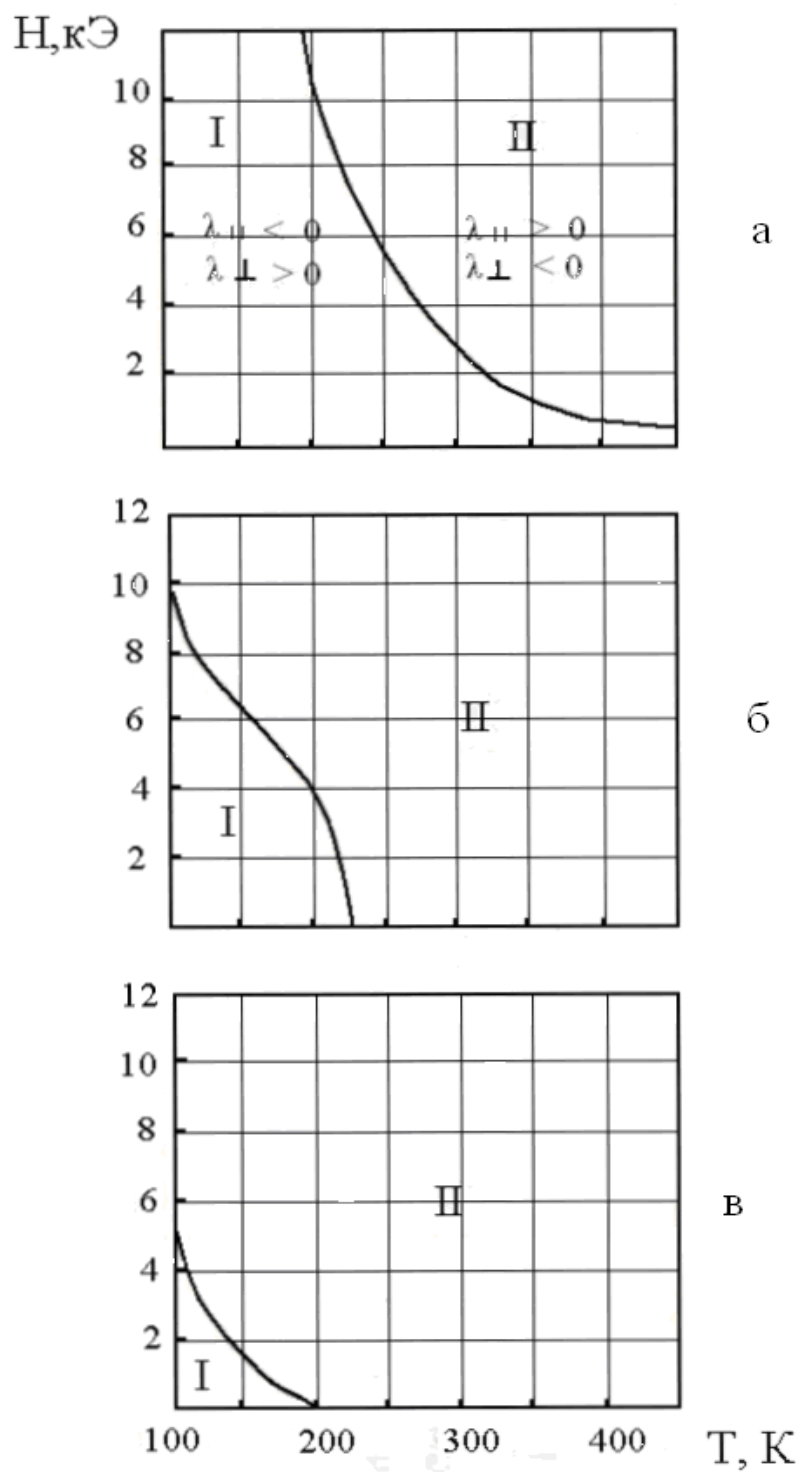


Рис. 95. Фазовые диаграммы сплавов системы $Ho(Fe_{1-x}Mn_x)_2$ в координатах «H-T» для составов с $x=0$ (а); 0,2 (б); 0,4 (в)

§ 5.3. Фазы высокого давления в квазибинарных системах редкоземельных интерметаллидов $Dy(Fe_{1-x}Mn_x)_2$ и $Tb(Fe_{1-x}Mn_x)_2$

5.3.1. Фазовые диаграммы сплавов систем $Dy(Fe_{1-x}Mn_x)_2$ и $Tb(Fe_{1-x}Mn_x)_2$

Ранее было сказано, что в данной работе нами проведен синтез и систематические исследования фаз высокого давления стехиометрии RM_2 , кристаллизующихся в структурных типах фаз Лавеса с кубической (C15) или с гексагональной (C14) элементарными ячейками. В результате синтеза при давлениях до 8 ГПа нам удалось получить интерметаллические соединения $YbFe_2$, $NdFe_2$, $NdCo_2$ и $NdNi_2$, закристаллизованные в структурном типе кубической фазы Лавеса C15, а также соединения $YbMn_2$, $ErMn_2$, $HoMn_2$, $DyMn_2$ и $TbMn_2$ - закристаллизованные в структурном типе гексагональной фазы Лавеса C14 и ряд псевдобинарных системы сплавов на их основе [158], в частности интерметаллиды $Dy(Fe_{1-x}Mn_x)_2$, $Tb(Fe_{1-x}Mn_x)_2$. Данные об основных характеристиках фаз высокого давления RM_2 приведены в таблице 9.

Таблица 9.

Кристаллоструктурные и магнитные характеристики интерметаллидов RT_2 .

RT_2	Структура	$a, \text{Å}$	$c, \text{Å}$	$V_{ф.е.}, \text{Å}^3$	T_c, K
$ErMn_2$	C14	5,273	8,632	51,72	25
$HoMn_2$	C15	7,519	—	53,06	26
$HoMn_2$	C14	5,316	8,672	53,05	27
$DyMn_2$	C15	7,553	—	53,94	39
$DyMn_2$	C14	5,346	8,733	53,96	37
$TbMn_2$	C15	7,577	—	54,37	40
$TbMn_2$	C14	5,349	8,779	54,38	43
$YbMn_2$	C14	5,230	8,513	50,42	—
$YbFe_2$	C15	7,245	—	47,54	541
$NdFe_2$	C15	7,447	—	51,62	563
$NdCo_2$	C15	7,309	—	48,81	90
$NdNi_2$	C15	7,225	—	47,14	16

Сплавы псевдобинарных систем $\text{Dy}(\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x)_2$ и $\text{Tb}(\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x)_2$ были синтезированы в области давлений до 8 ГПа. По данным рентгеновских исследований сплав $\text{Dy}(\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x)_2$, синтезированный в обычных условиях, имеет кубическую структуру, изотипную кубической фазе Лавеса C15 с параметром элементарной ячейки $a = 7,536 \text{ \AA}$ и объемом, приходящимся на формульную единицу, равным $V_{\text{ф.е}} = 53,5 \text{ \AA}^3$.

Сплав этого же состава, синтезированный при давлении 8 ГПа имеет структуру, изотипную гексагональной фазе Лавеса C14 с параметрами элементарной ячейки $a = 5,319 \text{ \AA}$, $c = 8,692 \text{ \AA}$ и $V_{\text{ф.е.}} = 53,2 \text{ \AA}^3$. Поэтому следовало ожидать структурных фазовых переходов в зависимости от состава и давления. Фазовые диаграммы систем, построенные по результатам рентгеноструктурных измерений, приведены на рис. 96.

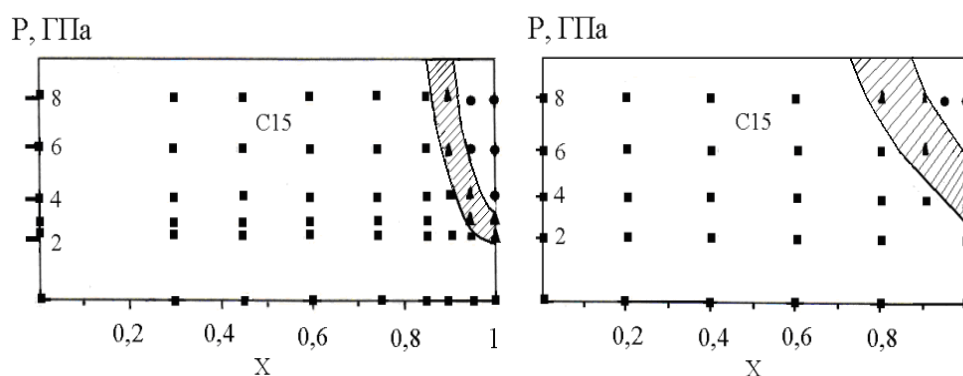


Рис. 96. Фазовые диаграммы систем $\text{Dy}(\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x)_2$ и $\text{Tb}(\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x)_2$, соответственно.

Из рис. 96 видно, что в системе $\text{Dy}(\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x)_2$ при давлениях ниже 2 ГПа во всей области концентраций $0 \leq x \leq 1$ сплавы однофазны и изотипны кубической фазе Лавеса C15. Атомы железа и марганца образуют непрерывный ряд твердых растворов замещения в 3d - подрешетке кубической структуры C15. С повышением давления, при котором производился синтез, в области, богатой марганцем ($0,8 \leq x \leq 1,0$), в системе формируется гексагональная фаза, изотипная фазе Лавеса C14 и отделенная от области кубической фазы C15 двухфазной областью C14 + C15.

Фазовая диаграмма системы $Tb(Fe_{1-x}Mn_x)_2$ по своему виду аналогична фазовой диаграмме системы $Dy(Fe_{1-x}Mn_x)_2$. На ней также имеется обширная область непрерывных твердых растворов замещения атомов железа атомами марганца при давлении до 3 ГПа, а при более высоких давлениях в сплавах, богатых марганцем, формируется гексагональная фаза типа C14, также отделенная от фазы C15 двухфазной областью из смеси фаз C14 и C15.

Как видно из приведенных выше фазовых диаграмм, в обеих системах в областях с высокими концентрациями марганца сплавы могут существовать в двух полиморфных модификациях: при высоких давлениях - в гексагональной фазе C14, при низких - в кубической C15. Замещение атомов железа атомами марганца сопровождается монотонным, но не линейным увеличением объема $V_{ф.е.}$, с образованием на кривой «плато», приходящегося на двухфазную область. Ход кривых концентрационных зависимостей объема $V_{ф.е.}$ для систем $Tb(Fe_{1-x}Mn_x)_2$ и $Dy(Fe_{1-x}Mn_x)_2$ аналогичен ходу кривой для системы $Yb(Fe_{1-x}Mn_x)_2$ [158].

Для сравнения можно привести фазовые диаграммы псевдобинарных систем $Er_{1-x}Tb_xMn_2$ и $Tb_{1-x}Ho_xMn_2$, построенные в координатах «состав – давление» (рис. 97).

Из рис. 97 видно, что в системе $Er_{1-x}Tb_xMn_2$ при давлениях выше 6 ГПа сплавы всех составов $0 \leq x \leq 1$ изотипны гексагональной фазе Лавеса C14 и образуют непрерывный ряд твердых растворов атомов Er и Tb в R-подрешетке структуры C14. Область существования сплавов, изотипных кубической фазе Лавеса C15 ограничена как по составу, так и по величине давлений и обнаруживается при концентрации тербия $x = 0,3$ при атмосферном давлении, постепенно сокращаясь с ростом давления. Фазовые области сплавов со структурами C14 и C15 отделены друг от друга двухфазной областью из смеси фаз C14+C15.

В системе $Tb_{1-x}Ho_xMn_2$ при низких давлениях образуется непрерывный ряд твердых растворов замещения атомов гольмия атомами тербия в R-

подрешетке кубической фазы C15, а при высоких давлениях аналогичный ряд твердых растворов формируется в R- подрешетке гексагональной фазы C14 во всем интервале концентраций $0 < x < 1$. Обе области отделены друг от друга двухфазной областью, состоящей из смеси двух фаз C14+C15.

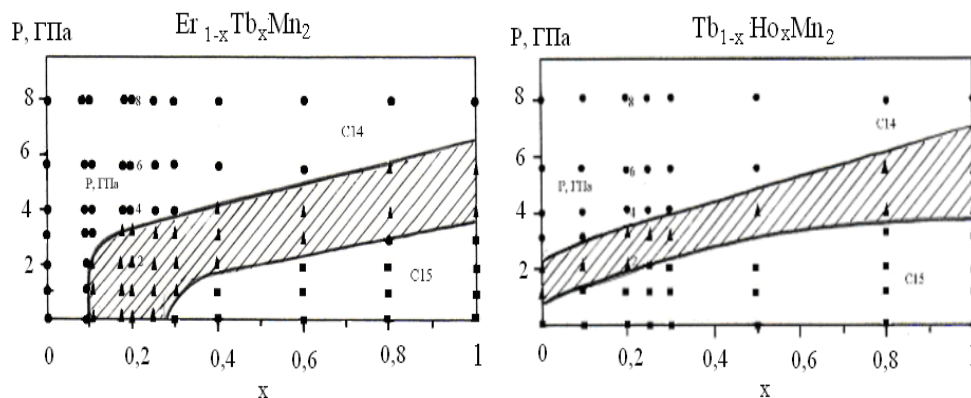


Рис.97. Фазовые диаграммы псевдобинарных систем $\text{Er}_{1-x}\text{Tb}_x\text{Mn}_2$ и $\text{Tb}_{1-x}\text{Ho}_x\text{Mn}_2$.

Рентгенографическое изучение атомно-структурного механизма перестройки фазы C14 в фазу C15 в данных сплавах показало, что он осуществляется с помощью образования в плотноупакованных структурах дефектов упаковки.

5.3.2. Мессбаэровские исследования сплава $\text{Dy}(\text{Fe}_{0,05}\text{Mn}_{0,95})_2$ и его дейтерида

Нами было изучено поглощение водорода и дейтерия сплавом $\text{Dy}(\text{Fe}_{0,05}\text{Mn}_{0,95})_2$, закристаллизованным в двух полиморфных модификациях C14 и C15. По данным рентгеноструктурного исследования сплав данного состава, синтезированный в обычных условиях, имеет кубическую структуру, изотипную кубической фазе Лавеса C15 с параметром элементарной ячейки $a = 7,536 \text{ \AA}$ и объемом $V_{\text{ф.е.}}$, приходящимся на формульную единицу, равным $53,5 \text{ \AA}^3$. Сплав этого же состава, синтезированный при давлении 8 ГПа имеет

структуру, изотипную гексагональной фазе Лавеса C14 с параметрами элементарной ячейки $a = 5,319 \text{ \AA}$, $c = 8,692 \text{ \AA}$ и $V_{\text{ф.е.}} = 53,2 \text{ \AA}^3$.

После проведения гидрирования и дейтерирования образцов сплава $\text{Dy}(\text{Fe}_{0,05}\text{Mn}_{0,95})_2$, находящихся в двух полиморфных модификациях C14 и C15, были определены их кристаллоструктурные характеристики и количество поглощенных атомов водорода и дейтерия с образованием гидридов и дейтеридов. Полученные результаты приведены в таблице 10.

Из данных таблицы 10 видно, что во всех случаях поглощение водорода и дейтерия обеими модификациями C14 и C15 сопровождается увеличением объема элементарных ячеек более чем на 20%. Вместе с тем следует отметить тот факт, что в гексагональную структуру, как водород так и дейтерий внедряются менее активно, нежели в кубическую. При этом в обоих случаях водород поглощается более активно, чем дейтерий.

Таблица 10.

Число атомов водорода и дейтерия n и величина дилатации $\Delta V/V$, приходящиеся на формульную единицу сплавов $\text{Dy}(\text{Fe}_{0,05}\text{Mn}_{0,95})_2:\text{X}_n$ (X - H или D).

Структурный тип	X	n	$\Delta V/V, \%$
C14	H	4,1(2)	23(2)
C15	H	4,6(2)	28(2)
C14	D	3,2(2)	21(2)
C15	D	3,8(2)	25(2)

Мессбауровские спектры исходных полиморфных модификаций и их дейтеридов для сплава $\text{Dy}(\text{Fe}_{0,05}\text{Mn}_{0,95})_2$ приведены на рис. 98. Расчеты показали, что в спектрах дейтерированных образцов появляются дублеты от атомов железа, имеющих в своем ближайшем окружении атомы дейтерия. Отметим, что в спектре сплава со структурой C14 относительная интенсивность этих дублетов меньше относительной интенсивности аналогичных дублетов в спектре сплава со структурой C15. Это объясняется тем, что атомы железа в структуре C14 занимают только одну из двух кристаллографически

неэквивалентных позиций — $T^{(2)}$, а в позиции $T^{(1)}$ сосредотачиваются атомы марганца. Дейтерий же концентрируется в междоузлиях вблизи атомов марганца, поэтому и поглощение атомов дейтерия в модификации С14 меньше, чем в модификации С15.

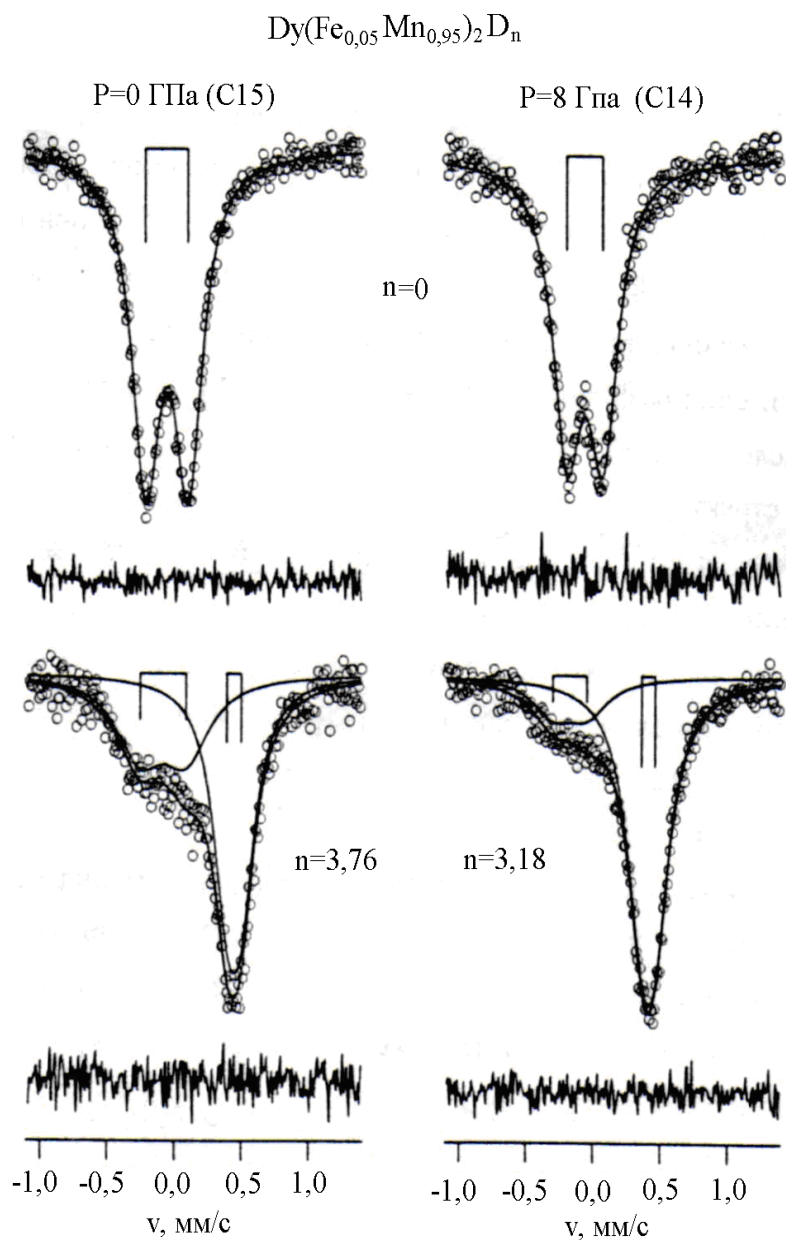


Рис. 98. Мессбауэровские спектры сплавов $Dy(Fe_{0,05}Mn_{0,95})_2$ в модификациях С14 и С15 до и после дейтерирования.

Из сказанного следует, что с помощью синтеза при высоких давлениях удастся решать следующие задачи физического материаловедения:

- формирование новых полиморфных кристаллических модификаций у известных интерметаллических соединений RT_2 : гексагональных фаз высокого давления C14 в кубических фазах Лавеса C15 $HoMn_2$, $DyMn_2$, $TbMn_2$ и других;
- формирование фаз Лавеса в редкоземельных интерметаллидах RT_2 с такими редкоземельными металлами как Yb: $YbFe_2$, $YbMn_2$;
- формирование на основе новых или полиморфных модификаций интерметаллидов RT_2 псевдобинарных систем типа $R^{I}_{1-x}R^{II}_xT_2$ и $R(T^{I}_{1-x}T^{II}_x)_2$, позволяющих непрерывным образом варьировать кристалло-структурные характеристики и физико-химические свойства этих материалов.

ГЛАВА 6. СТРУКТУРА, МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА И СВЕРХТОНКИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ НА ЯДРЕ ^{57}Fe В ФАЗАХ ВЫСОКОГО ДАВЛЕНИЯ $\text{R}(\text{Fe}_{1-x}\text{M}_x)_2$ ($\text{M} = \text{Mn}, \text{Co}$ и Ni ; $\text{R} = \text{PЗМ}$)

§ 6.1. Структура, магнитные свойства и сверхтонкие взаимодействия на ядре ^{57}Fe в фазах высокого давления $\text{Nd}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2$, $\text{Nd}(\text{Fe}_{1-x}\text{Ni}_x)_2$ и $\text{Nd}(\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x)_2$

6.1.1. Атомно – кристаллическая структура сплавов квазибинарных систем $\text{Nd}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2$, $\text{Nd}(\text{Fe}_{1-x}\text{Ni}_x)_2$ и $\text{Nd}(\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x)_2$

Для получения информации об особенностях магнитной, кристаллической, и электронной структур нами впервые были синтезированы сплавы квазибинарных систем $\text{Nd}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2$, $\text{Nd}(\text{Fe}_{1-x}\text{Ni}_x)_2$ и $\text{Nd}(\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x)_2$.

Образцы сплавов системы $\text{Nd}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2$ имели составы по x : 0; 0,2; 0,4; 0,6; 0,8; 1,0. В системе $\text{Nd}(\text{Fe}_{1-x}\text{Ni}_x)_2$ присутствовали следующие составы по x : 0; 0,1; 0,2; 0,3; 0,4; 0,5; 0,6; 0,7; 0,8; 0,9; 1 [159].

Результаты рентгеновских исследований показали, что при этом в системах $\text{Nd}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2$ и $\text{Nd}(\text{Fe}_{1-x}\text{Ni}_x)_2$ удается получить однофазные сплавы, изотипные кубическим фазам Лавеса C15 во всем интервале концентраций $0 \leq x \leq 1,0$. В системе же $\text{Nd}(\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x)_2$ кубическую фазу, изотипную фазе Лавеса C15 удалось получить при давлении 8 ГПа лишь в интервале концентраций $0 \leq x \leq 0,5$ [158]. Согласно нашим данным, параметры элементарной ячейки соединений $\text{Nd}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2$ и $\text{Nd}(\text{Fe}_{1-x}\text{Ni}_x)_2$ и объем на формульную единицу монотонно уменьшаются с ростом концентрации никеля и кобальта в 3d-подрешетках. Параметры элементарной ячейки исходного для обеих систем интерметаллида NdFe_2 : $a = 7,447 \pm 0,003 \text{ \AA}$, $V_{\text{эл.яч.}} = 412,99 \pm 0,08 \text{ \AA}^3$, $V_{\text{ф.е.}} = 51,62 \pm 0,06 \text{ \AA}^3$.

Следует отметить, что на кривых концентрационных зависимостей $a(x)$, $V_{\text{эл.яч.}}(x)$, $V_{\text{ф.е.}}(x)$ отчетлива видна нелинейность. Отклонение от правила Вегарда говорит о том, что простая модель плотных упаковок атомов различных размеров в этой системе не работает. По-видимому, соседние атомы Fe и Ni вступают в химическую связь.

В системе $\text{Nd}(\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x)_2$ с увеличением концентрации атомов марганца $V_{\text{ф.е.}}$ монотонно возрастает. Кривые концентрационных зависимостей объема $V_{\text{ф.е.}}$, приходящегося на формульную единицу, для систем $\text{Nd}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2$, $\text{Nd}(\text{Fe}_{1-x}\text{Ni}_x)_2$ и $\text{Nd}(\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x)_2$ приведены на рис. 98. Видно, что замещение атомов Fe атомами примесного металла в соединениях систем $\text{Nd}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2$, $\text{Nd}(\text{Fe}_{1-x}\text{Ni}_x)_2$ сопровождается монотонным уменьшением объема элементарной ячейки приблизительно на 5% при изменении концентрации x от 0 до 1. тогда как в системе $\text{Nd}(\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x)_2$ объем элементарной ячейки увеличивается почти на столько же (6 %).

Установлено, что данные системы поглощают от полутора до трех атомов дейтерия на формульную единицу [72]. Причем в процессе дейтерирования происходит аморфизация систем. В результате происходит распад металлических сплавов с образованием в качестве продуктов распада мелкодисперсионных фаз на основе Fe. Показано, что характерные размеры этих фаз варьируются от нескольких десятков до 300 Å, т.е. это наноразмерные области (30нм). Установлена интересная особенность - атомы железа в этих фазах находятся как магнитоупорядоченном, так и суперпарамагнитном состояниях.

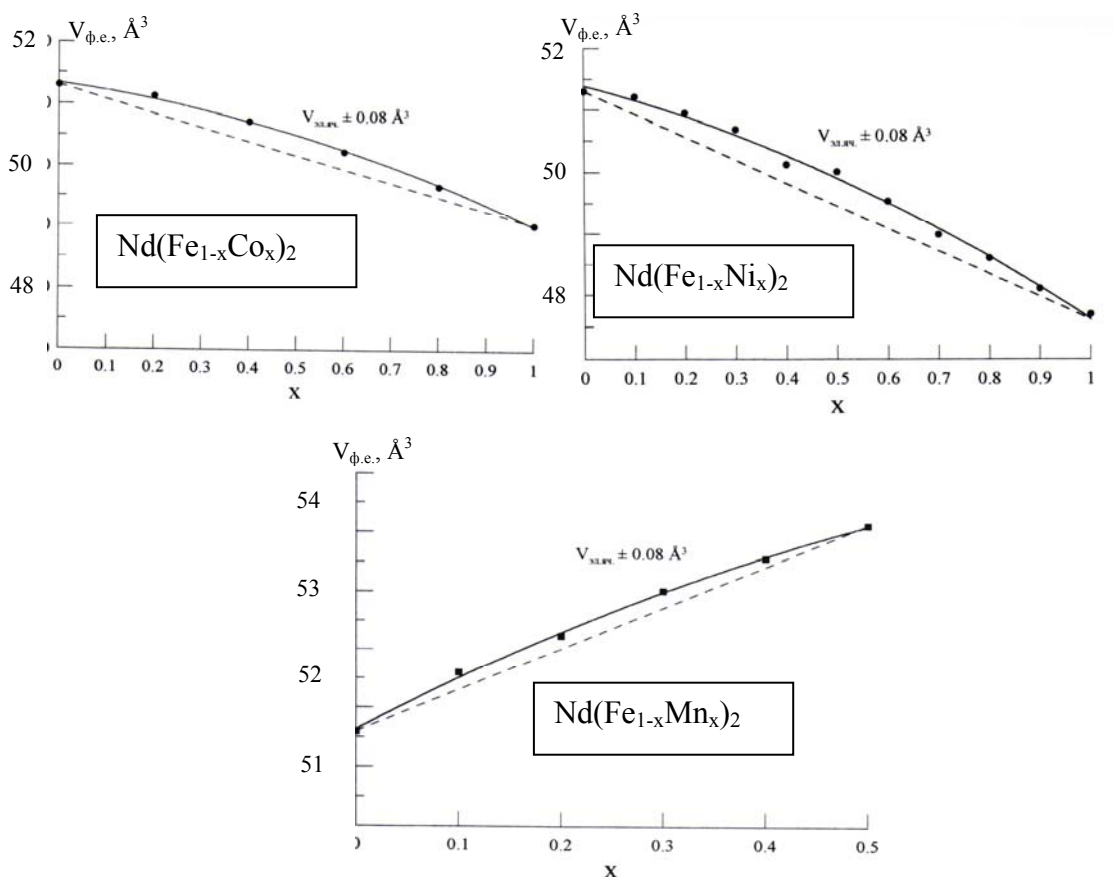


Рис. 98. Кривые концентрационных зависимостей объема, приходящегося на формульную единицу $V_{\text{ф.е.}}$, для систем $\text{Nd}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2$, $\text{Nd}(\text{Fe}_{1-x}\text{Ni}_x)_2$ и $\text{Nd}(\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x)_2$.

Таким образом, в работе показано, что под давлением возможно:

- формирование фаз Лавеса в редкоземельных интерметаллидах RM_2 с такими редкоземельными металлами как Nd: NdFe_2 , NdCo_2 , NdNi_2 ;
- формирование на основе новых полиморфных модификаций фаз Лавеса RM_2 псевдобинарных систем типа $\text{R}^{\text{I}}_{1-x}\text{R}^{\text{II}}_x\text{T}_2$ и $\text{R}(\text{T}^{\text{I}}_{1-x}\text{T}^{\text{II}}_x)_2$, позволяющих непрерывным образом варьировать как кристалло - структурные характеристики, так и характер межатомных взаимодействий.
- что при дейтерировании фаз высокого давления будет происходить аморфизация сплавов с последующим распадом в виде мелкодисперсионных фаз, в системах $\text{Nd}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2$, $\text{Nd}(\text{Fe}_{1-x}\text{Ni}_x)_2$ и $\text{Nd}(\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x)_2$.

6.1.2. Сверхтонкие взаимодействия на ядрах ^{57}Fe в соединениях системы $\text{Nd}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2$ и $\text{Nd}(\text{Fe}_{1-x}\text{Ni}_x)_2$

Мессбауэровская спектроскопия представляет уникальные возможности для изучения сверхтонких взаимодействий на ядрах ^{57}Fe . Для выявления механизмов сверхтонких взаимодействий ядер ^{57}Fe были проведены мессбауэровские исследования указанных сплавов. Температура Кюри соединения NdFe_2 составляет 578 К. В связи с этим, мессбауэровские спектры данного соединения при комнатной температуре представляют собой хорошо разрешенную сверхтонкую структуру, состоящую из 6 максимумов поглощения [160, 161]. Модельная обработка спектра с помощью программы LAVES показала, что он состоит из 4 зеемановских секстетов разной интенсивности (рис. 99), что свидетельствует о наличии различных в магнитном отношении типов мест атомов Fe.

Используя тензорный подход к описанию сверхтонких взаимодействий для ядер ^{57}Fe в соединениях RFe_2 со структурой C15, были получены значения константы квадрупольного взаимодействия Q , изотропного A_{is} и анизотропного A_{an} магнитных полей на ядрах железа, а также полярный φ и азимутальный θ углы, определяющие направление оси легчайшего намагничивания (табл. 11).

Таблица 11.

Результаты обработки спектра соединения системы NdFe_2 в рамках тензорного описания сверхтонких взаимодействий.

δ , мм/с	e^2qQ , мм/с	A_{is} , кЭ	A_{an} , кЭ	φ , ⁰	θ , ⁰
$-0,055 \pm 0,002$	$-1,22 \pm 0,04$	$-176,1 \pm 0,2$	$9,4 \pm 0,8$	$11,2 \pm 1,8$	$69,6 \pm 1,7$

Как видно из таблицы 11, изотропный вклад в сверхтонкое поле на ядре ^{57}Fe оказался равным $A_{is} = 176,1$ кЭ, анизотропный вклад $A_{an} = 9,4$ кЭ.

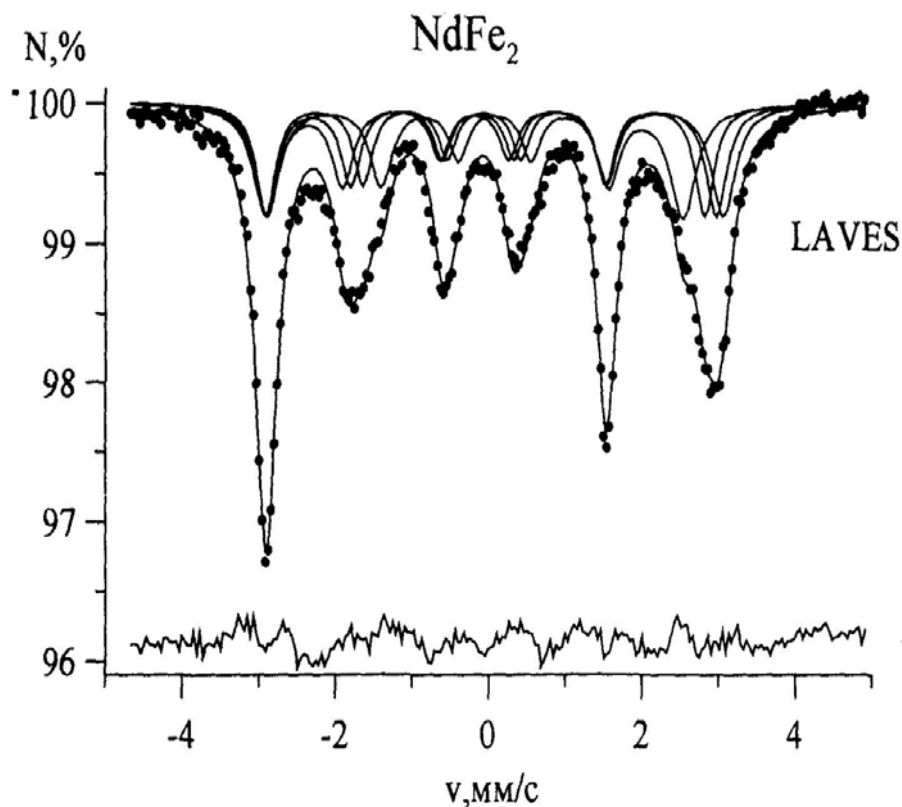


Рис. 99. Результат модельной расшифровки спектра соединения NdFe_2 , в рамках тензорного описания сверхтонких магнитных взаимодействий.

Спектры фаз переменного состава являются более сложными. С ростом параметра замещения x происходит дальнейшая трансформация спектров поглощения. Мессбауэровские спектры соединений $\text{Nd}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2$ составов $0 < x < 0,6$ обладают хорошо разрешенной сверхтонкой структурой. Мессбауэровский спектр сплава $\text{Nd}(\text{Fe}_{0,2}\text{Co}_{0,8})_2$ имеет вид ассиметричного квадрупольного дублета, свидетельствующего о парамагнитном состоянии образца (рис. 100). Все сплавы с более высоким, нежели $x = 0,8$ содержанием кобальта, находятся в магнитоупорядоченном состоянии (рис. 100). Соединения $\text{Nd}(\text{Fe}_{1-x}\text{Ni}_x)_2$ с $0 < x < 0,4$ находятся в магнитоупорядоченном состоянии, а при $0,4 < x < 1,0$ - в парамагнитном (рис. 101).

В результате восстановления функций распределения сверхтонких параметров мессбауэровских спектров получены концентрационные

зависимости средних значений сдвига мессбауэровской линии $\delta(x)$ (рис.102,а) и зависимости средних значений сдвига мессбауэровской линии от среднего расстояния r_{Fe-T} между атомом железа и атомом переходного металла $\delta(r)$ (рис.102, б).

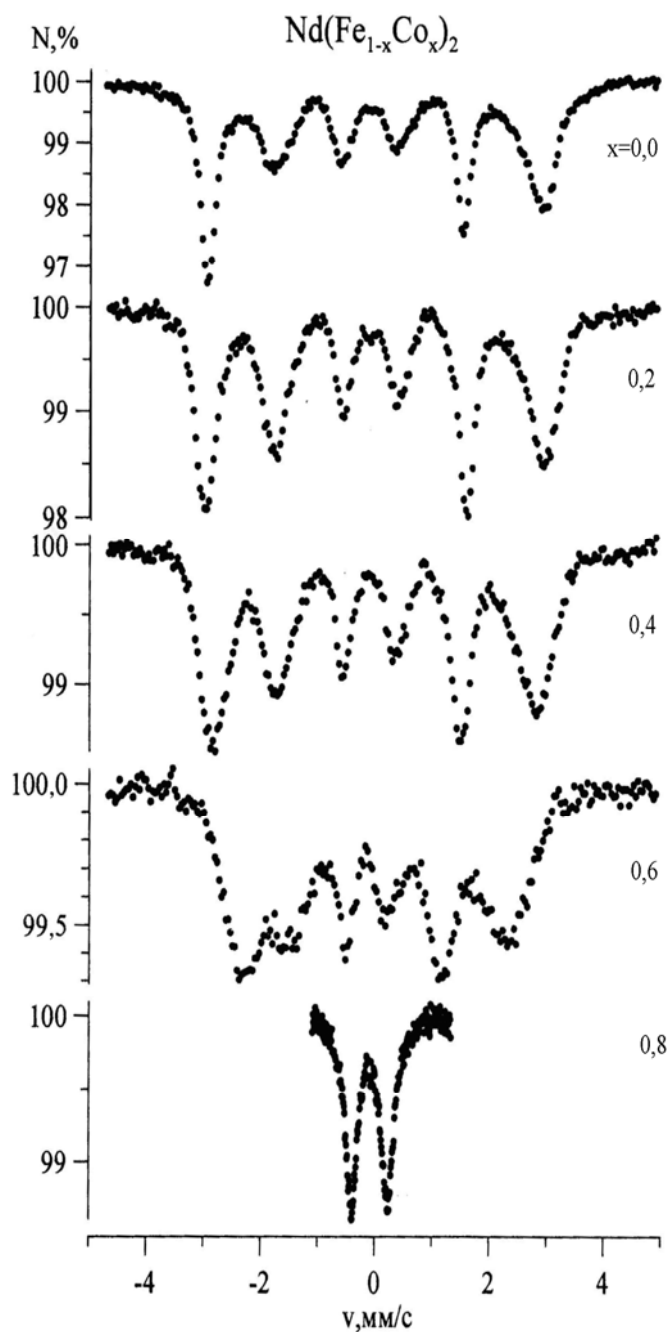


Рис. 100. Мессбауэровские спектры соединений системы $Nd(Fe_{1-x}Co_x)_2$ при концентрациях $x=0; 0,2; 0,4; 0,6$ и $0,8$.

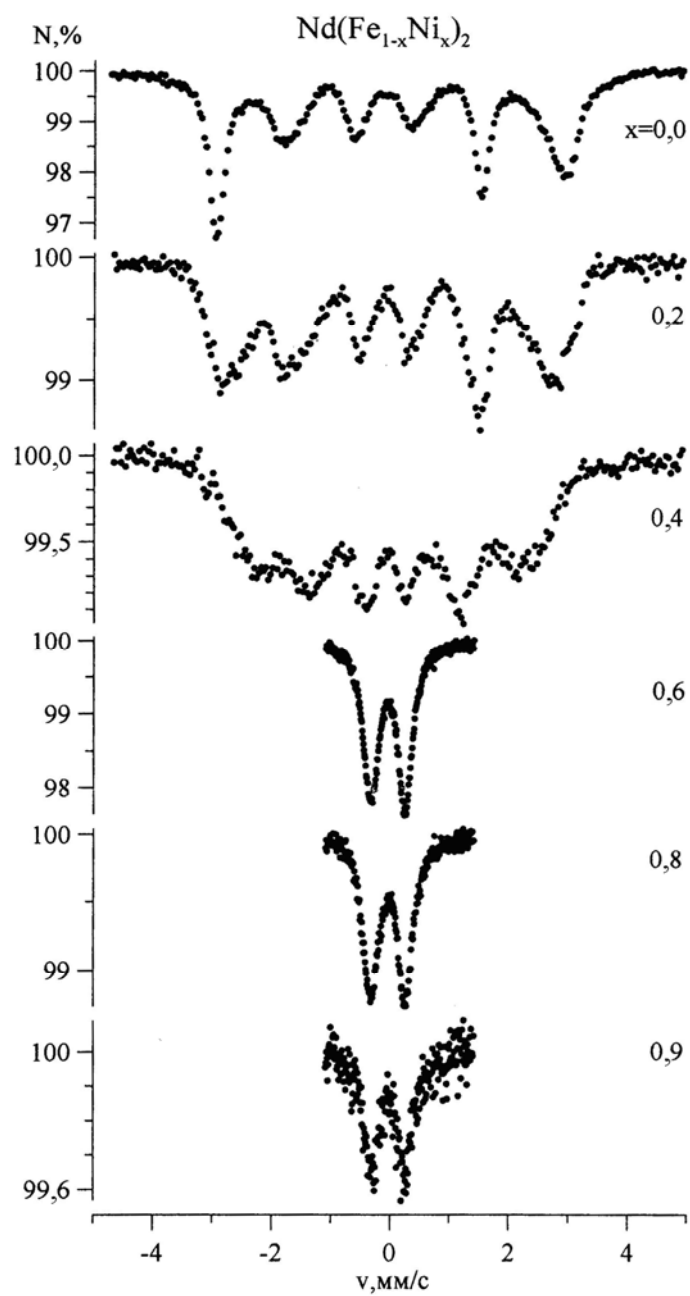


Рис. 101. Мессбауэровские спектры соединений системы $\text{Nd}(\text{Fe}_{1-x}\text{Ni}_x)_2$ при концентрациях $x=0,0; 0,2; 0,4; 0,6; 0,8; 0,9$.

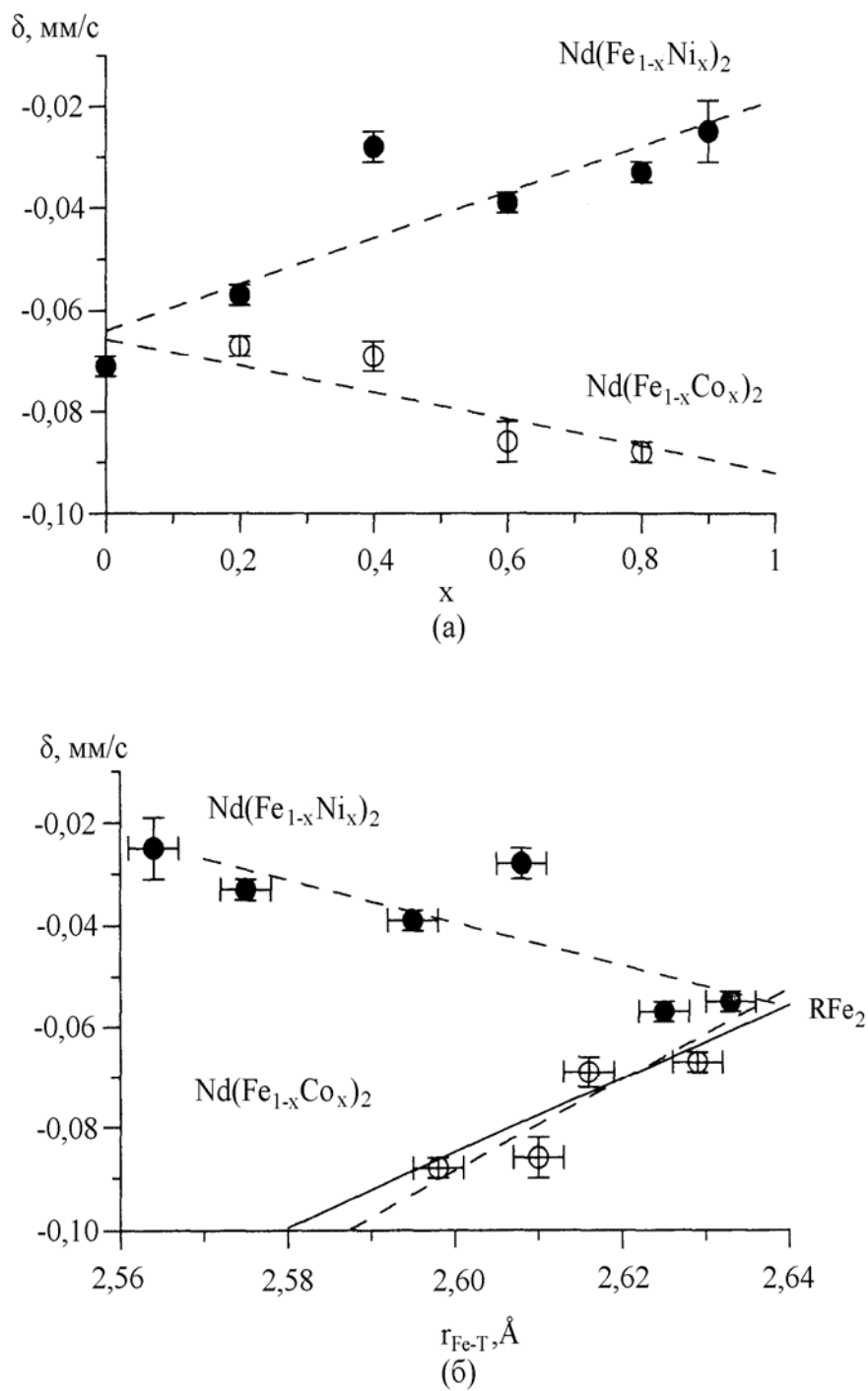


Рис. 102. Зависимости сдвига линии δ от концентрации переходного металла x (а) и от среднего расстояния $r_{\text{Fe-T}}$ между атомом переходного металла (б) для систем $\text{Nd}(\text{Fe}_{1-x}\text{Ni}_x)_2$ и $\text{Nd}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2$.

Обращает на себя внимание, что для системы $\text{Nd}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2$ сдвиг хорошо описывается линейной зависимостью от среднего расстояния $r_{\text{Fe-M}}$ с коэффициентом $\partial\delta/\partial r_{\text{Fe-M}} = -0,41 \pm 0,03$ (мм/с)/Å. Заметим, что аналогичная линейная зависимость наблюдалась и в случае системы RFe_2 при замещении одной редкоземельной компоненты на другую. Эта зависимость показана на рис.5,б сплошной линией. Однако для системы $\text{Nd}(\text{Fe}_{1-x}\text{Ni}_x)_2$ $\partial\delta/\partial r_{\text{Fe-M}} = 0,90 \pm 0,03$ (мм/с)/Å и δ линейно убывает с ростом $r_{\text{Fe-M}}$.

Изменение сдвига δ при увеличении концентрации примесных атомов в соединениях RFe_2 обусловлено, в основном, двумя механизмами:

- 1) увеличением степени перекрытия волновых функций соседних атомов, приводящим к увеличению зарядовой плотности электронов в области расположения ядер ^{57}Fe $e|\psi(0)|^2$ и уменьшению сдвига мессбауэровской линии δ ;

- 2) изменениями перекрывающихся волновых функций и электронной конфигурации, приводящими к противоположному эффекту - уменьшению зарядовой плотности $e|\psi(0)|^2$ и увеличению сдвига δ .

Таким образом, по результатам наших исследований можно сделать следующие выводы:

1. Синтез при экстремальных условиях позволяет формирование фаз Лавеса стехиометрии RM_2 с таким редкоземельным металлом как Nd: NdFe_2 , NdCo_2 , NdNi_2 ;
2. В системах $\text{Nd}(\text{Fe}_{1-x}\text{Ni}_x)_2$, $\text{Nd}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2$, синтезированных при давлении 4 ГПа, по мере замещения атомов железа атомами никеля или кобальта обнаружены структуры, изотипные структуре фазы Лавеса C15.
3. Существует два механизма изменения плотности электронов в области расположения ядер ^{57}Fe при увеличении концентрации Ni или Co в системах $\text{Nd}(\text{Fe}_{1-x}\text{Ni}_x)_2$ и $\text{Nd}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2$, обусловленных различием электронных оболочек

атомов Fe и атомов примеси (Ni или Co) и изменением степени перекрытия волновых функций атомов из-за изменения расстояний между ними.

3. Показано, что изменение изомерного сдвига δ при увеличении концентрации примесных атомов в соединениях обусловлено двумя причинами:

- Уменьшением степени перекрытия волновых функций соседних атомов, приводящих к уменьшению зарядовой плотности электронов в области расположения ядер ^{57}Fe и увеличению сдвига мессбауэровской линии δ .

- Изменением перекрывающихся волновых функций и электронной конфигурации, приводящее к противоположному эффекту - увеличению зарядовой плотности и уменьшению сдвига δ .

4. Зависимости константы квадрупольного взаимодействия e^2qQ во всех системах для ядер ^{57}Fe отрицательны и близки по абсолютному значению.

§ 6.2. Структура, магнитные и магнитоупругие свойства фаз высокого давления $\text{Dy}_{1-x}(\text{TbHo})_x\text{Co}_2$

В связи с поиском нового типа магнотриксционных материалов в последние годы стали интенсивно изучаться соединения редкоземельных металлов с 3d - переходными металлами, у которых 3d - подрешетка либо полностью, либо частично замещена атомами кобальта [69,78,80]. Обусловлено это тем, что сплавы редкоземельных металлов с кобальтом демонстрируют оптимальные магнитные свойства в области азотных температур. Это открывает широкие перспективы их использования в криогенных устройствах.

В работе [162] было показано, что теоретически целенаправленный поиск оптимальных составов сплавов с высокими магнотриксционными параметрами можно вести, базируясь на анализе их спин - ориентационных фазовых диаграмм. В связи с этим становится важной задачей построение T-x-фазовых диаграмм «температура-состав» разнообразных квазитернарных систем, содержащих по три и более редкоземельных компоненты.

В настоящей работе нами был осуществлен синтез сплавов из трех сечений квазитернарной системы $Du_{1-x}(TbHo)_xCo_2$, изучение в них структурных и магнитных фазовых переходов и построение для них спин - ориентационных магнитных фазовых диаграмм в координатах «температура-состав» в области температур от 5 до 300К [163].

Исследование проводилось методом температурной рентгеновской дифрактометрии поликристаллов на дифрактометре ДРОН-3М с низкотемпературной приставкой, позволяющей проводить рентгеносъемку в интервале температур от 5 до 300К [162].

6.2.1. Спиновая переориентация и магнитные фазовые диаграммы сплавов квазитернарной системы $Du_{1-x}(TbHo)_xCo_2$

В работе были синтезированы и исследованы сплавы квазибинарных систем $Du_{1-x}(Tb_{0,7}Ho_{0,3})_x Co_2$, $Du_{1-x}(Tb_{0,55}Ho_{0,45})_x Co_2$ и $Du_{1-x}(Tb_{0,4}Ho_{0,6})_x Co_2$, причем для каждой из систем было приготовлено по 10-12 сплавов разных составов.

Рентгеновский фазовый анализ сплавов указанных систем, проведенный при комнатной температуре, показал, что все соединения квазитернарной системы $Du_{1-x}(TbHo)_xCo_2$ являются однофазными и обладают кубической структурой фазы Лавеса типа C15 (пространственная группа O_h^7 -Fd3m).

Рентгеновское исследование сплавов при низких температурах показало, что в парамагнитной области структура всех сплавов остается кубической. Переход в магнитоупорядоченное состояние сопровождается аномалиями теплового расширения, а структура сплавов претерпевает небольшие ($\approx 10^{-3}$) искажения. Эти искажения обуславливают трансформации формы профилей дифракционных линий на дифрактограммах поликристаллов. По методике обработки дифрактограмм, описанной в работе [162], были проанализированы распределения интенсивности в профилях дифракционных

линий 222 и 440. Установлено, что в зависимости от состава и температуры наблюдается искажение структуры сплавов 3 типов: либо тетрагональное искажение, либо ромбоэдрическое, либо ромбическое. Согласно [162, 80] в редкоземельных фазах Лавеса $C15$ эти искажения имеют магнострикционную природу, а тип искажения определяется ориентацией вектора спонтанного магнитного момента M . Благодаря этому по рентгеновским данным удалось определить направления осей легкого намагничивания, изучить их зависимость от температуры и состава сплавов и построить спин-ориентационные магнитные фазовые диаграммы.

По данным температурных рентгендифракционных измерений были построены кривые теплового расширения сплавов всех трех систем, а также спин-ориентационные магнитные фазовые диаграммы в координатах «температура-состав».

Регулярным магнитоупорядоченным фазам с тетрагональной, ромбической и ромбоэдрической структурами отвечают оси легкого намагничивания $[100]$, $[110]$ и $[111]$, соответственно. Поэтому на фазовых диаграммах всех систем $Dy_{1-x}(Tb_{0,7}Ho_{0,3})_xCo_2$, $Dy_{1-x}(Tb_{0,55}Ho_{0,45})_xCo_2$ и $Dy_{1-x}(Tb_{0,4}Ho_{0,6})_xCo_2$ можно выделить по четыре области: одну парамагнитную, отделенную от трех других магнитоупорядоченных областей линией, представляющей собой график концентрационной зависимости температур Нееля $T_N(x)$ сплавов. Три магнитоупорядоченные области характеризуются тремя типами ОЛН: $[100]$, $[110]$ и $[111]$. Соответствующие им фазовые поля имеют достаточно сложную конфигурацию и отделены друг от друга областями угловых магнитных фаз. Диаграммы подобны друг другу. На рис.103 показана диаграмма для системы $Dy_{1-x}(Tb_{0,7}Ho_{0,3})_xCo_2$ [164].

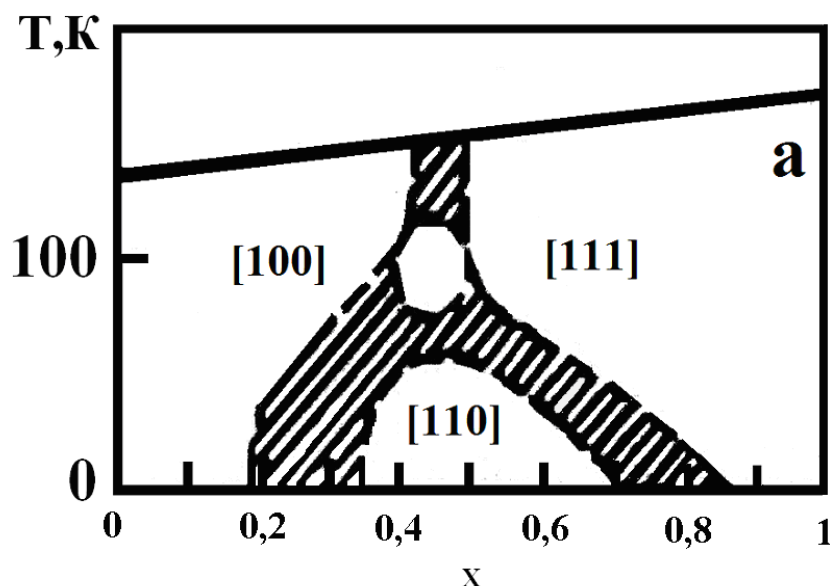
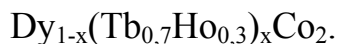


Рис. 103. Спин-ориентационная фазовая диаграмма системы



Из спин-ориентационной магнитной фазовой диаграммы видно, что переход от одной регулярной фазы к другой (с ОЛН [100], [110] и [111]) при изменении температуры или концентрации должен осуществляться непрерывно в определенных температурных или концентрационных интервалах, т.е. магнитные фазовые переходы типа «порядок-порядок» (спиновая переориентация) представляют собой фазовые переходы II рода. Переход же сплавов в магнитоупорядоченное состояние сопровождается структурными фазовыми переходами дисторсионного типа, имеющими в зависимости от состава характерные черты фазовых переходов I или II рода. Отметим, что конфигурация границ фазовых областей во всех трех случаях достаточно сложна. Вместе с тем, есть некоторые общие черты.

Во-первых, на всех трех фазовых диаграммах можно выделить хотя и размытые, но ясно очерчиваемые области, отвечающие «тройным» точкам.

Во-вторых, эти области располагаются по температуре вблизи точки кипения жидкого азота. По мере возрастания концентрации гольмия наблюдается увеличение фазового поля с ОЛН [100].

Отсюда можно заключить, что в областях составов и температур, очерченных на фазовых диаграммах пунктирными линиями, могут быть реализованы магнитные состояния сплавов с полностью или с частично скомпенсированной магнитокристаллической анизотропией, т.е. здесь и следует ожидать сплавы с оптимальными магнитострикционными характеристиками. Результаты измерения магнитострикционных характеристик для сплавов этих систем приведены в следующем параграфе.

6.2.2. Магнитоупругие свойства сплавов $Du_{1-x}(TbHo)_xCo_2$

Редкоземельные интерметаллиды вызывают к себе повышенный интерес, так как на их основе были разработаны новые перспективные магнитострикционные материалы (терфенол). Однако оптимальными магнитными характеристиками обладают не двойные интерметаллические соединения типа RB_2 , а многокомпонентные сплавы на их основе. Научно обоснованный поиск таких составов базируется на детально развитой в работе [162] концепции так называемой «тройной» точки. Суть её заключается в том, что в редкоземельных сплавах со структурами типа $C15$ состояние с полностью скомпенсированной магнитокристаллической анизотропией реализуется в тройных точках на магнитных спин - ориентационных фазовых диаграммах, т.е. в таких точках, где сходятся одновременно фазовые области с тремя типами осей легкого намагничивания. Эта концепция была экспериментально подтверждена в работах [78, 80, 96, 100].

Важным шагом в поиске веществ с заданными магнитными свойствами является экспериментальное построение спин - ориентационных магнитных фазовых диаграмм для многокомпонентных систем и выявление на этих диаграммах областей типа «тройной» точки. В предыдущем параграфе было показано, что исследуемая система $Du_{1-x}(TbHo)_xCo_2$ обладает спин - ориентационной магнитной фазовой диаграммой указанного типа.

В [165] нами показано, что фазовые диаграммы систем $Du_{1-x}(Tb_{0,7}Ho_{0,3})_xCo_2$, $Du_{1-x}(Tb_{0,55}Ho_{0,45})_xCo_2$ и $Du_{1-x}(Tb_{0,4}Ho_{0,6})_xCo_2$ подобны друг другу. Каждая состоит из четырех фазовых областей, три из которых сходятся в области магнитного упорядочения с образованием так называемой «тройной» точки. Поэтому можно было предполагать, что сплавы в этих областях составов и температур могут обладать оптимальными магнитоотрицательными характеристиками.

С этой целью в работе были проведены измерения продольной магнитоотрицательности на поликристаллических образцах при температуре 80 К в магнитных полях напряженностью до 10 кЭ.

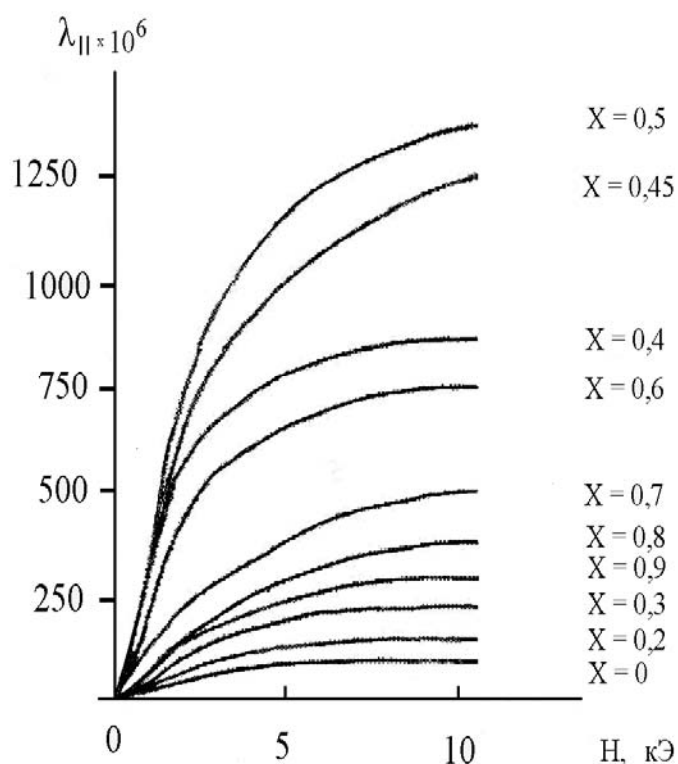


Рис. 104. Зависимость продольной магнитоотрицательности сплавов системы $Du_{1-x}(Tb_{0,7}Ho_{0,3})_xCo_2$ от внешнего магнитного поля.

Графики полевой зависимости коэффициента продольной магнитоотрицательности $\lambda_{||}$ для сплавов системы $Du_{1-x}(Tb_{0,7}Ho_{0,3})_xCo_2$ приведены на

рис. 104, а графики концентрационных зависимостей коэффициента λ_{\parallel} и параметра крутизны магнитострикции $\partial\lambda_{\parallel}/\partial H$ на рис. 105.

Из рис. 104 видно, что в поведении кривых λ_{\parallel} наблюдается немонотонная зависимость от состава, причем наибольшие значения λ_{\parallel} демонстрируют сплавы промежуточных составов $x=0,45$ и $x=0,5$. Сопоставление данных о положении максимумов на кривых концентрационных зависимостей λ_{\parallel} и $\partial\lambda_{\parallel}/\partial H$ со спин-ориентационной диаграммой показало, что координаты максимумов отвечают составом сплавов, находящихся в области «тройной» точки.

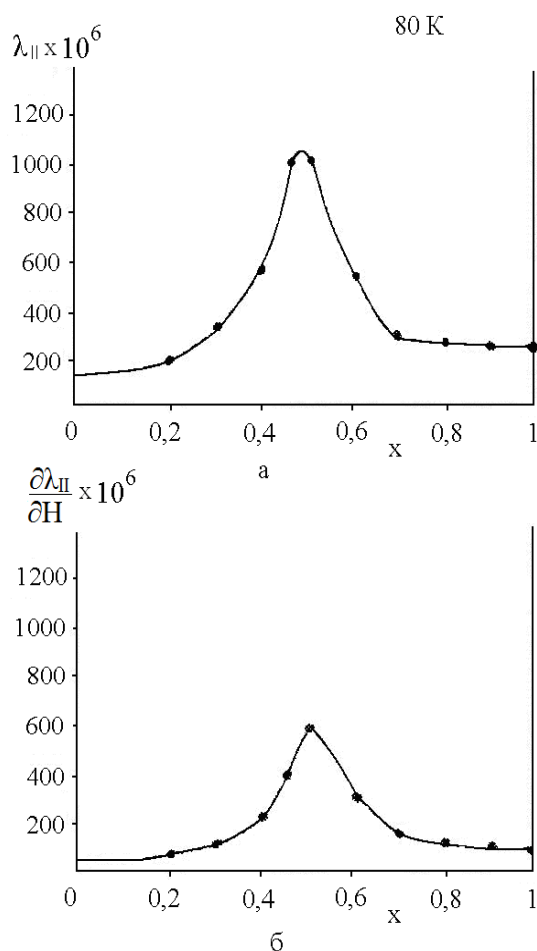


Рис. 105. Зависимости от концентрации продольной магнитострикции $00-238\lambda_{\parallel}$ и $\partial\lambda_{\parallel}/\partial H$ для сплавов $Dy_{1-x}(Tb_{0,7}Ho_{0,3})_xCo_2$.

Аналогичное согласие было получено и для сплавов двух других систем $Du_{1-x}(Tb_{0,55}Ho_{0,45})_xCo_2$ и $Du_{1-x}(Tb_{0,4}Ho_{0,6})_xCo_2$, т.е. проведенные нами измерения экспериментально подтвердили высказанное предположение о том, что оптимальные магнестрикционные свойства сплавов квазитернарных систем будут наблюдаться в области температур и составов, отвечающим «тройным» точкам на магнитных спин-ориентационных фазовых диаграммах [166].

Таким образом, в данной работе

- впервые произведен синтез сплавов системы $Du_{1-x}(TbHo)_xCo_2$;
- впервые построены для данной системы спин – ориентационные магнитные фазовые диаграммы с помощью методики температурной рентгеновской дифрактометрии;
- показано, что диаграммы указанных сплавов «температура – состав» имеют вид так называемой «тройной» точки, т.е. точки в которой сходятся три фазовые области с различными направлениями осей легкого намагничивания [100], [110] и [111];
- измерениями констант магнестрикции показано, что область концентрации «тройной» точки - это область где сведена к минимуму энергия магнитокристаллической анизотропии и, следовательно, можно ожидать составы с максимальной магнестрикцией.

ГЛАВА 7. СТРУКТУРА, МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА И СВЕРХТОНКИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ НА ЯДРЕ ^{57}Fe В ФАЗАХ ЛАВЕСА $\text{R}_{1-x}\text{Zr}_x\text{M}_2$ ($\text{R} - \text{Tb,Er,Gd}$; $\text{M} - \text{Fe,Co}$), ПОЛУЧЕННЫХ ПРИ ОБЫЧНЫХ УСЛОВИЯХ СИНТЕЗА

§ 7.1. Структура, магнитные свойства и сверхтонкие взаимодействия ядер ^{57}Fe в фазах переменного состава $\text{Tb}_{1-x}\text{Zr}_x\text{Fe}_2$

При изучении влияния РЗ - подрешетки на магнитные свойства и сверхтонкие взаимодействия в соединениях редкоземельных металлов с 3d-переходными металлами в качестве разбавителя используется иттрий, трехвалентные ионы которого не обладают собственным магнитным моментом и имеют радиус, близкий к радиусам ионов редких земель. Атомы иттрия отдают в полосу проводимости три валентных электрона, поэтому концентрация электронов проводимости остается неизменной во всей области существования квазибинарной системы $\text{R}_{1-x}\text{Y}_x\text{Fe}_2$. Это означает, что параметры косвенного обмена, который осуществляется через электроны проводимости, остаются в первом приближении постоянными.

Наоборот, при разбавлении редкоземельной подрешетки четырехвалентным цирконием с электронной структурой $4d^25s^2$ концентрация электронов проводимости должна заметно изменяться, что должно приводить к изменению параметров обмена и сверхтонких полей по сравнению с системами, где магнитным разбавителем является иттрий. В связи со сказанным представляло интерес исследовать влияние такого разбавления на магнитные характеристики и сверхтонкие поля соединений РЗМ с 3d-металлами с целью выделения вкладов в обменные и сверхтонкие поля, обусловленные поляризацией электронов проводимости.

7.1.1. Структурное состояние сплавов квазибинарной системы



Интерметаллические соединения TbFe_2 и ZrFe_2 являются фазами Лавеса с кубической структурой типа C15 (пространственная группа $O_h^7 - \text{Fd}\bar{3}m$) и их температуры Кюри равны 711 и 630 К, соответственно [1,5,68]. Интерметаллид TbFe_2 представляет собой двухподрешеточный ферримагнетик, а соединение ZrFe_2 - ферромагнетик. В работах [68, 167] показано, что интерметаллид TbFe_2 обладает гигантской спонтанной магнитострикцией. В сплавах квазибинарных систем $\text{Tb}_{1-x}\text{R}_x\text{Fe}_2$ или $\text{Tb}(\text{Fe}_{1-x}\text{M}_x)_2$ изоморфные замещения другими редкоземельными R-атомами в R – подрешетке или атомами 3d-переходных металлов в d-подрешетке значительно изменяет их магнитные свойства и в ряде случаев позволяет существенно увеличить константу магнитострикции в тройных интерметаллидах типа C15 по сравнению с константой в TbFe_2 [168, 169]. В связи с этим представляет интерес изучение влияния изоморфного замещения атомов тербия атомами циркония на структурное состояние сплавов квазибинарной системы $\text{Tb}_{1-x}\text{Zr}_x\text{Fe}_2$.

В настоящей работе методом рентгеновской дифрактометрии поликристаллов изучена квазибинарная система $\text{Tb}_{1-x}\text{Zr}_x\text{Fe}_2$. Нами впервые были изготовлены сплавы системы $\text{Tb}_{1-x}\text{Zr}_x\text{Fe}_2$ следующих составов (по x): 0; 0,1; 0,2; 0,3; 0,4; 0,45; 0,5; 0,55; 0,6; 0,7; 0,8; 0,9; 1,0.

Рентгеновский фазовый анализ, проведенный по дифрактограммам интерметаллидов TbFe_2 и ZrFe_2 , подтвердил их однофазность и изоструктурность фазам Лавеса типа C15 [170]. Измерения параметров элементарных ячеек интерметаллидов TbFe_2 и ZrFe_2 дали значения 7,361 и 7,022 Å, что хорошо согласуется с данными работы [8].

Последовательное замещение 10 и 20% атомов тербия атомами циркония не привело к каким-либо существенным изменениям дифрактограмм сплавов $\text{Tb}_{0,9}\text{Zr}_{0,1}\text{Fe}_2$ и $\text{Tb}_{0,8}\text{Zr}_{0,2}\text{Fe}_2$ по сравнению с

дифрактограммами $TbFe_2$. Наблюдающиеся на дифрактограммах этих сплавов дифракционные максимумы индицируются в гранцентрированной структуре типа C15, однако параметры элементарных ячеек сплавов $Tb_{0,9}Zr_{0,1}Fe_2$ и $Tb_{0,8}Zr_{0,2}Fe_2$ при введении циркония монотонно уменьшаются от $7,340\text{\AA}$ до $7,320\text{\AA}$, соответственно. Увеличение в системе $Tb_{1-x}Zr_xFe_2$ концентрации циркония до $x=0,3$ приводит к существенной трансформации дифрактограммы сплава $Tb_{0,7}Zr_{0,3}Fe_2$. Вблизи всех дифракционных максимумов, характерных для кубической фазы C15, со стороны больших углов отражений 2θ появляется небольшое размытое возрастание интенсивности фона. На рис. 103 приведены фрагменты дифрактограмм сплавов системы $Tb_{1-x}Zr_xFe_2$ в интервале углов отражений вблизи дифракционного максимума (311) кубической фазы C15 ($51^\circ \leq 2\theta \leq 56^\circ$). Видно, что дифракционные профили (311) для сплавов $Tb_{0,9}Zr_{0,1}Fe_2$ и $Tb_{0,8}Zr_{0,2}Fe_2$ представляют собой четкие и узкие максимумы, полуширина которых приблизительно $0,5^\circ$ (см. рис. 103, а, б). В сплаве $Tb_{0,7}Zr_{0,3}Fe_2$ со стороны больших углов отражения вблизи четкого максимума (311) появляется колоколообразное распределение интенсивности (рис. 103, в). Интегральная интенсивность этого размытого максимума составляет примерно около 25% интенсивности четкого максимума, а его полуширина составляет около 1° .

Дальнейшее повышение концентрации циркония в сплавах системы $Tb_{1-x}Zr_xFe_2$ соответственно до $x=0,4$ и $0,45$ приводит к тому, что интегральная интенсивность левого максимума монотонно возрастает, а правого — уменьшается, так что при $x=0,45$ интенсивности обоих максимумов примерно одинаковы (см. рис. 103, г, д). Угловое же положение обоих максимумов практически не изменяется при изменении состава сплавов. При концентрации циркония $x = 0,5$ на дифрактограммах сплава $Tb_{1-x}Zr_xFe_2$ дифракционная картина заметно трансформируется.

Теперь уже острый и узкий максимум располагается со стороны больших углов отражения, а со стороны меньших углов θ наблюдается размытый дифракционный пик (см. рис. 103, е). Такой вид дифракционной картины остается неизменным при увеличении концентрации циркония последовательно от $x=0,55$ до $x=0,6$ (см. рис. 103, ж, з).

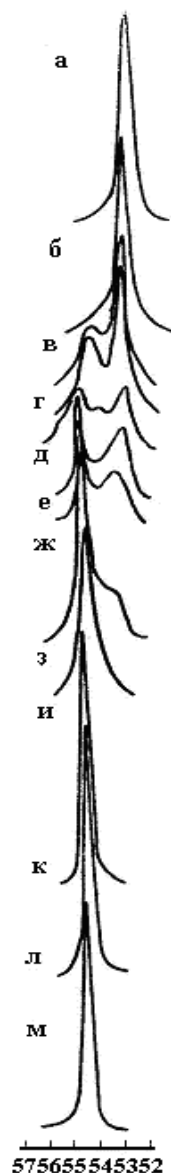


Рис. 103. Дифракционные профили отражений (311) интерметаллидов системы $Tb_{1-x}Zr_xFe_2$ составов (по x): 0,1 (а); 0,2 (б); 0,3 (в); 0,4 (г); 0,45 (д); 0,5 (е); 0,55 (ж); 0,6 (з); 0,7 (и); 0,8 (к); 0,9 (л); 1,0 (м).

На дифрактограммах сплава $Tb_{0,3}Zr_{0,7}Fe_2$ вблизи отражения (311) колоколообразный максимум отсутствует, однако из рис. 103, и видно, что профиль дифракционного максимума заметно уширяется в нижней части. Это легко заметить, сравнив соответствующий дифракционный профиль с профилем максимума (311) сплава $Tb_{0,2}Zr_{0,8}Fe_2$ (см. рис. 103, к). На дифрактограммах интерметаллидов $Tb_{0,2}Zr_{0,8}Fe_2$, $Tb_{0,1}Zr_{0,9}Fe_2$ и $ZrFe_2$ дифракционные профили (311) узкие и четкие и их полуширина не превосходит $0,5^\circ$ (рис. 103, к-м).

Приведенные рентгendifракционные данные свидетельствуют о том, что в системе $Tb_{1-x}Zr_xFe_2$ изоморфное замещение атомов тербия атомами циркония оставляет стабильной фазу С15 в интервале концентрации циркония до $x=0,2$. В этой области составов в системе образуется твердый раствор циркония в тербиевой подрешетке фазы С15. С ростом концентрации Zr от $x = 0,3$ до $x = 0,7$ в системе $Tb_{1-x}Zr_xFe_2$ образуется двухфазная область, представляющая собой смесь двух кубических фаз типа С15, одна из которых представляет собой твердый раствор атомов циркония в тербиевой подрешетке и характеризуется большей величиной параметра, а другая — твердый раствор атомов тербия в циркониевой подрешетке интерметаллида $ZrFe_2$. С ростом концентрации циркония в системе $Tb_{1-x}Zr_xFe_2$ от $x = 0,8$ до $x = 1,0$ параметр a уменьшается от $7,051$ до $7,022 \cdot \text{Å}$.

По мере изменения концентрации сплава в нем происходит изменение объемных долей этих фаз. Оценку количества той и другой фаз можно провести путем анализа соотношения интегральных интенсивностей дифракционных максимумов с одними и теми же индексами hkl и, в частности, по отражениям (311).

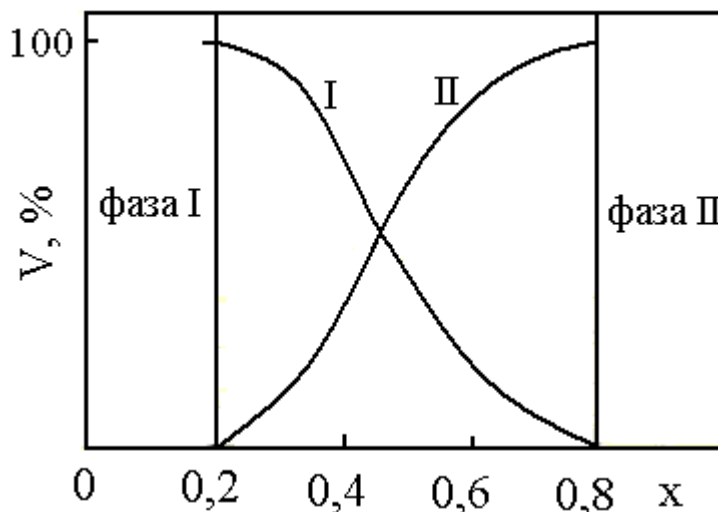


Рис. 104. Кривая концентрационных зависимостей объемных долей фаз I и II, являющихся твердыми растворами циркония в TbFe_2 и тербия в ZrFe_2 , соответственно.

Результаты суммированы в форме кривых концентрационных зависимостей объемных долей фазы I, представляющей собой твердый раствор атомов циркония в подрешетке тербия интерметаллида TbFe_2 , и фазы II, являющейся твердым раствором атомов тербия в циркониевой подрешетке интерметаллида ZrFe_2 (рис.104). Легко видеть, что кривые почти симметричны относительно состава $x=0,45$. Фазы I и II имеют составы, выражаемые формулами $\text{Tb}_{0,8}\text{Zr}_{0,2}\text{Fe}_2$ и $\text{Tb}_{0,2}\text{Zr}_{0,8}\text{Fe}_2$.

Следует отметить, что в двухфазной области системы $\text{Tb}_{1-x}\text{Zr}_x\text{Fe}_2$ в интервале концентраций сплавов $0,3 \leq x \leq 0,4$ фаза I характеризуется почти однородным распределением атомов легирующего компонента, в то время как фаза II — весьма неоднородна по составу. Об этом свидетельствует форма и ширина дифракционных профилей максимумов (311) этих фаз. По мере же увеличения концентрации циркония в системе ситуация меняется. В интервале состава $0,5 \leq x \leq 0,7$ фаза II обладает более регулярным распределением атомов циркония и тербия в подрешетке, а фаза I характеризуется наличием весьма неоднородных по своему составу областей.

По мере роста концентрации циркония в системе параметр a в однородных областях практически линейно уменьшается с увеличением x . В двухфазных же областях параметры a обеих фаз не зависят от составов сплавов.

Таким образом, проведенное нами исследование [171,172] показало, что в системе $Tb_{1-x}Zr_xFe_2$ невозможно образование непрерывного ряда твердых растворов, а существуют только ограниченные области твердых растворов циркония в соединении $TbFe_2$ и тербия в соединении $ZrFe_2$. Протяженность однофазных областей ограничена составами $0 \leq x \leq 0,2$ и $0,8 \leq x \leq 1,0$.

7.1.2. Магнитные свойства соединений системы $Tb_{1-x}Zr_xFe_2$

7.1.2.1. Исследование намагниченности и определение величины обменных взаимодействий в соединениях системы $Tb_{1-x}Zr_xFe_2$

Намагниченность соединений системы $Tb_{1-x}Zr_xFe_2$ ($x=0; 0,1; 0,2; 0,8; 0,9; 1,0$) исследовалась нами в интервале температур от 77 К до температуры Кюри в полях до 12 кЭ [68]. На рис.105, 106 приведены изотермы намагниченности соединений $Tb_{0,9}Zr_{0,1}Fe_2$ и $Tb_{0,2}Zr_{0,8}Fe_2$.

Видно, что в соединениях с большим содержанием тербия $TbFe_2$, $Tb_{0,9}Zr_{0,1}Fe_2$ и $Tb_{0,8}Zr_{0,2}Fe_2$ насыщение в полях до 12 кЭ не наступает, что можно объяснить наличием большой магнитной анизотропии, присущей атомам Tb. В соединениях с большим содержанием циркония $Tb_{0,2}Zr_{0,8}Fe_2$, $Tb_{0,1}Zr_{0,9}Fe_2$ и $ZrFe_2$ насыщение наблюдается в полях порядка 5-6 кЭ. Температурная зависимость удельной намагниченности этих соединений представлена на рис. 107 и 108. На кривых $\sigma(T)$ для всех исследованных соединений точка компенсации отсутствует. Это связано с тем, что для составов с $x = 0; 0,1; 0,2$ во всем температурном интервале доминирует намагниченность подрешетки тербия, а у составов с $x = 0,8; 0,9; 1,0$ преобладает намагниченность подрешетки

железа. Точка компенсации по концентрации для данной системы, согласно расчетам по ферримагнитной модели, приходилась бы на состав с концентрацией циркония $x = 0,65$.

Нами была определена самопроизвольная намагниченность σ_s для составов $Tb_{1-x}Zr_xFe_2$. Показано, что σ_s сравнительно слабо меняется при нагревании от 78К до комнатной температуры, но при дальнейшем повышении температуры происходит резкий спад. В точке Кюри σ_s обращается в нуль. Для определения температур Кюри нами использовался метод термодинамических коэффициентов, который позволяет определить температуры Кюри по магнитным данным. Метод термодинамических коэффициентов основан на теории фазовых переходов второго рода, предложенный Ландау [51] и затем примененный Вонсовским С.В. [19], Гинзбургом В.Л. [173] и Беловым К.П. [174] для описания явлений вблизи точки Кюри в ферромагнетиках.

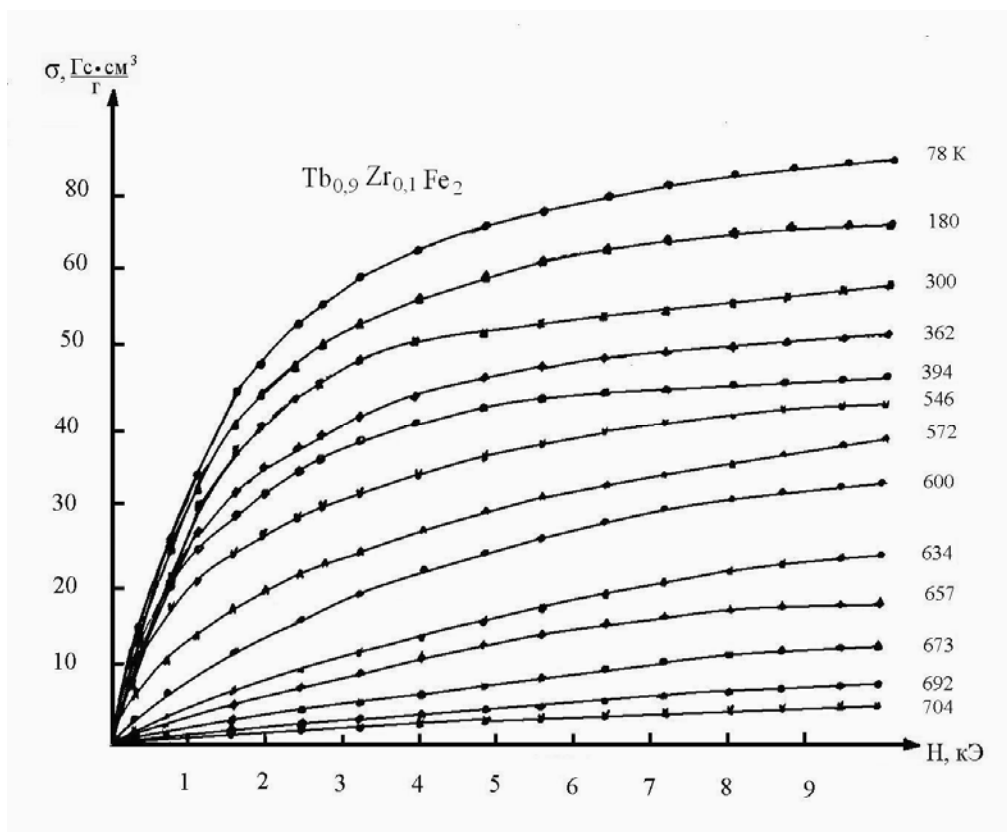


Рис. 105. Изотермы намагниченности соединения $Tb_{0,9}Zr_{0,1}Fe_2$.

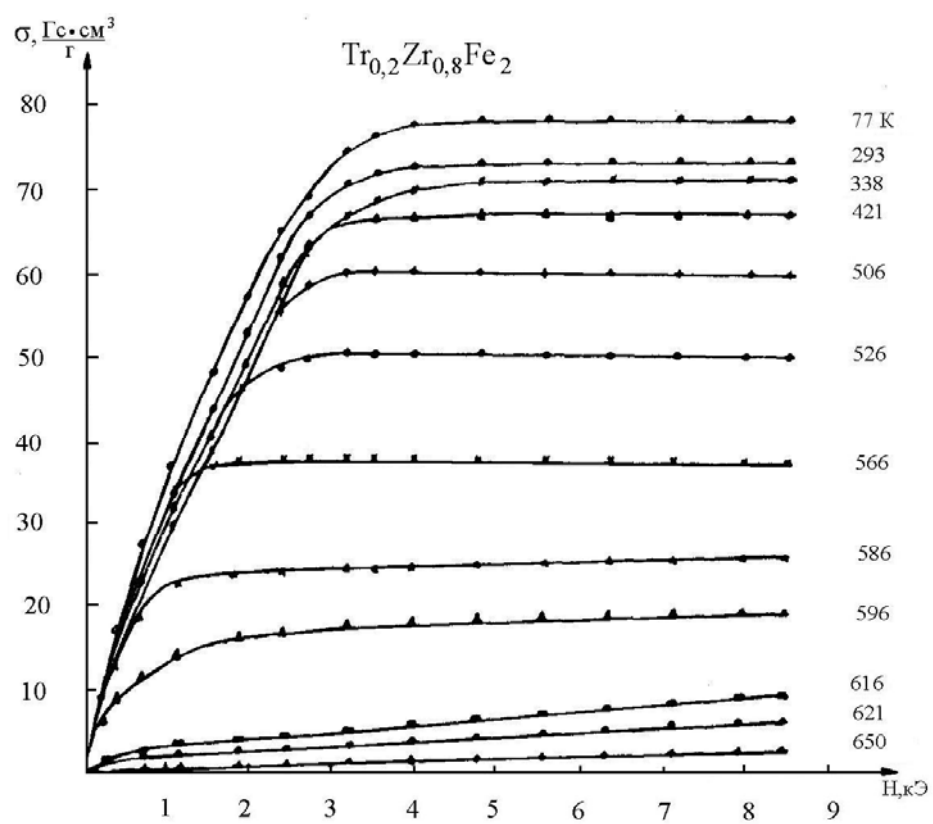


Рис. 106. Изотермы намагниченности соединения $\text{Tb}_{0.2}\text{Zr}_{0.8}\text{Fe}_2$.

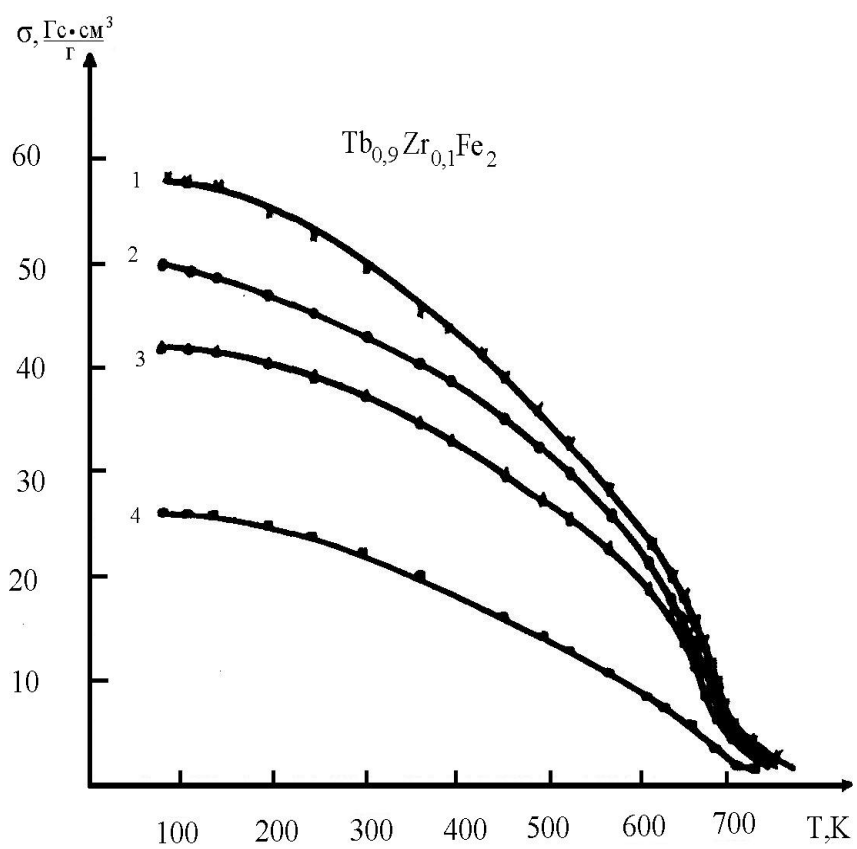


Рис. 107. Кривые температурной зависимости намагниченности соединения $Tb_{0,8}Zr_{0,2}Fe_2$ в полях : 1 – 9, 2 – 5, 3 – 3, 4 – 1 кЭ.

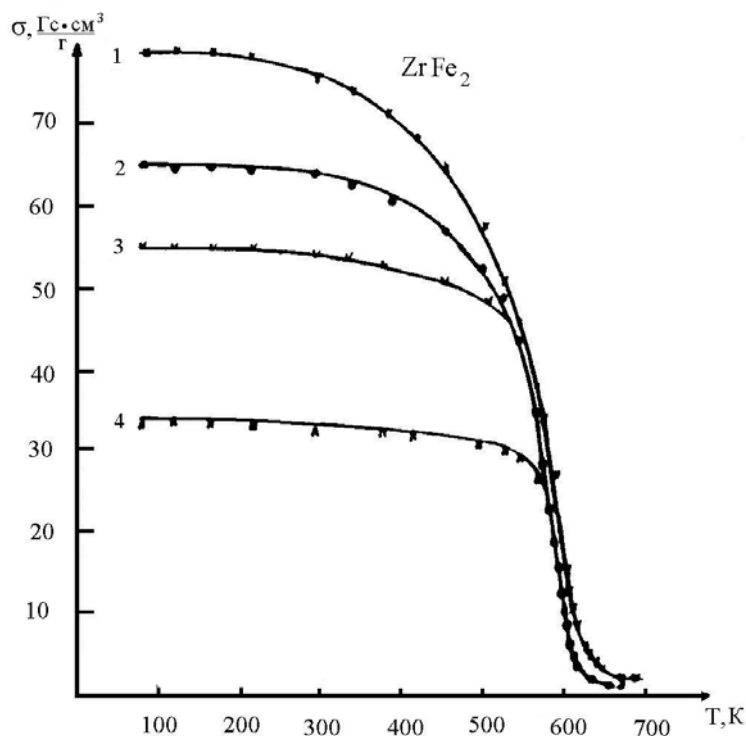


Рис. 108. Кривые температурной зависимости намагниченности соединения $Tb_{0,2}Zr_{0,8}Fe_2$ в полях : 1 – 9, 2 – 5, 3 – 3, 4 – 1 кЭ.

Далее, в работе [175] проф. Никитиным С.А. было показано, что основное уравнение этой теории применимо и к ферримагнетикам. Строя зависимость H/σ от σ^2 , можно определить термодинамический коэффициент α , который в точке Кюри принимает значение, равное нулю $\alpha = 0$.

В таблице 12 приведены основные магнитные характеристики сплавов, определенные из исследований намагниченности. Видно, что значение температур Кюри для крайних составов совпадают с литературными данными [1, 176]. $TbFe_2$ является ферримагнетиком с точкой Кюри 711К, а $ZrFe_2$ – ферромагнетик с $T_c = 628$ К. По мере замещения атомов тербия цирконием в области однофазности составов T_c линейно уменьшается. Уменьшение T_c с ростом концентрации связано с уменьшением энергии обменных взаимодействий за счет уменьшения взаимодействующих пар магнитоактивных атомов Tb-Fe и Fe – Fe.

Таблица 12.

Основные магнитные характеристики соединений системы $Tb_{1-x}Zr_xFe_2$.

Соединения	T_c , К	σ_s , Гс*см ³ /Г	μ_{Fe} , μ_B
TbFe ₂	711	119	1,72
Tb _{0,9} Zr _{0,1} Fe ₂	699	98	1,75
Tb _{0,8} Zr _{0,2} Fe ₂	690	79	1,75
Tb _{0,2} Zr _{0,8} Fe ₂	640	62	1,67
Tb _{0,1} Zr _{0,9} Fe ₂	636	78	1,66
ZrFe ₂	628	94	1,70

Магнитный момент атома Fe в этих соединениях почти постоянен. Он определялся из значений спонтанной намагниченности при 77К. Значения σ_s получены экстраполяцией кривых намагничивания, построенных в функции $1/H$ к H , стремящему к бесконечности. Зная намагниченность насыщения, легко вычислить значение магнитного момента, приходящегося на формульную единицу:

$$\mu = A * \sigma_s / N_A * \mu_B, \quad (1)$$

где A - молекулярный вес, $N_A = 6,022 * 10^{23}$ моль⁻¹ - число Авогадро, $\mu_B = 0,927 * 10^{-20}$ эрг/Гс - магнетон Бора.

Полагая, что магнитный момент $\mu_{Tb} = 9 \mu_B$ сохраняется при замещении тербия цирконием, на основе ферромагнитной модели можно определить магнитный момент атома Fe:

$$\mu_{Fe} = [(1-x) \mu_{Tb} - \mu] / 2 \quad (2)$$

Результаты вычислений магнитного момента, приходящего на атом Fe, приведены в таблице 12. Значения μ_{Fe} для крайних составов полностью совпадают с данными работы [177], но несколько больше, чем значение момента железа в ZrFe₂, приведенное в работе [178]. Из таблицы 12 видно, что магнитный момент железа слабо изменяется при изменении концентрации

тербия, свидетельствуя об устойчивости электронной конфигурации атомов Fe в соединениях $Tb_{1-x}Zr_xFe_2$. Тогда как в изоструктурной системе сплавов $Tb_{1-x}Y_xFe_2$ μ_{Fe} более подвержен влиянию окружения и линейно уменьшается при возрастании концентрации Y от $1,7 \mu_B$ для $TbFe_2$ до $1,44 \mu_B$ для YFe_2 [177].

Как показано в работе [179], для квазибинарных сплавов, обладающих РЗ-подрешеткой и подрешеткой 3d-атомов, можно получить следующее выражение для величины температуры Кюри сплава:

$$T\Delta T / G_f = A_1 N_{21}^2 + 2A_2 \Delta T, \quad (3)$$

где N_{21} - эффективное обменное поле, действующее между f-d- подрешетками, $\Delta T = T - T_c$, T_c - температура Кюри для соединения со спином $S_f = 0$, $G_f = 10,5$ - фактор де Жена атомов Tb, $A_1 = 4\mu_B v_2 (S_d + 1) / 9k_B^2 v_1 S_d$, v_1 и v_2 - концентрации РЗ-атомов и атомов железа, соответственно,

$S = 1$ - спин атома железа, A_2 - величина, пропорциональная интегралу обменного взаимодействия внутри РЗ-подрешетки.

На рис. 109 показана зависимость величины $T\Delta T / G_f \cdot x$ в зависимости от ΔT для сплавов $Tb_{1-x}Zr_xFe_2$. Из этой зависимости с помощью уравнения (3) можно найти эффективное поле, ответственное за f-d- обмен. Вычисления показывают, что поле $H_{R-Fe} = 3,9 \cdot 10^6$ кЭ. Это значение обменного поля совпадает с результатами [180] для соединений RFe_2 и по порядку величины с данными работы $Tb_{1-x}Y_xFe_2$ [177].

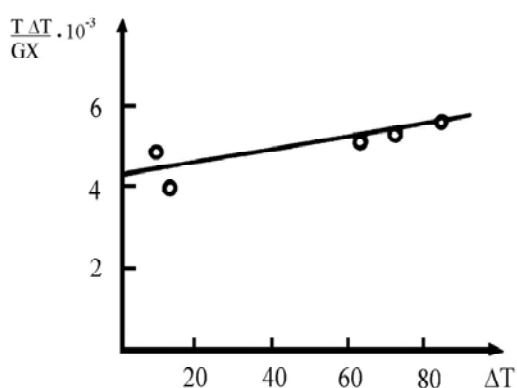


Рис. 109. Зависимость величины $T\Delta T / G_f \cdot x$ от ΔT ;

$\Delta T = T - T_c$, где T_c - температура Кюри для сплава $ZrFe_2$.

Таким образом, из результатов магнитных измерений следует:

1. Соединения $Tb_{1-x}Zr_xFe_2$ характеризуются ферромагнитным упорядочением магнитных моментов подрешеток Tb и Fe.
2. У всех исследованных составов на кривых $\sigma(T)$ отсутствуют точки магнитной компенсации, что объясняется наличием значительного обменного взаимодействия Tb–Fe при существовании более сильного обменного взаимодействия Fe-Fe.
3. Магнитный момент Fe в данных соединениях почти постоянен, несмотря на наличие «добавочного» 4d-электрона у Zr по сравнению с трехвалентными ионами редких земель. Это указывает на то, что при замещении Tb четырехвалентным Zr, электронная конфигурация атомов Fe остается неизменной.
4. Температура Кюри соединений, определенная по методу термодинамических коэффициентов, с ростом концентрации Zr линейно уменьшается от значения 711К для $TbFe_2$ до 628К для $ZrFe_2$. Эффективное обменное поле, действующее на атомы РЗМ со стороны 3d-подрешетки в $Tb_{1-x}Zr_xFe_2$, равно $3,9 \cdot 10^6$ кЭ, а эффективное обменное поле внутри подрешетки железа равно $4,2 \cdot 10^6$ кЭ.

7.1.2.2. Магнитострикция и аномалии теплового расширения в фазах

Лавеса $Tb_{1-x}Zr_xFe_2$

Приведенные выше результаты магнитных измерений соединений системы $Tb_{1-x}Zr_xFe_2$, наряду с литературными данными [1,19], позволяют сделать вывод о весьма больших обменных полях, действующих на редкоземельные атомы со стороны подрешетки атомов железа в кубических соединениях RFe_2 . Это обменное поле обуславливает магнитное упорядочение редкоземельной подрешетки и является одной из причин гигантских магнитострикционных деформаций, наблюдаемых в этих соединениях.

Исследованные нами сплавы переменного состава $Tb_{1-x}Zr_xFe_2$ также относятся к высокострикционным материалам. В этих соединениях «гигантская» магнитострикция, присущая атомам тербия [181] наблюдается не только при низких, но и при высоких температурах. Продольная магнитострикция $TbFe_2$ положительна и в поле 17 кЭ достигает величины $\lambda_{11}=870*10^{-6}$ [68] (для сравнения, у никеля $\lambda_{11}=32*10^{-6}$) при 300К [182]. В области азотных температур в этом же поле для $TbFe_2$ $\lambda_{11}=1,2*10^{-3}$, что хорошо согласуется с литературными данными.

Согласно одноионной модели причиной «гигантской» магнитострикции, а, следовательно, и магнитной анизотропии в редкоземельных материалах с отличным от нуля орбитальным моментом и их сплавах является взаимодействие анизотропного электронного облака 4f-электронов с кристаллическим полем решетки [183].

На рис. 110 представлены изотермы магнитострикции соединения $Tb_{0,9}Zr_{0,1}Fe_2$. Видно, что в области исследованных полей насыщения на кривых $\lambda(H)$ не наблюдается. Однако, по мере замещения магнитоактивных атомов тербия немагнитными атомами циркония магнитострикция, как продольная, так и поперечная, резко уменьшается. При 20% содержании циркония она составляет $\lambda_{11} = 0,5*10^{-3}$ [68].

В образцах с большим содержанием циркония ($0,8 < x < 1$) увеличивается процентное содержание Fe в сплавах $Tb_{1-x}Zr_xFe_2$, в результате чего начинает преобладать магнитострикция железной подрешетки, которая по знаку противоположна магнитострикции подрешетки тербия. Поэтому при $x=0,8$ продольная магнитострикция имеет отрицательный знак и по величине не превышает $\lambda_{11} = -20*10^{-6}$. В соединении $ZrFe_2$ магнитострикция несколько выше по абсолютному значению и равна $\lambda_{11} = -40*10^{-6}$ [68].

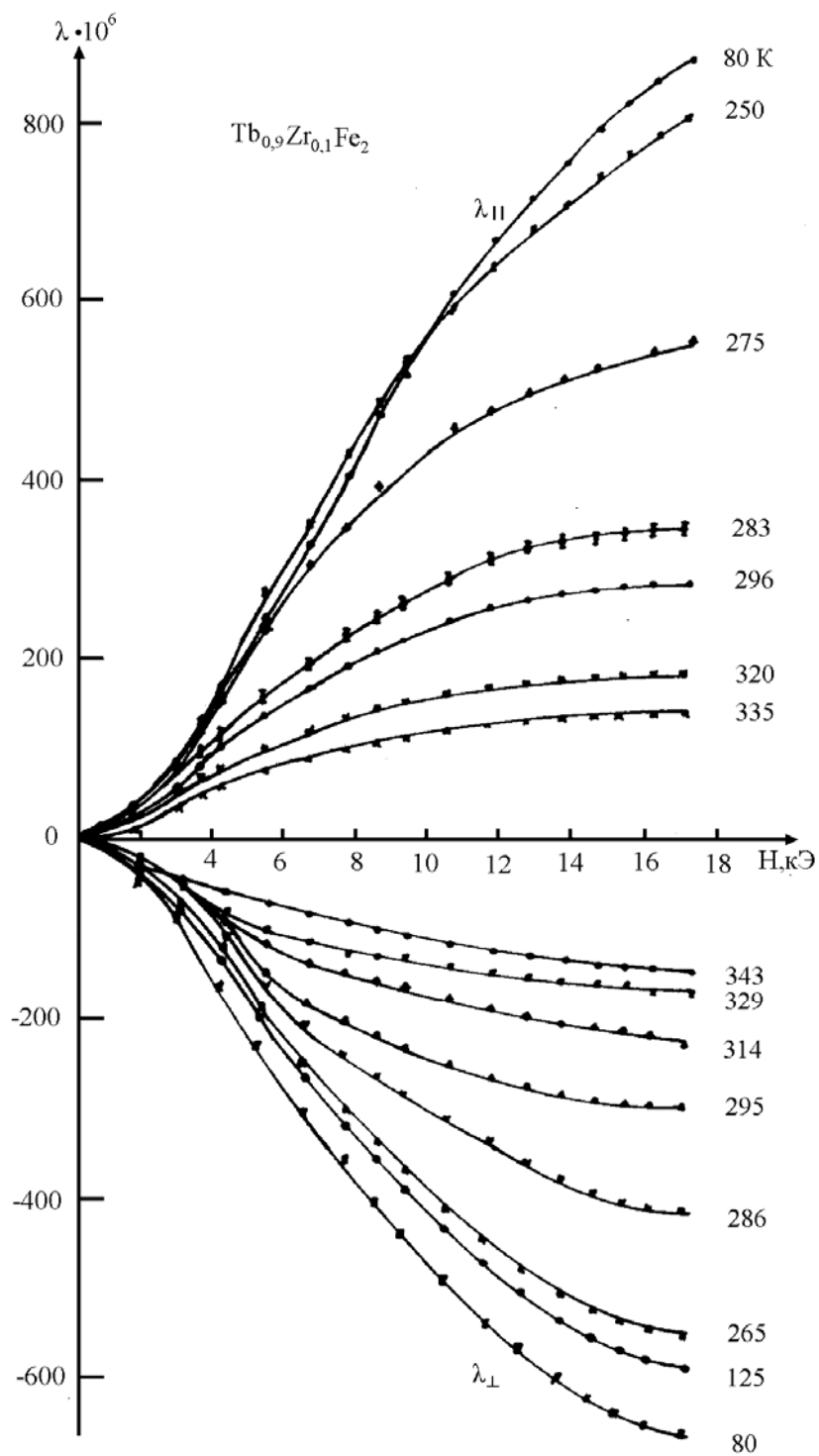


Рис. 110. Изотермы магнитострикции соединения $\text{Tb}_{0.9}\text{Zr}_{0.1}\text{Fe}_2$.

На рис 111, 112 и 113 представлены температурные зависимости магнитострикции соединений $TbFe_2$, $Tb_{0,9}Zr_{0,1}Fe_2$ и $Tb_{0,8}Zr_{0,2}Fe_2$, соответственно. Видно, что магнитострикция достигая при низких температурах «гигантских» значений до 10^{-3} , резко уменьшается при нагревании в интервале температур: от 280 до 330К в $TbFe_2$; от 270 до 310К в $Tb_{0,9}Zr_{0,1}Fe_2$; от 260 до 300К в $Tb_{0,8}Zr_{0,2}Fe_2$. При этом, указанные интервалы температур достаточно далеко отстоят от температур Кюри соединений: 711, 699 и 690К для $TbFe_2$, $Tb_{0,9}Zr_{0,1}Fe_2$ и $Tb_{0,8}Zr_{0,2}Fe_2$, соответственно.

Для выяснения причин такого поведения $\lambda(T)$ нами измерено тепловое расширение сплавов [184] тензометрическим методом в интервале температур от 85 до 400 К. Полученные результаты представлены на рис.111-113. В данном температурном интервале наблюдается аномалия теплового расширения, подобная аномалии $\Delta l/l(T)$ в инварном сплаве Fe_3Pt [185].

Коэффициент теплового расширения, рассчитанный из экспериментально кривой $\Delta l/l(T)$, оказался отрицательным при температурах ниже 293,4; 283; 262,8К для $TbFe_2$, $Tb_{0,9}Zr_{0,1}Fe_2$ и $Tb_{0,8}Zr_{0,2}Fe_2$, соответственно. Аналогичный эффект наблюдался при замещении циркония танталом и ниобием в кубических фазах Лавеса $Zr_{1-x}Ta_xFe_2$ и $Zr_{0,2}Nb_{0,3}Fe_2$ [176,186], обладающих кристаллической структурой типа $MgCu_2$. Связана эта аномалия теплового расширения с большой положительной спонтанной объемной магнитострикцией в соединениях $Zr_{0,2}Nb_{0,3}Fe_2$, равной $8 \cdot 10^{-3}$.

Для выяснения природы аномалии теплового расширения в $Tb_{1-x}Zr_xFe_2$ нами было проведено совместное обсуждение результатов измерения теплового расширения и исследования продольной и поперечной магнитострикции (рис. 111-113). Известно, что соединение $TbFe_2$, как было сказано выше, обладает ферромагнитным упорядочением магнитных моментов ниже температуры Кюри $T_c=711K$, а $ZrFe_2$ - ферромагнитным с $T_c=630K$ [1,5,34]. Векторы спонтанного магнитного момента в обоих соединениях

ориентированы вдоль кристаллографического направления [111]. Благодаря гигантской магнитострикции, присущей атомам тербия, атомная кристаллическая решетка $TbFe_2$ имеет ромбоэдрические искажения вплоть до комнатных температур [2]. Величина искажения характеризуется угловой величиной ε , которая при $T=0K$ равна $4,5 \cdot 10^{-3}$ радиан [187], а при комнатной температуре $\varepsilon = 2,9 \cdot 10^{-3}$ радиан, что соответствует углу ромбоэдра $\alpha = 59^{\circ}81'$. Увеличение концентрации циркония в системе $Tb_{1-x}Zr_xFe_2$ сопровождается линейным уменьшением постоянной решетки и снятием ромбоэдрического искажения. Наконец, $ZrFe_2$ обладает строго кубической структурой.

С другой стороны, по мере повышения температуры от азотной до комнатной, спонтанная магнитострикция, присущая атомам тербия, уменьшается, понижаются обусловленные им искажения кристаллической решетки. При температуре, для которой коэффициент теплового расширения $\alpha=0$, искажения полностью снимаются (см. рис. 111-113).

Следовательно, аномалии теплового расширения, приведенные на рис. 111-113, связаны с существованием вклада в тепловое расширение от спонтанной магнитострикции ω_s , который, накладываясь на фононную часть теплового расширения, приводит к наблюдаемым аномалиям. Доказательством возможности такого предположения является тот факт, что по мере замещения тербия цирконием смещается температура перехода коэффициента теплового расширения через нуль в сторону низких температур. Значение температур, где коэффициент $\alpha=0$, сравнительно низки по сравнению с температурами Кюри сплавов. Это можно объяснить тем, что ω_s , так же, как и σ_s , возрастает по абсолютной величине наиболее резко при температурах, где происходит магнитное упорядочение не подрешетки Fe, а подрешетки Tb, которая приобретает заметную намагниченность значительно ниже температуры Кюри.

Таким образом, наличие структурных фазовых переходов дисторсионного типа в $TbFe_2$, $Tb_{0,9}Zr_{0,1}Fe_2$ и $Tb_{0,8}Zr_{0,2}Fe_2$ и приводит к аномалиям теплового расширения.

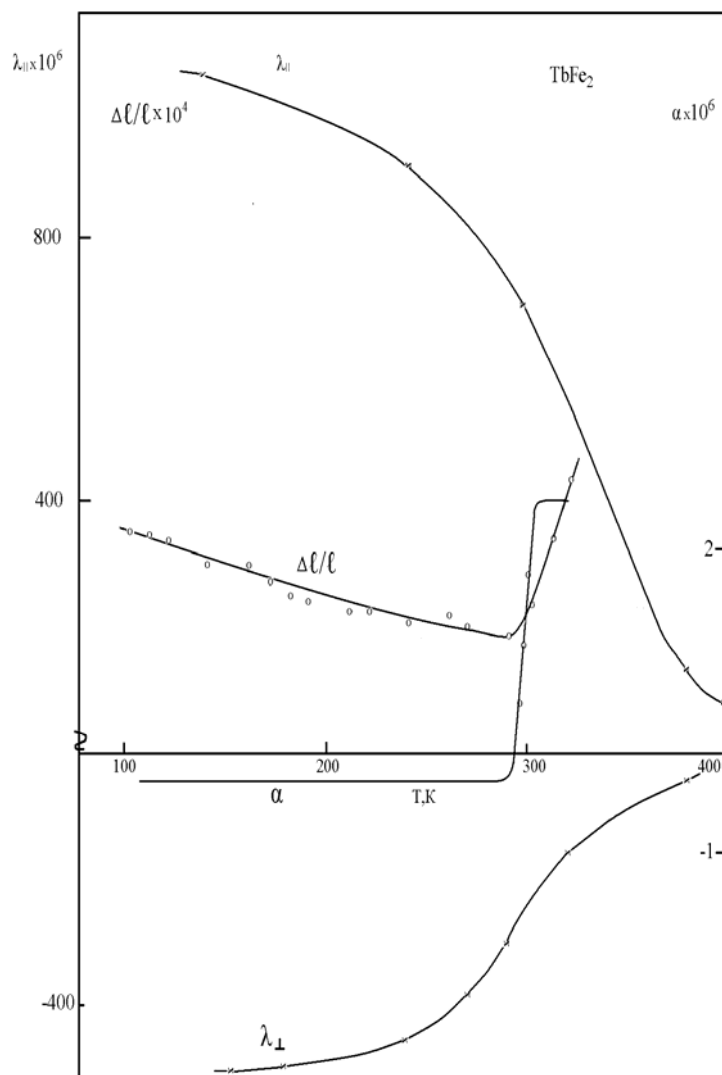


Рис. 111. Температурная зависимость теплового расширения, продольной и поперечной магнитострикции, коэффициента теплового расширения интерметаллического соединения $TbFe_2$.

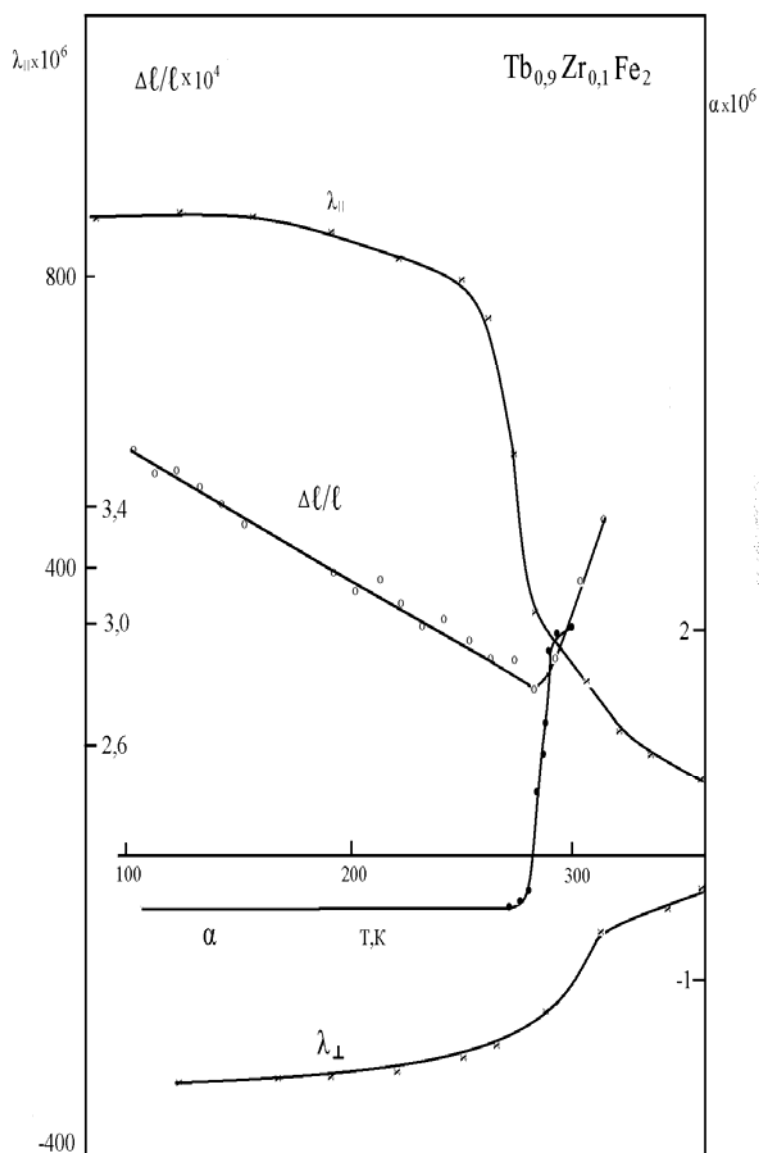


Рис. 112. Температурная зависимость теплового расширения, продольной и поперечной магнитоэлектрики, коэффициента теплового расширения интерметаллического соединения $Tb_{0.9}Zr_{0.1}Fe_2$.

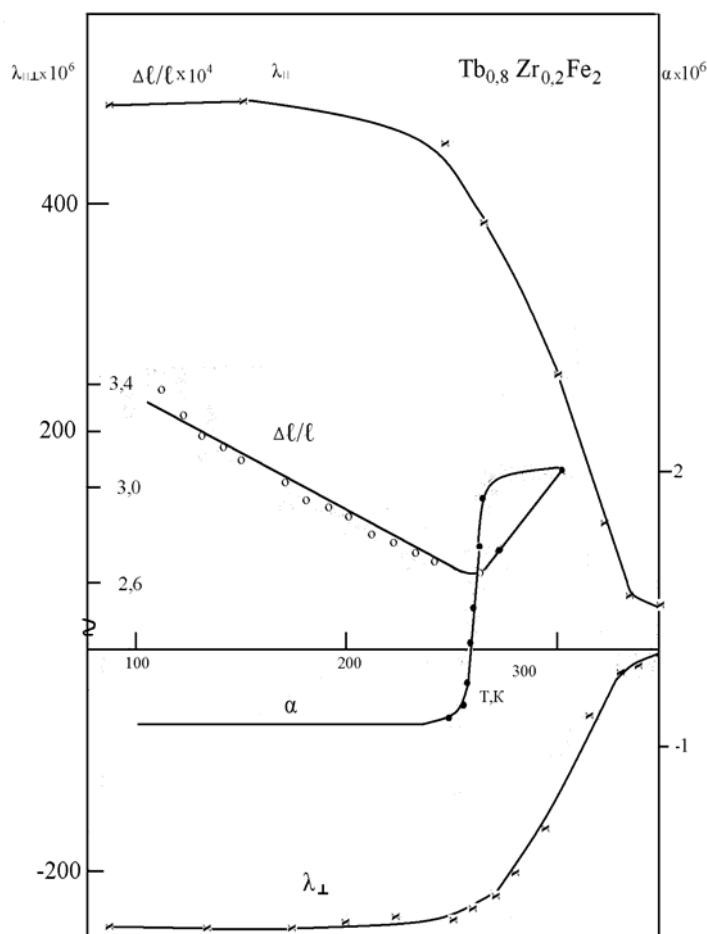


Рис. 113. Температурная зависимость теплового расширения, продольной и поперечной магнитоэлектрики, коэффициента теплового расширения интерметаллического соединения $Tb_{0,8}Zr_{0,2}Fe_2$.

Из сказанного следует:

1. В соединениях с небольшим замещением тербия ($0 < x < 0,2$) наблюдается «гигантская» магнитоэлектрика порядка 10^{-3} , обусловленная подрешеткой тербия. Эта магнитоэлектрика возникает за счет одноионных магнитоупругих вкладов ионов тербия.

В соединениях с небольшим содержанием тербия ($0,8 < x < 1$) магнитоэлектрика мала (порядка 10^{-6}) и отрицательна по знаку.

2. В интерметаллических соединениях $TbFe_2$, $Tb_{0,9}Zr_{0,1}Fe_2$ и $Tb_{0,8}Zr_{0,2}Fe_2$ в магнитоупорядоченном состоянии возникает спонтанная объемная магнитоэлектрика ω_s , которая приводит к возникновению на кривых $\Delta l/l(T)$ аномалий инварного типа.

7.1.3. Сверхтонкие взаимодействия и параметры электронной структуры в $Tb_{1-x}Zr_xFe_2$

В настоящее время значительный интерес вызывают исследования магнетизма интерметаллических соединений редкоземельных металлов с железом с решеткой типа фаз Лавеса RFe_2 , многие из которых обладают громадными значениями магнитострикции и магнитной анизотропии [1]. Важными методами изучения обменных и сверхтонких взаимодействий в таких соединениях являются исследования ЯМР и эффекта Мессбауэра, обсуждение которых на основе теории косвенного обмена в редкоземельных металлах с результатами измерений магнитных и электрических свойств позволяет получить информацию о параметрах электронной структуры и интегралах s-f- и s-d-обменных взаимодействий. С целью получения такой информации в данной работе проведены комплексные исследования квазибинарных интерметаллических соединений системы $Tb_{1-x}Zr_xFe_2$.

Эти соединения обладают, как было сказано выше. Кубической структурой фазы Лавеса C15 с осью легкого намагничивания [111]. Кроме того ядра входящих в состав данных соединений элементов ^{91}Zr и ^{57}Fe являются подходящими для исследования ядерного магнитного резонанса (ЯМР) и эффекта Мессбауэра изотопами, что позволяет изучить механизмы магнитного упорядочения РЗМ и Fe - подрешеток по сверхтонким взаимодействиям.

ЯМР. Эффективное магнитное поле на ядрах ^{91}Zr нами определено методом спинового эха. Из-за влияния магнитной анизотропии сигнал спин-эха наблюдался только в сильно замещенных цирконием сплавах: $Tb_{0,2}Zr_{0,8}Fe_2$, $Tb_{0,1}Zr_{0,9}Fe_2$ и $ZrFe_2$. При температуре жидкого азота сигнал от ядер ^{91}Zr в $ZrFe_2$ получается на частоте $\omega = 49,65$ МГц. Если использовать известную формулу, связывающую резонансную частоту и сверхтонкое поле H_n [19],

$$h\omega = g_{\text{я}} * \mu_{\text{я}} * H_n,$$

где $g_{\text{я}} = 0,52$ значение фактора Ланде для Zr; $\mu_{\text{я}} = 5,05 \cdot 10^{-24}$ эрг/Гс–ядерный магнетон Бора; $h = 6,62 \cdot 10^{-27}$ эрг*с – постоянная Планка, то можно получить, что для ядер циркония сверхтонкое поле равно $H_{\text{СТ}} = 125$ кЭ. Это поле отрицательно по отношению к суммарной намагниченности сплава. При замещении атомов циркония атомами тербия резонансная частота смещается незначительно, но форма линии сохраняется и для образцов с содержанием циркония $x = 0,9$ и $0,8$ [68]. Однако по сравнению с ZrFe_2 интенсивность ЯМР в этих сплавах резко уменьшается. Кроме того, в них отсутствуют полностью сателлиты, что объясняется малым вкладом в $H_{\text{СТ}}$ на ядрах ^{91}Zr со стороны атомов Tb. Оценки показывают, что наличие одного атома Tb среди ближайших соседей сдвигает сверхтонкое поле всего на несколько десятков эрстед, что существенно меньше точности определения частоты ($\pm 0,1$ МГц).

Резонансная частота ω , а следовательно, и сверхтонкое поле на ядрах ^{91}Zr в соединении ZrFe_2 при возрастании температуры уменьшается пропорционально намагниченности образца (рис. 114, кривая 3).

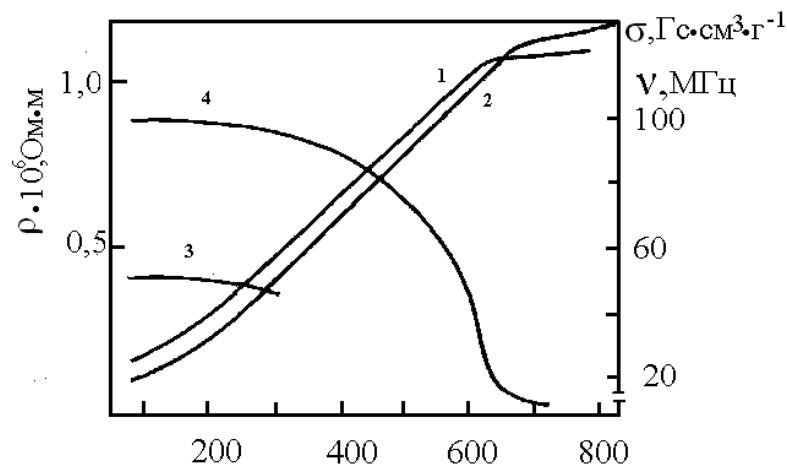


Рис. 114. Температурная зависимость электросопротивления ZrFe_2 (1), TbFe_2 (2), резонансной частоты ЯМР (3) и удельной намагниченности (4) для соединения ZrFe_2 .

Эффект Мёссбауэра на ядрах ^{57}Fe . Сверхтонкое магнитное поле на ядрах ^{57}Fe определено нами методом мессбауэровской спектроскопии. В работе использовался ядерный γ -резонансный спектрометр ЯГРС-4М, работающий в режиме постоянных ускорений. Мессбауэровские спектры представляют собой суперпозицию двух зеемановских секстетов с отношением интенсивностей 1:3 [1,182,188].

На рис. 115 представлена зависимость эффективных магнитных полей двух подрешеток железа H_n^I и H_n^{II} от концентрации Zr в $\text{Tb}_{1-x}\text{Zr}_x\text{Fe}_2$.

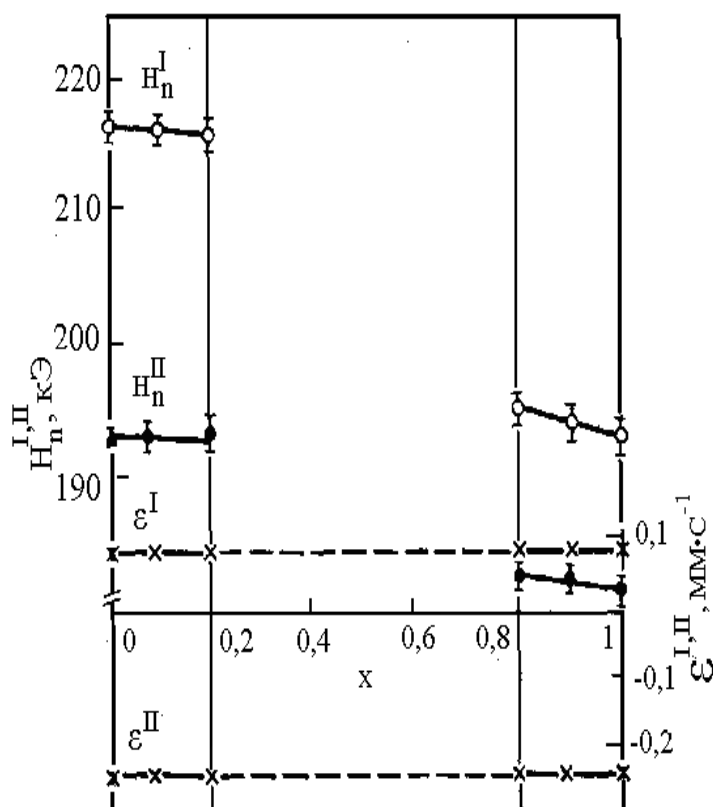


Рис. 115. Зависимость эффективных магнитных полей H_n^I (светлые точки), H_n^{II} (черные точки) и квадрупольного смещения компонент сверхтонкой магнитной структуры ϵ парциальных мессбауэровских спектров ядер ^{57}Fe от концентрации циркония для соединений $\text{Tb}_{1-x}\text{Zr}_x\text{Fe}_2$.

С ростом x поле на ядрах ^{57}Fe уменьшается. Эффективные поля на ядрах ^{57}Fe , принадлежащих различным магнитным подрешеткам, отличаются за счет дипольных вкладов, обусловленных диполь-дипольным взаимодействием ядра с соседними атомами. Дипольные вклады оказываются сильно зависящими от параметра замещения ионов тербия ионами циркония этот вклад уменьшается примерно в 3 раза для обеих подрешеток [68,189]. Полученные нами значения дипольных вкладов в сверхтонкие поля приведены в таблице 13.

На рис.115 показано также поведение квадрупольного смещения компонент сверхтонкой структуры парциальных мессбауэровских спектров ε^I и ε^{II} . Известно, что для фаз Лавеса RFe_2 в отсутствие искажение кубической симметрии для случая оси легкого намагничивания [111] квадрупольные смещения компонент СТС парциальных спектров связаны с соотношением $\varepsilon^I:\varepsilon^{II}=-1:3$. Из рис. 115 следует, что это соотношение остается справедливым для всех соединений нашей системы. В то же время согласно рентгеноструктурным данным соединение TbFe_2 и близкие к нему соединения $\text{Tb}_{0,9}\text{Zr}_{0,1}\text{Fe}_2$ и $\text{Tb}_{0,8}\text{Zr}_{0,2}\text{Fe}_2$ ниже температур магнитного упорядочения T_C обладают спонтанными ромбоэдрическими искажениями кристаллической решетки, характеризуемыми величиной ε , равной измерению угла между ребрами куба. Справедливость приведенного выше соотношения для всех соединений системы выражает, по-видимому, тот факт, что указанные деформации достаточно малы ($\varepsilon \approx 10^{-3}$ рад для TbFe_2 [167]) и ими можно пренебречь при рассмотрении вопроса о сверхтонких взаимодействиях.

Электросопротивление. На этих же соединениях нами исследована температурная зависимость электросопротивления [68,189]. Экспериментальные кривые для соединений TbFe_2 и ZrFe_2 приводятся на рис. 114. Кривые $\rho(T)$ для сплавов замещения лежат между $\rho_{\text{TbFe}_2}(T)$ и $\rho_{\text{ZrFe}_2}(T)$. Анализ результатов измерений проводился в предположении справедливости правила Маттисона [190].

Таблица 13.

Дипольные вклады в сверхтонкое поле на ядрах ^{57}Fe , температуры Кюри и волновые векторы Ферми для соединений $\text{Tb}_{1-x}\text{Zr}_x\text{Fe}_2$.

	x=0	0,1	0,2	0,8	0,9	1
H_{dip}^I , кЭ	10,133	9,393	9,689	5,591	4,020	3,510
H_{dip}^{II} , кЭ	17,550	16,269	16,184	9,544	6,564	5,321
k_F , Å	1,608	1,619	1,632	1,739	1,751	1,762
T_C , К	711	699	690	640	636	627

Более полные результаты расшифровки мессбауэровских спектров соединений $\text{Tb}_{1-x}\text{Zr}_x\text{Fe}_2$ приведены в таблицах 14 и 15.

Обсуждение экспериментальных данных. Для определения параметров электронной структуры и интегралов s-f- и s-d-обменных взаимодействий из экспериментальных данных воспользуемся результатами теории косвенного обмена, согласно которой [190, 191, 192] величина сверхтонкого поля H_{CT} за счет поляризации электронов проводимости, магнитный вклад в электросопротивление, энергия межподрешеточного обменного взаимодействия подрешеток тербий – железо $W_{fd}^{обм}$ равны соответственно:

$$H_{CT} = \frac{m^* k_F^4 \Gamma_{sf} A_{CT} \langle S_z \rangle}{\pi^3 \hbar^2 g_y \mu_y N^2} \sum_{Tb} F_i(y), \quad (1)$$

$$\rho_{mag} = \frac{3\pi m^*}{2e^2 \hbar E_F V_0} \left\{ \nu G_f A_{sf}^2 + (1-\nu) G_d A_{sd}^2 + \nu(\nu-1) [S_f A_{sd}]^2 \right\}, \quad (2)$$

$$W_{fd}^{обм} = \frac{m^* k_F^4}{N^2 \hbar^2 \pi^3} \Gamma_{sf} \Gamma_{sd} S_f^z S_d^z \sum_{Fe} F_i(y), \quad (3)$$

где $A_{СТ}$ – константа сверхтонкого взаимодействия, $\Gamma_{sf}=A_{sf}/V_0$, $\Gamma_{sd}=A_{sd}/V_0$ – интегралы s-f- и s-d-обмена; V_0 – объем элементарной ячейки; N – число узлов решетки; m^* – эффективная масса электронов проводимости; k_F – волновой вектор на поверхности Ферми, E_F – энергия Ферми; S_d , S_f и G_d , G_f – спины и факторы де Женна атомов Fe и Tb соответственно, ν – суммарная молярная концентрация Tb и Zr, $F(y)$ – функция Рудермана - Киттеля. Величина k_F определялась для электронов проводимости в приближении эффективной массы (см. таблицу 13).

В дальнейших расчетах предполагается, что величины k_F , Γ_{sd} , Γ_{sf} остаются неизменными в области замещения вблизи крайних составов. Полученные значения k_F используются для анализа результатов измерения электросопротивления. Магнитная часть электросопротивления ρ_{mag} находилась из кривой температурной зависимости электросопротивления экстраполяцией высокотемпературного участка кривой к $T=0K$ [190]. Найденное значение ρ_{mag} подставлялась в выражение (2), полученное для редкоземельных сплавов Деккером [193]. Совместное решение уравнений (1) и (2) позволило определить для $ZrFe_2$ и $Tb_{0,2}Zr_{0,8}Fe_2$ значения произведений параметров: $\Gamma_{sd}\bar{m}^*=0,2$ эВ; $\Gamma_{sf}\bar{m}^*=0,14$ эВ, где \bar{m}^* – приведенное значение эффективной массы носителей, т.е. $\bar{m}^*=m^*/m_0$. Для определения \bar{m}^* выражение для энергии междоузельного обменного взаимодействия в теории молекулярного поля сравнивалось с выражением (3):

$$W_{fd}^{обм}=\mu_B g S_f H_{fd}^{обм}, \quad (4)$$

где $H_{fd}^{обм}$ – эффективное обменное поле, действующее на редкоземельные атомы со стороны подрешетки атомов железа. С учетом величины

$H_{fd}^{обм}=3,6 \cdot 10^6$ Э [194] было получено $\Gamma_{sf}\Gamma_{sd}\bar{m}^*=0,028$ эВ. Отсюда, используя выражение для $\Gamma_{sf}\bar{m}^*$, $\Gamma_{sd}\bar{m}^*$, вычислялись параметры, характеризующие систему электронов проводимости для $Zr_{0,8}Tb_{0,2}Fe_2$, $Zr_{0,9}Tb_{0,1}Fe_2$ и $ZrFe_2$: $\Gamma_{sd}=0,2$ эВ; $\Gamma_{sf}=0,14$ эВ; $m^*=1,0$.

Видно, что в $Tb_{1-x}Zr_xFe_2$ эффективная масса электронов проводимости равна массе свободного электрона в отличие от системы с иттрием [195], для которой $m^* = 3$. Это свидетельствует о слабой гибридизации s- и d-зон в данной системе сплавов. Расчеты электронной структуры [28,29,33], проведенные для системы $Zr(Fe_{1-x}Co_x)_2$, указывают, что для соединений циркония зона 4d-электронов не перекрывается с 3d-зоной переходных металлов. В то же время из данных по влиянию всесторонние сжатия на сверхтонкие поля $H_{ст}$ на ядрах ^{91}Zr и ^{89}Y [196] в структуре RFe_2 следует, что для ядер циркония наблюдается более сильная зависимость $H_{ст}$ от межатомных расстояний. Это означает, что 4d-электроны участвуют в создании электронной плотности на ядрах ^{91}Zr .

Таким образом, из изложенного вытекает вывод о том, что в соединениях циркония с железом в стехиометрии RFe_2 образуется отдельная 4d-зона, влияние на которую со стороны РЗМ подрешетки пренебрежимо мало [189, 197].

Из исследований структуры, фазового состава, магнитных свойств, а также обменных и сверхтонких взаимодействий в соединениях системы $Tb_{1-x}Zr_xFe_2$ следует:

1. В квазибинарной системе сплавов $Tb_{1-x}Zr_xFe_2$ невозможно образование непрерывного ряда твердых растворов во всей области концентрации Zr. Существуют ограниченные области твердых растворов циркония в соединении $TbFe_2$ и тербия в соединении $ZrFe_2$. Протяженность однофазных областей ограничена составами $0 \leq x \leq 0,2$ и $0,8 \leq x \leq 1,0$.
2. Соединения $Tb_{1-x}Zr_xFe_2$ характеризуются ферримагнитным упорядочением магнитных моментов подрешеток Tb и Fe. Эффективное обменное поле, действующее на атомы РЗМ со стороны 3d-подрешетки в $Tb_{1-x}Zr_xFe_2$, равно

$3,9 \cdot 10^6$ кЭ, а эффективное обменное поле внутри подрешетки железа равно $4,2 \cdot 10^6$ кЭ.

3. В соединениях с небольшим замещением тербия ($0 \leq x \leq 0,2$) наблюдается «гигантская» магнитострикция порядка 10^{-3} , обусловленная подрешеткой тербия. Эта магнитострикция возникает за счет одноионных магнитоупругих вкладов ионов тербия.

В соединениях с небольшим содержанием тербия ($0,8 \leq x \leq 1,0$) магнитострикция мала (порядка 10^{-6}) и отрицательна по знаку.

4. В интерметаллических соединениях $TbFe_2$, $Tb_{0,9}Zr_{0,1}Fe_2$ и $Tb_{0,8}Zr_{0,2}Fe_2$ наблюдаются структурные фазовые переходы дисторсионного типа, обусловленные спонтанной объемной магнитострикцией ω_s , которая приводит к возникновению на кривых $\Delta l/l(T)$ аномалий инварного типа.

5. Электронная конфигурация ядра ^{57}Fe в $Tb_{1-x}Zr_xFe_2$ остается неизменной при изменении соотношения атомов Tb и Zr, окружающих атом Fe.

6. СТП на ядрах ^{57}Fe пропорциональны среднему магнитному моменту железа μ_{Fe} в данных соединениях. Коэффициент пропорциональности между сверхтонким полем H_n и магнитным моментом железа (постоянная сверхтонкой связи) $A = 125$ кЭ/ μ_B .

7. Из экспериментальных значений СТП определены дипольные вклады для каждого типа мест $H_n^{I,II}$. Абсолютные значения $H_{dip}^{I,II}$ для системы $Tb_{1-x}Zr_xFe_2$ близки к их значениям для системы $Tb_{1-x}Y_xFe_2$, несмотря на наличие «добавочного» 4d-электрона у Zr по сравнению с Y.

8. Сверхтонкое поле на ядре ^{91}Zr в $ZrFe_2$, наведенное за счет поляризации электронов проводимости, при 77 К равно $H_n = 125$ кЭ.

9. Расчеты параметров электронной структуры в модели косвенного обмена РККИ для системы $Tb_{1-x}Zr_xFe_2$ дают следующие значения: $\Gamma_{sf} = -0,14$ эВ, $\Gamma_{sd} = 0,2$ эВ, $m^* = 1,0$. Эффективная масса оказалась близкой массе свободного электрона.

10. В соединениях с цирконием в отличие от других фаз Лавеса RFe_2 зона 4d-электронов не перекрывается заметно с 3d - зоной 3d – металла [28,29,33].

Таблица 14.

Параметры мессбауэровских спектров соединений системы $Tb_{1-x}Zr_xFe_2$

Соединения	H_n^I , кЭ	H_n^{II} , кЭ	H_{dip}^I , кЭ	H_{dip}^{II} , кЭ	H_S , кЭ
$TbFe_2$	216,16±0,41	192,87±1,3	10,13	17,55	210,34
$Tb_{0,9}Zr_{0,1}Fe_2$	215,35±1,44	193,96±4,29	9,39	16,27	210,16
$Tb_{0,8}Zr_{0,2}Fe_2$	217,90±0,82	195,63±2,59	9,69	16,18	212,34
$Tb_{0,2}Zr_{0,8}Fe_2$	199,72±1,23	182,87±3,16	5,57	9,54	209,68
$Tb_{0,1}Zr_{0,9}Fe_2$	201,74±1,82	183,15±2,64	5,08	7,89	204,68
$ZrFe_2$	204	не опр.	-	-	204

Соединения	ε^I , мм/с	$-\varepsilon^{II}$, мм/с	δ^I , мм/с	δ^{II} , мм/с	Γ , мм/с
$TbFe_2$	0,082±0,05	0,246±0,016	0,214±0,005	0,279±0,017	0,361±0,015
$Tb_{0,9}Zr_{0,1}Fe_2$	0,065±0,016	0,246±0,047	0,249±0,013	0,254±0,041	0,474±0,024
$Tb_{0,8}Zr_{0,2}Fe_2$	0,079±0,010	0,246±0,029	0,214±0,009	0,247±0,029	0,437±0,020
$Tb_{0,2}Zr_{0,8}Fe_2$	0,082±0,013	0,219±0,045	0,187±0,012	0,181±0,032	0,544±0,027
$Tb_{0,1}Zr_{0,9}Fe_2$	0,081±0,024	0,236±0,054	0,194±0,024	0,204±0,030	0,500±0,048
$ZrFe_2$	0,079±0,01	не опр.	0,20±0,01	0,091±0,024	0,424±0,012

Таблица 15.

Параметры мессбауэровского спектра соединения $Tb_{0,1}Zr_{0,9}Fe_2$

Соединение	T, К	H_n^I , кЭ	H_n^{II} , кЭ	H_{dip}^I , кЭ	H_{dip}^{II} , кЭ	H_S , кЭ	δ^I , мм/с	δ^{II} , мм/с
$Tb_{0,1}Zr_{0,9}Fe_2$	77	195,7	174,4	8,8	15,3	190,6	0,027	0,078
	153	196,4	174,5	9,5	16,4	190,6	0,027	0,077
	213	195,8	169,8	8,8	15,3	190,6	0,021	0,083
	300	195,0	179,0	7,5	13,3	191,0	0,020	0,078

§ 7.2. СТРУКТУРА, МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА И СВЕРХТОНКИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ЯДЕР ^{57}Fe В ФАЗАХ ПЕРЕМЕННОГО СОСТАВА $\text{Er}_{1-x}\text{Zr}_x\text{Fe}_2$

7.2.1. Структура и параметры кристаллической решетки сплавов системы $\text{Er}_{1-x}\text{Zr}_x\text{Fe}_2$

Рентгеноструктурные исследования, проведенные нами, показали, что квазибинарная система сплавов $\text{Er}_{1-x}\text{Zr}_x\text{Fe}_2$ также является нестабильной к изоморфному замещению атомов эрбия атомами циркония, как и в случае $\text{Tb}_{1-x}\text{Zr}_x\text{Fe}_2$. Однако области однофазности данной системы ограничены составами с $0,8 \leq x \leq 1,0$. Все соединения системы ErFe_2 , $\text{Er}_{0,1}\text{Zr}_{0,9}\text{Fe}_2$ и $\text{Er}_{0,2}\text{Zr}_{0,8}\text{Fe}_2$ обладали кубической структурой фазы Лавеса C15. Параметры кристаллической решетки сплавов составляли $7,06\text{Å}$, $7,02\text{Å}$ и $6,98\text{Å}$ для ErFe_2 , $\text{Er}_{0,1}\text{Zr}_{0,9}\text{Fe}_2$ и $\text{Er}_{0,2}\text{Zr}_{0,8}\text{Fe}_2$, соответственно [68]. Аналогичная картина наблюдалась Уолисом и др. в соединениях $\text{Gd}_{1-x}\text{Zr}_x\text{Fe}_2$ [198]. Ими показано, что только 20% атомов гадолиния замещается цирконием в соединениях с железом.

7.2.2. Магнитные свойства и сверхтонкие взаимодействия в фазах Лавеса $\text{Er}_{1-x}\text{Zr}_x\text{Fe}_2$

В последние годы уделяется большое внимание исследованию плотности состояний d-электронов в интерметаллических соединениях железа RFe_2 с кубической структурой фазы Лавеса. Расчеты этой плотности по методу жесткой зоны [28,33,199] показали, что в этих соединениях существует гибридная d-зона, образованная из 3d-зоны железа и 4d(5d)-зоны R-металла, к которым относятся редкоземельные металлы, а также Y, Zr и Hf. При наличии магнитного упорядочения эта гибридизация приводит к тому, что значение

плотности состояний на R-атомах для различных направлений спинов d-электронов заметно отличаются друг от друга.

Целью данной работы являлось выяснение особенностей концентрационной и температурной зависимости сверхтонкого поля на ядрах циркония в квазибинарных соединениях $\text{Er}_{1-x}\text{Zr}_x\text{Fe}_2$. В данных соединениях атомы циркония не имеют некомпенсированного локализованного магнитного момента электронной оболочки, что позволяет определить по значению сверхтонкого поля наведенную атомами железа спиновую плотность. При замещении следует ожидать заметного изменения гибридной 3d- и 4d(5d)-зоны. Намагниченность соединений ZrFe_2 , $\text{Er}_{0,1}\text{Zr}_{0,9}\text{Fe}_2$ и $\text{Er}_{0,2}\text{Zr}_{0,8}\text{Fe}_2$ исследована с помощью маятникового магнитометра в полях до 11кЭ в температурном интервале от 77 до 740 К. Температурная зависимость намагниченности этих соединений представлена на рис.116 (кривые 1-3). Кривые $\sigma(T)$ для ZrFe_2 имеют обычный для ферромагнитных соединений температурный ход [200]. При замещении циркония эрбием происходит некоторое видоизменение кривых $\sigma(T)$. Такое поведение намагниченности указанных сплавов связано, по-видимому, с тем фактом, что в указанном температурном интервале уменьшение магнитного момента редкоземельной подрешетки M_R происходит гораздо быстрее с ростом температуры, чем у железной подрешетки. Нами выявлены вклады в суммарную намагниченность от эрбиевой и железной подрешеток на основе ферромагнитной модели (рис. 116, кривые 4,6,7), а из экспериментальных данных определена намагниченность насыщения σ_s в зависимости от концентрации эрбия. Значения σ_s получены экстраполяцией кривых намагниченности, построенных в функции $1/H$, к $H \rightarrow \infty$. С увеличением содержания эрбия намагниченность насыщения падает. Магнитный момент, приходящийся на атом Fe, вычисленный из данных σ_s , представлен на рис.116 (вставка). Здесь же представлены точки Кюри указанных соединений, определенные с помощью термодинамического метода [174]. Все магнитные характеристики сплавов $\text{Er}_{1-x}\text{Zr}_x\text{Fe}_2$ приведены в таблице 16.

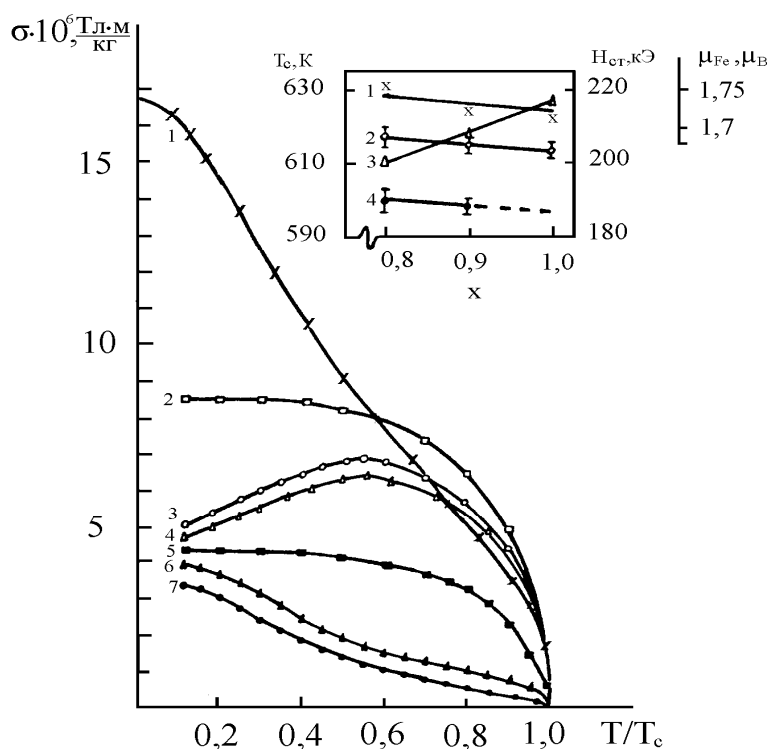


Рис. 116. Зависимость от приведенной температуры намагниченности соединений $ZrFe_2$ (1), $Er_{0,1}Zr_{0,9}Fe_2$ (2), $Er_{0,2}Zr_{0,8}Fe_2$ (3), железной (4) и эрбиевой подрешеток в $ErFe_2$ (5), в $Er_{0,2}Zr_{0,8}Fe_2$ (6) и в $Er_{0,1}Zr_{0,9}Fe_2$ (7).

Вставка: зависимость от концентрации циркония магнитного момента железа μ_{Fe} (кр.1), температуры Кюри T_c (кр.3) и сверхтонких магнитных полей на ядрах ^{57}Fe $H_n^{1,11}$ (кр.2,4) в соединениях $Er_{1-x}Zr_xFe_2$.

Таблица 16

Основные магнитные характеристики соединений системы $Er_{1-x}Zr_xFe_2$ ($x=0,8; 0,9; 1,0$).

Соединение	$\sigma_s, \text{Гс} \cdot \text{см}^3/\text{Г}$	μ_{Fe}, μ_B	$T_c, \text{К}$	$H_n^1, \text{кЭ}$	$H_n^{11}, \text{кЭ}$
Zr_xFe_2	94	1,70	628	204,0	-
$Er_{0,1}Zr_{0,9}Fe_2$	70,40	1,74	619	205,3	199,5
$Er_{0,2}Zr_{0,8}Fe_2$	49,30	1,76	612	207,2	203,1
$ErFe_2^*$		1,97	590	228	202

* - литературные данные.

Так как ядра двух присутствующих элементов ^{91}Zr и ^{57}Fe являются подходящими для ЯМР и эффекта Мессбауэра изотопами, то система $\text{Er}_{1-x}\text{Zr}_x\text{Fe}_2$ дает возможность изучить магнитное упорядочение подрешеток по сверхтонким взаимодействиям. Нами были проведены исследования СТВ в соединениях $\text{Er}_{1-x}\text{Zr}_x\text{Fe}_2$ в области температур от 77 до 300К [201,202].

В связи с тем, что атомы Fe в структуре C15 занимают места тетраэдрической симметрии, мессбауэровские спектры представляют собой суперпозицию двух зеемановских секстетов с отношением интенсивностей 1:3. Полученные значения сверхтонких полей слабо изменяются в области исследованных температур (рис. 116). Из сравнения кривых (в) (H_n^I в ZrFe_2) и (г) (H_n^I в $\text{Er}_{0,1}\text{Zr}_{0,9}\text{Fe}_2$) с (д) $\delta(T)$ для ZrFe_2 вытекает, что сверхтонкие поля пропорциональны магнитному моменту железа в указанных соединениях. Из кривых (а) и (б) видно, что сверхтонкие поля на ^{91}Zr в ZrFe_2 и $\text{Er}_{0,1}\text{Zr}_{0,9}\text{Fe}_2$ пропорциональны μ_{Fe} . Исследование температурной зависимости $H_n(T)$ и $\delta(T)$ для ZrFe_2 и $\text{Er}_{0,1}\text{Zr}_{0,9}\text{Fe}_2$ имело целью выявить вклад эрбиевой подрешетки в локальную спиновую поляризацию на ядре ^{91}Zr . Согласно нашим данным, этот вклад отсутствует.

Используя среднюю величину сверхтонкого поля $\bar{H}_n = \sum_{ni} H_{ni} \cdot n_i / \sum_i n_i$ где n_i – число атомов со сверхтонким полем H_{ni} , можно вычислить магнитный момент атома Fe. Так при 77К в ZrFe_2 $\mu_{\text{Fe}}=1,76\mu_B$, а в $\text{Er}_{0,1}\text{Zr}_{0,9}\text{Fe}_2$ – $\mu_{\text{Fe}}=1,79\mu_B$. Для сравнения укажем, что из измерений намагниченности насыщения следует, что момент железа равен $1,71\mu_B$ в ZrFe_2 и $1,76\mu_B$ в $\text{Er}_{0,1}\text{Zr}_{0,9}\text{Fe}_2$. Поля на ядрах железа парциальных подрешеток различаются в основном за счет вклада дипольного поля $H_{\text{dip}}^{I,II}$. Например, в случае ErFe_2 различие между двумя значениями магнитного сверхтонкого поля H_n^I и H_n^{II} достаточно хорошо объясняется различием во вкладах дипольного поля $\Delta H_n=20,5$ кЭ, в то время как в ZrFe_2 это различие при 77 К согласно нашим данным [202] $\Delta H_n=15$ кЭ.

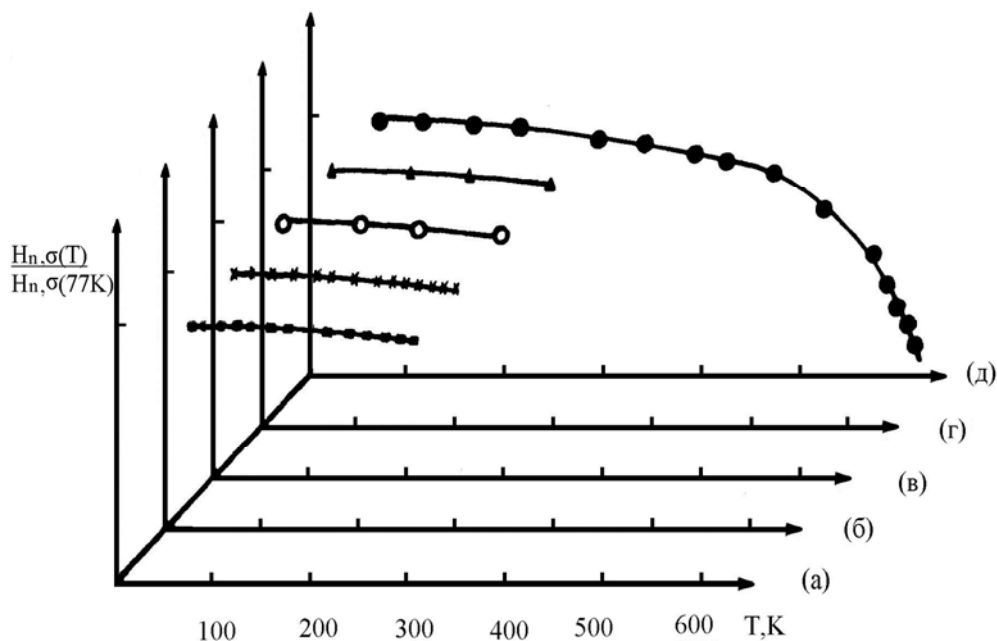


Рис. 117. Температурная зависимость приведенного сверхтонкого поля на ядре ^{91}Zr и ZrFe_2 (а); в $\text{Er}_{0,1}\text{Zr}_{0,9}\text{Fe}_2$ (б); на ядре ^{57}Fe в ZrFe_2 (в), $\text{Er}_{0,1}\text{Zr}_{0,9}\text{Fe}_2$ (г), приведенной намагниченности ZrFe_2 (д).

Из экспериментальных значений сверхтонких полей нами определены дипольные вклады $H_{\text{dip}}^{\text{I,II}}$ (рис. 118). Из рис. 118 видно, что $H_{\text{dip}}^{\text{I,II}}$ для $\text{Er}_{0,1}\text{Zr}_{0,9}\text{Fe}_2$ (кр.5,6) достаточно малы по сравнению с ZrFe_2 (кр. 3,4) и незначительно уменьшаются с ростом температуры. Дипольные вклады во сверхтонкое поле на ядре ^{57}Fe при 77 К в ZrFe_2 составляют 6,5 и 11,2 кЭ для I и II подрешеток железа, соответственно. С повышением температуры они резко падают и при 250 К практически равны нулю.

Из рисунка видно, что полученные из спектров значения сверхтонких полей на ядрах ^{57}Fe для двух неэквивалентных позиций, а также вклады в СТП уменьшаются с ростом температуры от 77К до 300К.

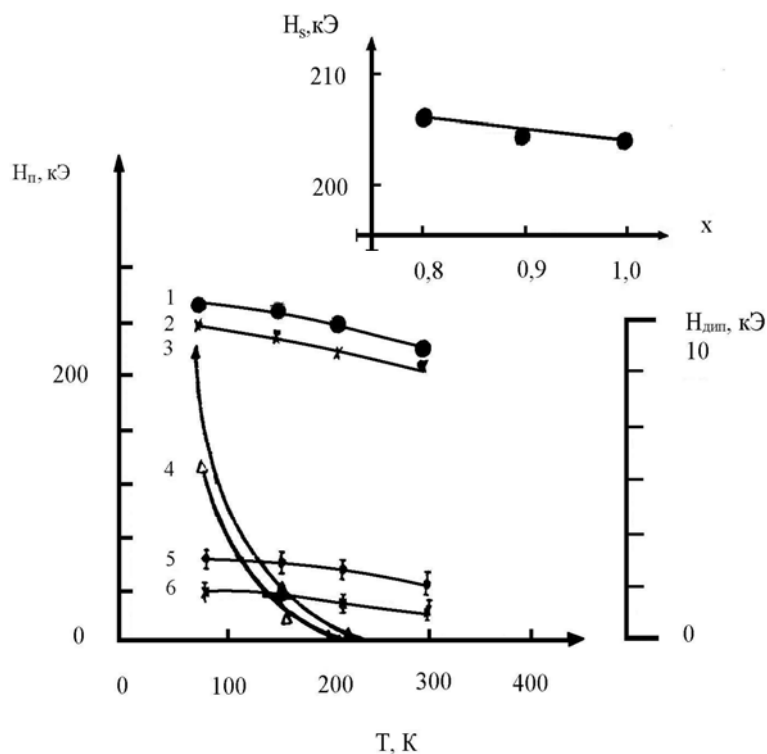


Рис. 118. Температурная зависимость различных вкладов в СТП на ядре

^{57}Fe : 1 – H_S в $\text{Er}_{0,1}\text{Zr}_{0,9}\text{Fe}_2$; 2 – H_S в ZrFe_2 ; 3 – $H_{\text{dip}}^{\text{II}}$ в ZrFe_2 ; 4 – $H_{\text{dip}}^{\text{I}}$ в ZrFe_2 ; 5 – $H_{\text{dip}}^{\text{II}}$ в $\text{Er}_{0,1}\text{Zr}_{0,9}\text{Fe}_2$; 6 – $H_{\text{dip}}^{\text{I}}$ в $\text{Er}_{0,1}\text{Zr}_{0,9}\text{Fe}_2$.

Вставка: Зависимость изотропного вклада от концентрации циркония в $\text{Er}_{1-x}\text{Zr}_x\text{Fe}_2$ при 300 К.

Сверхтонкие поля на ядрах ^{91}Zr изучались методом спин-эхо. Резонансная частота для соединения ZrFe_2 при 77К $\nu_p=49,65$ МГц, что соответствует сверхтонкому полю $H_{\text{ст}}=125$ кЭ. При 10%-ном замещении атомов циркония эрбием резонансная частота смещается незначительно и равна $\nu_p=49,98$ МГц. Форма линии указанных соединений одинакова. Одинаково по сравнению с ZrFe_2 интенсивность ЯМР в $\text{Er}_{0,1}\text{Zr}_{0,9}\text{Fe}_2$ резко уменьшается [201,202]. Кроме того, в них отсутствуют полностью сателлиты, что объясняется малым вкладом в $H_{\text{ст}}$ на ядре ^{91}Zr со стороны атомов эрбия. На рис.119 показана зависимость приведенных сверхтонких полей на ядре ^{91}Zr в соединении $\text{Er}_{0,1}\text{Zr}_{0,9}\text{Fe}_2$ (точки 3) от приведенной температуры. Видно, что эта

зависимость достаточно хорошо совпадает с аналогичной зависимостью для $ZrFe_2$ (точки 2), причем сверхтонкое поле на Zr в $Er_{0,1}Zr_{0,9}Fe_2$ оказалась пропорциональным намагниченности железной подрешетки соединения $ZrFe_2$ (кривая 1). Температурные зависимости результирующей намагниченности σ (рис. 116, кривая 4) и намагниченности подрешетки эрбия σ_{Er} (рис. 116, кривая 7) имеют существенно другой характер: максимум на кривой $\sigma(T)$ и резкое снижение σ_{Er} при температурах значительно ниже точки Кюри. Отсюда следует, что выше азотной температуры магнитная подрешетка эрбия в значительной степени разупорядочена, что согласуется с данными нейтронографических исследований [203].

Можно было предполагать, что замещение редкоземельного иона цирконием увеличивает концентрацию электронов проводимости и приводит к существенному изменению параметров обменного взаимодействия. Однако этого не происходит, что может быть обусловлено двумя причинами. Во-первых, f-d-обменное взаимодействие носит локализованный характер, и изменение структуры и степени заполнения полосы проводимости не оказывает заметного влияния на его величину. Во-вторых, примесные 4d-электроны образуют отдельную зону, не перекрывающуюся ни с полосой проводимости, ни с 3d-зоной переходного элемента.

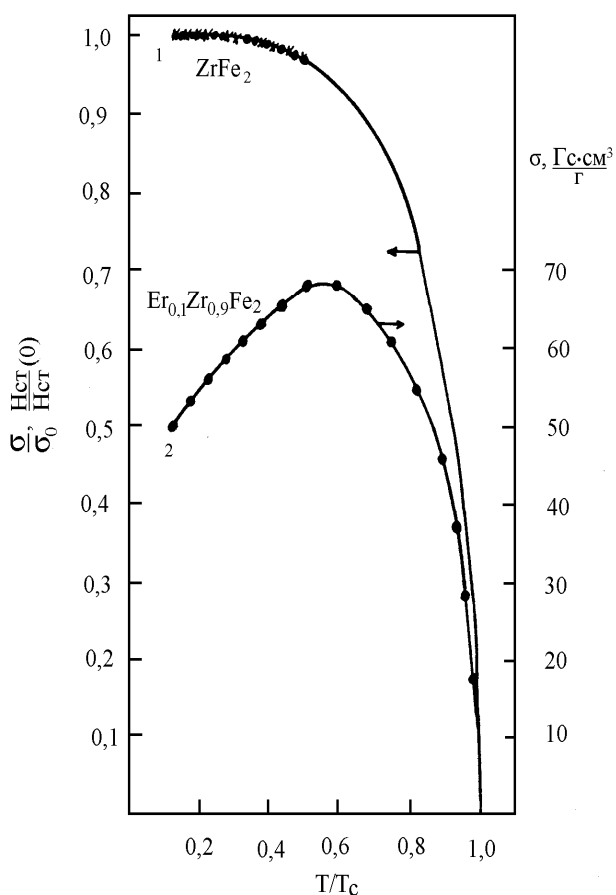


Рис. 119. Приведенная намагниченность σ/σ_0 ZrFe_2 (1) и приведенные сверхтонкие поля $H_{\text{ct}}/H_{\text{ct}}(0)$ для ZrFe_2 (1, *—*) и $\text{Er}_{0,1}\text{Zr}_{0,9}\text{Fe}_2$ (1, •—•). Намагниченность $\text{Er}_{0,1}\text{Zr}_{0,9}\text{Fe}_2$ (2) в зависимости от приведенной температуры.

Альтернативный подход к описанию f-d-взаимодействия не снимается при изучении сверхтонких взаимодействий в 3d-подрешетке: устойчивость электронной структуры атомов железа находит объяснение, как в модели локализованных состояний, так и в модели «жесткой» зоны.

Расчеты плотности электронных состояний [32] показали, что для d-электронов железа плотность состояний для спинов одного направления значительно отличается от плотности состояний для спинов противоположного направления. Это справедливо и для Zr: основная компонента спиновой плотности циркония ниже E_F приходится на спины, направленные противоположно μ_{Fe} . Эти результаты дают следующий обменный механизм:

вышележащий 4d-уровень Zr со спином, совпадающий с μ_{Fe} , соответствует взаимодействию Zr-Zr, а нижележащий со спином противоположного направления располагается между расщепленными за счет обменного взаимодействия состояниями железа. Этот электрон, согласно нашим данным, образует отдельную 4d-полосу, которая не пересекается ни с 3d-состояниями Fe, ни с 5d-состояниями РЗМ.

Таким образом, из результатов исследований, представленных в данном параграфе, можно сделать следующие выводы:

2. При высоких температурах, близких к T_c , намагниченность сплавов $Er_{1-x}Zr_xFe_2$ обусловлена в основном магнитным моментом подрешетки Fe. Магнитное упорядочение редкоземельной подрешетки происходит наиболее интенсивно при более низких температурах.
3. Температура Кюри сплавов $Er_{1-x}Zr_xFe_2$ возрастает с ростом концентрации циркония от значения 590 К ($ErFe_2$) до 628К ($ZrFe_2$).
4. Магнитный момент атома Fe при 77К падает с ростом замещения эрбия цирконием от 1,97 μ_B ($ErFe_2$) до 1,70 μ_B ($ZrFe_2$).
6. Сверхтонкое поле на ядре ^{57}Fe пропорционально магнитному моменту Fe. Дипольные вклады в СТП соединения $ZrFe_2$ при 77К составляют 11 кЭ и 6,5 кЭ и стремятся к нулю уже при 250К.
5. Спиновая плотность, наведенная на ядрах ^{91}Zr , обусловлена атомами Fe т.к. подрешетка эрбия, как следует из наших исследований, находится в значительной степени в разупорядоченном состоянии.
7. «Лишний» 4d - электрон атома циркония располагается между расщепленными за счет обменного взаимодействия состояниями железа, образует отдельную 4d - полосу, которая не пересекается ни с 3d - состояниями Fe, ни с 5d - состояниями РЗМ.

§ 7.3. СТРУКТУРА, МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА И СВЕРХТОНКИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ЯДЕР ^{57}Fe В ФАЗАХ ПЕРЕМЕННОГО СОСТАВА $\text{Gd}_{1-x}\text{Zr}_x\text{Co}_2$

7.3.1. Структура и параметры кристаллической решетки сплавов системы $\text{Gd}_{1-x}\text{Zr}_x\text{Co}_2$

Среди интерметаллических соединений редкоземельных металлов с 3d - переходными металлами особый интерес вызывают соединения RCo_2 со структурой фаз Лавеса C15 . Указанные соединения представляют собой двухподрешеточные магнетики, в которых магнитное упорядочение в подрешетке кобальта Co возникает за счет обменного поля H_{f-d} , действующего со стороны РЗМ – подрешетки [5, 204].

Обменное взаимодействие редкоземельный элемент-кобальт таково, что приводит к ферромагнитному упорядочению для соединений и ферримагнитному упорядочению для соединений тяжелых лантанидов [19]. Возникающий за счет обменного расщепления 3d-зоны максимальный (при 4,2К) магнитный момент кобальта в соединениях с легкими РЗМ изменяется от 0,5 μ_B (PrCo_2 и SmCo_2) до 0,8 μ_B (NdCo_2), в то время как в соединениях с тяжелыми РЗМ μ_{Co} почти постоянен и равен $1 \pm 0,1 \mu_B$ [205]. Соединения с немагнитными редкими землями, а также с иттрием и цирконием (LuCo_2 , YCo_2 и ZrCo_2) являются обменно-усиленными парамагнетиками [206].

В настоящей работе проведены исследования фазового состава, магнитных свойств и ядерного магнитного резонанса (ЯМР) на ядрах кобальта в соединениях $\text{Gd}_{1-x}\text{Zr}_x\text{Co}_2$. Выбор данной системы сплавов обусловлен тем, что в исходном соединении CdCo_2 оба составляющих элемента не имеют орбитального момента. Замещение трехвалентных ионов гадолиния с внешней электронной оболочкой $4f^7 5s^2 5p^6 5d 6s^2$ четырехвалентным цирконием с внешней электронной конфигурацией $4d^2 5s^2$ приводит к изменению концентрации

d-электронов. Это должно отражаться на заполнении гибридной d-зоны и существенно влиять на обменные и сверхтонкие взаимодействия, величина которых зависит от поляризации зонных электронов.

Нами были изготовлены сплавы следующих составов по x : 0; 0,1; 0,2; 0,3; 0,4; 0,5; 0,6; 0,7; 0,8; 0,9; 0,93; 0,95; 0,99; 1,0. Проводились металлографический и рентгеновский анализы. Состав соединений определялся рентгенофлуоресцентным методом.

Нами установлено, что во всем интервале концентраций $0 \leq x \leq 1$ соединения системы $\text{Cd}_{1-x}\text{Zr}_x\text{Co}_2$ однофазны и обладают кубической структурой C15 типа MgCu_2 (кубическая фаза Лавеса) [68].

7.3.2. Магнитные свойства соединений системы $\text{Gd}_{1-x}\text{Zr}_x\text{Co}_2$

7.3.2.1. Исследование намагниченности и парамагнитной восприимчивости сплавов $\text{Gd}_{1-x}\text{Zr}_x\text{Co}_2$

Известно, что соединение ZrCo_2 является зонным парамагнетиком, для которого не выполняется критерий Стонера [32]:

$$W \cdot N(E) \geq 1,$$

где W – обменная энергия, приходящая на 1 электронную пару, $N(E)$ – плотность состояний электронов у поверхности Ферми.

В связи с чем представляло интерес изучить влияние изоморфного замещения гадолиния четырехвалентным цирконием на магнитное состояние кобальта в системе $\text{Gd}_{1-x}\text{Zr}_x\text{Co}_2$, т.к. наличие добавочного 4d - электрона может изменить плотность состояний в гибридной d - зоне сплава.

Для решения данной задачи нами проведены измерения намагниченности. Намагниченность измерялась на маятниковом магнитометре в интервале температур от 77 до 800 К в магнитных полях до 13 кЭ и на

вибрационном магнитометре со сверхпроводящим соленоидом в поле до 45 кЭ при температурах от 4,2 до 300К [189].

На рис. 120 приведены изотермы удельной намагниченности $\sigma(T)$ при 4,2К соединений системы $Gd_{1-x}Zr_xCo_2$.

Для сплавов с $x = 0,1 \div 0,8$ на кривых $\sigma(H)$ наблюдается магнитное насыщение. Видно, что с увеличением концентрации Zr намагниченность сплавов уменьшается. У составов с $x=0,9$ и $0,93$ в полях выше 20 кЭ происходит линейный рост намагниченности. Для соединения $ZrCo_2$ кривые $\sigma(H)$ являются линейными во всем исследованном интервале полей и температур. Экстраполяцией к $H \rightarrow \infty$ кривых намагничивания, построенных в функции $1/H$, была определена намагниченность насыщения.

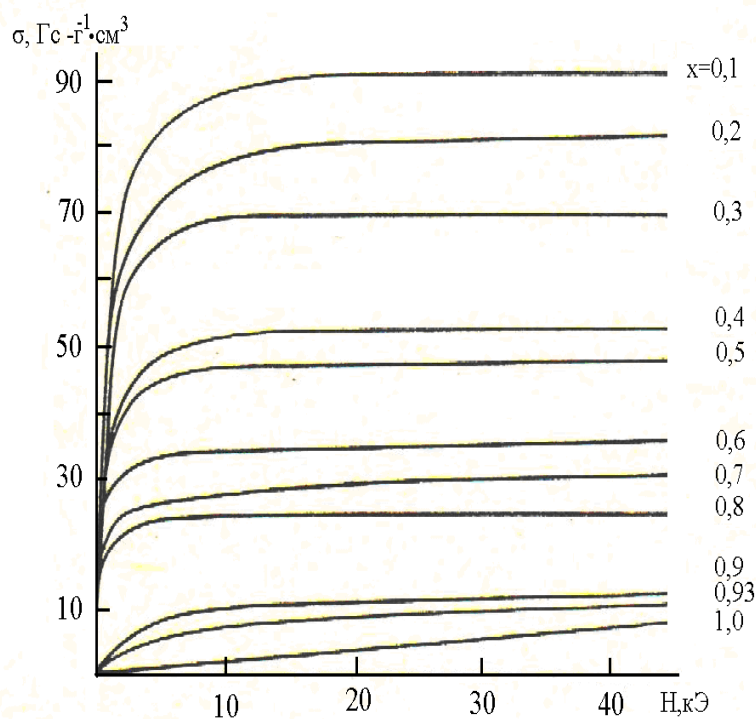


Рис. 120. Изотермы намагниченности при 4,2 К для образцов системы $Gd_{1-x}Zr_xCo_2$.

Значения σ_0 , определенные при 4,2К, линейно убывают с ростом концентрации Zr и оказываются равными нулю при $x=0,96$ (рис. 121, кривая 1). Критической концентрацией возникновения ферримагнетизма в данных сплавах является сплав с 4ат.% Gd. Отметим, что магнитоупорядоченное состояние в изоструктурной системе сплавов $Gd_{1-x}Y_xCo_2$ возникает при более высоком содержании Gd (20ат.% Gd) [207].

При всех концентрациях циркония намагниченность подрешетки кобальта меньше намагниченности подрешетки гадолиния, поэтому на кривых $\sigma(x)$ (рис. 121, кривая 4) и $\sigma(T)$ точки магнитной компенсации не наблюдается (рис. 122). Температура Кюри T_c , определенная методом термодинамических коэффициентов [174] (рис. 121, кривая 2), изменяется в соединениях $Gd_{1-x}Zr_xCo_2$ нелинейно с концентрацией Zr, причем при $x>0,4$ она уменьшается быстрее, а при $x<0,4$ - медленнее с уменьшением содержания Gd по сравнению с изоструктурной системой $Gd_{1-x}Y_xCo_2$ [207], в которой наблюдается почти линейная зависимость $T_c(x)$.

Магнитный момент μ_{Co} , приходящийся на ион кобальта при 4,2 К, оценивался из значения магнитного момента насыщения μ_{Co} , рассчитанного на формульную единицу при 4,2 К. Если предположить, что магнитный момент иона Gd равен его значению для изолированного трехвалентного иона $\mu_{Gd} = 7\mu_B$ (μ_B - магнетон Бора), то на основе ферримагнитной модели можно найти, как

$$\mu_{Co} = \frac{1}{2} [(1-x)\mu_{Gd} - \mu_{ф.ед.}].$$

Из рис. 121 (кривая 1) следует, что величина μ_{Co} при $x>0,2$ уменьшается по параболическому закону

$$\mu_{Co}(x) = \mu_{Co}(0) [(0,96)^2 - x^2],$$

где $\mu_{Co}(0)$ - значения μ_{Co} при $x=0$. При $x=0,96$ магнитный момент $\mu_{Co}=0$. Следовательно, магнитный момент кобальта изменяется в довольно широких пределах от $1,06\mu_B$ в $GdCo_2$ до $0,03\mu_B$ в $Gd_{0,5}Zr_{0,95}Co_2$ [208, 209]. Соединение $ZrCo_2$ является парамагнетиком Паули.

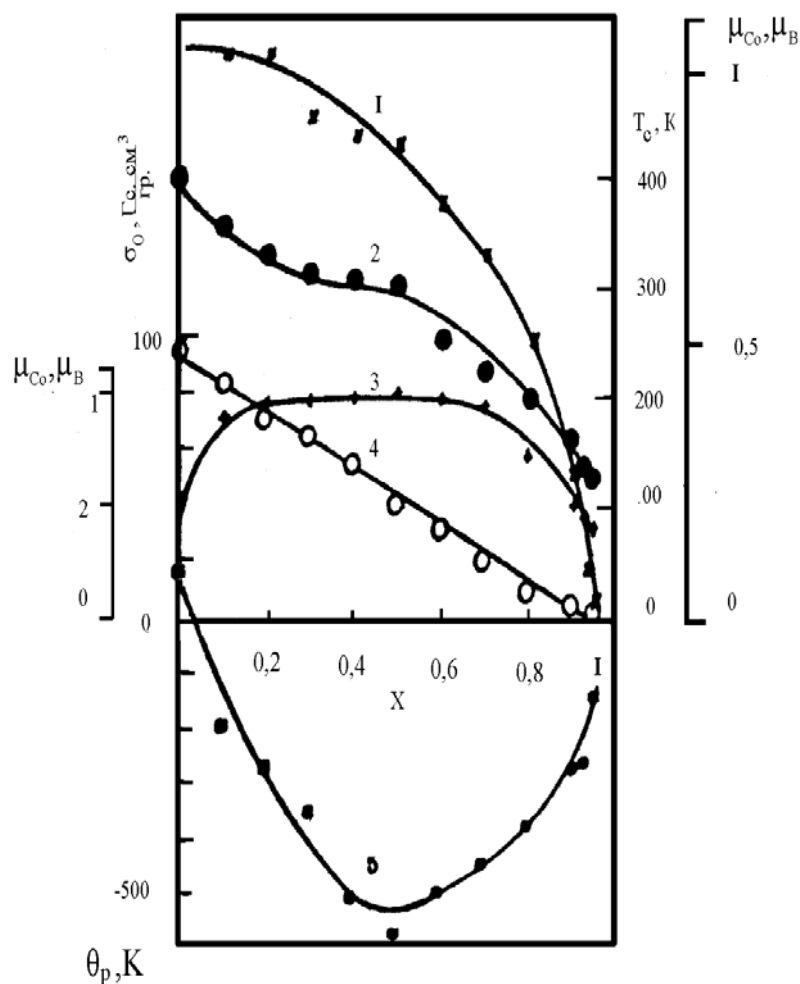


Рис. 121. Зависимость магнитного момента кобальта μ_{Co} (кр. 1), температуры Кюри T_c (кр. 2), намагниченности насыщения σ_0 (кр. 4), эффективного магнитного момента кобальта $\mu_{\text{эф}}$ (кр.3) и парамагнитной точки Кюри θ_p (кр. 5) соединений $Gd_{1-x}Zr_xCo_2$ от концентрации циркония.

Уменьшение μ_{Co} при увеличении концентрации Zr обусловлено заполнением гибридизированной d-зоны и уменьшением обменного расщепления подзон с положительным и отрицательным значениями спина. Согласно теории косвенного обмена в РЗМ и их сплавах обменная энергия определяется двумя факторами:

1. концентрацией электронов проводимости;
2. фактором де Жена (эффективным спином РЗМ - подрешетки в нашем случае).

Поэтому нелинейное поведение T_c с увеличением концентрации циркония в системе $Gd_{1-x}Zr_xCo_2$ можно объяснить влиянием сразу обоих факторов, тогда как в системе $Gd_{1-x}Y_xCo_2$ изменяется только эффективный спин РЗ - подрешетки.

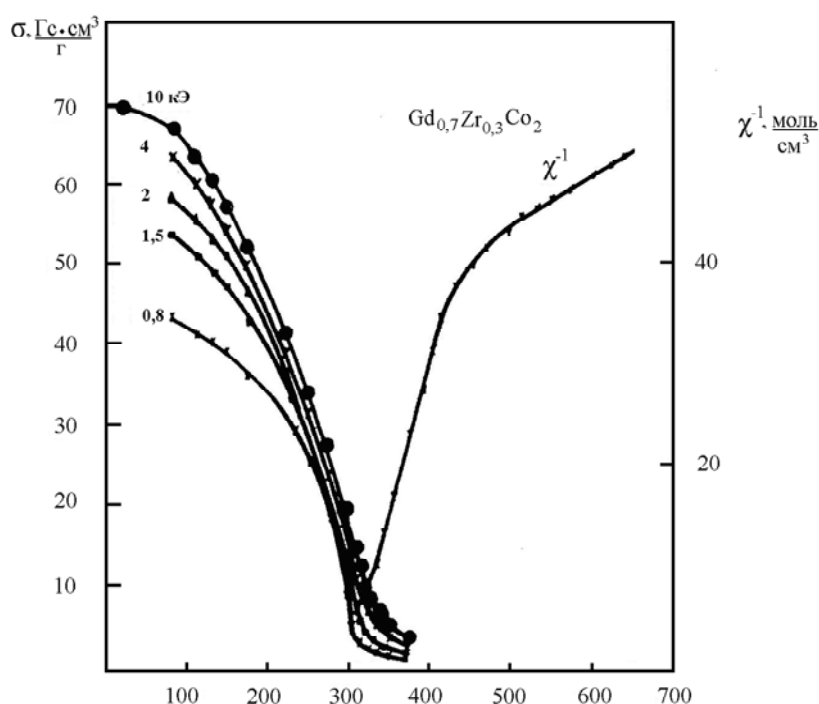


Рис. 122. Температурная зависимость намагниченности соединения $Gd_{0,7}Zr_{0,3}Co_2$.

Для получения информации о величине интегралов внутри и междошрешеточных обменных взаимодействий в системе $Gd_{1-x}Zr_xCo_2$ мы провели измерение парамагнитной восприимчивости в интервале температур выше температур Кюри соответствующих сплавов до 800К в полях 13кЭ [210, 211]. На рис. 123 приведена температурная зависимость парамагнитной восприимчивости соединений $Gd_{1-x}Zr_xCo_2$. При $T > T_c$ обратная восприимчивость этих соединений описывается законом Нееля [19]:

$$\frac{1}{\chi - \chi_p} = \frac{1}{\chi_0} + \frac{T}{C} - \frac{\delta}{T - T_c},$$

где χ_p – парамагнитная восприимчивость Паули, обусловленная магнитным моментом электронов проводимости, C – постоянная Кюри, T_c – температура Кюри, χ_0 , δ , T_c – определяются экспериментально и зависят от коэффициентов молекулярного поля.

Согласно данным [212], парамагнитная восприимчивость Паули χ_p в соединениях RCo_2 пренебрежимо мало по сравнению с восприимчивостью образца и равна $\chi_p = 10^{-4} \text{Гс} \cdot \text{см}^3 / \text{ф.ед.}$. Наличие прямолинейного участка на кривых $\chi^{-1}(T)$ позволило экспериментально определить постоянную Кюри C по углу наклона кривой $\chi^{-1}(T)$. Из определенных значений константы C был найден эффективный магнитный момент $\mu_{\text{эф}}$ по формуле:

$$C = \frac{N_A \cdot \mu_{\text{эф}}^2}{3k_B},$$

где N_A - число Авогадро, k_B - постоянная Больцмана.

Зная величину $\mu_{\text{эф}}$ можно найти эффективный магнитный момент кобальта $\mu_{\text{эф}}^{Co}$, если использовать соотношение, связывающее магнитный момент соединения $\mu_{\text{эф}}$ с магнитными моментами ионов из подрешеток Gd и Co:

$$\mu_{\text{эф}}^2 = (1-x)^2 * (\mu_{\text{эф}}^{Gd})^2 + 2(\mu_{\text{эф}}^{Co})^2.$$

Полученные значения $\mu_{\text{эф}}^{Co}$ представлены на рис. 121 (кривая 3). Видно, что при замещении гадолиния цирконием $\mu_{\text{эф}}^{Co}$ сначала растет до

максимального значения $4,2\mu_B$ в соединении $Gd_{1-x}Zr_xCo_2$, после чего происходит уменьшение $\mu_{эф}^{Co}$ при возрастании концентрации циркония. Значение $\mu_{эф}^{Co} \approx 2,1\mu_B$, полученное нами для $GdCo_2$, хорошо согласуется с данными работ [19, 213]. Интересно отметить, что $\mu_{эф}^{Co}$ в изоструктурных соединениях $Gd_{1-x}Y_xCo_2$ монотонно уменьшается при возрастании концентрации иттрия [207].

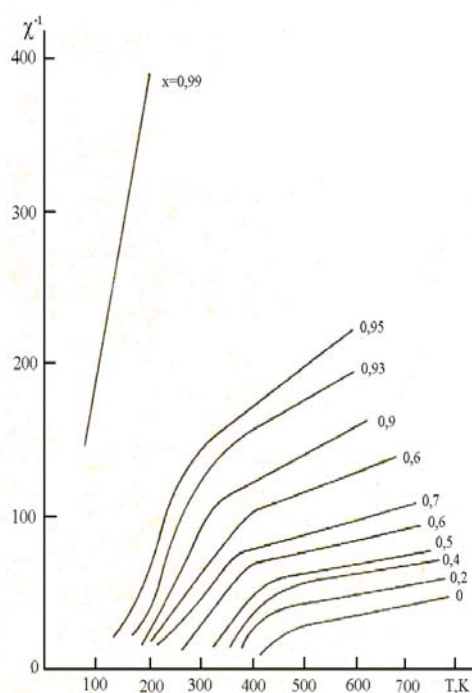


Рис. 123. Температурная зависимость обратной восприимчивости соединений системы $Gd_{1-x}Zr_xCo_2$. $H=13kЭ$.

На рис.121 (кривая 5) представлена также парамагнитная температура Кюри θ_p , определенная при температурах, значительно превышающих T_c , в области, где выполняется соотношение $\frac{1}{\chi} = \frac{T - T_c}{C}$. Видно, что θ_p , являясь положительной величиной в $GdCo_2$ при увеличении концентраций Zr в соединениях $Gd_{1-x}Zr_xCo_2$ становится отрицательной, достигает по абсолютной величине максимальных значений $\theta_p \approx -570K$ при $x \approx 0,5$ после чего при $x > 0,7$ ее абсолютная величина уменьшается.

Из сказанного можно предположить, что при концентрациях $x > 0,7$ происходит быстрое заполнение подзоны $3d\downarrow$, что уменьшает магнитный момент кобальта, величину парамагнитной температуры Кюри и увеличивает абсолютную величину интегралов обмена. Результаты исследования магнитных характеристик соединений системы $Gd_{1-x}Zr_xCo_2$ приведены в таблице 17.

Таблица 17.

Основные магнитные характеристики соединений системы $Gd_{1-x}Zr_xCo_2$.

Соединение (x)	σ , Гс*см ³ /Г	μ , $\mu_B/\text{ф.ед.}$	μ_{Co}, μ_B	T_c , К	$\mu_{эф}^{Co}, \mu_B$	C	$\mu_{эф}, \mu_B$
0	99,20	4,89	1,06	400	2,10	9,6	8,76
0,1	85,62	4,12	1,09	358	3,52	12,32	9,93
0,2	70,23	3,30	1,10	327	3,78	12,32	9,93
0,3	67,77	3,10	0,91	311	3,91	12,00	9,80
0,4	55,09	2,45	0,87	308	3,91	11,20	9,46
0,5	38,17	1,66	0,92	307	4,20	12,80	10,00
0,6	30,54	1,29	0,76	247	3,98	10,00	8,94
0,7	19,00	0,78	0,66	208	3,87	8,80	8,39
0,8	9,90	0,39	0,50	200	2,80	3,24	5,31
0,9	4,40	0,17	0,27	173	1,94	2,40	4,38
0,93	8,00	0,31	0,09	136	1,79	1,92	3,92
0,95	7,60	0,29	0,03	127	1,78	1,69	3,75
0,99	-	-	-	-	-	-	-
1,00	-	-	-	-	-	-	-

В работе [68] представлены результаты вычислений интегралов внутри - и междошрешеточных обменных взаимодействий для данной системы сплавов.

Таким образом, можно утверждать:

1. Магнитные свойства соединений $Gd_{1-x}Zr_xCo_2$ хорошо описываются в модели двух магнитных подрешеток с антипараллельной ориентацией магнитных моментов, соответствующих атомам кобальта и гадолиния.

2. Магнитный момент кобальта является наведенным редкоземельной подрешеткой и, как следствие, очень чувствителен к своему окружению. Замещение 4 ат.% атомов циркония атомами гадолиния приводит к расщеплению 3d - зоны кобальта под действием обменного поля со стороны РЗМ подрешетки.

Следовательно, в области концентрации циркония $x = 0,96$ в системе сплавов $Gd_{1-x}Zr_xCo_2$ при комнатной температуре происходит магнитный фазовый переход парамагнетизм – ферромагнетизм.

3. Магнитный момент кобальта μ_{Co} уменьшается с уменьшением содержания гадолиния от $1,06\mu_B$ в $GdCo_2$ до $0,03\mu_B$ в $Gd_{0,5}Zr_{0,95}Co_2$.

4. Эффективный магнитный момент кобальта в $GdCo_2$ равен $2,1\mu_B$, с ростом концентрации циркония он возрастает до значения $4,2\mu_B$ при $x = 0,5$.

При $x > 0,5$ $\mu_{эф}^{Co}$ уменьшается и при $x = 0,99$ $\mu_{эф}^{Co} = 0$.

5. Нелинейная зависимость температуры Кюри T_c и магнитного момента кобальта μ_{Co} в указанных соединениях в зависимости от концентрации циркония дают возможность утверждать о более сильном влиянии «добавочного» 4d - электрона циркония на величину обменных междошрешеточных взаимодействий, и следовательно, на поляризацию электронной спиновой плотности в зоне проводимости.

7.3.2.2. Магнитострикция сплавов системы $Gd_{1-x}Zr_xCo_2$ и методика разделения вкладов в объемную магнитострикцию.

В силу того, что магнитный момент кобальта является индуцированным [5], все свойства магнетика, обусловленные поляризацией подрешетки Co, очень чувствительны к изменению локального окружения. Согласно [68], в соединении $GdCo_2$ молекулярное поле межподрешеточного обмена $H_{fd} = 2,5 \cdot 10^6$ кЭ обуславливает магнитное упорядочение подрешетки кобальта при сравнительно высоких температурах ($T_c = 400K$). При замещении атомов гадолиния немагнитными атомами циркония обменное поле, действующее со стороны РЗМ – подрешетки H_{fd} должно уменьшиться, что должно приводить к ряду эффектов, зависящих от его величины. Обменные поля, приводящие к магнитному упорядочиванию, – одна из причин магнитострикционных деформаций. При охлаждении ниже точки Кюри вместе со спонтанной намагниченностью возникает спонтанная деформация решетки – спонтанная магнитострикция. Большое практическое значение имеет индуцированная полем магнитострикция. Поэтому представляло интерес исследовать магнитострикцию при замещении атомов Gd атомами немагнитного Zr в соединениях $Gd_{1-x}Zr_xCo_2$.

Выбор системы сплавов обусловлен тем, что взаимодействие R-Co является косвенным и осуществляется через электроны проводимости. Увеличение содержания четырехвалентного Zr, как было сказано выше, должно приводить к изменению концентрации d- электронов, что окажет существенное влияние на обменные взаимодействия, величина которых зависит от поляризации зонных электронов. Проведенные нами ранее систематические исследования магнитных свойств и сверхтонких взаимодействий в данных соединениях [210, 214] обнаружили заметное изменение зонной структуры сплавов в области концентрации циркония $0,2 < x < 0,5$.

Цель данного исследования состояла в изучении влияния зонной структуры сплавов на объемную магнитострикцию соединений $Gd_{1-x}Zr_xCo_2$.

Измерения нами проводились во внешних магнитных полях до 13кЭ и температурах от 77 до 360К.

Исходное соединение $GdCo_2$ – ферромагнетик с температурой Кюри $T_c=400K$ [68], что хорошо согласуется с литературными данными [5, 205], а $ZrCo_2$ – парамагнетик Паули [206]. В силу того, что магнитострикция зонных парамагнетиков мала по величине и для ее уверенного определения необходимы поля порядка 10 Тл, магнитострикцию соединения $ZrCo_2$, а также магнитоупорядоченных сплавов $Gd_{0,2}Zr_{0,8}Co_2$ и $Gd_{0,1}Zr_{0,9}Co_2$ измерить не удалось, в полях 13 кЭ она оказалась меньше предела чувствительности установки.

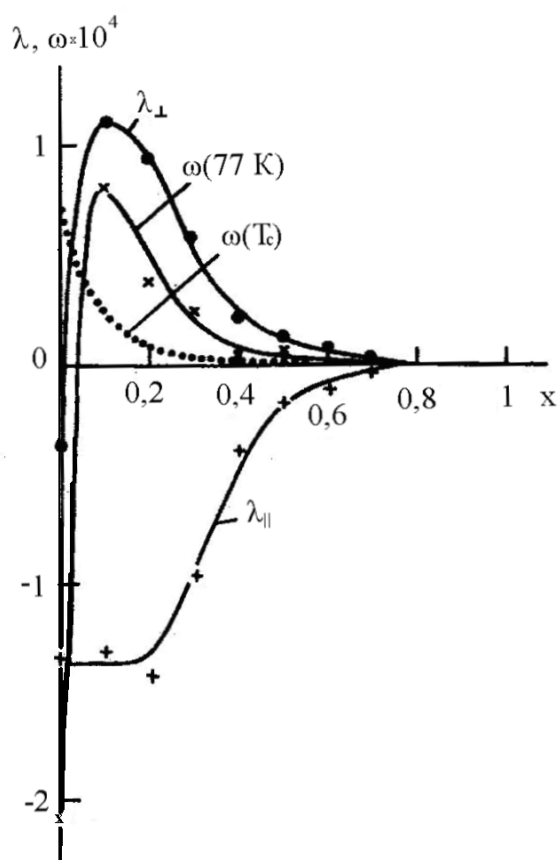


Рис. 124. Концентрационная зависимость продольной ($\lambda_{||}$), поперечной (λ_{\perp}) магнитострикции насыщения при 77К, объемной магнитострикции (ω) при 77К и в области точек Кюри в поле 13кЭ для соединения $Gd_{1-x}Zr_xCo_2$.

На рис. 124 показано поведение продольной и поперечной магнитострикции при 77 К в поле 13 кЭ в зависимости от состава образцов. Если величина продольной магнитострикции λ_{\parallel} остается отрицательной во всей области замещения гадолиния цирконием, поперечная магнитострикция λ_{\perp} изменяет знак уже при малом содержании циркония. Одновременно на рисунке показано поведение объемной магнитострикции ω , вычисленной из соотношения:

$$\omega = \lambda_{\parallel} + 2\lambda_{\perp}. \quad (1)$$

Изотермы магнитострикции оказываются подобными для всех образцов. В полях до 13кЭ кривые $\lambda_{\parallel}(H)$ и $\lambda_{\perp}(H)$ не достигают насыщения. Для всех составов λ_{\perp} имеет положительный знак, а λ_{\parallel} – отрицательный при $T < T_c$ (T_c - температура Кюри). Вблизи температуры Кюри величина λ_{\parallel} изменяет знак, становясь положительной. В самой точке Кюри λ_{\parallel} и λ_{\perp} имеют максимум (рис. 125), который обусловлен магнитострикцией парапроцесса, носящей объемный характер ($\lambda_{\parallel} > 0$, $\lambda_{\perp} > 0$) и связанной с изменением истинной намагниченности. Согласно нашим измерениям, объемная магнитострикция $GdCo_2$ при 77К $\omega = -2,1 \cdot 10^{-4}$. По-видимому, большая вынужденная ω , наблюдаемая в $GdCo_2$, обусловлена значительной спонтанной объемной магнитострикцией.

В соединениях RCo_2 , наряду с объемными эффектами, обусловленными зонным магнетизмом кобальтовой подсистемы, существуют большие анизотропные эффекты, приводящие к существенным аномалиям кристаллической структуры соединений в магнитоупорядоченном состоянии.

Анизотропная магнитострикция характеризуется величиной $\lambda_a = \frac{2}{3} (\lambda_{\parallel} - \lambda_{\perp})$ и при 77К для $GdCo_2$ $\lambda_a = -1 \cdot 10^{-4}$. С ростом концентрации циркония монотонно уменьшается и исчезает при $x > 0,8$ [215, 216]. Согласно одноионной модели, анизотропная магнитострикция обусловлена взаимодействием анизотропного облака 4f-электронов с кристаллическим

полам решетки. Поскольку Gd находится в s-состоянии, то его орбитальный момент равен нулю. Следовательно, большая анизотропная магнитострикция, наблюдаемая в сплавах замещения $Gd_{1-x}Zr_xCo_2$ обусловлена наличием у ионов Co локализованной части спиновой плотности 3d-электронов [68].

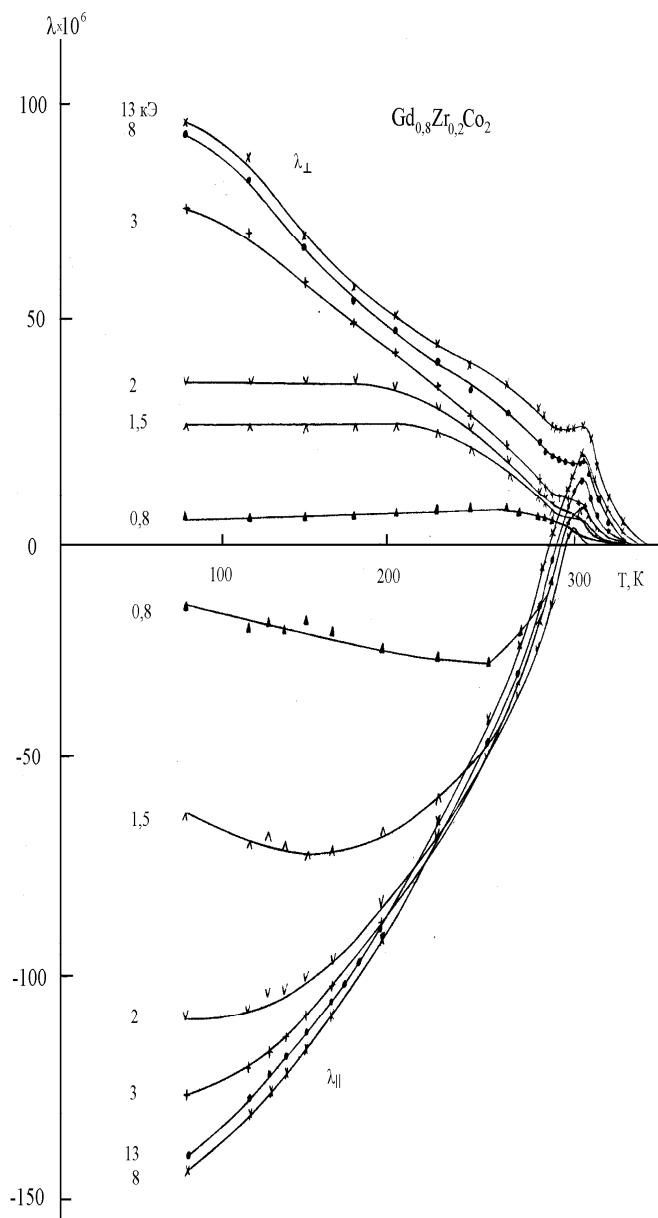


Рис. 125. Температурная зависимость продольной λ_{\parallel} и поперечной λ_{\perp} магнитострикции соединений $Gd_{0.8}Zr_{0.2}Co_2$.

Вычисления магнитострикции на основе зонной модели [217-220] показывают, что существуют два вклада в объемную спонтанную магнитострикцию, один из которых обусловлен зависимостью ширины зоны от объема ячейки, а другой – зависимостью обменных интегралов от атомного объема [221]. До сих пор неизвестно, как разделить эти вклады в объемную магнитострикцию ω , полученную из экспериментально измеренных значений $\lambda_{||}$ и λ_{\perp} в зависимости от концентрации и температуры. Нами предпринята попытка такого разделения для соединений $Gd_{1-x}Zr_xCo_2$. Известно [174], что в области температур, близких к T_c , при любом фиксированном значении T магнитострикция изменяется пропорционально квадрату намагниченности. На рис.126 показана зависимость объемной магнитострикции, определенной по соотношению (1), вблизи температур Кюри сплавов $Gd_{1-x}Zr_xCo_2$. Из рисунка видно, что величина ω действительно изменяется пропорционально квадрату истинной намагниченности парапроцесса:

$$\omega = \beta * I^2 . \quad (2)$$

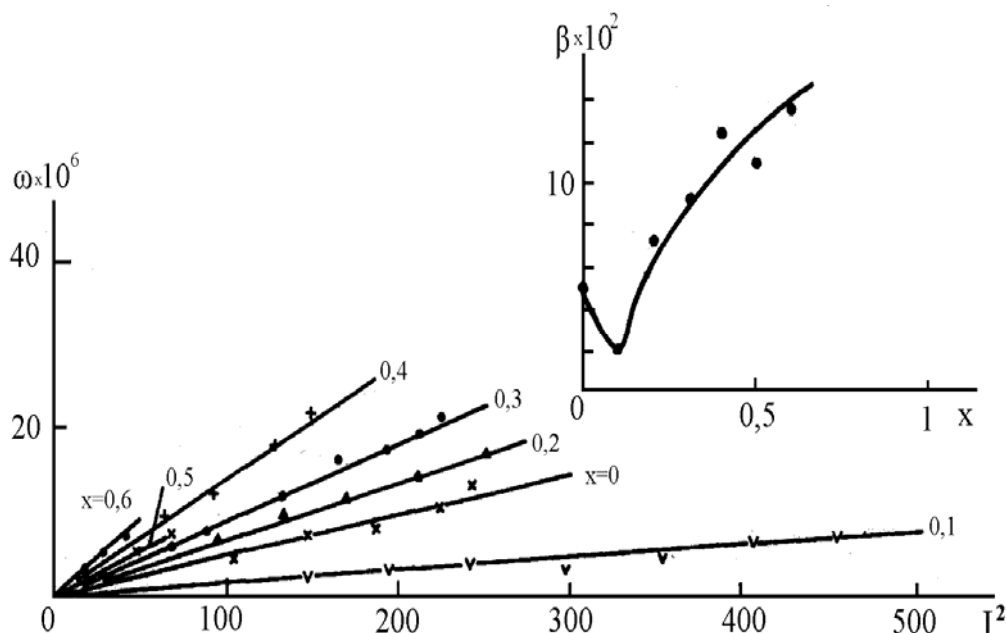


Рис. 126. Зависимость объемной магнитострикции соединений $Gd_{1-x}Zr_xCo_2$ от квадрата намагниченности в области точек Кюри.

Концентрационная зависимость коэффициента β приводится на вставке к рис. 126. Видно, что с возрастанием концентрации Zr сначала происходит некоторое уменьшение, а затем резкое возрастание коэффициента β . Согласно теории [222], значение β пропорционально производной от обменного интеграла по атомному объему $\beta \approx dA/d\ln V$.

Из рис. 126 можно сделать вывод о существенном изменении $dA/d\ln V$ при увеличении концентрации Zr. Это объясняется сильным уменьшением намагниченности которое своим действием перекрывает эффект увеличения β .

Объемная обменная магнитострикция насыщения ω_0 , обусловленная зависимостью обменных интегралов от объема, пропорциональна квадрату спонтанной намагниченности I_s^2 : $\omega_0 = \beta * I_s^2$, где β - тот же коэффициент, что и в выражении (2). При строгом анализе этого соотношения, конечно, необходимо учитывать изменение упругих модулей, но в первом приближении для ограниченного температурного интервала их изменением можно пренебречь. Из известных значений β и I_s^2 , легко найти температурную и концентрационную зависимости величины ω_0 для соединений $Gd_{1-x}Zr_xCo_2$ [221, 222].

Результаты расчета для $GdCo_2$ и $Gd_{0,9}Zr_{0,1}Co_2$ представлены на рис.127. Видно, что как по знаку и величине, так и по характеру температурной зависимости вычисленная обменная магнитострикция ω_0 резко отличается от экспериментально определенной объемной магнитострикции ω .

Например, в соединении $GdCo_2$ $\omega_0 > 0$ во всем исследованном температурном интервале, тогда как $\omega < 0$ везде, кроме окрестности точки Кюри. В самой точки Кюри различие ω и ω_0 можно объяснить тем, что первая величина пропорциональна квадрату спонтанной намагниченности I_s , а вторая – квадрату истинной намагниченности, индуцированной полем I .

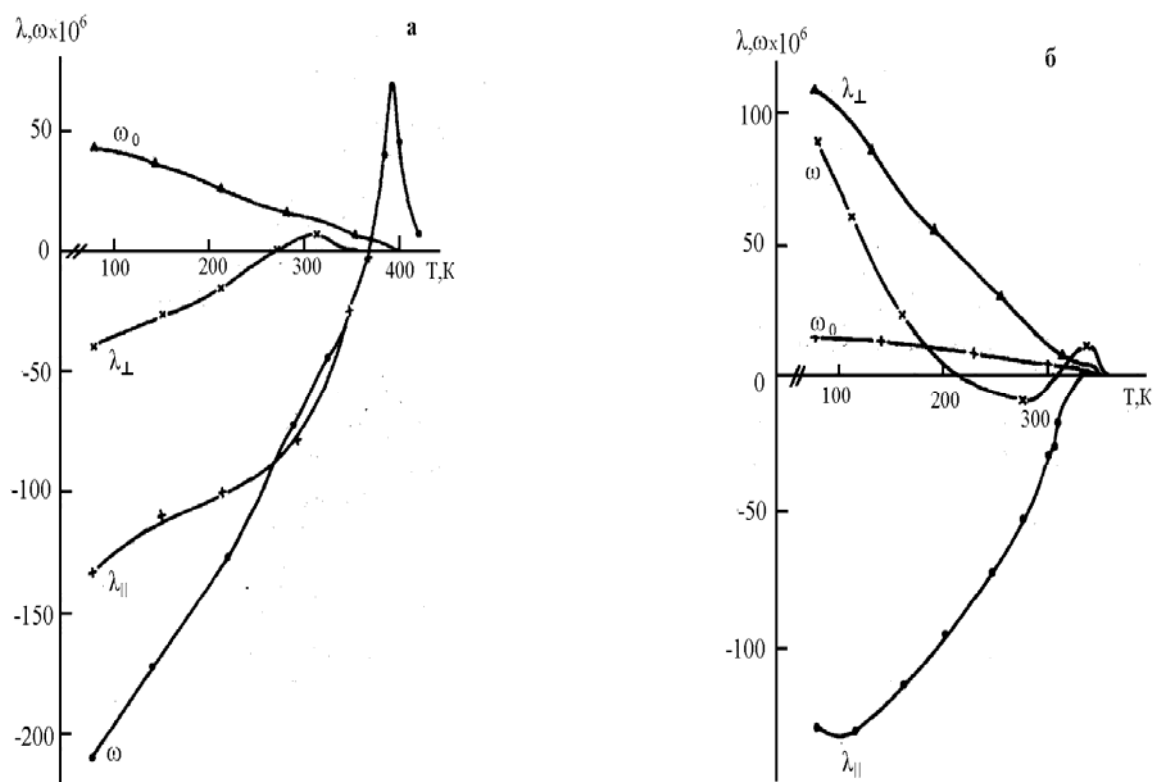


Рис. 127. Зависимость продольной (λ_{\parallel}), поперечной (λ_{\perp}), индуцированной полем объемной (ω) и обменной (ω_0) магнитострикции от температуры в соединениях $GdCo_2$ (а) и $Gd_{0,9}Zr_{0,1}Co_2$ (б) в поле 13 кЭ.

Однако при температурах, значительно меньших T_c , истинное намагничивание дает незначительный вклад в общую намагниченность, при этих температурах ω и ω_0 должны быть пропорциональны друг другу, что должно в свою очередь приводить к подобной зависимости обеих величин от концентрации и температуры. В действительности этого не наблюдается (см. рис.127), так что нетрудно прийти к выводу о наличии второго, большого по величине вклада ω_z , обусловленного изменением зонной структуры. На рис. 128 приведены значения ω_z , для исследованных составов, определенные из соотношения $\omega_z = \omega_H - \beta I_S^2$, где ω_H – объемная магнитострикция в поле 13 кЭ.

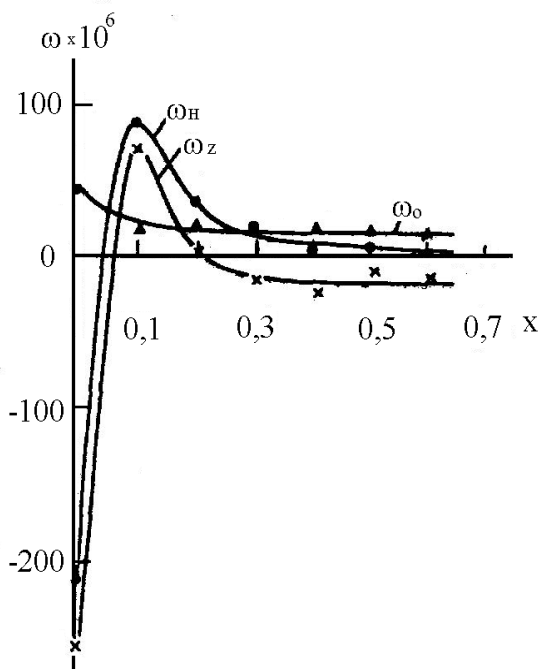


Рис. 128. Концентрационная зависимость объемной (ω_H), обменной (ω_0) и зонной (ω_z) магнитострикции в соединениях $Gd_{1-x}Zr_xCo_2$ поле 13 кЭ при $T=77$ К.

В силу того, что обменная магнитострикция βI_S^2 , везде положительна и сравнительно слабо зависит от концентрации x (см. рис. 128), легко видеть, что у $GdCo_2$ значение зонной магнитострикции $\omega_z < 0$, но при увеличении содержания циркония ($0 < x < 0,2$) становится положительным, а при $x > 0,2$ снова меняет знак. Следовательно, ω_z имеет совершенно другую концентрационную зависимость, чем ω_0 . Сравнивая ω_H , ω , ω_0 , и ω_z можно заметить (рис. 128), что, за исключением $GdCo_2$, у всех составов при $x > 0$, $\omega_0 > 0$, а $\omega_z < 0$. Магнитные свойства системы $Gd_{1-x}Zr_xCo_2$ хорошо описываются в приближении зонной модели [210], поэтому можно предложить, что этот второй вклад ω_z имеет зонный характер. Следует иметь в виду, что ω и ω_z характеризует магнитострикцию, индуцированную полем.

С целью определения спонтанной магнитострикции ω_s , которая возникает в образце вследствие магнитного упорядочения ниже температуры Кюри в отсутствие магнитного поля, нами было измерено тепловое расширение сплавов с помощью тензодатчиков. Вычитанием из кривых теплового

расширения для каждого соединения при $x \neq 0$ кривой теплового расширения $ZrCo_2$ получены значения спонтанной объемной магнитострикции ω_s . Для состава $GdCo_2$ $\omega_s = 8 \cdot 10^{-4}$. Используя ранее найденные значения константы магнитообъемной связи $k = 7 \cdot 10^{-3} \mu_B^{-2}$ [222], можно определить значение магнитного момента кобальта: $\mu_{Co} = 1,05 \mu_B$. С увеличением содержания Zr значение ω_s падает и при $x > 0,6$ изменяет знак с положительного на отрицательный. Следует отметить, что при $x > 0,6$ равны нулю ω и ω_s .

Зависимость обменной стрикции ω_0 при этой же температуре имеет совершенно другой характер. Она монотонно уменьшается с возрастанием концентрации элемента, оставаясь все время положительной. Следовательно, изучение индуцированной полем ω и спонтанной магнитной ω_s указывает на наличие другого вклада ω_z (кроме обменного), обусловленного изменением зонной структуры. Согласно зонной модели, спонтанная объемная магнитострикция зонных ферромагнетиков при условии постоянства обменных интегралов может быть представлена в виде [222] :

$$\omega_s = (\Gamma_w \Delta U + \Gamma_{ex} \Delta E_{ex}),$$

где ΔE_{ex} – обменная энергия, $\Gamma_w = -d \ln W / d \ln \Omega$, Ω – атомный объем, W – ширина зоны, $\Gamma_{ex} = -d \ln E_{ex} / d \ln \Omega$, а ΔU – величина, связанная с обменным расщеплением зоны. Эта модель применима только для систем, где магнетизм обусловлен лишь электронами 3d-зоны: $Y(Fe_{1-x}Co_x)_2$, $Zr(Fe_{1-x}Co_x)_2$ и др. Наличие подрешетки гадолиния может существенно изменить результат. Однако и в этом случае можно выделить обменный вклад $\omega_0 \approx dJ_{ex} / d \ln \Omega$

и зонный вклад

$$\omega_z \approx \frac{d}{d\Omega} \left[\frac{N(E_f)}{1 - \Gamma N(E_f)} \right],$$

где J_{ex} – интеграл обменного взаимодействия между 4f-моментами и d-зоной, $N(E_F)$ – плотность состояний в d-зоне на уровне Ферми, Γ – величина обменного интеграла, описывающего взаимодействия внутри d-зоны.

Известно [199], что при образовании интерметаллических соединений возникает гибридная d-зона, образованная гибридизацией 3d-зоны 3d –

металла и 5d –зоны РЗМ - элементов, заполнение которой оказывает существенное влияние не только на устойчивость данной фазы, но и на распределение электронной спиновой плотности. Как показали самосогласованные вычисления электронной структуры соединения $ZrCo_2$ на основе метода присоединенных плоских волн и теории локальной плотности состояния при учете обменно-корреляционного потенциала, атомы циркония дают заметный вклад в суммарную плотность d- состояний вблизи уровня Ферми, хотя преобладающей частью остается вклад локальной плотности d-электронов кобальта. Замещение трехвалентного гадолиния четырехвалентным цирконием приводит к смещению уровня Ферми в сторону более высоких значений энергии, соответствующих более низкой плотности состояний. Кроме того, с введением циркония уменьшается обменное поле, расщепляющее d-зону. Изменение зонной структуры в соединениях $Gd_{1-x}Zr_xCo_2$ приводит к изменению знака зонной магнитострикции при увеличении концентрации циркония. Эти выводы согласуются с результатами магнитных исследований [210, 211], где обнаружена существенная перестройка гибридной d-зоны в области концентраций $0,2 \leq x \leq 0,5$.

Таким образом, проведенные нами исследования показали, что в обменной магнитострикции можно выделить вклад, обусловленный зонным магнетизмом подрешетки Co. Его зависимость от температуры и концентрации обусловлена определенной перестройкой гибридной d-зоны.

Из наших исследований следует:

1. Поперечная магнитострикция соединения системы $Gd_{1-x}Zr_xCo_2$ положительна во всем интервале исследованных температур, а продольная – отрицательна. Вблизи T_c продольная магнитострикция меняет знак у всех составов и в самой точке Кюри имеет максимум, обусловленный магнитострикцией парапроцесса.
2. Анизотропная магнитострикция в соединениях системы $Gd_{1-x}Zr_xCo_2$ достаточно велика. Для $GdCo_2$ при 77К $\lambda_a = -1 \cdot 10^{-4}$. С ростом концентрации циркония монотонно уменьшается и исчезает при $x > 0,8$.

3. Объемная магнитострикция указанных соединений обусловлена зонным характером магнетизма подрешетки кобальта. Для соединений $GdCo_2$ при 77К она отрицательна $\omega = -2,1 \cdot 10^{-4}$. С замещением атомов кобальта цирконием происходит изменение знака ω с отрицательного на положительный при 10 ат.% циркония. Для соединения $Gd_{0,1}Zr_{0,9}Co_2$ наблюдается максимальное положительное значение $\omega = 0,9 \cdot 10^{-4}$.

4. Впервые произведена попытка разделения вкладов в объемную магнитострикцию, обусловленных как зависимостью обменных интегралов от межатомного расстояния ω_o , так и ширины зоны от межатомного расстояния ω_z .

7.3.3. Обнаружение немагнитного состояния кобальта в магнитных сплавах системы $Gd_{1-x}Zr_xCo_2$

Приведенные выше результаты исследования магнитострикционных констант в квазибинарных соединениях фазы Лавеса $Gd_{1-x}Zr_xCo_2$ показало, что ответственной за все магнитострикционные свойства указанных сплавов является подрешетка Co, поскольку ион Gd^{+3} находится в S-состоянии и эффекты кристаллического поля можно не принимать во внимание. Более того, магнитострикции данных соединений не является одноионной и обусловлена магнетизмом кобальтовой подсистемы, упорядоченной обменным полем, действующим со стороны РЗМ – подрешетки. Поэтому атомы кобальта оказываются очень чувствительными к изменению окружения редкоземельными ионами.

Приведенные выше результаты исследования магнитострикционных констант показало, что d- электроны кобальта, на наш взгляд, являются более коллективизированными, чем соответствующие электроны железа. Однако распределение электронной спиновой плотности d – электронов кобальта является неоднородным, что вытекает из наших ЯМР исследований сплавов $Gd_{1-x}Zr_xCo_2$ [224, 225].

Поведение атомов кобальта при замещении гадолиния немагнитными ионами Zr^{+4} изучалось с помощью ядерного спинового эха при температуре 77К. Знак сверхтонкого поля на ядрах кобальта определялся наложением внешнего магнитного поля $H = 500$ Э. На рис. 129 представлены резонансные спектры ядер ^{59}Co в $Gd_{1-x}Zr_xCo_2$, полученные при 77 К. Для исходного соединения $GdCo_2$ резонансная частота равна 62 МГц, что соответствует сверхтонкому полю $H_n = 61,5$ кЭ.

Замещение гадолиния цирконием приводит к уменьшению резонансной частоты. Кроме того, при концентрации $x \geq 0,2$ со стороны низких частот появляется дополнительный пик- сателлит. Его интенсивность незначительно возрастает с ростом концентрации циркония, в то время как интенсивность основной линии падает.

На рис. 130 представлены изменение положения центра тяжести спектров ЯМР кобальта (1), а также концентрационная зависимость двух сателлитов (2 – первого, 3 – второго), наблюдавшихся в этих спектрах.

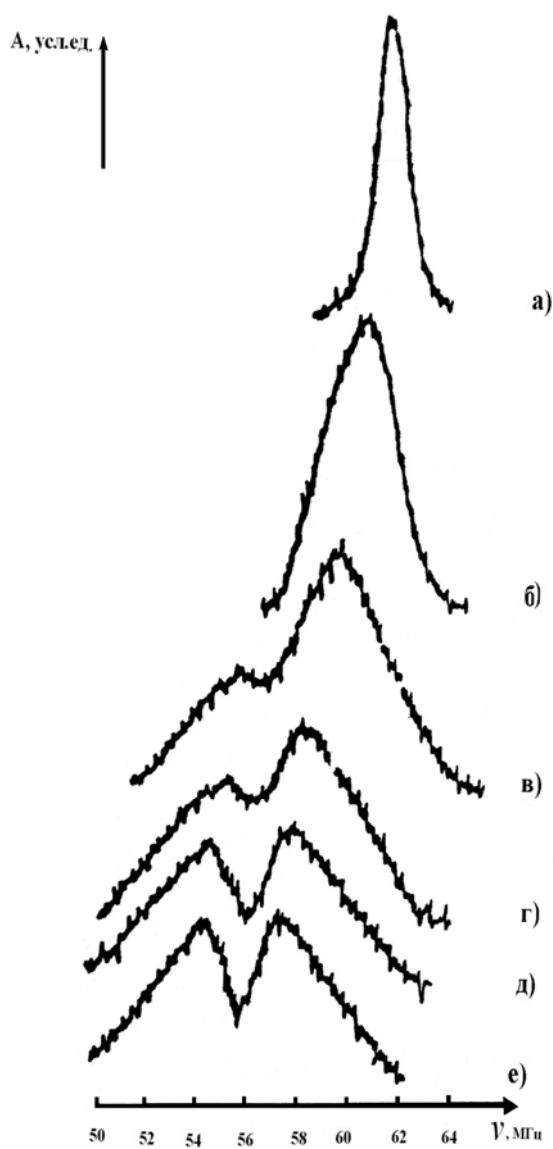


Рис. 129. ЯМР спектры на ядре ^{59}Co в соединениях $Gd_{1-x}Zr_xCo_2$ при $T=77$ К:

а) – $x=0$; б) – $x=0,1$; в) – $x=0,2$; г) – $x=0,3$; д) – $x=0,4$; е) – $x=0,5$.

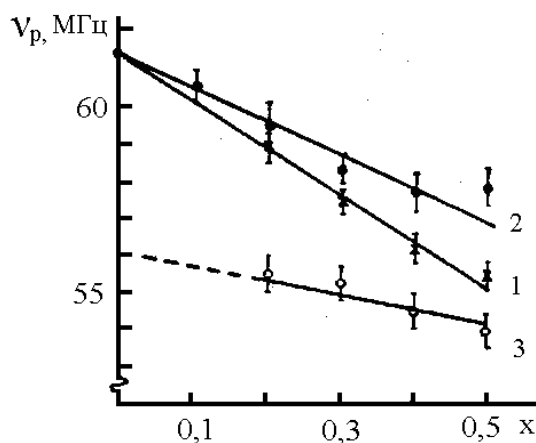


Рис. 130. Зависимость резонансной частоты от концентрации циркония в сплавах $Gd_{1-x}Zr_xCo_2$

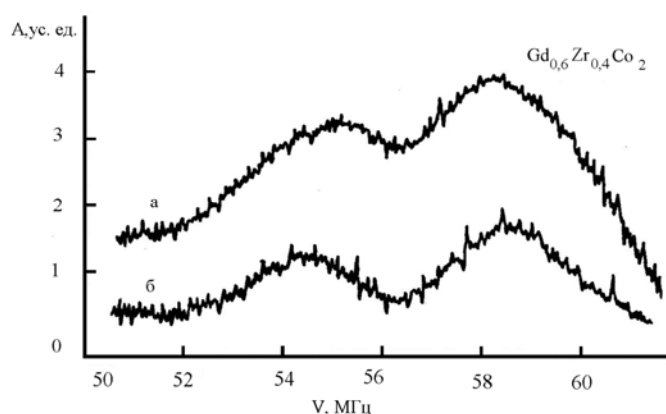


Рис. 131. ЯМР спектр интерметаллида $Gd_{0,6}Zr_{0,4}Co_2$ в отсутствие магнитного поля (а) и при наложении внешнего магнитного поля $H = 500$ Э (б).

На рис. 131(а) изображен спектр ЯМР ^{59}Co для образца $Gd_{0,6}Zr_{0,4}Co_2$ в отсутствие внешнего поля. При разбавлении гадолиниевой подрешетки атомами циркония центр тяжести спектров ЯМР ^{59}Co смещается вниз по частоте линейно в соответствии с выражением:

$$H_n(x) = \gamma^{-1}\alpha x + H_0,$$

где коэффициент $\alpha = 0,18$ МГц, γ – гиромагнитное отношение для ядер кобальта, H_0 – значение сверхтонкого поля при экстраполяции H_n к $x \rightarrow 1$. Для «высокочастотного» сателлита это соотношение выполняется при $\alpha_1 = 0,15$ МГц,

а для «низкочастотного» - при $\alpha_2 = 5 \cdot 10^{-2}$ МГц. Интерполяция к составу $ZrCo_2$ дает величину H_0 для первого спутника 47 ± 5 кЭ, а для второго $H_0 = 51 \pm 5$ кЭ, т.е. в первом приближении можно считать значения H_0 для первого и второго спутников приблизительно одинаковыми и равными 50 ± 5 кЭ. При наложении внешнего магнитного поля $H = 500$ Э «высокочастотный» спутник смещается вверх по частоте на 0,5 МГц. При этом «низкочастотный» уменьшает свою резонансную частоту примерно настолько же, указывая тем самым на различное направление сверхтонкого поля, соответствующего наблюдаемым спутникам, относительно направления микроскопической намагниченности (рис.131, б).

Для выяснения смысла полученных результатов общее сверхтонкое поле на ядрах кобальта удобно представить в виде:

$$H_n(x) = H_{обм} + H_{эл}(x),$$

где $H_{обм}$ – поле, обусловленное обменной раскомпенсацией внутренних s-оболочек атома кобальта под действием некомпенсированного магнитного момента 3d-электронов; $H_{эл}$ – поле, возникающее за счет поляризации электронов проводимости 3d- и 4f - подрешетками. Для системы $Gd_{1-x}Y_xCo_2$ было найдено [226], что первый вклад отрицателен по отношению к направлению момента кобальта и равен 120 кЭ/ μ_B , а второй положителен, причем его величина в этом классе соединений колеблется от 44 до 70 кЭ [226-228].

Наши измерения намагниченности показывают, что в области изученных концентраций магнитный момент кобальта около $1\mu_B$ и вклад в сверхтонкое поле за счет обменной поляризации не должен превышать $H_{обм} = 120$ кЭ. Этот вклад направлен против магнитного момента кобальта μ_{Co} и совпадает с направлением намагниченности гадолиниевой подрешетки μ_{Gd} . Из экспериментального значения общего сверхтонкого поля $H_n = 62$ кЭ на ядре кобальта в соединении $GdCo_2$, из последнего выражения легко найти, что поле, обусловленное поляризацией электронов проводимости для высокочастотного

сателлита, оказывается равным $H_{\text{эл}} = 58$ кЭ. Это почти совпадает со значением сверхтонкого поля для второго сателлита. Следовательно, для этих локальных позиций полностью отсутствует вклад, связанный с существованием собственного магнитного момента кобальта.

Возникновение такого магнитного состояния атомов кобальта можно рассматривать как результат перехода d-электронов от циркония к атомам кобальта, в результате чего состояние последних, близкое к $3d^9$, переходит в состояние $3d^{10}$ и обменное расщепление 3d-состояния исчезает. Таким образом можно полагать, что в 3d- подрешетке кобальта сосуществует 2 типа состояний атомов Co. Очевидно, одновременное сосуществование «магнитного» и «немагнитного» состояния атомов кобальта в одной и той же подрешетке требует учета неоднородного распределения спиновой плотности гибридизированных 3d и 5d - электронов [229].

По результатам исследования ядерного магнитного резонанса на ядрах ^{59}Co в $\text{Gd}_{1-x}\text{Zr}_x\text{Co}_2$ можно сделать следующие выводы:

1. Сверхтонкое поле на ядре ^{59}Co обусловлено обменной поляризацией ионного остова собственным магнитным моментом кобальта и поляризацией электронов проводимости как 3d-, так и 4f- подрешетками. Эти вклады имеют противоположный знак по отношению к намагниченности кобальтовой системы. Первый вклад отрицателен, второй – положителен.
2. При концентрациях циркония $x > 0,2$ возникает сателлитная структура спектров ЯМР, обусловленная сосуществованием в указанной области концентрации циркония магнитного и немагнитного состояний кобальта в $\text{Gd}_{1-x}\text{Zr}_x\text{Co}_2$. «Высокочастотный» пик соответствует 3d - состоянию с $\mu_{\text{Co}} = 1\mu_B$, «низкочастотный» - состоянию Co с $\mu_{\text{Co}} = 0$.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ. ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

Суммируя результаты исследований атомно-кристаллической структуры, фазового состава, магнитных и магнитострикционных свойств, объемных аномалий и аномалий теплового расширения, обменных и сверхтонких взаимодействий на ядрах ^{57}Fe , ^{59}Co и ^{91}Zr в интерметаллических соединениях редкоземельных металлов со структурой фаз Лавеса $\text{Yb}_{1-x}\text{Y}_x\text{Fe}_2$, $\text{Sm}_{1-x}\text{Tb}_x\text{Fe}_2$, $\text{Y}(\text{Fe}_{1-x}\text{Al}_x)_2$, $\text{Yb}(\text{Fe}_{1-x}\text{Al}_x)_2$, $\text{Pr}(\text{Fe}_{1-x}\text{Al}_x)_2$, $\text{Nd}(\text{Fe}_{1-x}\text{Al}_x)_2$, $\text{Yb}(\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x)_2$, $\text{Ho}(\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x)_2$, $\text{Tb}(\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x)_2$, $\text{Dy}(\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x)_2$, $\text{Er}_{1-x}\text{Tb}_x\text{Mn}_2$, $\text{Ho}_{1-x}\text{Tb}_x\text{Mn}_2$, $\text{Nd}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2$, $\text{Nd}(\text{Fe}_{1-x}\text{Ni}_x)_2$, $\text{Nd}(\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x)_2$, $\text{Dy}_{1-x}(\text{TbHo})_x\text{Co}_2$, относящихся к фазам высокого давления и $\text{Tb}_{1-x}\text{Zr}_x\text{Fe}_2$, $\text{Er}_{1-x}\text{Zr}_x\text{Fe}_2$ и $\text{Gd}_{1-x}\text{Zr}_x\text{Co}_2$, полученных при обычных условиях синтеза, можно сделать следующее заключение.

Впервые произведен синтез твердых растворов квазибинарных систем $\text{Yb}_{1-x}\text{Y}_x\text{Fe}_2$, $\text{Sm}_{1-x}\text{Tb}_x\text{Fe}_2$, $\text{Y}(\text{Fe}_{1-x}\text{Al}_x)_2$, $\text{Yb}(\text{Fe}_{1-x}\text{Al}_x)_2$, $\text{Pr}(\text{Fe}_{1-x}\text{Al}_x)_2$, $\text{Nd}(\text{Fe}_{1-x}\text{Al}_x)_2$, $\text{Yb}(\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x)_2$, $\text{Ho}(\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x)_2$, $\text{Tb}(\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x)_2$, $\text{Dy}(\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x)_2$, $\text{Er}_{1-x}\text{Tb}_x\text{Mn}_2$, $\text{Ho}_{1-x}\text{Tb}_x\text{Mn}_2$, $\text{Nd}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2$, $\text{Nd}(\text{Fe}_{1-x}\text{Ni}_x)_2$, $\text{Nd}(\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x)_2$, $\text{Dy}_{1-x}(\text{TbHo})_x\text{Co}_2$ при экстремальных условиях: высокие давления и высокие температуры.

Показано, что в системах $\text{Yb}_{1-x}\text{Y}_x\text{Fe}_2$ и $\text{Sm}_{1-x}\text{Tb}_x\text{Fe}_2$, в которых идет замещение в РЗМ – подрешетке одного редкоземельного элемента (Yb и Sm) другим (Y и Tb, соответственно) возможно образование твердых растворов замещения во всей области концентраций $x=0\div 1$. Результаты рентгендифракционных исследований системы $\text{Yb}_{1-x}\text{Y}_x\text{Fe}_2$ показали, что все синтезированные образцы однофазны, а их атомно-кристаллические структуры изотипны кубической фазе Лавеса типа MgCu_2 (C15).

Проведенные нами измерения кристаллоструктурных параметров позволили определить концентрационные зависимости таких характеристик, как параметр элементарной ячейки a , ее объем $V_{\text{я}}$ и объем, приходящийся на формульную единицу $V_{\text{фе}}$. Установлено, что по мере замещения атомов Yb атомами Y в R -подрешетке от $x=0$ до $x=1$ происходит монотонное, но не линейное, возрастание параметра элементарной ячейки a от 7,246 до 7,356 Å.

Такое же монотонное, но не линейное возрастание демонстрирует как объем элементарной ячейки от 380,4 до 398,1 Å³, так и объем, приходящийся на формульную единицу – от 47,55 до 49,76 Å³.

Из исследований эффекта Мессбауэра следует, что в соединениях системы Yb_{1-x}Y_xFe₂, что ось легкого намагничивания немного отклонена от направления [111] и лежит в плоскости (110), поэтому мессбауэровские спектры представляли собой три парциальных спектра с отношением интенсивностей 2:1:1. Для каждого из соединений данной системы определены параметры сверхтонкого взаимодействия в рамках тензорного описания сверхтонких магнитных взаимодействий: изотропное A_{is} и анизотропное A_{an} сверхтонкие магнитные поля, сдвиг мессбауэровской линии δ и константа квадрупольного взаимодействия e²qQ. Установлена корреляция сдвига δ мессбауэровской линии ядер ⁵⁷Fe с расстоянием между соседними атомами железа. При этом тангенс угла наклона этой зависимости равен:

$$\frac{\partial \delta}{\partial r_{\text{Fe-Fe}}} = 0,54 \pm 0,15 \text{ (мм/с)/\AA}.$$

Нами установлено, что в системе Yb_{1-x}Y_xFe₂ с ростом концентрации атомов Y линейно увеличивается сдвиг мессбауэровской линии δ и линейно уменьшается изотропное поле A_{is}. Обработка найденных зависимостей методом наименьших квадратов дала аналитическую линейную функцию изменения значений сверхтонких полей:

$$\frac{\partial A_{\text{is}}}{\partial x} = -7,47 \pm 0,86 \text{ кЭ}.$$

Установлено, что при замещении атомов Yb атомами Y величины анизотропного поля и константы квадрупольного взаимодействия практически не изменяются. Среднее значение константы составляет $\overline{e^2qQ} = -0,887 \pm 0,006 \text{ мм/с}$, а оценка изменения этой константы при полном замещении атомов Yb на атомы Y равна $\Delta(e^2qQ) = 0,13 \pm 0,08 \text{ мм/с}$.

Из исследований соединений системы $\text{Sm}_{1-x}\text{Tb}_x\text{Fe}_2$ установлено, что во всей области замещения соединения указанной системы в области комнатных температур обладают кубической структурой фазы Лавеса C15 с направлением оси легкого намагничивания вдоль направления [111]. Комбинация в одной и той же подрешетке ионов легких (Sm) и тяжелых (Tb) РЗ - металлов позволяет получить составы, у которых почти полностью скомпенсирована магнитокристаллическая анизотропия. Это состав с параметром замещения $x=0,45$. Кроме того, это концентрация является точкой магнитного фазового перехода из ферромагнитного состояния в ферримагнитное.

При понижении температуры до азотных температур в концентрационной области $x < 0,45$ наблюдаются два спин-переориентационных перехода из направления [111] в [110]. Спиновая переориентация в сплавах этой системы сопровождается возникновением угловых магнитных фаз, что приводит к сложным искажениям их атомно-кристаллической структуры и к понижению симметрии кристалла.

Синтез при высоких давлениях является одним из условий получения ИТМ соединений РЗ металлов с 3d-переходными металлами, как в исследованных нами в 4 главе соединениях $\text{R}(\text{Fe}_{1-x}\text{Al}_x)_2$, где $\text{R}=\text{Y}$, Yb, Pr и Nd. Проведенные исследования показали, что в этих сплавах невозможно получение твердых растворов во всей области замещения железа в 3d- подрешетке немагнитным алюминием, за исключением системы $\text{Y}(\text{Fe}_{1-x}\text{Al}_x)_2$.

В данной системе сплавов только в области концентраций $0 \leq x \leq 0,2$, удалось синтезировать сплавы, представляющие собой однородные твердые растворы атомов алюминия в 3d - подрешетке, и определены их кристаллоструктурные параметры. Методами температурных магнитных и мессбауэровских измерений в этих сплавах обнаружены магнитные фазовые переходы типа «порядок-беспорядок». При концентрации алюминия $x = 0,15$

при комнатной температуре система переходит из ферромагнитного состояния в парамагнитное.

Для каждой из остальных систем $\text{Yb}(\text{Fe}_{1-x}\text{Al}_x)_2$, $\text{Pr}(\text{Fe}_{1-x}\text{Al}_x)_2$ и $\text{Nd}(\text{Fe}_{1-x}\text{Al}_x)_2$ построены фазовые диаграммы «состав - давление» и в каждой из них обнаружено наличие структурных фазовых переходов от кубической структуры C15 к гексагональной C14. При этом в каждом случае эти переходы сопровождаются образованием двухфазных областей в области промежуточных концентраций.

В соединениях системы $\text{Yb}(\text{Fe}_{1-x}\text{Al}_x)_2$ наблюдаются 2 структурных фазовых перехода. В области концентраций алюминия $0 < x < 0,45$ и $0,8 < x < 1,0$ данные сплавы обладают кубической структурой фазы Лавеса C15. Область сплавов промежуточных составов $0,55 \leq x \leq 0,70$ обладает структурой гексагональной фазы Лавеса C14. Обе структуры отделены друг от друга концентрационными областями, состоящими из двух фаз. Одна двухфазная область заключена в промежутке $0,45 \leq x \leq 0,50$, а другая — в промежутке $0,75 \leq x \leq 0,80$.

В результате исследования сверхтонких взаимодействий на ядре ^{57}Fe в соединениях системы $\text{Yb}(\text{Fe}_{1-x}\text{Al}_x)_2$ получены концентрационные зависимости сдвига δ мессбауэровской линии и квадрупольного смещения компонент спектра ϵ . Установлена линейная корреляция сдвига мессбауэровской линии δ и расстояния от атома железа до атома ближайшего окружения $r_{\text{Fe-M}}$ с коэффициентом $\partial\delta/\partial r_{\text{Fe-M}} = (1,98 \pm 0,02)$ (мм/с)/Å. Выявлены два механизма изменения плотности электронов в области расположения ядер ^{57}Fe при увеличении концентрации Al, обусловленное различием электронных оболочек атомов Fe и Al и изменением степени перекрытия волновых функций атомов из-за изменения расстояния между ними. Показано, что в соединениях системы $\text{Yb}(\text{Fe}_{1-x}\text{Al}_x)_2$ со структурой C14 атомы Fe по сравнению с атомами Al предпочитают занимать позиции с точечной группой симметрии $\bar{3}m$.

Для системы $\text{Pr}(\text{Fe}_{1-x}\text{Al}_x)_2$ кроме структурных фазовых переходов выявлены и магнитные фазовые переходы типа «порядок - беспорядок». Показано, что температуры Кюри сплавов системы линейно убывают в зависимости от немагнитной компоненты. При этом данные прямых магнитных измерений точно совпадают с значениями температур Кюри, определенных из температурных исследований эффекта Мессбауэра.

Что же касается системы $\text{Nd}(\text{Fe}_{1-x}\text{Al}_x)_2$, то для нее кроме областей однофазности определены еще и величины сверхтонких магнитных полей на ядре ^{57}Fe для разных конфигураций окружения атома железа в сплаве состава $x = 0,1$. Установлены температуры фазовых переходов типа «порядок-беспорядок» и показано, что температуры Кюри в данной системе линейно убывают в зависимости от количества немагнитной компоненты. Кроме того, температурная зависимость сверхтонких полей для различного числа ближайших соседей данного атома Fe совпадает с зависимостью $\sigma(T)$ для ферромагнитного материала. При $x = 0,3$ наблюдается магнитный фазовый переход по концентрации из ферромагнитного состояния в парамагнитное.

Достаточно интересны фазы высокого давления, в которых замещение в $3d$ - подрешетке идет атомами марганца $\text{Yb}(\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x)_2$, $\text{Ho}(\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x)_2$, $\text{Tb}(\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x)_2$, $\text{Dy}(\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x)_2$, $\text{Er}_{1-x}\text{Tb}_x\text{Mn}_2$, $\text{Ho}_{1-x}\text{Tb}_x\text{Mn}_2$. И в данном классе соединений наблюдаются структурные фазовые переходы $\text{C15} \rightarrow \text{C14}$. Фазы отделены друг от друга на фазовой диаграмме в координатах «состав - давление» двухфазной областью, состоящей из смеси фаз $\text{C14} + \text{C15}$ и дефектов упаковки деформационного и двойникового типа.

Из результатов исследований магнитных свойств сплавов $\text{Yb}(\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x)_2$ установлено, что для составов $0 \leq x \leq 0,4$ на кривых температурной зависимости намагниченности имеются точки компенсации, положение которых на температурной шкале немонотонно зависит от состава.

Для системы $\text{Ho}(\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x)_2$ из исследований магнитоупругих свойств построены магнитные фазовые диаграммы «поле - температура». Наблюдаемые

на них переходы рассмотрены как магнитные фазовые переходы из ферромагнитного состояния в геликоидальное.

Из исследований эффекта Мессбауэра определено локальное распределение атомов переходных металлов в исследованных сплавах. Установлено, что структуре C15 атомы Fe и Mn распределены статически по позициям T с точечной симметрией $\bar{3}m$; в структуре C14 атомы Fe занимают только позиции T⁽²⁾ с точечной симметрией mm, а атомы Mn – как позицию T⁽²⁾, так и позицию T⁽¹⁾ с точечной симметрией $\bar{3}m$.

Установлено однозначное соответствие между параметрами сверхтонкого взаимодействия ядер ⁵⁷Fe и особенностями локального окружения атомов железа.

Кроме того, нами проведено дейтерирование сплавов. Дейтерирование сплавов не приводит к структурным изменениям, однако сопровождается существенным увеличением объема элементарных ячеек. При поглощении дейтерия происходит образование твердых растворов внедрения. Поглощенный дейтерий занимает пустоты в кристаллической решетке сплавов, а часть атомов дейтерия сосредотачивается в дефектах структуры. Установлено, что в сплавах с кубической структурой в результате дейтерирования происходит изотропное увеличение элементарной ячейки, а в сплавах с гексагональной структурой расширение происходит анизотропно – более интенсивно вдоль направления [001]. Дейтерирование соединений приводит также к появлению двух существенно различных состояний атомов железа. Для одного из состояний характерен металлический тип связи атомов Fe в окружении атомов переходных металлов, для другого – ионно-ковалентный тип связи атомов Fe, в ближайшем окружении которого присутствуют атомы дейтерия.

Неодим Nd был приведен в самом начале работы как один из редкоземельных элементов, с которым невозможно получить при обычных условиях синтеза соединения со структурой фазы Лавеса. Поэтому нами была предпринята попытка в условиях экстремального синтеза получить его

соединения вида: $\text{Nd}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2$, $\text{Nd}(\text{Fe}_{1-x}\text{Ni}_x)_2$ и $\text{Nd}(\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x)_2$. Нам удалось получить сплавы, изотипные структуре C15 в области концентраций $x=0\div 1$ для первых двух систем и $x=0\div 0,5$ для последней из указанных систем. Согласно нашим данным, параметры элементарной ячейки соединений $\text{Nd}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2$ и $\text{Nd}(\text{Fe}_{1-x}\text{Ni}_x)_2$ и объем на формульную единицу монотонно уменьшаются с ростом концентрации никеля и кобальта в 3d - подрешетках. В системе $\text{Nd}(\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x)_2$ с увеличением концентрации атомов марганца $V_{\text{ф.е.}}$ монотонно возрастает.

Установлено, что данные системы поглощают от полутора до трех атомов дейтерия на формульную единицу. Причем в процессе дейтерирования происходит аморфизация систем. В результате происходит распад металлических сплавов с образованием в качестве продуктов распада мелкодисперсионных фаз на основе Fe. Показано, что характерные размеры этих фаз варьируются от нескольких десятков до 300\AA , т.е. это наноразмерные области (30нм).

Выявлены два механизма изменения плотности электронов в области расположения ядер ^{57}Fe при увеличении концентрации Ni или Co в системах $\text{Nd}(\text{Fe}_{1-x}\text{Ni}_x)_2$ и $\text{Nd}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2$, обусловленных различием электронных оболочек атомов Fe и атомов примеси (Ni или Co) и изменением степени перекрывания волновых функций атомов из-за изменения расстояний между ними.

Нами впервые была синтезирована и исследована система сплавов $\text{Dy}_{1-x}(\text{TbHo})_x\text{Co}_2$ ($x=0,3; 0,45$ и $0,6$) как система, в которой 3d- подрешетка железа полностью замещена атомами кобальта. Впервые из температурных исследований атомно-кристаллической структуры построены для данной системы спин – ориентационные магнитные фазовые диаграммы. Показано, что диаграммы указанных сплавов «температура – состав» имеют вид «тройной» точки, т.е. точки, в которой сходятся три фазовые области с различными направлениями оси легкого намагничивания $[100]$, $[110]$ и $[111]$;

Измерениями констант магнитострикции показано, что область концентрации «тройной» точки - это область где сведена к минимуму энергия магнитокристаллической анизотропии и, следовательно, можно ожидать составы с максимальной магнитострикцией.

Таким образом, в фазах высокого давления, результаты исследования которых представлены в данной работе, наблюдаются все виды фазовых превращений: структурные фазовые превращения, спин – ориентационные, магнитные фазовые превращения типа «порядок-порядок» и магнитные фазовые превращения типа «порядок - беспорядок», метамагнитные.

Представляло интерес обсудить приведенные выше результаты с результатами исследований редкоземельных интерметаллидов, полученных при обычных условиях синтеза. Результаты исследования структуры, магнитных и магнитострикционных свойств, а также обменных и сверхтонких взаимодействий в соединениях $Tb_{1-x}Zr_xFe_2$, $Er_{1-x}Zr_xFe_2$ и $Gd_{1-x}Zr_xCo_2$ показали, что все соединения указанных систем обладают структурой фазы Лавеса C15, однако системе $Tb_{1-x}Zr_xFe_2$ однофазные области лежат в пределах $0 \leq x \leq 0,2$ и $0,8 \leq x \leq 1,0$, а промежуточные составы представляют собой смесь двух фаз C15+C15. Такая ситуация нами обнаружена впервые. В системе $Er_{1-x}Zr_xFe_2$ область однофазности еще уже: $0 \leq x \leq 0,2$. В системе $Gd_{1-x}Zr_xCo_2$ оказалось возможным изоморфное замещение атомов Gd атомами циркония во всей области концентраций циркония. Для соединений системы $Tb_{1-x}Zr_xFe_2$ нами установлено наличие структурного фазового перехода дисторсионного типа, обусловленного снятием с ростом температуры ромбоэдрических искажений кристаллической решетки и переходом структуру в строго кубическую форму типа C15.

Магнитные исследования и исследования эффекта Мессбауэра позволяют сделать вывод о том, что магнитный момент атома железа слабо изменяется по мере замещения тербия и эрбия цирконием. Это указывает на то, что электронная конфигурация железа в этих соединениях остается

неизменной, т.е. электроны Zr не заполняют 3d-зону Fe. Указанное замещение не приводит к увеличению концентрации электронов проводимости, что следует из исследования ЯМР на ядрах ^{91}Zr . При этом обменные и сверхтонкие поля в указанных соединениях не отличаются существенно от аналогичных параметров систем с иттрием.

На основе наших экспериментальных данных можно сделать вывод, что в соединениях с цирконием, обладающих структурой типа фаз Лавеса, зона 4d-электронов Zr не перекрывается заметно с 3d-зоной Fe. Наши результаты расчетов зонной структуры ZrFe_2 и $\text{Zr}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2$ подтверждают этот вывод.

В соединениях $\text{Gd}_{1-x}\text{Zr}_x\text{Co}_2$ замещение гадолиния цирконием существенно сказывается на их магнитных, магнитострикционных свойствах, а также на обменных и сверхтонких взаимодействиях. Показано, что магнитострикционные свойства системы $\text{Gd}_{1-x}\text{Zr}_x\text{Co}_2$ обусловлены зонным магнетизмом кобальтовой подсистемы. Нами впервые выявлены обменный, зонный и обменный спонтанный вклады в объемную магнитострикцию соединений данной системы в зависимости от концентрации циркония.

Магнитный момент кобальта μ_{Co} чувствителен к своему локальному окружению и изменяется в довольно широких пределах с ростом параметра замещения x . Среднее сверхтонкое поле на ядрах ^{59}Co меняется пропорционально температуре магнитного упорядочения T_c . Этот факт указывает на то, что обменное и сверхтонкое поля обусловлены поляризацией электронов проводимости, в которые входят и делокализованные d-электроны.

Однако коллективизация делокализованных d-электронов в $\text{Gd}_{1-x}\text{Zr}_x\text{Co}_2$, как было сказано выше, носит неоднородный характер и нами впервые обнаружено сосуществование магнитного и немагнитного состояний Co в магнитоупорядоченных соединениях $\text{Gd}_{1-x}\text{Zr}_x\text{Co}_2$. На наш взгляд неоднородный характер распределения электронной спиновой плотности в d-зоне, как мы считаем, может быть объяснено в рамках теории ковалентного магнетизма.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ:

I. Методом синтеза при обычных и высоких давлениях приготовлены девятнадцать серий квазибинарных систем сплавов редкоземельных металлов с 3d - переходными металлами со структурами фаз Лавеса C14 и C15:

- | | |
|---|---|
| 1. $\text{Yb}_{1-x}\text{Y}_x\text{Fe}_2$, | 11. $\text{Er}_{1-x}\text{Tb}_x\text{Mn}_2$, |
| 2. $\text{Sm}_{1-x}\text{Tb}_x\text{Fe}_2$, | 12. $\text{Ho}_{1-x}\text{Tb}_x\text{Mn}_2$, |
| 3. $\text{Y}(\text{Fe}_{1-x}\text{Al}_x)_2$, | 13. $\text{Nd}(\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x)_2$, |
| 4. $\text{Yb}(\text{Fe}_{1-x}\text{Al}_x)_2$, | 14. $\text{Nd}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2$, |
| 5. $\text{Pr}(\text{Fe}_{1-x}\text{Al}_x)_2$, | 15. $\text{Nd}(\text{Fe}_{1-x}\text{Ni}_x)_2$, |
| 6. $\text{Nd}(\text{Fe}_{1-x}\text{Al}_x)_2$, | 16. $\text{Dy}_{1-x}(\text{TbHo})_x\text{Co}_2$, |
| 7. $\text{Yb}(\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x)_2$, | 17. $\text{Tb}_{1-x}\text{Zr}_x\text{Fe}_2$, |
| 8. $\text{Ho}(\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x)_2$, | 18. $\text{Er}_{1-x}\text{Zr}_x\text{Fe}_2$, |
| 9. $\text{Tb}(\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x)_2$, | 19. $\text{Gd}_{1-x}\text{Zr}_x\text{Co}_2$. |
| 10. $\text{Dy}(\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x)_2$, | |

Всего – 148 сплавов.

Проведено комплексное изучение их структурных, магнитных и тепловых свойств с использованием современных физических методов.

II. Для всех исследованных систем сплавов определены фазовый состав и кристаллоструктурные, магнитные, магнитострикционные, тепловые и ядерно-магнитные характеристики, изучены структурно-магнитные и спин-ориентационные фазовые переходы и установлены закономерности, определяющие формирование у сплавов квазибинарных систем оптимальных магнитострикционных свойств.

III. Изучены спин - ориентационные магнитные и структурные фазовые переходы, приводящие к дисторсионным деформациям кубической структуры сплавов. Показано, что структурная деформация обусловлена спонтанной магнитострикцией.

По данным температурных рентгендифракционных измерений определены коэффициенты спонтанной магнитострикции в сплавах квазибинарных систем $\text{Sm}_{1-x}\text{Tb}_x\text{Fe}_2$. Установлено, что в системе $\text{Sm}_{1-x}\text{Tb}_x\text{Fe}_2$ изотипное замещение атомов самария атомами тербия приводит к смене знака коэффициента спонтанной магнитострикции λ_{111} .

Показано, что спин - ориентационная диаграммы сплавов $\text{Dy}_{1-x}(\text{TbHo})_x\text{Co}_2$ имеют вид так называемой «тройной» точки, вблизи которой следует ожидать сплавы с оптимальными магнитострикционными свойствами.

IV. Изучены сорбционные свойства сплавов квазибинарных систем $\text{Nd}(\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x)_2$, $\text{Nd}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2$, $\text{Yb}(\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x)_2$ и $\text{Dy}(\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x)_2$ определены закономерности изменения их структурных и магнитных свойств при насыщении дейтерием.

Установлено, что в процессе дейтерирования в сплавах систем $\text{Nd}(\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x)_2$ и $\text{Nd}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2$ происходит их аморфизация и частичный распад с образованием мелкодисперсионных фаз на основе железа.

В системе $\text{Yb}(\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x)_2$ процесс поглощения дейтерия в сплавах с кубической структурой C15 происходит изотропно, а в сплавах с гексагональной структурой C14 анизотропно с распределением атомов дейтерия преимущественно по плоскостям (001).

Показано, что сплавы системы $\text{Dy}(\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x)_2$ в модификации C14 поглощают меньшее количество атомов дейтерия, чем те же сплавы в модификации C15.

V. Во всех сплавах методом ядерного –гамма резонанса определены значения сверхтонких магнитных полей на ядрах ^{57}Fe , изучены их зависимости от локальных атомных конфигураций окружения и определены изотропный и анизотропный вклады в сверхтонкие магнитные поля и вклад от поляризации электронов проводимости.

VI. Для сплавов системы $Tb_{1-x}Zr_xFe_2$ произведен расчет параметров электронной структуры и интегралов s-f и s-d-обмена в модели косвенного обмена РККИ. Показано, что электронная конфигурация ядра ^{57}Fe остается неизменной при изменении соотношения атомов Tb и Zr, окружающих атом железа, несмотря на наличие «добавочного» 4d- электрона у атома циркония. Расчетами в модели молекулярного поля интегралов внутри – и междошрешеточного обменного взаимодействия для сплавов системы $Gd_{1-x}Zr_xCo_2$ установлено наличие более сильной «гибридизации» 4d-зоны циркония с 3d-зоной кобальта, чем в аналогичных сплавах с железом.

В заключение я выражаю глубокую благодарность своему научному консультанту заведующему кафедрой ФТТ физического факультета МГУ им. М.В.Ломоносова, Заслуженному профессору МГУ Илюшину Александру Сергеевичу за предложенную тему диссертационной работы, за предоставленную возможность ее выполнения, за доброжелательность, внимание к работе и желание помочь в решении поставленных задач.

Я также выражаю благодарность всем сотрудникам руководимой им кафедры, аспирантам, без чьей помощи которых выполнение данной работы было бы невозможным.

Я выражаю искреннюю благодарность профессорам МГУ М.В.Ломоносова Никитину С.А., Николаеву В.И. и Русакову В.С. за многолетнюю творческую поддержку, внимание к работе и помощь в обсуждении полученных результатов.

Несомненно, моя огромная благодарность человеку, который был моим первым учителем, привил любовь к науке и познакомил с названными людьми, профессору А.-Х.М. Бислиеву.

ЛИТЕРАТУРА:

1. Тейлор К. Интерметаллические соединения редкоземельных металлов.- М.: Мир, 1974. 221с.
2. Илюшин А.С. Введение в структурную физику интерметаллических соединений. - М.: МГУ, 1984. 99с.
3. Пирсон У. Кристаллохимия и физика металлов и сплавов.- М.: Мир, 1977. 419с.
4. Илюшин А.С. Основы структурной физики редкоземельных интерметаллических соединений. - М.: МГУ, 2005. 174с.
5. Гшнайнднер К., Айринг Л. Физика и химия редкоземельных элементов.- М.: Metallurgiya, 1982. 336с.
6. Гельд П.В., Рябов Р.А. Водород в металлах и сплавах. - М.: Metallurgiya, 1974. 272с.
7. Никитин С.А. Магнитные свойства редкоземельных металлов и их сплавов. - М.: МГУ, 1989. 248с.
8. Теслюк М.Ю. Металлические соединения со структурами фаз Лавеса.- М.: Наука, 1969, 136с.
9. Laves F. Vergleich von volumen und abstands kontraktionen in metallischen verbindungen. – Metallwirtschaft, 1936, v. 15, №27, p.631-641.
10. Laves F., Witt H. Den einflub von valenzelektronen auf die kristallstruktur ternarer magnesiumlegierungen. – Metallwirtschaft, 1936, v.15, №36, p.840-843.
11. Witt H. Zur structure und materie der festkorper. – Berlin, 1952, 214p.
12. Genin I.H., Bauer Ph., Besnus M.I. Mossbauer study of the temperature of the magnetization direction and the hyperfine interactions in the Laves phase compound $GdFe_2$. – Phys Stat Sol. A., 1981, v.64A, №1, p.325-333.
13. Wertum G.K., Wernick I.H. Mossbauer effect in some iron-rare earth intermetallic compounds. – Phys Rev., 1962, v.125, №6, p.1937-1940.

14. Bowden G.I., Bunbury D.St.P., Guimaraes A.P. Mossbauer studies of iron-rare earth intermetallics. – *J.Appl. Phys.*, 1968, v.39, №2, pt.2, p.1323 - 1329.
15. Крипякевич П.И. Структурные типы интерметаллических соединений.- М.: Наука, 1977.
16. Белов Н.В. Структура ионных кристаллов и металлических фаз. - М.: Изд-во АН СССР, 1947.
17. Hall H.T. High pressure syntheses involving rare earths.- *Rev.phys.Chem.Jap.* 1969, v.39, №2, p.110-116.
18. Connon J.F., Robertson D.L., Hall H.T. Synthesis of lanthanide – iron Laves phases at high pressure and temperatures. – *Mat. Res. Bull.* 1972, v.7, №1, p.5-12.
19. Вонсовский С.В. Магнетизм. – М.: Наука, 1971, 1032 с.
20. Кузьмин Е.В., Петраковский Г.А., Завадский Э.А. Физика магнитоупорядоченных веществ. – М.: Наука, 1976, 248 с.
21. Kanamori J. *Prog. Theor. Phys.*, 1963, v.30, p.275.
22. Slater I.C. The ferromagnetism of nickel. – *Phys Rev.*, 1936, v.49, №7, p.537-545.
23. Fridel I. On the electronic structure of primary solid solutions in metals. – *Adv. Phys.*, 1954, v.13, №12, p.446-507.
24. Wallace W.E., Strabek E.A. Rare-earth research. – Edited by Vorres. Gordon and Breach, 1964, v.2, 431p.
25. Stearns M.B. Origin of the hyperfine fields in pure Fe and at solute atoms in Fe. – *Phys Rev.*, 1971, v.4B, №11, p.4081-4091
26. Piercy A.R., Taylor K.N.R. Magnetic properties of the intermetallic compounds $Dy_xY_{1-x}Fe_2$. – *J.Appl. Phys.*, 1968, v.39, №2, p.1096-1097.
27. Стеценко П.Н., Авксентьев Ю.И., Антипов С.Д., Шакер А.И. – Тезисы докладов Всесоюзной конференции по физике магнитных явлений. Донецк, 1977, с. 162.
28. Cyrot M., Lavagna M. Density states and magnetic properties of rare – earth compounds RFe_2 , RCo_2 , RNi_2 . – *J. de Phys*, 1979, v.40. №3, p.703-711.

29. Inove I., Shimizu M. Electronic structure and magnetic properties of Y-Co, Y-Fe and Y-Mn intermetallic compounds.- J. Phys F: Met. Phys, 1985, V.15, №7, p.1511-1524.
30. Terao K. and Shimizu M. Electronic structure and magnetovolume effect of AFe₂ compounds with C14 and C15 Laves structure. – J. Magn. Magn. Mat., 1987, v.70, №1-3, p.57-60.
31. Asano S. and Ishida S. Electronic structure of Laves phase compounds. – J. Magn. Magn. Mat., 1987, v.70, №1-3, p.39-43.
32. Mohn P. and Shwarz K. Binding mechanism and itinerant magnetism of ZrFe₂ and YFe₂. – Physica B., 1985, v.130, №1, p.26-28.
33. Klein M.B., Pickett W.E., Papaconstantopoulos D.A., Boyer L.L. Electronic structure, superconductivity and magnetism in the C15 compounds ZrV₂, ZrFe₂ and ZrCo₂. – Phys. Rev. B., 1983, v.27, №11, p.6721-6731.
34. Белов К.П. Редкоземельные магнетики и их применение. – М.: Наука, 1980, 239 с.
35. Gennes P.G. Interactions indirectes entre couches d dans Les metaux de terres rares. – J. Phys. Rad., 1962, v.23, №8,9, p.510-521.
36. Yosida K. Magnetic properties of Cu-Mn alloys. – Phys. Rev., 1957, v.106, №5, p.893-898.
37. Buschow K.N.I., Fast I.F., van Diepen A.M., Wijn N.W. Magnetic delution of rare-earth aluminum cubic Laves phases RAl₂. – Phys. Stat. Sol., 1967, v.24, №2, p.715-720.
38. Васильковский В.А., Ковтун Н.М., Куприянов А.К., Никитин С.А., Островский В.Ф. Исследование влияния гидростатического давления на намагниченность интерметаллического соединения методом ЯМР. – ЖЭТФ, 1981, т.80, вып.1, с.364-367.
39. Васильковский В.А., Ковтун Н.М., Островский В.Ф. Влияние редкоземельных ионов и межионного расстояния на локальные поля на ядрах

^{57}Fe в интерметаллических соединениях фаз Лавеса. – ФТТ, 1981, т.23, вып.10, с.3001-3004.

40. Sternhumer R.M. Effect of the atomic core on the magnetic hyperfine structure. – Phys Rev., 1952, v.86, №3, p.316-324.

41. Hanna S.S., Heberle J., Perlow G.J., Preston R.S. and Vincent D.H. Direction of the effective magnetic field at the nucleus in the ferromagnetic iron. – Phys. Rev. Lett., 1960, v.4, №9, p.513-515.

42. Ватсон Р., Фримен А. Теория прямого обмена в ферромагнетизме. – В сб.: Теория ферромагнетизма металлов и сплавов. М.: Иностранная литература, 1963, с.235-275.

43. Ватсон Р., Фримен А. Хартри-фоковская теория электрических и магнитных сверхтонких взаимодействий в атомах и магнитных соединениях. – В сб.: Сверхтонкие взаимодействия в твердых телах. М.: Мир, 1970, с. 62-103.

44. Budnik J.I., Skalski S. Hyperfine interactions. – New York, 1967, 324 p.

45. Самойлов Б.Н., Скляревский В.В., Степанов Е.П. Поляризация ядер Au^{198} в растворе золота в железе. – ЖЭТФ, 1959, т.36, вып.2, с.644.

46. Балабанов А.Е., Делягин Н.Н. Некоторые закономерности для магнитных полей на ядрах примесных атомов в ферромагнетиках. – ЖЭТФ, 1968, т.54, вып.5, с.1402-1407.

47. Самойлов Б.Н., Скляревский В.В., Горобченко В.Д. Определение знака локального магнитного поля на ядрах золота, растворенного в железе и никеле. – ЖЭТФ, 1961, т.41, вып.6, с.1783-1786.

48. Белов К.П., Любутин И.С. Эффект Мессбауэра на ядрах ^{119}Sn введенных в решетку феррита-граната иттрия. – Письма в ЖЭТФ, 1965, т.1, вып.1, p.26-30.

49. Балабанов А.Е., Делягин Н.Н. Некоторые закономерности для магнитных полей на ядрах примесных атомов в ферромагнетиках. – ЖЭТФ, 1968, т.54, вып.5, с.1402-1407.

50. Белов К.П., Никитин С.А., Савицкий Е.М., Терехова В.Ф., Бислиев А.М., Колесниченко В.Е., Фишер В. Магнитные и магнитострикционные свойства

интерметаллических соединений редкоземельных металлов с железом типа RFe_2 и RFe_3 . – В сб.: Редкоземельные металлы, сплавы и интерметаллические соединения. М.: Наука, 1973, с.89-92.

51. Ландау Л.Д., Лившиц Е.М. Статистическая физика.– М.: Наука, 1976, 148С.
52. Инденбом В.Л. - Кристаллография. 1960, т.5, с. 115 -121.
53. Шувалов Л.А. - Кристаллография. 1959, т.4., с.339 -345.
54. Миркин Л.И. Справочник по рентгеноструктурному анализу поликристаллов.- М.; Физматгиз, 1961, 346с.
55. Илюшин А.С. Структурные состояния квазибинарной системы $Er(Fe_{1-x}Mn_x)_2$.- ФММ, 1977, т.43, с.1249 – 1252.
56. Илюшин А.С. Тройная сверхструктура в сплавах квазибинарной системы $Ho(Fe_{1-x}Mn_x)_2$. – Вестник МГУ, сер.3, физика, астрономия, 1987, т.28, №4, с.50 – 53.
57. Илюшин А.С., Кастро Д.А., Махмуд И.А. Локальное распределение атомов железа и марганца в интерметаллидах квазибинарной системы $Er(Fe_{1-x}Mn_x)_2$.- Вестник МГУ, сер.3, физика, астрономия, 1986, т.27, №2, с.83 – 87.
58. Илюшин А.С., Русаков В.С., Никанорова И.А., Авдеева И.А., Корчажкин И.В., Граудиньш Э.Я. Исследование структурных переходов в квазибинарной системе $Dy(Fe_{1-x}Mn_x)_2$, синтезированной при высоких давлениях.- Физика твердого тела, 1996, т. 38, №9, с. 2875 – 2881.
59. Илюшин А.С., Гребенкин В.Т., Кириличева Л.А. Влияние меди на стабильность структуры $C14$ в квазибинарной системе $Er(Mn_{1-x}Cu_x)_2$. - Вестник МГУ, сер.3, физика, астрономия, 1981,т.22, №6, с.41 – 46.
60. Fujita F., Pourarian F. and Wallace W.E. Effect of hydrogen absorption on the magnetic properties of $Zr(Fe_{1-x}Al_x)_2$ compounds. – J. Magn. Magn. Mat., 1982, v.27, №2, p.215-220.

61. Hilsher G. Onset of magnetism in concentrated ternary alloys. Laves phase compounds $A(\text{Fe}_{1-x}\text{B}_x)_2$ ($A=\text{Y,Zr,V}$) ($\text{B}=\text{Mn,Co,Ni}$). – J. Magn. Magn. Mat., 1982, v.27, №1, p.1-31.
62. Гайдукова И.Ю., Маркосян А.С., Цвященко А.В. Синтез и магнитные свойства фазы высокого давления TbMn_2 . – ФММ, 1987, т.64, вып.3, с. 486-491.
63. Илюшин А.С., Никанорова И.А., Аль-Дервиш М., Цвященко А.В., Ши Лей. Фазовая диаграмма системы $\text{Tb}_{1-x}\text{Ho}_x\text{Mn}_2$, синтезированной при высоком давлении.- Металлы,1993, №6, с.190 -194.
64. Стеценко П.Д., Антипов С.Д., Мостафа М.А. О возможной спиновой переориентации в железной подрешетке квазибинарных соединений $\text{Tb}(\text{Fe}_{1-x}\text{Rh}_x)_2$. - Письма в ЖЭТФ, 1979, т.29, с.684 -687.
65. Besnus M.J., Bauer P., Genin G.M. Magnetic and ^{57}Fe Mossbauer study of $\text{Y}(\text{Fe}_{1-x}\text{Al}_x)_2$ alloys: Local environment effects. - J. Phys. F: Metal. Phys., 1978, v.8, №1, p.191 -204.
66. Илюшин С.А., Махмуд И.А. Спонтанная магнитострикция и спиновая переориентация в интерметаллидах системы $(\text{Tb}_{0.75}\text{Ho}_{0.25})_{1-x}\text{Dy}_x\text{Fe}_2$.- Изв.Вузов. Физика, 1984, №7, с. 52 -55.
67. Wallas W.E. Rare earth intermetallics.- N-Y, London, Academic Press, 1973, 266p.
68. Умхаева З.С. Магнитные свойства и сверхтонкие взаимодействия в фазах Лавеса с цирконием. - Дисс. канд. физ. - мат. наук. М.: МГУ, 1990, 182 С.
69. Khvostantsev L.G., Vereshagin L.F., Novikov A.P. Device of toroid type for high pressure generation. – High temp - high pres., 1977, v.9, p. 637-639.
70. Tsvyashchenko L.G. High pressure synthesis of R_6Cu_{23} compounds ($\text{R} = \text{Tb, Dy, Yb, Lu}$). – J. Less - Common Metals., 1984, v.99, p.9-11.
71. Иверонова В.И., Ревкевич Г.П. Теория рассеяния рентгеновских лучей. –М.: МГУ, 1972, 246 С.

72. Спажакин И.В. Структура и сверхтонкие взаимодействия в фазах Лавеса высокого давления сплавов квазибинарных систем $\text{Nd}(\text{Fe}_{1-x}\text{Ni}_x)_2$, $\text{Nd}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2$, $\text{Nd}(\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x)_2$, $\text{Yb}(\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x)_2$. - Дисс. канд. физ.-мат. наук. М.: МГУ, 2004, 148 С.
73. Николаев В.И. Мессбауэровская спектроскопия сложных магнитных систем с использованием немагнитных характеристик спектра. – Дисс. докт. физ.-мат. наук. М.: МГУ, 1987, 280 С.
74. Иркаев С.М., Кузьмин Р.Н., Опаленко А.А. Ядерный гамма-резонанс.- М.: МГУ, 1970, 206 С.
75. Шпинель В.С. резонанс гамма – лучей в кристаллах. М.: Наука, 1969, 97с.
76. Гольданский В.И., Гербер Р. Химические применения мессбауэровской спектроскопии.- М.: Мир, 1970, 52 С.
77. Николаев В.И., Русаков В.С. Мессбауэровские исследования ферритов.- М.: МГУ, 1988, 224 С.
78. Николаев В.И., Русаков В.С., Федоренко И.В. Методы мессбауэровских исследований спиновой переориентации.- М.: МГУ, 1988, 108 С.
79. Николаев В.И., Русаков В.С., Солодченкова Т.Б. Кинетика спиновой переориентации при наличии сверхтонких взаимодействий. – Изв. АН СССР. Сер. физ., 1990, т.54, вып.9, с.1681 -1685.
80. Русаков В.С. Мессбауэровская спектроскопия локально неоднородных систем. – Алматы, 2000, 430 С.
81. Dickson D.P.E., Berry F.G. Mossbauer spectroscopy.- Cambridge University Press. 1986, 274p.
82. Литвинов В.С., Каракишев С.Д., Овчинников В.В. Ядерная гамма-резонансная спектроскопия сплавов.- М.: Metallurgia, 1982, 154 С.
83. Bowden G.J., Bunbury D.St.P., Guimaraes A.P., Snyder R.E. Mossbauer studies of the cubic Laves iron – rare –earth intermetallic compounds. – J.Phys.C1, 1968, p.1376-1387.

84. Таталаева Е.В., Черникова Л.Я., Ярхо Г.А. О намагниченности монокристаллов редкоземельных ферритов-гранатов в окрестности точки Кюри. – Вестник Моск. ун-та, сер.3, физика, астрономия, 1968, №2, с.97-100.
85. Карасик В.П. Физика и техника сильных магнитных полей. – М.: Наука, 1964, 347 С.
86. Pyushin A.S. - J. of Guandong Non-ferrous Metals, 2005, v.15, №.2-3, p.74-79.
87. Стронг Г. Высокотемпературные методы при высоких давлениях. - М.: Мир, 1964, 286 С.
88. Шиняев А.Я. Фазовые превращения и свойства сплавов при высоком давлении.- М.: Наука, 1973, 243 С.
89. Умхаева З.С., Никанорова И.А., Перепонова М.А., Фомичева Л.Н. Сверхтонкие взаимодействия в фазах высокого давления в системах $Yb(Fe_{1-x}Al_x)_2$ и $Yb_{1-x}Y_xFe_2$.- Сборник тезисов X Международной конференции «Мессбауэровская спектроскопия и ее применение». Ижевск, 2006, с.112.
90. Умхаева З.С., Илюшин С.А., Русаков В.С., Никанорова И.А., Цвященко А.В. Атомно - кристаллическая структура и анизотропия СТВ ядер Fe^{57} в квазибинарной системе $Yb_{1-x}Y_xFe_2$.- М.: МГУ, физический факультет. Препринт №3, 2008, 19С.
91. Rusacov V.S., Pyushin A.S., Nikanorova I.A., Umkhaeva Z.S., Tsvjatshenko A.V. and Shkurenko A.V. Hyperfine interaction of nuclei Fe^{57} in alloys $Yb_{1-x}Y_xFe_2$. - Moscow International Symposium on magnetism.MISM-2008. Abstracts. М.: MSU, 2008, p.745.
92. Илюшин С.А., Русаков В.С., Никанорова И.А., Умхаева З.С., Фиров А.И., Цвященко А.В. Структура и сверхтонкие взаимодействия ядер железа в редкоземельных интерметаллидах $Yb_{1-x}Y_xFe_2$, синтезированных при высоких давлениях. - Перспективные материалы, 2008, ч.1, вып.6, с.408 - 413.
93. Умхаева З.С., Илюшин А.С., Гудаев М.-А.А. Анизотропия сверхтонких взаимодействий в фазах Лавеса $Yb_{1-x}Y_xFe_2$. – Грозный: Известия ЧГПИ, вып.1, 2009, с.204-210.

94. Илюшин А.С., Солодов Е.В., Умхаева З.С. Структурные и магнитные фазовые превращения в сплавах псевдобинарной системы $(\text{Sm}_{1-x}\text{Tb}_x)\text{Fe}_2$. – Пспективные материалы, 2013г., №11, с.42-47.
95. Umkhaeva Z., Ilyushin A. Structure and magnetic properties of alloys in system $(\text{Sm}_{1-x}\text{Tb}_x)\text{Fe}_2$. - Book of Abstracts MISM-2011. M.: MSU, 2011, p.395.
96. К.П. Белов. Магнитострикционные явления и их технические приложения. - М.: «Наука». 1987, 159 С.
97. Перов А.П. - ПТЭ, 1984, №3, с. 227 -231.
98. Чечерников В.И. Магнитные измерения. - М.: Изд-во МГУ, 1969, 147С.
99. Умхаева З.С., Илюшин А.С. Спин-ориентационные магнитные фазовые переходы в сплавах псевдобинарной системы $(\text{Sm}_{1-x}\text{Tb}_x)\text{Fe}_2$. - Материалы ежегодной Итоговой конференции ППС и аспирантов ЧГУ. Грозный: ЧГУ, 2011, с. 148 -155.
100. Илюшин А.С. Структурные фазовые переходы и спиновые переориентации в редкоземельных фазах Лавеса. - Дисс. докт. физ. - мат. наук. М.: МГУ, 1988, 312 С.
101. Куприянов А.К., Никитин А.С., Торчинова Р.С. Магнитные свойства ИТМ соединений $\text{Gd}_{1-x}\text{Y}_x\text{Fe}_3$. – ФММ, 1978г., т.45, вып. 5. с. 945-948.
102. Солодов Е.В., Опаленко А.А., Фиров А.И., Илюшин А.С., Умхаева З.С. Рентгеноструктурные, мессбауэровские и магнитные исследования сплавов систем $\text{Y}(\text{Fe}_{1-x}\text{Al}_x)_2$. – М.: МГУ, физ. факультет. Препринт №7, 2010, 13 С.
103. Kirchmayr H.R, Burzo E. Landolt-Bornstein Numerical Data and Functional Relationships in Science and Technology. - New Series. Vol. III/I9D2, H.P.J. Wijn, 1990, p.642-648.
104. Солодов Е.В., Опаленко А.А., Фиров А.И., Илюшин А.С., Корнилова А.А., Умхаева З.С. Магнитные превращения в разбавленных фазах Лавеса $\text{Y}(\text{Fe}_{1-x}\text{Al}_x)_2$. - Сборник трудов X Международного семинара «Магнитные фазовые переходы». Махачкала, 2010, с. 84-87.
105. Опаленко А.А., Илюшин А.С., Фиров А.И., Солодов Е.В., Умхаева З.С.

Рентгеноструктурные, мессбауэровские и магнитные исследования сплавов системы $Y(Fe_{1-x}Al_x)_2$. - Вестник МГУ. Серия 3. Физика. Астрономия. 2011, №3, с. 59-64.

106. Умхаева З.С., Илюшин С.А., Русаков В.С., Никанорова И.А., Перепонова М.А. Структура и СТВ в фазах высокого давления в системе $Yb(Fe_{1-x}Al_x)_2$. - Сборник трудов XX Международной юбилейной школы-семинара НМММ. М.: МГУ, 2006, с.1126-1128.

107. Илюшин С.А., Умхаева З.С., Никанорова И.А., Фиров А.И., Цвященко А.В. Структурные превращения в сплавах квазибинарной системы $Yb(Fe_{1-x}Al_x)_2$, синтезированных при высоких давлениях. - Перспективные материалы, 2008, ч.1, вып.6, с.170 -172.

108. Лавес Ф. Факторы, определяющие кристаллическую структуру. - Сб. Интерметаллические соединения. М.: Металлургия, 1970, с.139-161.

109. Умхаева З.С., Илюшин С.А., Русаков В.С., Никанорова И.А., Цвященко А.В. Структурные превращения и сверхтонкие взаимодействия ядер Fe^{57} в квазибинарной системе $Yb(Fe_{1-x}Al_x)_2$. - М.: МГУ, физ. факультет. Препринт №2, 2008, 25 С.

110. Илюшин А.С., Умхаева З.С. Взаимосвязь параметров атомно-кристаллической структуры и параметров мессбауэровского спектра интерметаллических соединений $Yb(Fe_{1-x}Al_x)_2$. - Материалы Всероссийской научно-прак. конф. «Наука и образование в ЧР: состояние и перспективы развития». Грозный, 2011, с.89-92.

111. Русаков В.С. Восстановление функций распределения сверхтонких параметров мессбауэровских спектров локально неоднородных систем. - Изв. РАН. Серия физическая. 1999, №7, с. 1389-1396.

112. Русаков В.С., Илюшин А.С., Баранов А.Б., Никанорова И.А. Мессбауэровские исследования сверхтонких взаимодействий в редкоземельных фазах Лавеса RFe_2 . - М.: МГУ, физ. факультет. Препринт №2, 2001, 24 С.

113. Русаков В.С. Физические основы мессбауэровской спектроскопии. - Институт ядерной физики республики Казахстан. 2001, 145 С.
114. Николаев В.И., Русаков В.С., Солодченкова Т.Б. Анизотропия сверхтонких взаимодействий в фазах Лавеса RFe_2 .- Сб. «Магнетизм редкоземельных сплавов». Грозный, 1992, с.72-102.
115. Илюшин А.С., Умхаева З.С., Опаленко А.А., Цвященко А.В., Фиров А.И. Фазовые превращения и сверхтонкие взаимодействия в фазах высокого давления сплавов системы $Pr(Fe_{1-x}Al_x)_2$.- Тезисы 11 Международной конференции «Мессбауэровская спектроскопия и ее применения». Екатеринбург, 2009, с. 26.
116. Опаленко А.А., Илюшин А.С., Фиров А.И., Солодов Е.В., Умхаева З.С. Структурные и магнитные фазовые превращения в разбавленных фазах Лавеса $Pr(Fe_{1-x}Al_x)_2$.- ФТТ, 2011, том 53, вып.10, с. 1963-1968.
117. Ilyushin A.S., Opalenko A.A., Firov A.I., Solodov E.V. and Umkhaeva Z.S. Mossbauer study of magnetic transformation in alloys $Pr(Fe_{1-x}Al_x)_2$. - М.: МГУ, физ. факультет. Препринт №7, 2011, 9 С.
118. Kirchmayr H.R., Burzo E. Landoit-Bornstein numerical date and functional relationship in science and technology. New series. V. III/19D2/ Ed. H.P.J. Wijn. Springer – Verlag, 1990u., 106 p.
119. Илюшин А.С., Никитин С.А., Нгуен В.Н., Опаленко А.А., Терешина А.С., Фиров А.И. Рентгеновское и мессбауэровское исследование сплавов системы $Tb_{0,3}Dy_{0,7}Fe_{2-x}Co_x$. - Вестник Московского Университета, 2007, №4, с.35-37.
120. Терешина И.С., Никитин С.А., Туляков А.П., Опаленко А.А., Фиров А.И., Палевски Т. Структурные, магнитные и магнитострикционные свойства соединений $Tb_{0,35}Dy_{0,45}Er_{0,2}Fe_{2-x}Co_x$. - Перспективные материалы, 2008, спец.выпуск, с. 96-100.
121. Терешина И.С., Никитин С.А., Политова Г.А., Опаленко А.А., Терешина Е.А., Телегина И.В. Магнитострикция и намагниченность

интерметаллических соединений $RFe_{2-x}Co_x$ ($R=Tb, Dy, Er$) со скомпенсированной магнитной анизотропией. - ФТТ, 2009г., т.51, №1, с.85-90.

122. Опаленко А.А., Илюшин А.С., Фиров А.И., Солодов Е.В., Умхаева З.С. Структурные и магнитные фазовые превращения в разбавленных фазах Лавеса $Pr(Fe_{1-x}Al_x)_2$. - ФТТ, 2011, т.53, №10, с.1963-1968.

123. Опаленко А.А., Илюшин А.С., Умхаева З.С., Цвященко А.В., Фиров А.И. Сверхтонкие взаимодействия в фазах высокого давления системы $Nd(Fe_{1-x}Al_x)_2$. - Тезисы 11 Международной конференции «Мессбауэровская спектроскопия и ее применения». Екатеринбург, 2009, с. 27.

124. Илюшин А.С., Опаленко А.А., Фиров А.И., Солодов Е.В., Умхаева З.С. Рентгеновские и мессбауэровские исследования разбавленных фаз Лавеса $Nd(Fe_{1-x}Al_x)_2$. - Перспективные материалы, №3, 2012, с. 92-96.

125. Solodov E.V., Opalenko A.A., Firov A.I., Ilyushin A.S., Umkhaeva Z.S. Hyperfine magnetic field in dilute Laves phases $Nd(Fe_{1-x}Al_x)_2$. - Сборник тезисов 12 Международной конференции «Мессбауэровская спектроскопия и ее применения». Суздаль, 2012, p.58.

126. Солодов Е.В., Опаленко А.А., Фиров А.И., Илюшин А.С., Умхаева З.С. Сверхтонкие взаимодействия в сплаве $Nd(Fe_{0,91-x}Al_{0,1})_2$. - Вестник МУ. Серия 3. ФИЗИКА. АСТРОНОМИЯ. 2012, №1, с.138-140.

127. Гайдукова И.Ю., Кругляшов С.Б., Маркосян А.С. Метамагнетизм марганцевой подсистемы в интерметаллических соединениях RMn_2 . - ЖЭТФ, 1983, т.84, вып.5, с. 1858-1867.

128. Shiga M., Fujisawa K., Wada H. Spin liquid to spin glass transition of Mn moments and magnetic structure of $Tb_{1-x}M_xMn_2$ ($M=Sc$ and Y). - J. Phys. Soc. Japan, 1990, v.59, № 4, p.1410-1420.

129. Shiga M., Fujisawa K., Wada H. Spin liquid to spin glass transition in $Y(Sc)Mn_2$ system caused by nonmagnetic impurity. - J. Magh. and Magn. Mater., 1990, v.90, p.331-332.

130. Илюшин А.С., Кастро Д.А., Зосимов В.С. Исследование квазибинарной системы интерметаллидов $Tb(Fe_{1-x}Mn_x)_2$ методом ядерного гамма – резонанса. – ФММ, 1986, т.61, вып.3, с.622-624.
131. Умхаева З.С., Илюшин С.А., Никанорова И.А., Цвященко А.В., Фомичева Л.Н. Структурные и магнитные превращения фаз высокого давления в квазибинарных системах РЗМ интерметаллидов $R(Fe_{1-x}Mn_x)_2$ и $R_{1-x}R_xFe_2$. - М.: МГУ, физ. факультет. Препринт № 22, 2005, 31 С.
132. Умхаева З.С., Илюшин С.А., Русаков В.С., Никанорова И.А. Рентгендифракционное и мессбауэровское исследование фаз высокого давления в системе $Yb(Fe_{1-x}Mn_x)_2$ и их дейтеридов. - М.: МГУ, физ. факультет. Препринт № 12/05, 2005, 45 С.
133. Баранов А.Б., Русаков В.С., Илюшин А.С., Никанорова И.А., Персикова И.А., Виноградова А.С., Спажакин И.В. Исследования сплавов квазибинарных систем $Dy(Fe_{1-x}Mn_x)_2$ и $Yb(Fe_{1-x}Mn_x)_2$, допированных атомами дейтерия. - II Национальная кристаллохимическая конференция. Черногловка, 2000, №4, с.158.
134. Баранов А.Б., Русаков В.С., Илюшин А.С., Никанорова И.А., Персикова И.А., Виноградова А.С., Фиров А.И., Швилкин Б.Н. Мессбауэровские и рентгеновские исследования дейтеридов сплавов систем $Dy(Fe_{1-x}Mn_x)_2$ и $Yb(Fe_{1-x}Mn_x)_2$, синтезированных при высоких давлениях. - Международная конференция «Эффект Мессбауэра: магнетизм, материаловедение, гаммаоптика». Казань, 2000, с.63.
135. Илюшин А.С., Никанорова И.А., Русаков В.С., Персикова И.А., Баранов А.Б., Спажакин И.В. Влияние дейтерирования на локальную атомную неоднородность в системах $R(Fe_{1-x}Mn_x)_2$. - Тезисы докладов VIII Международной конференции «Мессбауэровская спектроскопия и ее применения». С. – Петербург, 2002, с.129.
136. Илюшин А.С., Никанорова И.А., Русаков В.С., Виноградова А.С., Баранов А.Б., Спажакин И.В., Швилкин Б.Н., Фиров А.Н. Локальная атомная

неоднородность и сверхтонкие взаимодействия в дейтеридах фаз высокого давления в системе $\text{Yb}(\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x)_2$. - Тезисы докладов III Международной кристаллохимической конференции. Черноголовка, 2003, с.202.

137. Iyushin A.S., Wallace W.E. Magnetic and structural studies of rare earth-iron-manganese Laves phase ternaries I. - J. Solid State Chem., 1976, v.17, p.131-133.

138. Iyushin A.S., Wallace W.E. Magnetic and structural studies of rare earth-iron-manganese Laves phase ternaries I. - J. Solid State Chem., 1976, v.17, p.373-376.

139. Kierchmayr H.R., Burzo E. Compounds of rare earth elements and 3d elements.- In handbook New series. Editor in chief: O. Modelung. 1990, III/19d2.4, 468p.

140. Умхаева З.С. Магнетизм квазибинарных фаз Лавеса высокого давления $\text{Yb}(\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x)_2$ и их дейтеридов. - Тезисы докладов Межрегионального ПАГУОШСКОГО симпозиума «Наука и высшая школа ЧР: перспективы развития межрегионального и международного научно-технического сотрудничества». Грозный, 2010, с.173-176.

141. Ray P., Kulshreshtha S.K. Magnetically induced quadrupole interactions and anisotropic hyperfine fields at Fe-sites in RFe_2 compounds. - J.Physique, 41,1980, p. 1487-1494.

142. Atzmony U., Dariel M.P., Bauminger E.R., Lebenbaum D., Nowik I., Ofer S. Magnetic anisotropy and spin rotations in $\text{Ho}_x\text{Tb}_{1-x}\text{Fe}_2$ cubic Laves compounds. - Phys.Rev.Let., v.28, 1972, p.244-247.

143. Muraoko M., Shida V., Nakamura Y. Magnetic properties and Mossbauer effect of $\text{A}(\text{Fe}_{1-x}\text{B}_x)_2$ ($\text{A}=\text{Y},\text{Zr}$; $\text{B}=\text{Al},\text{Ni}$). - Phys. Stat. Sol.(a), 1977, v.42, p.369-374.

144. Русаков В.С., Илюшин А.С., Морозов В.Н., Никанорова И.А. Мессбауэровские исследования сверхтонких взаимодействий в системе $\text{Er}(\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x)_2$. - Изв. РАН. Серия физическая. 1994, т.58, №4. с.24-29.

145. Русаков В.С., Илюшин А.С., Баранов А.Б., Никанорова И.А. Мессбауэровские исследования сверхтонких взаимодействий в редкоземельных фазах Лавеса RFe_2 . - М.: МГУ, физ. факультет. Препринт, 2001, №13, 26 С.

146. Авдеева И.А., Илюшин А.С., Никанорова И.А., Русаков В.С., Швилкин Б.Н., Баранов А.Б. Поглощение дейтерия сплавами квазибинарной системы $Dy(Mn_{1-x}Fe_x)_2$. - Тезисы докладов IV-Межгос. Семинара «Структурные основы модификации материалов методами нетрадиционных технологий». Обнинск. 1997, с.125-126.
147. Русаков В.С., Илюшин А.С., Баранов А.Б., Никанорова И.А., Персикова И.А. Мессбауэровские исследования дейтеридов сплавов системы $Dy(Mn_{1-x}Fe_x)_2$. - М.: МГУ, физ. факультет. Препринт №12, 2001, 17 С.
148. Шпинель В.С. Резонанс гамма-лучей в кристаллах. – М.: Наука. 1969, 407с.
149. Chamberlain I.R. Neutron diffraction in Ho Laves phase compound with Mn. - *Physica*, 1977, 86-88, B1, p. 138 -142.
150. Ritter C., Cywinski R., Kilcouns S.H, Mondal S. The magnetic structure of $HoMn_2$. - *J.Phys.: Condens. Matter*, 1992, v.4, p. 1559 - 1566.
151. Salmans Z.R. Tech.Rep. from Wright-Patterson Air Force Base. - AFML-TR-68-159, 1968, p. 164 – 178.
152. Abbundi R., Skark A.E., Koon N.C. Temperature dependence of magnetostriction and magnetization in single crystal $HoFe_2$. - *J.Appl., Phys.*, 1979, 50, p. 1671 - 1679.
153. Callen E., Callen H. Magnetostriction and anomalous thermal expansion in ferrimagnetic. - *Phys. Rev.*, 1965, v.139, p.455 -461.
154. Ilyushin A.S., Wallace W.E. Magnetic and structural studies of Rare-Earth-Iron-Magnese Laves Phase. Ternaries I. - *Y.Sol. State Chem.*, 1976, 17, 131 -139.
155. Илюшин А.С., Никанорова И.А., Умхаева З.С., Гудаев М.-А.А., Машаев С.-М. III. Магнитострикция фаз высокого давления в сплавах квазибинарной системы $Ho(Fe_{1-x}Mn_x)_2$.- М.: Деп. ВИНТИ. 1997, 26С.
156. Илюшин А.С., Никанорова И.А., Гудаев М.-А.А., Умхаева З.С., Машаев С.-М. III. Атомно-кристаллическая структура и магнитные свойства

фаз высокого давления квазибинарной системы $\text{Ho}(\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x)_2$. - М.: МГУ, физ. факультет. НЭВЦ ФИПТ. Препринт №3, 1998, 25 С.

157. Умхаева З.С., Гудаев М.-А.А. Влияние синтеза при высоком давлении на структуру и магнетизм сплавов $\text{Ho}(\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x)_2$ и $\text{Tb}(\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x)_2$. - Тезисы докладов конференции, посвященной 60-летию образования ЧГУ. Грозный, 1998, с.54-55.

158. Илюшин А.С., Умхаева З.С. Фазы высокого давления в квазибинарных системах редкоземельных интерметаллидов. - РЭНСИТ: радиоэлектроника, наносистемы, информационные технологии, 2011, т.3, №1, с.25-34.

159. Спажакин И.В., Илюшин С.А., Русаков В.С., Никанорова И.А., Умхаева З.С. Сверхтонкие взаимодействия в сплавах квазибинарных систем $\text{Nd}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2$ и $\text{Nd}(\text{Fe}_{1-x}\text{Ni}_x)_2$, синтезированных при высоких давлениях. - Тезисы докладов IX Международной конференции «Мессбауэровская спектроскопия и ее применения». Екатеринбург, 2004, с.131.

160. Спажакин И.В., Илюшин С.А., Русаков В.С., Никанорова И.А., Умхаева З.С. и др. Мессбауэровские и рентгеновские исследования дейтеридов сплавов квазибинарных систем $\text{Nd}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2$ и $\text{Nd}(\text{Fe}_{1-x}\text{Ni}_x)_2$. - Тезисы докладов IX Международной конференции «Мессбауэровская спектроскопия и ее применения». Екатеринбург. 2004, с.132.

161. Умхаева З.С., Илюшин А.С. Влияние внедрения дейтерия на структуру и параметры СТВ на ядрах ^{57}Fe в фазах Лавеса высокого давления $\text{Nd}(\text{Fe}_{1-x}\text{M}_x)_2$. - Тезисы докладов Межрегионального ПАГУОШСКОГО симпозиума «Наука и высшая школа ЧР: перспективы развития межрегионального и международного научно-технического сотрудничества». Грозный, 2010, с.176-177.

162. Илюшин А.С. Введение в структурную физику редкоземельных интерметаллических соединений. – М.: МГУ, 1991, 145 С.

163. Умхаева З.С., Илюшин А.С., Опаленко А.А., Никитин С. А., Фиров А. Магнитные, рентгеноструктурные и мессбауэровские исследования сплавов

системы $Tb_{0,3}Dy_{0,7}(Fe_{1-x}Co_x)_2$. - Сборник тезисов XX Международной юбилейной школы-семинара НМММ-20. М.: МГУ, 2006, с.1142-1144.

164. Илюшин А.С., Никанорова И.А., Экажев А.М., Умхаева З.С., Машаев С.-М.Ш., Машаева Х.Ш. Спиновая переориентация и магнитные фазовые диаграммы сплавов квазитернарной системы $(DyTbHo)Co_2$. -Сб. трудов 21 Международной конференции НМММ-21. М.: МГУ, 2009, с.684-686.

165. Tsvyashchenko A.V., Popova S.V. New phase met quenched under high pressure in R-Fe system. – Less.- Comm. Met., 1985, v.108, №1, p. 115-121.

166. Илюшин А.С., Никанорова И.А., Экажев А.М., Умхаева З.С. Магнитоупругие свойства сплавов квазитернарной системы $(DyTbHo)Co_2$. -Сб. трудов 21 Международной конференции НМММ-21. М.: МГУ, 2009, с. 681-683.

167. Илюшин А.С., Тебеньков Ю.В. Низкотемпературные модификации кристаллических структур интерметаллидов $TbCo_2$ и $TbFe_2$. – Вестник Московского университета. Сер. физика, астрономия. 1977, т.18, №5, с. 139-141.

168. Кириличева Л.А., Илюшин А.С., Перов А.П. Влияние изоморфного замещения атомов и температуры на атомно-кристаллическую структуру интерметаллидов псевдобинарной системы $Tb(Mn_{1-x}Fe_x)_2$. – М.: ВИНТИ, Деп. №4921-82. 1982, 20 С.

169. Стеценко П.Н., Антипов С.Д., Мостафа М.А. О возможной спиновой переориентации в железной подрешетке квазибинарных соединений $Tb(Fe_{1-x}Rh_x)_2$. – Письма в ЖЭТФ, 1979, 29, с. 684-687.

170. Бислиев А.-Х.М., Умхаева З.С., Никитин С. А., Илюшин А.С. Структурное состояние сплавов квазибинарной системы $Tb_{1-x}Zr_xFe_2$. - ФММ, 1989, т.67, в.3, с.544-546.

171. Бислиев А.-Х.М., Умхаева З.С., Экажев А.М., Машаев С.-М.Ш. Фазовый анализ псевдобинарных интерметаллических систем $R_{1-x}R_xFe_2$. - II Всесоюзный

семинар- совещание молодых ученых «Методы кибернетики в химии и химической технологии». Грозный, 1984, с.128.

172. Умхаева З.С. Магнитные свойства и сверхтонкие взаимодействия в фазах Лавеса с цирконием. - Автореферат диссертации к.ф.- м.н. М.: МГУ. 1989, 23 с.

173. Гинзбург В.А. О поведении ферромагнетиков вблизи точки Кюри.–ЖЭТФ, 1947, т.17, в.9, с. 833-836.

174. Белов К.П. Магнитные превращения.–М.: Физматгиз, 1959, 259 С.

175. Никитин С.А. Исследование истинного намагничивания ферромагнетиков вблизи точки Кюри с помощью термодинамической теории фазовых переходов второго рода. – Вестник Моск. Ун-та, сер.3, физика, астрономия. 1970, №6, с.664-671.

176. Muraoka K., Shiga M. and Nakamura Y. magnetic properties and thermal expansion of $Zr_{1-x}Ta_xFe_2$ –Phys. Stat. Sol. (a), 1983, №78, №2, p 717-722.

177. Никитин С.А. Талалаева Е.В., Черникова Л.А., Андреев А.С. Магнитокалорический эффект и магнитные свойства интерметаллических соединений $Tb_{1-x}Y_xFe_2$. –ФММ, 1975, т. 40, вып. 5, с. 968-971.

178. Iton K., Fujita Y., Kanematsu K. Structural and magnetic properties of pseudobinary system $Zr_{1-x}Mo_xFe_2$. – J.Phys. Soc Jap., 1974, v.36, №4, p.1024-1028.

179. Никитин С.А., Бислиев А.-Х.М. Парапроцесс вблизи температуры Кюри и критерий появления температуры магнитной компенсации в соединениях РЗМ с железом. – ФММ, 1974, т. 37, в.1, с. 81-87.

180. Бислиев А.-Х.М. Исследование магнитных свойств сплавов редкоземельных металлов с железом. – Дисс. канд. физ.-мат. наук, М.:МГУ, 1977, 164 С.

181. Николаев В.И. Мессбауэровская спектроскопия сложных магнитных систем с использованием немагнитных характеристик спектра. – Дисс. докт. физ-мат. наук, М.:1977, 280 С.

182. Бислиев А.-Х.М., Умхаева З.С., Экажев А.М., Машаев С.Ш. Сверхтонкая структура и магнитострикция $Tb_{1-x}Zr_xFe_2$. –Тезисы докладов I Всесоюзного

- совещания по ядерно-спектроскопическим исследованиям СТВ-1. М.: МГУ, 1985, с. 98.
183. Белов К.П. Магнитострикционные явления и их технические приложения. – М.: Наука, 1987, 159 С.
184. Никитин С.А., Бислиев А.-Х.М., Умхаева З.С. Инварные аномалии теплового расширения в интерметаллических соединениях тербия с цирконием и железом со структурой типа фаз Лавеса. – В сб. «Физико-химические методы исследования и контроля производства». Грозный, 1987, с. 75-80.
185. Белов К.П., Упругие тепловые и электрические явления в ферромагнитных материалах – М.: Л.: Гос. тех. –теор. лит., 1951, 238 С.
186. Shiga M. Invar effect in $Zr_{0,7}Nb_{0,3}Fe_2$. – Physica, 1975, v. 53 A, №4, p. 319-320.
187. Barbara B., Giraund J.P., Laforest J., Lemaire R., Siand E and Schweizer J. Spontaneous magnetoelastic distortion in some rare – earth – iron Laves phases. – Physica, 1977, v. 86-88 B, №1, p. 155-157.
188. Бислиев А.-Х.М., Умхаева З.С., Экажев А.М., Машаев С.-М.Ш., Осадчий В.И. Математическое моделирование при исследовании эффекта Мессбауэра.- II Всесоюзный семинар- совещание молодых ученых «Методы кибернетики в химии и химической технологии». Грозный, 1984, с. 98.
189. Умхаева З.С. Магнитные свойства и сверхтонкие взаимодействия в фазах Лавеса, содержащих Fe и Co. - Межвуз. сб. «Магнетизм редкоземельных сплавов». Грозный, 1992, с.103 – 125.
190. Дарби М., Тейлор К. Физика редкоземельных соединений. – М.: Мир, 1974, 374 С.
191. Buschow K.H.J. Intermetallic compounds of rare earth elements Ni, Co or Fe. – Phys. Stat. sol., 1971, v. 7A, №1, p.199-206.
192. Никитин С. А., Бислиев А.-Х.М., Куприянов А.К., Умхаева З.С. Сверхтонкие взаимодействия и параметры электронной структуры в $Tb_{1-x}Zr_xFe_2$. - Известия АН СССР. Сер. Физика, 1989, т.52, №9, с.1741-1744.

193. Dekker A.J. Electrical resistivity of metals and alloys containing localized magnetic moments.—J. Appl. Phys., 1965, v. 36, №3, pt.2, p. 906-912.
194. Никитин С.А., Бислиев А.-Х.М. Парапроцесс вблизи температуры Кюри и критерий появления температуры магнитной компенсации в соединениях РЗМ с железом. – ФММ, 1974, т. 37, вып.1, с. 81-87.
195. Куприянов А.К., Никитин С.А., Параметры косвенного обмена в соединениях гадолиния и железа. – Вестник Моск. ун-та. Сер. 3, физика, астрономия, 1981, т.22, №1, с. 57-63.
196. Dumelow T., Riedi P. C., Mohn P., Schwarz K. And Ymada K. Pressure dependence of the hyperfine field of YFe_2 and ZrFe_2 . –J. Madr. Madr. Mat., 1986, v. 54-57, pt.2, p. 1081-1082.
197. Бислиев А.-Х.М., Умхаева З.С., Никитин С. А., Куприянов А.К. Исследование сверхтонких и обменных взаимодействий в соединениях $\text{Tb}_{1-x}\text{Zr}_x\text{Fe}_2$. - Тезисы докладов II Всесоюзного совещания по ядерно-спектроскопическим исследованиям СТВ-II. Грозный, 1986, с.161.
198. Shidlovsky I. and Wallace W.E. Magnetic and crystallographic characteristics of the ternary intermetallic compounds containing lanthanides and iron or cobalt. – J. Solid. Stat. Chem., 1970, v.2, №1, p.193-198.
199. Yamada M., Inove J., Terao K., Kanda S. and Shimizu M. Electronic structure and magnetic properties of YM_2 compounds (M=Fe,Co,Ni). J.Phys. F: Met. Phys., 1984, v.14, №8, p.1943-1960.
200. Бислиев А.-Х.М., Куприянов А.К., Умхаева З.С. Влияния эрбия на магнитные свойства ZrFe_2 . - Тезисы докладов Всесоюз. научного семинара по физике магнетизма РЗМ. Грозный, 1988, с.58
201. Бислиев А.-Х.М., Никитин С.А., Куприянов А.К., Умхаева З.С. Магнитные свойства и сверхтонкие взаимодействия в фазах Лавеса $\text{Er}_{1-x}\text{Zr}_x\text{Fe}_2$. - ФТТ, 1989, т.31, №9, с.231-233.
202. Бислиев А.-Х.М., Машаев С.Ш., Гудаев М.-А.А., Умхаева З.С., Экажев А.М. Структура, магнетизм и сверхтонкие взаимодействия в

квазибинарных системах фаз Лавеса. - Тезисы докладов конференции по итогам научно – исслед. работы за 1988. Грозный, 1989, с.28-29.

203. Well G. and Bargouth M.O. Die magnetische struktur and das magnetische verhalten von ErFe_2 : line neutronenbengung sunter suchung. –Phys. Condens. Mat., 1971, v. 13. №1, p.137-148.

204. Bloch D.and Lemaire K. Metallic alloys and exchaugenhanced paramagnetism. Application to rare carth – cobalt alloys.– Phys. Ren.,1970, v. 2B, №7, p. 2648-2650.

205. Hiroswawa S., Tsuchida T. and Nakamura Y.NMR study of magnetic state of Co in pseudobinary $\text{Y}_{1-x}\text{Gd}_x\text{Co}_2$ System. – J. Phys. Soc Jap., 1979, v. 47, №3. p. 804-810.

206. Lemaire R. Propriete magnetique des composes intermetalligue du cobalt avec lec metaux des terres rare au l'ittrium. – Cobalt, 1966, v.33, p.201-211.

207. Tsuchida T., Sugari S. and Nakamura Y. Magnetic properties of Gd Co_2 and $\text{Gd}_{1-x}\text{Y}_x\text{Co}_2$. – J. Phys. Soc Jap., 1975, v. 39, №2. p. 340-343.

208. Бислиев А.-Х.М., Умхаева З.С. Влияния циркония на степень заполнения 3d - зоны кобальта в соединениях $\text{Gd}_{1-x}\text{Zr}_x\text{Co}_2$. - Тезисы Всесоюзного семинара по проблемам зонной теории кристаллов. Грозный, 1990, с.26.

209. Умхаева З.С. Природа магнитоупорядоченного состояния в ИТМ соединениях на основе кобальта. - Тезисы докладов региональной научно-практической конференции, посв. 25-летию образования ЧГУ. Грозный, 1997, с. 31-32.

210. Куприянов А.К., Никитин С.А., Чистяков О.Д., Умхаева З.С. Влияние замещения гадолиния цирконием на магнитные свойства и СТВ соединений $\text{Gd}_{1-x}\text{Zr}_x\text{Co}_2$. - ЖЭТФ, 1991, т. 99, в.1, с. 286-294.

211. Бислиев А.-Х.М., Умхаева З.С. Магнитные фазовые переходы в соединениях системы $\text{Gd}_{1-x}\text{Zr}_x\text{Co}_2$. – Тезисы докладов XIII Всесоюзной школы-семинара «Новые магнитные материалы микроэлектроники». Астрахань, 1992, с. 102-103.

212. Burzo E. Paramagnetic behaviour $(\text{Gd}_{1-x}\text{Y}_x)\text{Co}_2$ compounds. – Sol. Stat. Commun., 1974, v. 16, №1, p. 678-680.
213. Burzo E. Paramagnetic behaviour of some rare earth – cobalt compounds. - Phys. Rev., v. 68, №7, p. 2882-2887.
214. Никитин С.А., Куприянов А.К., Умхаева З.С. Магнитные и магнитострикционные свойства соединений $\text{Gd}_{1-x}\text{Zr}_x\text{Co}_2$. - Тезисы 13 Всесоюз. совещания «Получение, структура, физические свойства высокочистых РЗМ и их сплавов». М.: ИМ АН СССР, 1990, с.14.
215. Никитин С.А., Куприянов А.К., Умхаева З.С. Объемная магнитострикция сплавов $\text{Gd}_{1-x}\text{Zr}_x\text{Co}_2$. - Тезисы XV Всероссийской школы- семинара «Новые магнитные материалы микроэлектроники».М., МГУ, 1996, с. 351 -352.
216. Umkhaeva Z.S., Nikitin S.A. Magnetic and magnetostriction properties of $\text{Gd}_{1-x}\text{Zr}_x\text{Co}_2$ intermetallic compounds. - Abstracts of the European Conference «Physics of Magnetism -96». Poland, Poznan, 1996г., p.86.
217. Левитин Р.З., Маркосян А.С., Снегирев В.В. Гигантская анизотропная магнитострикция GdCo_2 , обусловленная кобальтом. – Письма в ЖЭТФ, 1982, т. 36, вып. 10, с. 367-369.
218. Minakata R., Sluga M., Nakamura Y. Spontaneous volume magnetostriction of RCO_2 compounds. – J. Phys. Soc Jap., 1976, v. 41, №4. p. 1435-1436.
219. Маркосян А.С. Искажение кристаллической структуры и магнитострикция соединений RCO_2 ($\text{R}=\text{Y}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}$). – ФТТ, 1981, т. 23, №6, с. 1656-1661.
220. Маркосян А.С., Снегирев В.В. О природе объемной магнитострикции соединений RCO_2 . – ФТТ, 1989, т.2, вып.6, с. 1151-1157.
221. Никитин С.А., Куприянов А.К., Умхаева З.С. Температурные и концентрационные зависимости обменной и зонной магнитострикции в соединениях $\text{Gd}_{1-x}\text{Zr}_x\text{Co}_2$. - Вестник МГУ. Сер.3.Физика. Астрономия.1997, №2., с.20 -24.
222. Muraora Y., Okuda H., Sluga M. and Nakamura Y. Magnetovolume effects in $\text{Gd}_{1-x}\text{Y}_x\text{Co}_2$. – J. Phys. Soc Jap., 1984, v. 53, №1. p. 331-334.

223. Умхаева З.С. Особенности магнитных фазовых переходов в фазах Лавеса в области точки Кюри. - Тезисы докладов юбилейной конференции ЧГПИ. Грозный, 1997, с. 50.
224. Никитин С.А., Куприянов А.К., Умхаева З.С., Сальникова А.М. Обнаружение немагнитного состояния кобальта в магнитных соединениях $Gd_{1-x}Zr_xCo_2$. – ФТТ, 1989, т.31, №11, с.297-299.
225. Никитин С.А., Куприянов А.К., Умхаева З.С. ЯМР на ядрах Co^{59} в соединениях $Gd_{1-x}Zr_xCo_2$. - Сборник материалов Всесоюзного совещания по сверхтонким взаимодействиям СТВ-Ш. М., МГУ, 1991, с. 219-223.
226. Taylor K.N.R. and Christopher Y.T. A spin echo study of the ^{59}Co hyperfine field in $GdCo_2$ and several related series of substitutional compounds. –Y. Phys. C., 1969, Ser.2, №2, №12, p. 2237-2245.
227. Yoshie H. Nuclear magnetic resonance study of ^{59}Co in $Y_{1-x}Gd_xCo_2$. – J. Phys. Soc Jap., 1978, v. 44, №4, p. 1158-1160.
228. Ichinose K. NMR study of $Gd(T_{1-x}Co_x)_2$ (T=Mn, Fe, Ni). – J. Phys. Soc Jap., 1987, v. 56, №8, p. 2908-2917.
229. Williams A.K., Zeller R., Moruzzi V.L., Gellet G. and Kubler I. Covalent magnetism an alternative to the model of Stoner. – J. Appl. Phys., 1981, v.52, №3, p. 2067-2070.