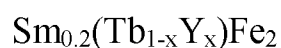


МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ  
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ  
Федеральное государственное бюджетное образовательное  
учреждение высшего образования  
«ЧЕЧЕНСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ  
ИМЕНИ А.А. КАДЫРОВА»

Институт математики, физики и информационных технологий

АЛЕРОЕВА ТАМИЛА АХМАДОВНА

Структурные особенности, магнитные и ядерно-магнитные свойства фаз Лавеса



1.3.8 - физика конденсированного состояния

1.3.12 - физика магнитных явлений

Диссертация на соискание ученой степени кандидата  
физико-математических наук

Научный руководитель:

доктор физико-математических наук,  
доцент Умхаева З.С.

Научный консультант:

доктор физико-математических наук  
Терёшина И.С.

Грозный - 2021

## Содержание

<b>Введение.....</b>	<b>4</b>
<b>Глава I. Структура и магнитные свойства фаз Лавеса (Литературный обзор).....</b>	<b>14</b>
1.1 Структурные особенности фаз Лавеса стехиометрии $RFe_2$ .....	14
1.2 Природа магнитного момента фаз Лавеса. Теория косвенного обмена РККИ...20	
1.3 Магнитные и магнитострикционные свойства фаз Лавеса $TbRFe_2$ ( $R = Y, Zr, Sm$ ).....	25
1.4 Эффект Мессбауэра. Параметры мессбауэровского спектра.....	29
<b>Глава II. Методика эксперимента.....</b>	<b>39</b>
2.1 Образцы.....	39
2.2. Микроструктурные исследования полученных образцов.....	40
2.3 Измерение намагниченности.....	42
2.4 Исследование магнитострикции и теплового расширения.....	45
2.5 Исследование эффекта Мессбауэра.....	47
<b>Глава III. Структура, магнитные свойства и сверхтонкие взаимодействия в фазах Лавеса <math>Sm_{0.2}R_{0.8}Fe_2</math>.....</b>	<b>50</b>
3.1 Структурные особенности фаз Лавеса $Sm_{0.2}Y_{0.8}Fe_2$ и $Sm_{0.2}Tb_{0.8}Fe_2$ .....	50
3.2 Намагниченность и основные магнитные характеристики в сплаве замещения $Sm_{0.2}Tb_{0.8}Fe_2$ .....	53
3.3 Магнитострикция и аномалии теплового расширения в $Sm_{0.2}Tb_{0.8}Fe_2$ .....	56
3.4 Намагниченность и основные магнитные характеристики в сплаве замещения $Sm_{0.2}Y_{0.8}Fe_2$ .....	58
3.5 Магнитострикция и аномалии теплового расширения в $Sm_{0.2}Y_{0.8}Fe_2$ .....	61
<b>Глава IV. Структура, магнитные свойства и сверхтонкие взаимодействия в фазах Лавеса <math>Sm_{0.2}(R_{1-x}Y_x)_{0.8}Fe_2</math>.....</b>	<b>65</b>
4.1 Высоко- и низкотемпературные рентгеновские исследования сплавов системы $Sm_{0.2}(Tb_{1-x}Y_x)_{0.8}Fe_2$ .....	65

4.2 Намагниченность и магнитная восприимчивость сплавов системы $\text{Sm}_{0.2}(\text{Tb}_{1-x}\text{Y}_x)_{0.8}\text{Fe}_2$ .....	73
4.3 Магнитострикция и тепловое расширение фаз Лавеса $\text{Sm}_{0.2}(\text{Tb}_{1-x}\text{Y}_x)_{0.8}\text{Fe}_2$ . Особенности поведения.....	79
4.4 Мессбауэровские спектры на ядрах $^{57}\text{Fe}$ в сплавах системы $\text{Sm}_{0.2}(\text{Tb}_{1-x}\text{Y}_x)_{0.8}\text{Fe}_2$	90
<b>Глава V. Магнитные свойства сплавов системы <math>\text{Sm}_{0.2}(\text{Tb}_{1-x}\text{Y}_x)_{0.8}\text{Fe}_2</math> в стационарных и импульсных магнитных полях.....</b>	<b>95</b>
5.1 Магнитные свойства сплавов системы $\text{Sm}_{0.2}(\text{Tb}_{1-x}\text{Y}_x)_{0.8}\text{Fe}_2$ в стационарных магнитных полях до 14 Тл.....	95
5.2 Магнитные свойства сплавов системы $\text{Sm}_{0.2}(\text{Tb}_{1-x}\text{Y}_x)_{0.8}\text{Fe}_2$ в импульсных магнитных полях до 60 Тл.....	98
<b>Заключение.....</b>	<b>100</b>
<b>Основные результаты и выводы.....</b>	<b>102</b>
<b>Использованная литература.....</b>	<b>105</b>
<b>Список основных публикаций по теме диссертации.....</b>	<b>112</b>

## Введение

Одной из важнейших научно-технических задач современной физики конденсированного состояния является поиск новых магнитных материалов с высокими магнитострикционными параметрами для современной инновационной техники. В связи с этим большое распространение в науке и технике, благодаря своим выдающимся физическим свойствам, получили интерметаллические соединения редкоземельных металлов с 3d - переходными металлами (Mn, Fe, Co и Ni), в частности соединения типа  $RM_2$  (R - редкоземельный элемент, M - 3d - металл). Указанные соединения обладают структурой фаз Лавеса C15 или C14. Наиболее интересны их магнитные свойства, которые зависят, прежде всего, от их структурных особенностей [1, 2].

Фазы Лавеса 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. Они сочетают в себе относительно простую структуру и уникальные магнитные свойства, такие как, например, гигантская магнитострикция [3] и большой магнитокалорический эффект [4]. Поэтому изучение структуры фаз Лавеса и физических свойств в их органической взаимосвязи является **актуальной задачей** и позволяет прогнозировать и получать материалы с заданным комплексом физических свойств. Кроме того, 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.

Наиболее интересны с этой точки зрения многокомпонентные сплавы [6], в которых, в частности, сочетаются редкоземельные атомы (ионы) разного типа (легкие и тяжелые, высоко- и низкоанизотропные и др.). Это обстоятельство позволяет синтезировать и исследовать квазибинарные, квазитернарные и еще

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 [7]. Важность исследования магнетизма соединений типа фаз Лавеса в практическом отношении вытекает из того, что эти материалы являются перспективными для применения в качестве магнестрикционных элементов в ряде устройств ультразвуковой техники, автоматики, оптоэлектроники и радиотехники.

### **Цели и задачи исследования**

В связи со сказанным, **целью** настоящей работы являлось комплексное исследование фазового состава, атомно-кристаллической структуры, магнитных свойств, а также обменных и сверхтонких взаимодействий в многокомпонентных фазах Лавеса кубической симметрии  $\text{Sm}_{0.2}(\text{Tb}_{1-x}\text{Y}_x)_{0.8}\text{Fe}_2$ . Объектами данного исследования являлась серия поликристаллических образцов  $\text{Sm}_{0.2}\text{Tb}_{0.8}\text{Fe}_2$ ,  $\text{Sm}_{0.2}(\text{Tb}_{0.8}\text{Y}_{0.2})_{0.8}\text{Fe}_2$ ,  $\text{Sm}_{0.2}(\text{Tb}_{0.6}\text{Y}_{0.4})_{0.8}\text{Fe}_2$ ,  $\text{Sm}_{0.2}(\text{Tb}_{0.4}\text{Y}_{0.6})_{0.8}\text{Fe}_2$ ,  $\text{Sm}_{0.2}(\text{Tb}_{0.2}\text{Y}_{0.8})_{0.8}\text{Fe}_2$  и  $\text{Sm}_{0.2}\text{Y}_{0.8}\text{Fe}_2$ .

Для достижения сформулированной выше **цели** были решены следующие **задачи**:

1. Отработка условий синтеза однофазных образцов с общей формулой  $\text{Sm}_{0.2}(\text{Tb}_{1-x}\text{Y}_x)_{0.8}\text{Fe}_2$  ( $x = 0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 1$ ). Аттестация полученных образцов с помощью рентгеноструктурного фазового анализа при комнатной температуре.
2. Высокотемпературные и низкотемпературные исследования рентгеновских спектров сплавов  $\text{Sm}_{0.2}(\text{Tb}_{1-x}\text{Y}_x)_{0.8}\text{Fe}_2$ . Построение фазовых диаграмм. Исследование особенностей морфологии поверхности полученных образцов с помощью, сканирующей электронной и атомно-силовой микроскопии.
3. Экспериментальное исследование и анализ полевых и температурных зависимостей намагниченности, полученных как в статических магнитных полях до 14 Тл, так и в импульсных до 60 Тл. Определение температур спин-переориентационных фазовых переходов и температур Кюри.

4. Экспериментальное исследование и анализ полевых и температурных зависимостей магнитострикции и теплового расширения в широкой области температур, включая комнатную.

5. Экспериментальное исследование эффекта Мессбауэра и анализ параметров сверхтонких взаимодействий в сплавах  $\text{Sm}_{0.2}(\text{Tb}_{1-x}\text{Y}_x)_{0.8}\text{Fe}_2$  при комнатной температуре.

6. Установление основных закономерностей изменения структурных и магнитных характеристик материалов в зависимости от значения параметра замещения  $x$ .

### **Научная новизна работы**

Особенностью выполненной работы, обеспечивающей ее научную новизну, является комплексный подход к исследованию структурных и магнитных свойств системы  $\text{Sm}_{0.2}(\text{Tb}_{1-x}\text{Y}_x)_{0.8}\text{Fe}_2$ . В результате данного подхода установлены основные закономерности изменения структуры, магнитных и магнитоупругих свойств новых многокомпонентных сплавов в зависимости от состава.

В работе впервые:

1. Произведен синтез многокомпонентных сплавов редкоземельных элементов (Tb, Sm и Y) с 3d-переходным элементом Fe, обладающих структурой фазы Лавеса кубической симметрии C15. Изготовлена серия поликристаллических образцов  $\text{Sm}_{0.2}\text{Tb}_{0.8}\text{Fe}_2$ ,  $\text{Sm}_{0.2}(\text{Tb}_{0.8}\text{Y}_{0.2})_{0.8}\text{Fe}_2$ ,  $\text{Sm}_{0.2}(\text{Tb}_{0.6}\text{Y}_{0.4})_{0.8}\text{Fe}_2$ ,  $\text{Sm}_{0.2}(\text{Tb}_{0.4}\text{Y}_{0.6})_{0.8}\text{Fe}_2$ ,  $\text{Sm}_{0.2}(\text{Tb}_{0.2}\text{Y}_{0.8})_{0.8}\text{Fe}_2$  и  $\text{Sm}_{0.2}\text{Y}_{0.8}\text{Fe}_2$ .

2. Построена фазовая диаграмма для системы  $\text{Sm}_{0.2}(\text{Tb}_{1-x}\text{Y}_x)_{0.8}\text{Fe}_2$  в координатах «состав-температура». Обнаружено наличие структурных и спин-переориентационных фазовых переходов в зависимости как от состава, так и от температуры.

3. Для сплавов указанной системы определены области магнитного упорядочения и основные магнитные характеристики: температура Кюри  $T_c$ , магнитный момент на формульную единицу  $\mu_{\text{ф.ед.}}$ , магнитный момент на атоме железа  $\mu_{\text{Fe}}$ , намагниченность насыщения  $M_{\text{sat}}$  и спонтанная намагниченность  $M_s$ .

4. Определены константы продольной и поперечной магнитострикции всех сплавов системы в зависимости от состава и температуры.
5. Проведено исследование эффекта Мессбауэра на ядрах  $^{57}\text{Fe}$  при комнатной температуре. Определены параметры сверхтонкого спектра: сверхтонкие поля, изомерный сдвиг мессбауэровской линии и квадрупольное расщепление компонент спектра.

### **Научная и практическая значимость работы**

Разбавление редкоземельной подрешетки, содержащей атомы самария и тербия, атомами иттрия в системе  $\text{Sm}_{0.2}(\text{Tb}_{1-x}\text{Y}_x)_{0.8}\text{Fe}_2$  позволяет получить состав с полной компенсацией намагниченности (компенсационный состав), а также сплавы с различным типом магнитного упорядочения (как с ферри-, так и ферромагнитным). На основе сплавов  $\text{Sm}_{0.2}(\text{Tb}_{1-x}\text{Y}_x)_{0.8}\text{Fe}_2$  могут быть разработаны функциональные материалы, демонстрирующие широкое разнообразие свойств, таких как инварианное поведение в заданном интервале температур, смена знака магнитострикции в области спин-переориентационного перехода (СПП) и др., что важно для технических устройств различного назначения. СПП, который демонстрирует соединение  $\text{SmFe}_2$  и который может быть привлекателен для практического использования, сохраняется и в соединении с высоким содержанием иттрия  $\text{Sm}_{0.2}\text{Y}_{0.8}\text{Fe}_2$ . Наблюдается лишь небольшое уменьшение температур, соответствующих началу и концу перехода.

### **Методология и методы исследования**

Синтез сплавов  $(\text{Tb}_{1-x}\text{Y}_x)_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{Fe}_2$  был произведен на основе высокочистых РЗМ и Fe в дуговой печи с нерасходуемым вольфрамовым электродом на медном водоохлаждаемом поду специальной конструкции в атмосфере очищенного инертного газа (аргона) при нормальном давлении. Образцы подвергались гомогенизирующему отжигу в течение 2 недель. Исследование кристаллической структуры образцов выполнялось методами рентгеноструктурного фазового анализа. Исследования кристаллической структуры в широком температурном диапазоне 80 – 700 К проводилось методом рентгеновской порошковой дифракции на дифрактометре SuperNova (Agilent). Для изучения особенностей

микроструктуры и состояния поверхности образцов использовалась сканирующая электронная микроскопия (СЭМ) и атомно-силовая микроскопия (АСМ).

При измерениях полевых и температурных зависимостей намагниченности использовалось как стандартное оборудование (PPMS-14, маятниковый магнитометр типа Доминикали, автоматизированный комплекс для исследования магнитных свойств материалов «MasEq AMS» (производства ООО «ПМТиК»)), так и методика высокополевых измерений намагниченности в полях до 60 Тл. При измерении полевых и температурных зависимостей магнитострикции применялся тензометрический метод. Исследование эффекта Мессбауэра проводилось на стандартном оборудовании (ЯГРС-4М).

#### **Положения, выносимые на защиту:**

1. Экспериментально полученные полевые и температурные зависимости продольной и поперечной магнитострикции, с учетом рассчитанных значений объемной и анизотропной магнитострикции соединений  $\text{Sm}_{0.2}(\text{Tb}_{1-x}\text{Y}_x)_{0.8}\text{Fe}_2$ , свидетельствуют об аддитивности вкладов в магнитострикцию от подрешеток железа, самария и тербия, а также о преобладании одноионного механизма возникновения магнитострикционных деформаций.

2. Инверсия знака констант магнитострикции сплавов системы  $\text{Sm}_{0.2}(\text{Tb}_{1-x}\text{Y}_x)_{0.8}\text{Fe}_2$  наблюдается в области магнитоструктурного фазового перехода в интервале концентраций иттрия, соответствующих значению параметра замещения  $x = 0.6 - 1$ .

3. В системе  $\text{Sm}_{0.2}(\text{Tb}_{1-x}\text{Y}_x)_{0.8}\text{Fe}_2$  состав с  $x = 0.6$ , а именно,  $\text{Sm}_{0.2}(\text{Tb}_{0.4}\text{Y}_{0.6})_{0.8}\text{Fe}_2$  близок к компенсационному (спонтанная намагниченность близка к 0 практически во всем интервале температур магнитного упорядочения). В рамках модели коллинеарных магнитных моментов полная компенсация намагниченности возможна в составе с параметром замещения  $x = 0.58$ .

4. Применение импульсных магнитных полей до 60 Тл при намагничивании ферримагнитных составов  $\text{Sm}_{0.2}(\text{Tb}_{x-1}\text{Y}_x)_{0.8}\text{Fe}_2$  в области низких температур не позволяет нарушить коллинеарную магнитную структуру и наблюдать явление индуцированного внешним магнитным полем ферромагнитного состояния.



5. На основе анализа мессбауэровских спектров, полученных для системы  $\text{Sm}_{0.2}(\text{Tb}_{x-1}\text{Y}_x)_{0.8}\text{Fe}_2$  при комнатной температуре, концентрационных зависимостей изотропного и анизотропного сверхтонких полей на ядрах  $^{57}\text{Fe}$ , константы квадрупольного расщепления и изомерного сдвига мессбауэровской линии установлена их полная взаимная корреляция.

#### **Достоверность результатов**

Результаты, представленные в диссертационной работе, получены на основе экспериментов, проведенных на современном научном оборудовании и с использованием апробированных расчетных методов. Достоверность полученных результатов обеспечена использованием комплекса взаимодополняющих экспериментальных методик и подтверждена их воспроизводимостью.

#### **Личный вклад автора**

Автор участвовал в постановке цели и задач исследования, при планировании экспериментальных и расчетных работ, в получении и интерпретации основных экспериментальных данных, анализе и обсуждении полученных расчетных результатов, в написании статей совместно с научным руководителем и научным консультантом. Измерения магнитных свойств в высоких магнитных полях до 60 Тл проводились автором при поддержке сотрудников лаборатории сильных магнитных полей (г. Дрезден, Германия). Исследование намагниченности в статических полях, исследование магнитострикции и теплового расширения, а также исследование эффекта Мессбауэра проведено при поддержке сотрудников кафедры ФТТ, а также кафедры общей физики и магнитоупорядоченных сред в рамках Договора о научно-техническом сотрудничестве между ФГБОУ ВО «Чеченский государственный университет» и ФГБОУ ВО «Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова».

#### **Апробация работы**

Результаты работы докладывались на следующих конференциях и симпозиумах: The 21<sup>st</sup> International Conference on Solid Compounds of Transition Elements (Vienna, 2018), Международный молодежный научный форум «Ломоносов-2018» (Москва, 2018), XXIII Международная конференция новое в магнетизме и

магнитных материалах (Москва, 2018), Baikal International Conference Magnetic Materials (Иркутск, 2018), Международный молодежный научный форум «Ломоносов-2019» (Москва, 2019), Международный молодежный научный форум «Ломоносов-2020» (Москва, 2020).

### **Связь работы с научными программами и грантами**

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 19-32-50025 (рук. И.С. Терёшина).

### **Соответствие диссертации паспорту научной специальности**

Содержание диссертации соответствует пункту 3 «Изучение экспериментального состояния конденсированных веществ (сильное сжатие, ударные воздействия, изменение гравитационных полей, низкие температуры), фазовых переходов в них и их фазовые диаграммы состояния» паспорта специальности 1.3.8 - Физика конденсированного состояния, а также пункту 3 «Экспериментальные исследования магнитных свойств и состояний веществ различными методами, установление взаимосвязи этих свойств и состояний с химическим составом и структурным состоянием, выявление закономерностей их изменения под влиянием различных внешних воздействий» паспорта специальности 1.3.12 - Физика магнитных явлений.

### **Публикации**

Материалы диссертационной работы опубликованы в 8 статьях в российских и зарубежных рецензируемых журналах, входящих в перечень ВАК, и в 8 публикациях в сборниках материалов и тезисах докладов всероссийских и международных конференций.

### **Структура и объем диссертации**

Диссертация состоит из введения, 5 глав, основных результатов и выводов, списка цитируемой литературы. Общий объем работы составляет 113 страниц, включая 42 рисунок и 6 таблиц. Список цитированной литературы состоит из 79 наименований.

Диссертация состоит из введения, пяти глав, заключения и списка цитируемой литературы.

В первой главе рассмотрены структура интерметаллических соединений с общей формулой  $RM_2$  ( $R = PЗМ, M = Fe$ ), характер обменных взаимодействий в них, природа локальных полей на ядрах редкоземельных элементов, 3d-переходных элементов в магнитоупорядоченных веществах, а также приведен краткий обзор имеющихся в литературе данных по исследованию магнитных свойств и сверхтонких взаимодействий в фазах Лавеса.

Во второй главе дана характеристика исследуемых сплавов, описаны установки для измерения намагниченности в стационарных, сильных и сверхсильных магнитных полях, магнитострикции, теплового расширения и эффекта Мессбауэра, приведены ошибки измерений. С помощью метода атомной силовой микроскопии были проведены исследования состояния поверхности сплава  $Sm_{0.2}Tb_{0.8}Fe_2$ , которые показали наличие на поверхности эллипсоидных структурных элементов размером порядка 30x80 нм, выстроенных в виде вытянутых полос.

Третья глава посвящена исследованию магнитных, магнитострикционных свойств, обменных и сверхтонких взаимодействий в фазах Лавеса  $Sm_{0.2}RFe_2$  ( $R = Tb$  и  $Y$ ). Удалось получить однофазные сплавы с высоким содержанием тербия  $Sm_{0.2}Tb_{0.8}Fe_2$  и иттрия  $Sm_{0.2}Y_{0.8}Fe_2$ , не применяя технологию синтеза в условиях высоких давлений и высоких температур. Проведено исследование их кристаллической структуры в широкой области температур от 90 до 760 К, включая температуру Кюри. Установлено, что при высоких температурах (выше 400 К) происходит сплав  $Sm_{0.2}Tb_{0.8}Fe_2$ . Обнаружено, что величина магнитострикционных деформаций сохраняется практически неизменной в полях до 3.5 кЭ в широкой области температур от 100 до 300 К, что может расширить область применения данного сплава. Спин-переориентационный переход, который демонстрирует соединение  $SmFe_2$ , полностью сохраняется и в соединении  $Sm_{0.2}Y_{0.8}Fe_2$ : наблюдается лишь небольшое уменьшение температур, соответствующих началу и концу перехода. Изучено поведение температурных и полевых зависимостей продольной, поперечной, анизотропной и объемной магнитострикции соединения  $Sm_{0.2}Y_{0.8}Fe_2$  в области магнитного фазового перехода. Обнаружено, что при низких

температурах преобладает вклад в магнитострикцию от подрешетки Sm, в то время, как при высоких температурах вклад от подрешетки железа становится доминирующим.

В четвертой главе рассматриваются магнитные свойства и сверхтонкие взаимодействия в многокомпонентных сплавах  $\text{Sm}_{0.2}(\text{Tb}_{1-x}\text{Y}_x)_{0.8}\text{Fe}_2$  со структурой фаз Лавеса. Проведенные исследования показали, что ромбоэдрические искажения структуры интерметаллидов при комнатной температуре в системе  $\text{Sm}_{0.2}(\text{Tb}_{1-x}\text{Y}_x)_{0.8}\text{Fe}_2$  обнаруживаются в сплавах с параметром замещения  $x = 0 - 0.4$ . Величина этих искажений при комнатной температуре с увеличением концентрации иттрия уменьшается. С понижением температуры для составов с  $x = 0.2$  и  $0.4$  величина искажений возрастает, в то время как в составе без иттрия - уменьшается. Сплавы с высоким содержанием иттрия ( $x = 0.6 - 1$ ) имеют при комнатной температуре строго кубическую структуру. Измерения при высоких температурах позволили определить температуру Кюри. Для сплавов исследуемой системы  $\text{Sm}_{0.2}(\text{Tb}_{1-x}\text{Y}_x)_{0.8}\text{Fe}_2$  она монотонно уменьшается -при увеличении содержания иттрия в пределах от 670 до 540 К. При нагреве выше 600 К происходит частичная аморфизация образцов. Исследования в стационарных и сильных магнитных полях в широком температурном интервале от 4,2 до 300 К показали, что кривые намагниченности соединений  $\text{Sm}_{0.2}(\text{Tb}_{1-x}\text{Y}_x)_{0.8}\text{Fe}_2$  достаточно быстро выходят на насыщение. Температурные исследования намагниченности состава  $\text{Sm}_{0.2}(\text{Tb}_{0.4}\text{Y}_{0.6})_{0.8}\text{Fe}_2$  ( $x = 0.6$ ) показывают, что при температуре  $T_{\text{comp}} = 140$  К для данного состава наблюдается полная компенсация намагниченности. Таким образом, в системе  $\text{Sm}_{0.2}(\text{Tb}_{1-x}\text{Y}_x)_{0.8}\text{Fe}_2$  наблюдается явление магнитной компенсации по концентрации и по температуре.

Проведены исследования полевых и температурных зависимостей магнитострикции (как продольной, так и поперечной) в широком интервале температур в статических магнитных полях до 12 кЭ. Это позволило произвести расчеты объемной и анизотропной магнитострикции для исследуемых составов и выявить соединения с практически нулевой объемной стрикцией в области

температур 150 - 300 К. Кроме того, установлено, что ряд составов демонстрирует магнитоструктурный фазовый переход в области температур 80 – 100 К.

Пятая глава посвящена исследованию магнитных свойств сплавов системы  $\text{Sm}_{0.2}(\text{Tb}, \text{Y})\text{Fe}_2$  в сильных и сверхсильных магнитных полях. Исследования в статических полях показали, что кривые намагниченности соединений  $\text{Sm}_{0.2}(\text{Tb}_{1-x}\text{Y}_x)_{0.8}\text{Fe}_2$  достаточно быстро выходят на насыщение. Эта же картина наблюдается в сильных полях. Были определены величины значений намагниченности насыщения, которые хорошо соотносятся с теоретическими расчетами. Исследования в импульсных полях до 60 Тл показали, что данных полей недостаточно для наблюдения, индуцированного внешним магнитным полем ферромагнитного состояния в соединениях  $\text{Sm}_{0.2}(\text{Tb}_{1-x}\text{Y}_x)_{0.8}\text{Fe}_2$ .

В заключении приводятся основные результаты и выводы диссертационной работы.

## Глава I. Структура и магнитные свойства фаз Лавеса (литературный обзор)

### 1.1 Структурные особенности фаз Лавеса стехиометрии $RFe_2$

Двойные интерметаллические соединения редкоземельных металлов (R) с 3d – переходными металлами (M) стехиометрии  $RM_2$  кристаллизуются в одну из структур, относящихся к там называемым фазам Лавеса. Эти структуры составляют наибольшую категорию интерметаллидов и представлены 3-мя типами: гексагональная структура типа  $MgZn_2$  (C14), кубическая -  $MgCu_2$  (C15) и гексагональная -  $MgNi_2$  (C36). Их структура впервые была установлена Дж. Фриофом, а после этого описана Ф. Лавесом, который продемонстрировал родственность этих структур в отношении координации атомов [5,7,8].

Фазы Лавеса характеризуются высочайшей симметрией, значительными координационными числами и высочайшей плотностью упаковки атомов разного размера.

Геометрический анализ структуры фаз Лавеса показал, что плотнейшая упаковка достигается только при конкретной величине отношения атомных радиусов компонентов R и M, равной 1,225. Но из эксперимента понятно, что фазы Лавеса существуют и в системах, для каких это отношение колеблется от 1,04 до 1,68 [8]. По-видимому, происходит обоюдная «адаптация» атомов, в результате чего отношение радиусов в структурах фаз Лавеса постоянно близко к идеальному. Невзирая на то, что в большинстве исследований устойчивости структур фаз Лавеса во главу угла ставятся геометрические принципы, изучить их действительную значимость в очевидном виде довольно тяжело из-за невозможности количественной оценки. Сама модель плотного заполнения пространства основывается на представлении об атомах как о несжимаемых сферах и никак не подходит для анализа структур металлических сплавов, так как конкретно для них сжимаемость атомов по мере роста порядкового номера считается более характерным физическим свойством. Об ограниченном значении геометрического фактора, рассматриваемого независимо от остальных характеристик атомов, говорит и то, что почти во всех системах с подходящей для

фаз Лавеса величиной отношения атомных радиусов, эти фазы не образуются. Из отмеченных и других наблюдений был сделан вывод, что главной причиной, характеризующей стабильность кристаллической структуры, считается электронная структура. В работе К. Тейлора [1] определены необходимые условия устойчивости фаз Лавеса. Это концентрация валентных электронов на 1 атом стехиометрии  $RM_2$ , равная 1.83 ( $MgCu_2$ ), 1.93 ( $MgNi_2$ ) и 2.32 для  $MgZn_2$ , а еще степень заполнения 3d - состояний в соединениях переходных металлов.

Дело в том, что при образовании интерметаллических соединений появляется гибридная 10 - уровневая d-зона, образованная гибридизацией 3d- зоны 3d – металла и 5d-зоны редкоземельного атома. Заполнение указанной зоны оказывает существенное влияние не только на устойчивость исследуемой фазы и формирование магнитного момента соединения, но и на распределение электронной спиновой плотности настолько, что воздействует на обменные и сверхтонкие взаимодействия в РЗМ интерметаллидах, так как многие их магнитные характеристики формируются поляризацией электронов проводимости.

### ***Структура интерметаллидов типа C14***

Фазы Лавеса со структурой типа C14 характеризуются пр. гр.  $D_{6h}^{4-}$  –  $P6_3/mmc$  и обладают гексагональной симметрией. Элементарная ячейка интерметаллидов стехиометрии  $RM_2$  типа C14 изображена на рис. 1. Она содержит 4 формульные единицы, либо 12 атомов, расположенных в 3-х неэквивалентных положениях 2(a), 6(h) и 4(f):

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

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

$$4R \text{ в } 4(f) \left\{ \begin{array}{l} \frac{1}{3}, \frac{2}{3}, Z; \frac{2}{3}, \frac{1}{3}, \bar{Z}; \\ \frac{2}{3}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2} + Z; \frac{1}{3}, \frac{2}{3}, \frac{1}{2} - Z; \end{array} \right.$$

В структуре с идеальным отношением атомных радиусов, равным 1.225,  $x = 0.833$ ,  $z = 0.0625$ .

Структуру C14 можно описать следующим образом: в плоскостях, перпендикулярных оси  $Z$  на расстояниях  $\frac{c}{2}$ , располагаются сетки из атомов  $M^{(2)}$  в виде гексагональных колец, соединившихся собственными вершинами так, будто между ними образуются правильные треугольники. В данной структуре имеются 2 рода таких сеток А и В. Они различаются друг от друга ориентацией по отношению к оси  $Z$  и чередуются в последовательности АВ АВ... АВ.

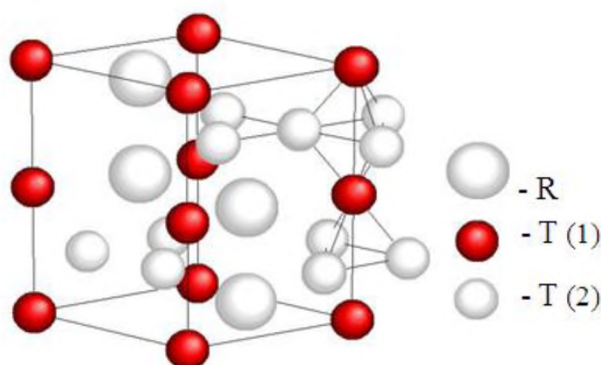


Рис. 1. Элементарная ячейка интерметаллида C14.

Между треугольниками соседних сеток, повернутых друг условно друга на  $60^\circ$ , располагаются атомы  $M^{(1)}$ , которые совместно с атомами  $M^{(2)}$  образуют цепочки тетраэдров, объединенных между собой то основаниями, то вершинами. Данные цепочки тетраэдров можно рассматривать как  $M$  – подрешетку в структуре C14 (рис. 2а). Через основания и вершины тетраэдров, изображенных на рис. 2а, разрешено провести 5 плоскостей. Легко заметить, что 1-ая плоскость схожа с 5, 2-ая - с 4, а 3-я плоскость найдет себе идентичную плоскость лишь через период  $c$ .

Таким образом, соединяя в двойные слои первую плоскость  $M$  – подрешетки со 2-ой, а третью с 4, и, вводя обозначения для таких двойных слоев как  $A'$  и  $M'$ ,



можно представить M – подрешетку в виде очередности A'M'A'M'.... R - атомы в структуре C14 образуют собственную R - подрешетку, изображенную на рис. 2б. Из рис. 2б следует, что и R - атомы в R - подрешетке образуют 5 слоев, в которых 2-ой и 5-ый слои повторяют 1-ый, а 4-ый слой повторяет 3-ий.

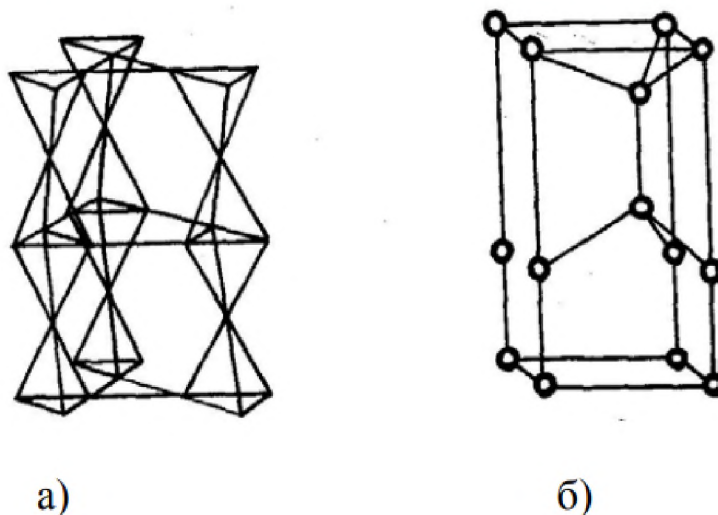


Рис. 2. Подрешетки из M(a) и R(б) атомов в структуре интерметаллида  $RM_2$  типа C14.

Таким образом, и чередование слоев из R – атомов можно представить в виде очередности A'M'A'M'...A'M', если под A' подразумевать двойные слои - к примеру, 1-ый и 2-ой слой из R - атомов – образуют двойной слой A', 3-ий и 4-ый слои из R – атомов образуют двойной слой M', а 5-ый и 1-ый слой второй ячейки – снова двойной слой A'.

Если же подразумевать перед единичным слоем A'' слой, состоящий из 2-х плоскостей M – подрешетки и двух плоскостей R – подрешетки, то всю структуру C14 можно представить в виде очередности A''M''A''M''....

### Структура интерметаллидов типа C15

Структура типа  $MgCu_2$  (рис. 3) имеет кубическую симметрию C15 (пространственная группа  $Fd\bar{3}m-O_h^7$ ). Элементарная ячейка стехиометрии  $RM_2$

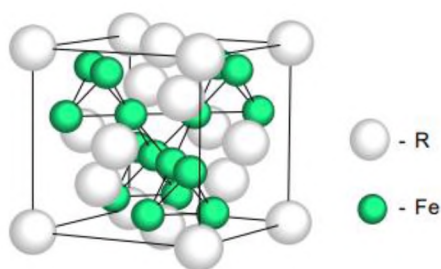
содержит 8 формульных единиц, либо 24 атома, расположенных в двух неэквивалентных положениях 8(a) и 16(d) [8]:

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

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

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, соединенных вместе своими вершинами, образуя постоянный каркас, как это показано на рис. 3а. Пустоты, образованные этими тетраэдрами, заполняются крупными атомами R. Расположение атомов R подобно расположению атомов структуре алмаза. Ближайшими соседями редкоземельного элемента являются 12 ионов M и 4 иона RЗМ; ближайшими соседями атома M - 6 ионов RЗМ и 6 ионов 3d - элемента. Если исходить из представлений модели плотной упаковки шаров, то, как оказалось, собственно образование фаз Лавеса достигается при этом месторасположении атомов, когда однородные атомы друг с другом соприкасаются, а между неодинаковыми атомами точки соприкосновения отсутствуют.

а)



б)

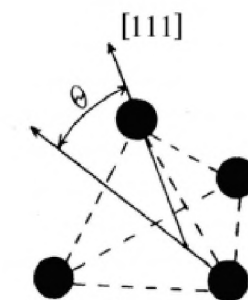


Рис. 3. Кристаллическая структура фаз Лавеса типа  $MgCu_2$  (а); Фрагмент структуры  $MgCu_2$  (б).

Как было сказано, структура типа фаз Лавеса геометрически вероятна лишь при строго конкретном соотношении атомных размеров R и M. Это соотношение впервые было найдено Лавесом [10] 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 и вытекает названное выше отношение радиусов  $r_R / r_M$ , равное  $\sqrt{3} / \sqrt{2} = 1,225$ . Это значение принято полагать идеальным для соотношения атомных радиусов компонентов фаз Лавеса.

В элементарной ячейке  $RM_2$  все места ионов M эквивалентны в кристаллографическом отношении, но в магнитном отношении они эквивалентны лишь при конкретной ориентации ОЛН относительно кристаллографических осей. В общем случае случайной ориентации ОЛН есть 4 неэквивалентных в магнитном отношении типа мест M, различающиеся между собой величиной угла между основной 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 есть 3 вида узлов M, которым подходят 3 магнитные подрешетки ионов M с соотношением заселенностей: 2:1:1- такая ориентация ОЛН реализуется в соединении  $GdFe_2$  [11]. Когда направление ОЛН совпадает с кристаллографическим направлением [111] ( $TbFe_2$ ,  $ErFe_2$ ,  $TmFe_2$  и  $YFe_2$  [13,14]), то в структуре  $RFe_2$  присутствуют лишь 2 неэквивалентных в магнитном отношении типа узлов. В данном случае наравне с редкоземельной подрешеткой появляются 2 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- либо ферримагнитного – или параллельны вектору намагниченности R-подрешетки (R-простая редкая земля), или антипараллельны (R-тяжелая земля).

Два типа мест ионов железа возникают еще и при направлении оси легкого намагничивания вдоль направления [110]; для 1-го из них угол  $\theta = 90^\circ$ , для другого

–  $35^{016}$  (заселенность подрешеток - 2:2). Все 4 узла ионов железа эквивалентны при ОЛН, параллельной оси [001].

Для установления связи между структурными типами C14 и C15 структуру C15 еще представить в гексагональном аспекте, рассматривая ее вдоль оси [111]. В структуре C15 также, как и в структуре C14, есть гексагональные сетки в M– и R– подрешетках. Но последовательность чередования данных сеток в структуре типа C15 различается от описанной выше последовательности чередования для структуры типа C14 и имеет вид ABCABCABC..., отличительный для кубической симметрии ( $B = M$ ). Подобное соединение 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.

## 1.2 Природа магнитного момента фаз Лавеса. Теория косвенного обмена РККИ

Многие редкоземельные интерметаллиды обнаруживают магнитное упорядочение с довольно высокими температурами Кюри. большей частью это соединения редкоземельных металлов с переходными 3d-металлами ( $\approx 10^3 K$ ) [14] типа фаз Лавеса  $RM_2$ . Многие магнитные свойства таких соединений определяются тремя типами обменных взаимодействий:

1. Между переходными 3d-ионами (M-M);

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

Взаимодействие M-M самое сильное взаимодействие в соединениях  $RM_2$ . Строгая теория магнитного упорядочения в переходных d-металлах до сих пор не завершена. 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 M-M. Это связано с тем, что 3d-электроны менее локализованы, чем 4f-электроны, а 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 [15], монографии Вонсовского [2], а также в работе [16]. 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 отсутствие 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 «вверх» в состояние «вниз». Это произойдет только в том случае, когда появится «раздвижка» подполос вдоль энергетической оси. Относительно энергии, необходимой для такой «раздвижки» имеются две точки зрения:

а) это энергия отталкивания между электронами с антипараллельными спинами (кулоновский корреляционный эффект). Согласно этому представлению, предложенному Каномори и Хаббардом [17], 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 [18] и Фриделю [19], 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 [19]. Такое поведение объясняется тем, что уровень Ферми подполосы со спинами  $\downarrow$  находится в минимуме плотности состояний и не всегда величины молекулярного поля достаточно для  $E_F$  через эту область.

Рассматривая изменение энергии системы при переходе из парамагнитного состояния в ферромагнитное и полагая последнее энергетически более выгодным, Стонер [20] получил, что ферромагнитное состояние устойчиво при условии

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

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

Фридель [14], рассматривая влияние внутриатомной обменной связи внутри одного иона на коллективизированные электроны, показал, что выражение (1) является критерием не только для ферромагнетизма в зонной модели, но есть и вообще условие существования локализованных некомпенсированных спинов в каждом узле решетки. Иными словами, если условие (1) выполнено, то обменная энергия будет создавать локальную поляризацию, при этом она будет осциллировать. Обмен между локализованными моментами связан здесь с коллективизированными d-электронами.

Впоследствии Касуа и Иосида применили эту теорию для рассмотрения обменного взаимодействия между моментами локализованных электронов. Гамильтониан косвенного f-f-взаимодействия можно представить в виде [2]:

$$H_{\text{эф}} = -A_{\text{косв}}(\vec{r}_n - \vec{r}_m)(\vec{S}_n - \vec{S}_m) \quad (2)$$

где  $\vec{S}_n$  и  $\vec{S}_m$  - спины ионов, находящиеся 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

$$A_{\text{косв}}(\vec{r}_n - \vec{r}_m) = N^{-1} \sum_{\vec{g}} A_{\text{косв}}(\vec{g}) \exp[i\vec{g}(\vec{r}_n - \vec{r}_m)] \quad (3)$$

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:

$$A_{\text{косв}}(\vec{r}_n - \vec{r}_m) = -\frac{9}{2} \pi Z^2 \frac{\Gamma s f^2}{E_F} F(2K_F |\vec{r}_n - \vec{r}_m|), \quad (4)$$

где  $F(x) = (x \cdot \cos x - \sin x)/x^4$  – функция Рудермана-Киттеля,  $E_F$  – энергия Ферми,  $Z$  – число проводимости на атом. Это взаимодействие является дальнодействующим и убывающим на больших расстояниях как  $r^{-3}$ . Используя гамильтониан (2) с заменой операторов  $\vec{S}$  на  $(g-1)\vec{J}$  для парамагнитной температуры Кюри в модели молекулярного поля, можно найти [22]:

$$\theta_p = -\frac{3}{4} \pi \frac{Z^2 \Gamma s f^2}{K_s E_F} (g-1)^2 I(I+1) \sum_{r_i} F(2K_F r_i) \quad (5)$$

Это соотношение хорошо согласуется с экспериментально наблюдаемой зависимостью  $\theta_p$  от квантовых чисел ионов редких земель и их сплавах [22]. Для плотности поляризации электронов проводимости вокруг парамагнитного иона Йосида дает выражение [22]:

$$\Delta\rho^{\pm} = \frac{N_s}{V} \mp \frac{9}{2} \pi \frac{N_s}{N} \frac{\Gamma_{sf}}{E_F} \frac{N_s}{V} \sum_i F(2K_F r_i) \langle S_z \rangle \quad (6),$$

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

Сравнивая (4) и (6) видим, что пространственное распределение спиновой поляризации электронов проводимости описывается, по существу, тем же выражением, что и энергия косвенного обмена.

Из выражений (5) и (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 (4) и (5) видно, что сила связи R-R должна зависеть от типа структуры и числа электронов проводимости (в основном через величину решеточной суммы). В работе [24] 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 изменение  $T_C$  в  $Gd_x Y_{1-x} Al_2$ ,  $Gd_x La_{1-x} Al_2$  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  $k_F = 0,94k_0$  ( $k_0$  – волновой вектор Ферми в приближении свободных электронов). Далее полученные из  $T_C$  параметры  $\Gamma_{sf}$  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  $H_n^{Al} = -27$ кЭ и  $H_n^{Gd}(Gd) = -12,1$ 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  $\vec{S}_M$  [25].

Для тяжелых и легких РЗМ имеем, соответственно:

$$\vec{I} = \vec{L} + \vec{S} \text{ и } \vec{I} = \vec{L} - \vec{S}.$$

Для первых это приводит к ферримагнетизму, а для последних – к ферромагнетизму. 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:

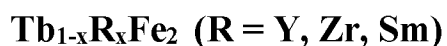
$$H_{\text{обм}} \cdot g \cdot I_m \cdot \mu_B = A \cdot S_R \cdot S_M;$$

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

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

Некоторую информацию о природе взаимодействия R-M можно получить, изучая сверхтонкие поля на ядрах редких земель (РЗ) и 3d-переходных металлов. 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 Магнитные и магнитострикционные свойства фаз Лавеса



Исследованию магнитных свойств и сверхтонких взаимодействий в фазах Лавеса  $\text{RFe}_2$ , (где  $R = \text{РЗМ}$ ) посвящено достаточное количество оригинальных работ. Полученные данные систематизированы в обзорах А.С. Илюшина и др.

Нами рассмотрены магнитные и магнитоупругие свойства квазибинарных соединений  $Tb_{1-x}R_xFe_2$ , где  $R = Y, Zr, Sm$ .

Результаты магнитных измерений соединений системы  $Tb_{1-x}Zr_xFe_2$ , наряду с литературными данными [26], позволяют сделать вывод о наличии больших обменных полей, действующих на РЗ ионы со стороны подрешетки железа в кубических соединениях  $RFe_2$ . Обменное взаимодействие R-Fe обуславливает магнитное упорядочение редкоземельной подрешетки и является одной из причин гигантских магнитострикционных деформаций, наблюдаемых в сплавах  $Tb_{1-x}Zr_xFe_2$ .

Сплавы квазибинарной системы  $Tb_{1-x}Zr_xFe_2$  относятся к высокострикционным материалам, как и соединение  $TbFe_2$ . В этих соединениях гигантская магнитострикция, присущая атомам тербия, наблюдается не только при низких, но в области комнатных температур. Продольная магнитострикция соединения  $TbFe_2$  положительна и в поле 17 кЭ достигает величины  $\lambda_{||} \approx 0.9 \cdot 10^{-3}$  при комнатной температуре. Гигантская магнитострикция наблюдается во всех соединениях системы  $Tb_{1-x}Zr_xFe_2$  в области малых концентраций циркония ( $0 \leq x \leq 0,2$ ). Данная магнитострикция обусловлена вкладом подрешетки Tb и возникает за счет одноионных магнитоупругих вкладов его ионов.

Соединения  $TbFe_2$  и  $ZrFe_2$  изоструктурны фазе Лавеса C15. Соединение  $TbFe_2$  – ферримагнетик с температурой Кюри 711 К,  $ZrFe_2$  – ферромагнетик с  $T_C = 628$  К.

Векторы спонтанного магнитного момента в обоих соединениях ориентированы вдоль кристаллографического направления [111], поэтому рост концентрации атомов немагнитного циркония приводит только к эффектам разбавления редкоземельной подрешетки [26]. В результате, при определенной его концентрации, начинает преобладать магнетизм 3d-подрешетки.

В областях однофазности образцов  $0 \leq x \leq 0.2$  и  $0.8 \leq x \leq 1$  продольная и поперечная магнитострикции линейно уменьшаются с ростом содержания циркония (рис. 5), что свидетельствует об одноионном механизме возникновения магнитострикции.

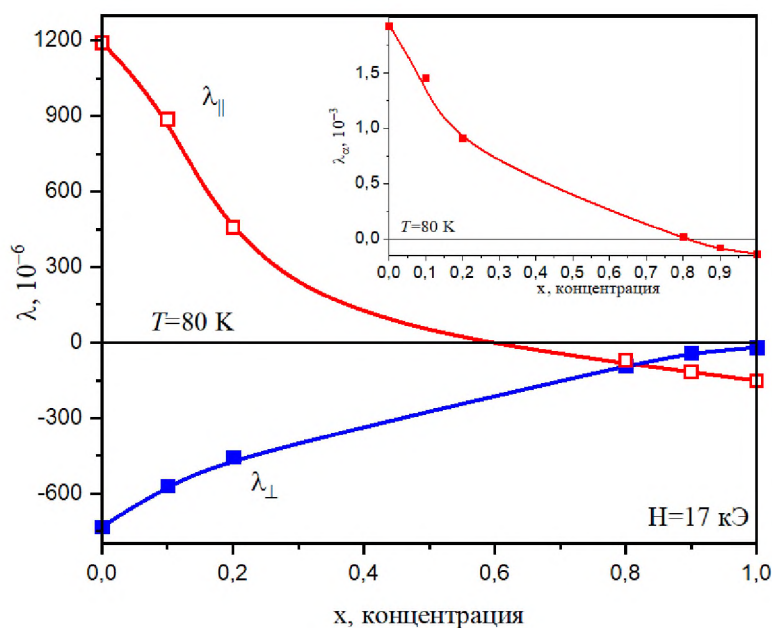


Рис. 5. Концентрационная зависимость продольной  $\lambda_{||}$  и поперечной  $\lambda_{\perp}$  магнитострикции сплавов системы  $Tb_{1-x}Zr_xFe_2$ .

Интересным здесь является инверсия знака констант магнитострикции, что и объединяет данную систему с системами  $Tb_{1-x}Sm_xFe_2$  и  $Sm_{0.2}(Tb_{1-x}Y_x)_{0.8}Fe_2$ .

Соединения  $TbFe_2$  и  $SmFe_2$ , интересны тем, что обладают не только рекордными значениями констант магнитострикции противоположного знака, но и разными знаками межподрешеточных обменных взаимодействий. Обменное взаимодействие Tb-Fe отрицательно и приводит к ферромагнитному упорядочению атомных магнитных моментов тербия и железа, а взаимодействие Sm-Fe – положительно, поэтому тип упорядочения атомных магнитных моментов самария и железа ферромагнитный [26].

В системе  $Tb_{1-x}Sm_xFe_2$  по мере замещения атомов Tb атомами Sm, конкуренция между обменными взаимодействиями Tb-Fe и Sm-Fe приводит, кроме инверсии знака спонтанной магнитострикции, к смене направления оси легкого намагничивания от направления [111], характерного для  $TbFe_2$ , к направлению [110], присущего соединению  $SmFe_2$  [16, 21-23]. В работе [26] нами показано, что в области температур от 5 до 300 К в концентрационной области  $x < 0.45$  в системе  $Tb_{1-x}Sm_xFe_2$  происходит два спин-переориентационных фазовых перехода (СПП) из

состояния с направлением оси легкого намагничивания  $[111]$  в состояние с направлением  $[110]$ , которые сопровождаются формированием угловых магнитных фаз  $\langle hkl \rangle$  (рис. 6) [26].

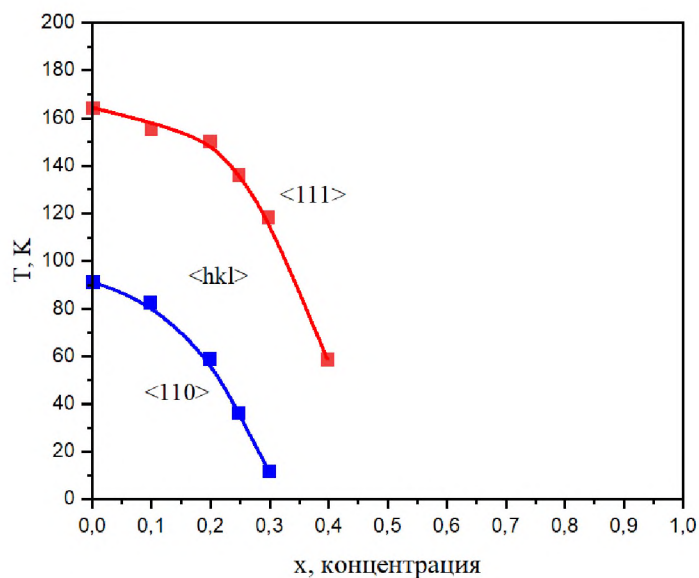


Рис. 6. Магнитная спин-переориентационная фазовая диаграмма системы  $Tb_{1-x}Sm_xFe_2$ .

Возникновение угловых фаз приводит к сложным искажениям кристаллической структуры и к снижению симметрии кристалла.

Было обнаружено, что в области концентрации тербия  $x = 0.45 - 0.5$  наблюдается структурный фазовый переход из ромбоэдрической фазы в чисто кубическую, т.е. в системе сплавов  $Tb_{1-x}Sm_xFe_2$  произошел структурный фазовый переход дисторсионного типа. На наш взгляд именно в области указанных концентраций можно получить состав, у которого почти полностью скомпенсирована магнитокристаллическая анизотропия и можно ожидать гигантскую магнитострикцию.

## 1.4 Эффект Мессбауэра. Параметры мессбауэровского спектра

Эффект Мёссбауэра - это явление резонансного испускания или поглощения  $\gamma$  - квантов атомными ядрами твердого тела без отдачи. Этот эффект открыт в 1958 году Р. Мёссбауэром. Иногда его называют ядерным гамма - резонансом (ЯГР). Это явление, получившее наименование эффекта Мёссбауэра, обусловлено коллективным характером движения атомов в твёрдом теле. Благодаря сильному взаимодействию атомов в твёрдых телах энергия отдачи передаётся не отдельному ядру, а превращается в энергию колебаний кристаллической решётки, иными словами, отдача приводит к рождению фононов. Но если энергия отдачи (рассчитанная на одно ядро) меньше средней энергии фонона, характерной для данного кристалла, то отдача не каждый раз будет приводить к рождению фонона. В таких «бесфононных» случаях отдача не изменяет внутренней энергии кристалла. Кинетическая же энергия, которую приобретает кристалл в целом, воспринимая импульс отдачи  $\gamma$  - кванта, пренебрежимо мала.

При облучении вещества  $\gamma$  – квантами, наряду с обычными процессами взаимодействия возможно резонансное поглощение  $\gamma$  - квантов ядрами, при котором  $\gamma$  - квант исчезает, а ядро возбуждается, т. е. переходит в состояние с большей внутренней энергией. Это явление аналогично резонансному поглощению световых квантов атомами. Необходимое условие резонансного поглощения состоит в том, что энергия, которую квант расходует на возбуждение ядра, равнялась бы в точности энергии квантового перехода, т. е. разности внутренних энергий ядра в возбуждённом и основном состояниях. На первый взгляд это условие автоматически удовлетворяется, когда излучающие и поглощающие ядра одинаковы (рис. 7).

Однако  $\gamma$  - квант с энергией  $E$  обладает импульсом  $p = E/c$ , где  $c$  — скорость света, и по закону сохранения импульса, при излучении или поглощении кванта ядром, последнее испытывает отдачу.

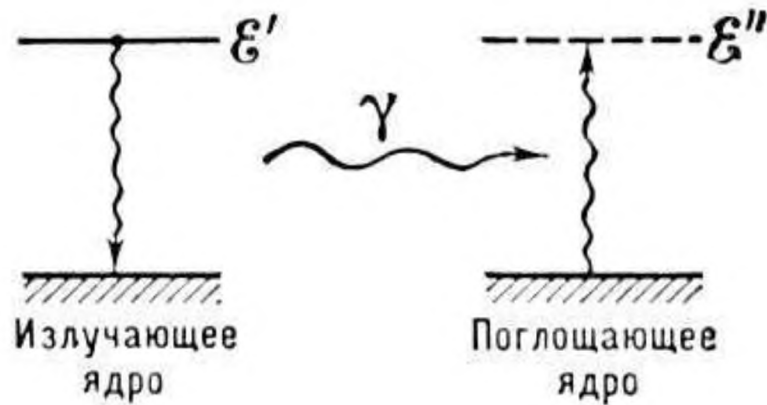


Рис. 7. Схематическое изображение процессов излучения и резонансного поглощения  $\gamma$  - квантов; излучающее и поглощающее ядра одинаковы, поэтому энергии их возбуждённых состояний  $E'$  и  $E''$  равны.

Излучающее ядро массы  $M$ , получив импульс, приобретает кинетическую энергию  $\Delta E = p^2/2m = E^2/2mc^2$ , т. е. часть энергии  $\gamma$ -перехода трансформируется в кинетическую энергию ядра и энергия испущенного кванта меньше полной энергии  $\gamma$ -перехода на величину  $\Delta E$ . Такая же энергия  $\Delta E$  передаётся свободному (покоящемуся) ядру и в процессе поглощения. Поэтому для достижения резонанса падающий на ядро  $\gamma$ -квант должен иметь энергию на величину  $\Delta E$  большую, чем энергия перехода. В результате линии испускания и поглощения оказываются смещёнными друг относительно друга на величину  $2\Delta E = E^2/mc^2$  (рис. 8).

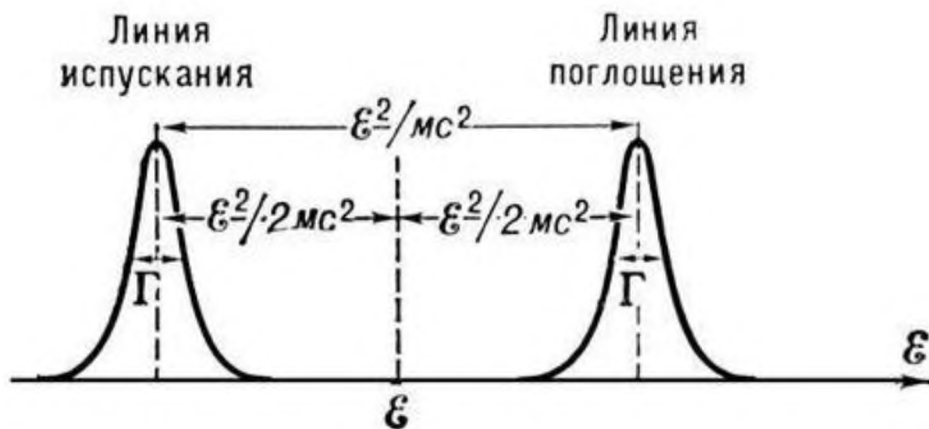


Рис. 8. Смещение линий испускания и поглощения относительно энергии  $E$   $\gamma$ -перехода;  $\Gamma$  — ширины линий.

Величина  $\Delta E$  составляет весьма небольшую долю от энергии перехода  $E$ , однако  $\Delta E$  всегда значительно превосходит ширину линии излучения. Поэтому линии испускания и поглощения почти не перекрываются и вероятность резонансного поглощения  $\gamma$ -квантов чрезвычайно мала. Например, для  $\gamma$ -излучения энергией 14,4 кэВ  $\Delta E = 2 \cdot 10^{-3}$  эВ, тогда как естественная ширина линии  $\Gamma = 4,6 \cdot 10^{-9}$  эВ.

Обычно ядра входят в состав твёрдых тел или жидкостей, т. е. не являются свободными, однако в большинстве случаев потеря энергии  $\Delta E$  из-за отдачи практически не отличается от рассмотренного выше случая свободных и неподвижных ядер. Чтобы сделать резонансное поглощение  $\gamma$ -квантов наблюдаемым, приходится искусственно увеличивать перекрытие линий испускания и поглощения, для этого используют сдвиг линий за счёт эффекта Доплера, при встречном движении излучающего и поглощающего ядра.

Существенным свойством резонансного поглощения без отдачи, превратившим эффект Мёссбауэра из лабораторного эксперимента в важный метод исследования, является чрезвычайно малая ширина линии. Отношение ширины линии к энергии  $\gamma$ -кванта при эффекте Мёссбауэра составляет, например, для ядер  $^{57}\text{Fe}$  величину  $\frac{\Gamma_\gamma}{E_\gamma} \approx 3 \cdot 10^{-13}$ , а для ядер  $^{67}\text{Zn}$  это отношение величина порядка  $5,2 \cdot 10^{-16}$ . Такие ширины линий не достигнуты даже в газовом лазере, являющемся источником самых узких линий в инфракрасном и видимом диапазоне электромагнитных волн.

Возможности методов, основанных на использовании эффекта Мёссбауэра, хорошо иллюстрирует эксперимент, в котором удалось измерить в лабораторных условиях предсказанное теорией относительности изменение частоты кванта электромагнитного излучения в гравитационное поле Земли. В этом эксперименте (Р. Паунда и Г. Ребки, США, 1959) источник  $\gamma$ -излучения был расположен на высоте 22,5 м над поглотителем. Соответствующее изменение гравитационного

потенциала должно было привести к относительному изменению энергии  $\gamma$ -кванта на величину  $2,5 \cdot 10^{-15}$ . Сдвиг линий испускания и поглощения оказался в соответствии с теорией.

### Основные параметры мессбауэровского спектра

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

С помощью этих параметров можно получить разнообразную информацию о кристаллической и магнитной структурах вещества [27, 28].

#### 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  $\gamma$  – квантов в зависимости от их энергии;  $\sigma_0$  – максимальное сечение для данного мессбауэровского изотопа (для  $^{57}\text{Fe}$   $\sigma_0 = 2.4 \cdot 10^{-18}$  см<sup>2</sup>);  $p$  – 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 $\delta$

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

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

Изомерный сдвиг  $\delta_I$  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  $\Delta R$  при переходе из основного состояния в возбужденное, то в пересчете на доплеровскую скорость изомерный сдвиг составляет [30]:

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

где  $Z_e$  – заряд ядра;  $E_0$  – энергия резонансного  $\gamma$  - перехода.

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

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

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

По данным о сдвиге  $\delta$  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 магнитоstriction),

исследовать динамику решетки, а также взаимосвязи «эффектов ковалентности» с особенностями кристаллической структуры [28-32].

### в) Эффективное магнитное поле $H_n$

Возникновение эффективного магнитного поля  $H_n$ , приводящего к зеемановскому расщеплению мессбауэровской линии, определяется как самим атомом, так и его окружением. Поэтому поле  $H_n$  можно представить в общем случае в виде суммы нескольких вкладов [30]:

$$H_n = H_F + H_L + H_S + H_{dip} + H_c + H_{lor} + H_{dem} + H,$$

Природа каждого из этих вкладов и механизм их возникновения подробно описаны в работе [35]. В отсутствие вклада внешнего поля  $H$ , суммарное поле в этих условиях можно представить в виде:

$$H_n = H_{fermi} + H_c + H_{dip}.$$

В рамках феноменологического рассмотрения [31, 32] можно считать, что первые два вклада пропорциональны соответственно локализованному магнитному моменту «своего» атома  $\mu_{Fe}$  и намагниченности домена  $\mu$  (в расчете на одну формульную единицу  $RFe_2$ ):

$$H_F = k\mu_{Fe} \text{ и } H_c = 1\mu.$$

Благодаря этому подходу удастся провести разделение всех основных вкладов в сверхтонкое поле  $H_n$  в фазах Лавеса со структурой C15. Выражение для эффективного магнитного поля можно записать в более компактном виде:

$$H_n = H_{is} + H_{dip}.$$

Здесь выделены так называемые изотропная и анизотропная части (соответственно  $H_{is}$ ,  $H_{dip}$ ). Изотропная часть  $H_{is}$  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  $\mathbf{H}_{\text{dip}}$  зависит от ориентации ОЛН относительно кристаллографических осей.

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

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

где  $\mu_t$  – проекция магнитного момента  $t$ -го атома на направление  $\mu_{\text{Fe}}$ ;

$\mathbf{D}^t \equiv \{D_{ij}^t\}$  – 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  $\text{RFe}_2$  поле  $\mathbf{H}_{\text{dip}}$  равно сумме [30]:

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

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  $\varepsilon$  рассчитываются компоненты тензора градиента электрического поля (ГЭП), методом вращения находят его главные оси и главные компоненты, вычисляется параметр асимметрии [32].

### г) Квадрупольное смещение компонент мессбауэровского спектра $\varepsilon$

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

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

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

При наличии комбинированного сверхтонкого взаимодействия – электрического и магнитного – если энергия сверхтонкого магнитного взаимодействия заметно меньше энергии электрического квадратупольного взаимодействия, то в случае аксиального симметричного электрического поля ( $\eta = 0$ ) квадратупольное смещение  $\varepsilon$  равно:

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

где  $\theta$  – 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  $eq$  создается локализованными зарядами ионных остовов окружающих атомов  $eq_{\text{lat}}$ , поляризованными электронами проводимости  $eq_c$  и валентными электронами мессбауэровского атома  $eq_{\text{val}}$  (см., например, [34]). С учетом поляризации внутренних сферически симметричных электронных оболочек можно записать:

$$eq = (1 - \gamma_\infty) eq_{\text{lat}} + (1 - R) eq_{\text{val}} + (1 - \gamma) eq_c,$$

где  $eq_{\text{lat}}$  – градиент поля окружающих атомов;  $eq_{\text{val}}$  – градиент поля, создаваемого валентными электронами проводимости;  $\gamma$ ,  $\gamma_\infty$  – т.н. факторы Штернхеймера,

учитывающие эффекты экранирования и антиэкранирования;  $R$  – фактор, учитывающий частичное экранирование ядра электронами окружающих атомов.

Квадрупольное смещение компонент мессбауэровского спектра  $\varepsilon$  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:

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

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.

#### д) Ширина компонент спектра $\Gamma$

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. [30]), огибающая спектра может быть представлена в виде суперпозиции отдельных компонентов:

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

где  $N(\nu)$  – интенсивность счета гамма-квантов при доплеровской скорости  $\nu$  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;  $A_k, \nu_k$  и  $\Gamma_k$  – амплитуда, положение и ширина  $k$ -й линии в спектре.

Если форма компонент в парциальном спектре близка к лоренцевской и при наличии расширения 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 расширение вызвано «разбросом» значений  $\delta$  и  $\varepsilon$  («структурное» расширение), при наличии еще и разброса значений поля  $H_p$ , величина  $\Gamma_a$  оказывается неодинаковой в каждом из парциальных спектров: для крайних компонент она больше, чем для внутренних («магнитное» расширение). В соответствии с механизмами расширения величина  $\Gamma$  содержит в себе информацию о неоднородности состава и отклонениях от стехиометрии и нарушении структурного и магнитного упорядочения.

## Глава II. Методика эксперимента

### 2.1 Образцы

Синтез сплавов  $\text{Sm}_{0.2}(\text{Tb}_{1-x}\text{Y}_x)_{0.8}\text{Fe}_2$  ( $x = 0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 1$ ) проводился в дуговой электропечи фирмы Leybold-Heraeus (масса слитков 20 г) с нерасходуемым вольфрамовым электродом на медном водоохлаждаемом поду специальной конструкции в атмосфере очищенного аргона при нормальном давлении. В качестве исходных компонентов были взяты металлы высокой чистоты (99.978 мас.%). Образцы подвергались последующему гомогенизирующему отжигу в запаянных вакуумированных кварцевых ампулах при температуре 850-900°C в течение 2 недель.

Аттестация сплавов проводилась методом рентгеноструктурного фазового анализа на дифрактометре «ДРОН-2». В качестве источника рентгеновского излучения использовалась рентгеновская трубка с  $\text{CuK}_\alpha$ -излучением ( $\lambda = 0.1540598$  нм). Параметры элементарной ячейки определялись по отражениям в области углов  $2\theta = 15 - 105^\circ$ . Анализ показал, что соединения  $\text{Sm}_{0.2}(\text{Tb}_{1-x}\text{Y}_x)_{0.8}\text{Fe}_2$  обладают структурой кубической фазы Лавеса типа C15 (кристаллическая структура типа  $\text{MgCu}_2$ , пространственная группа Fd3m).

Таблица 1. Структурные характеристики соединений  $\text{Sm}_{0.2}(\text{Tb}_{1-x}\text{Y}_x)_{0.8}\text{Fe}_2$ .

Соединение	a, нм	V, нм <sup>3</sup>
$\text{Sm}_{0.2}\text{Tb}_{0.8}\text{Fe}_2$	0.7360	0.3985
$\text{Sm}_{0.2}(\text{Tb}_{0.8}\text{Y}_{0.2})_{0.8}\text{Fe}_2$	0.7360	0.3987
$\text{Sm}_{0.2}(\text{Tb}_{0.6}\text{Y}_{0.4})_{0.8}\text{Fe}_2$	0.7360	0.3987
$\text{Sm}_{0.2}(\text{Tb}_{0.4}\text{Y}_{0.6})_{0.8}\text{Fe}_2$	0.7362	0.3989
$\text{Sm}_{0.2}(\text{Tb}_{0.2}\text{Y}_{0.8})_{0.8}\text{Fe}_2$	0.7365	0.4026
$\text{Sm}_{0.2}\text{Y}_{0.8}\text{Fe}_2$	0.7362	0.3990

В квазибинарных сплавах  $\text{Sm}_{0.2}\text{Y}_{0.8}\text{Fe}_2$ ,  $\text{Sm}_{0.2}\text{Tb}_{0.8}\text{Fe}_2$ , содержалось незначительное количество (3-4 %) второй фазы типа  $\text{RFe}_3$  (кристаллическая структура типа  $\text{PuNi}_3$ , пространственная группа R3m). В более сложных составах  $\text{Sm}_{0.2}(\text{Tb}_{0.8}\text{Y}_{0.2})_{0.8}\text{Fe}_2$ ,  $\text{Sm}_{0.2}(\text{Tb}_{0.6}\text{Y}_{0.4})_{0.8}\text{Fe}_2$ ,  $\text{Sm}_{0.2}(\text{Tb}_{0.4}\text{Y}_{0.6})_{0.8}\text{Fe}_2$ ,  $\text{Sm}_{0.2}(\text{Tb}_{0.2}\text{Y}_{0.8})_{0.8}\text{Fe}_2$ , содержание второй

фазы типа  $RFe_3$  варьировалось от 5 до 10 %. Найдено, что с ростом концентрации иттрия в соединениях  $Sm_{0.2}(Tb_{1-x}Y_x)_{0.8}Fe_2$  параметр кубической решетки слабо возрастает.

Исследование кристаллической структуры сплавов при комнатной температуре были проведены на дифрактометре с высоким разрешением Rigaku SmartLab3 ( $CuK\alpha$ -излучение), позволяющим наблюдать расщепление пиков при структурных искажениях кристаллической решетки. Исследования кристаллической структуры в температурном диапазоне 80 - 700 К проводилось методом рентгеновской порошковой дифракции на дифрактометре SuperNova (Agilent). Съемка производилась на длине волны  $K\alpha$  излучения молибдена  $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$  с использованием температурной приставки Cobra. Обработка полученных дифрактограмм производилась методом полнопрофильного анализа Ритвельда в программной среде Fullprof.

## 2.2. Микроструктурные исследования полученных образцов

Поскольку сплавы являются многокомпонентными, то для уточнения состава образец  $Sm_{0.2}Tb_{0.8}Fe_2$  исследовались с помощью РЭМ(a), АСМ((b)1x1мкм) и ((c) 40x40мкм) и МСМ – изображение поверхности (d).

Исследования поверхности образцов  $Sm_{0.2}Tb_{0.8}Fe_2$  были выполнены на растровом электронном микроскопе QUANTA 3D 200i (США) в режиме высокого вакуума при ускоряющем напряжении электронного луча 30 кВ и увеличении в 3000 раз. Для получения изображения использовался детектор Эверхарта-Торнли (ЭТД) сцинтиляторного типа с фотоумножителем, воспринимающий вторичные (SE) и обратно-рассеянные электроны (BSE), возбуждаемые первичным пучком при его взаимодействии с образцом (Научно-исследовательский центр коллективного пользования "Нанотехнологии и наноматериалы" ГГНТУ им. ак. М.Д. Миллионщикова).

Поверхность образцов  $Sm_{0.2}Tb_{0.8}Fe_2$  исследовалась на шлифах методом атомно-силовой микроскопии (АСМ), с использованием сканирующего зондового



микроскопа Smena-A (платформа Solver, ЗАО НТ-МДТ, Россия), в контактной (методом латеральных сил) моде, при комнатной температуре, с применением стандартных кремниевых кантилеверов HA\_NC Etalon с частотами 135 - 250 кГц. Для выявления особенностей поверхности в наномасштабе образцы-шлифы подвергались травлению в 5%-м растворе азотной кислоты, в спирте. Для исследования доменной структуры сплава методом магнитно-силовой микроскопии (МСМ) проводились исследования на полностью размагниченных образцах-шлифах с помощью магнитных кантилеверов MFM01 с покрытием CrCo, с резонансной частотой 70 кГц и силовой константой 1 - 5 Н/м.

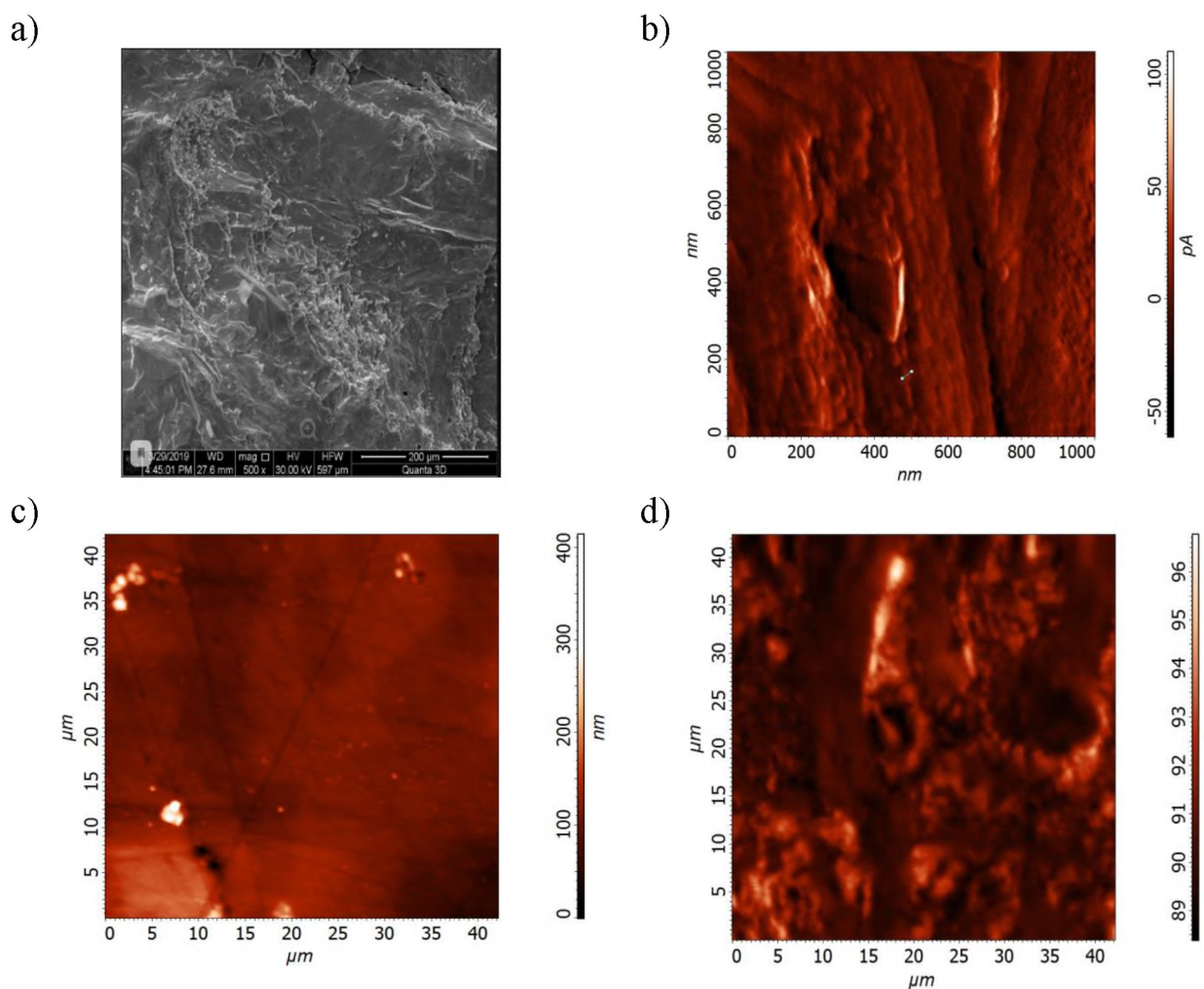


Рис. 9 Топология поверхности сплава  $\text{Sm}_{0.2}\text{Tb}_{0.8}\text{Fe}_2$ , полученная методом РЭМ(a), АСМ((b)1x1мкм) и ((c) 40x40мкм) и МСМ – изображение поверхности (d).

Метод магнитно-силовой микроскопии позволил выявить на поверхности образца  $\text{Sm}_{0.2}\text{Tb}_{0.8}\text{Fe}_2$  доменную структуру достаточно сложной формы. Описание наблюдаемой структуры затруднено, поскольку она сильно отличается от классической (лабиринтной, полосовой, звездчатой, и т.д.). Причин такого отличия может быть очень много. Одной из основных причин является состояние поверхности, подвергнутой механической обработке (шлифованию), а также последующему травлению.

### **2.3 Измерение намагниченности**

Измерение намагниченность сплавов системы  $\text{Sm}_{0.2}(\text{Tb}_{1-x}\text{Y}_x)_{0.8}\text{Fe}_2$  проводились с помощью индукционного магнитометра, маятникового магнитометра типа Доминикали, стандартизированной системы PPMS – 14. Исследование намагниченности проводились также в высоких импульсных полях до 60 Тл с использованием специального оборудования лаборатории высоких полей (EMFL, Дрезден, Германия).

#### **2.3.1 Измерение намагниченности с помощью индукционного магнитометра.**

Намагниченность образцов измерялась с помощью индукционного магнитометра (физический факультет МГУ им. М.В. Ломоносова, лаборатория И.С. Терёшиной). Использовалась специальная вставка к установке MagEq MMS 901 (ООО «ПМТиК», Троицк). Перед проведением магнитных измерений вставка откачивалась. Данная установка позволяет получать петли магнитного гистерезиса в магнитных полях до 1.8 Т в температурном интервале от 80 до 350 К как в автоматическом, так и в ручном режимах [38].

### 2.3.2 Маятниковый магнитометр типа Доминикали

Исследования намагниченности исследованных сплавов в стационарных полях нами проводились на маятниковом магнитометре типа Доминикали (физический факультет МГУ им. М.В. Ломоносова, лаборатория проф. С.А.Никитина) [39]. В данной установке компенсационная система была помещена вне основного магнита и печи, что давало возможность производить измерения в широком интервале температур (в принципе, от температуры жидкого гелия до температур  $10^3$  К). Вопросы калибровки измерительной системы и особенности полевых и температурных исследований на данной установке подробно описаны в работе [36]. Приведем лишь схему основной части магнитометра, которая представлена на рис. 10, и коротко опишем методику измерений. 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 ( $d = 0,05$  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. 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. Латунная плита закрывалась сверху стеклянным колпаком, в котором было сделано окошко, закрытое плоскопараллельной стеклянной пластинкой, чтобы избежать расфокусировки светового «зайчика».

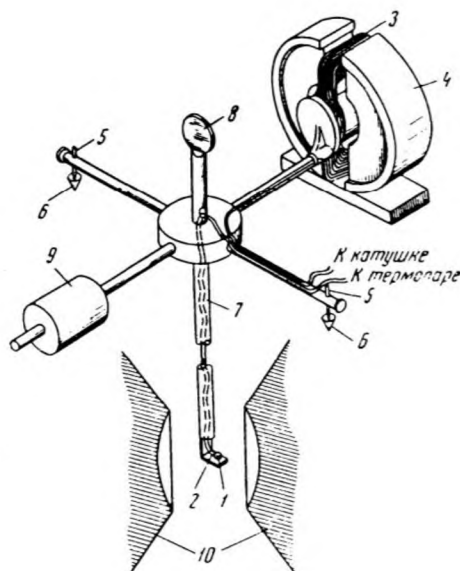


Рис. 10. Магнитометр: 1 – образец; 2 – термопара; 3 – компенсационная плоская катушка; 4 – постоянный магнит; 5 – стальные иглы; 6 – агатовые подпятники; 7 – кварцевая труба; 8 – зеркало; 9 –балансир; 10 – полюсные наконечники электромагнита.

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. 10. Магнитное поле создавалось электромагнитом ФЛ-1 и при токе через электромагнит 11А достигало значение 20 кЭ, зазор между полюсами наконечников был равен 40 мм. Градиент магнитного поля создавался выбором форм полюсных наконечников и подбором расстояния между ними. Форма наконечников подбиралась экспериментально, а предварительный расчет производился согласно [40].

Намагниченность образцов рассчитывалась по известной формуле:

$$\delta_{\text{обр}} = \delta_{Ni} \frac{m_{Ni} \cdot i_{\text{л}}^{\text{обр}}}{m_{\text{обр}} \cdot i_{\text{к}}^{Ni}} = k \frac{i_{\text{обр}}}{m_{\text{обр}}},$$

где  $k = \delta_{Ni} * m_{Ni} / i_k^{Ni}$  – коэффициент пропорциональности,

$i_{обр}$  – ток компенсации для исследуемого образца,

$m_{обр}$  – масса исследуемого образца.

### 2.3.3 Исследование намагниченности в сильных полях

Исследование намагниченности проводилось в высоких импульсных полях до 60 Тл с использованием специального оборудования в лаборатории высоких полей (EMFL, Дрезден, Германия). Импульс магнитного поля генерировался в соленоиде разрядом электричества, накопленного в банке конденсаторов, общей емкостью 1,44 МДж. Время нарастания магнитного поля в зоне образца составляет 7 мс, общее время импульса – около 25 мс. Намагниченность измерялась путем интегрирования напряжения, создаваемого в точно скомпенсированной системе катушек, окружающей образец.

### 2.4 Измерения магнитострикции и теплового расширения

Измерения магнитострикции и теплового расширения проведено нами с помощью метода проволочных тензометров (физический факультет МГУ им. М.В. Ломоносова, лаборатория проф. С.А. Никитина). 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 ponderomotorные 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. Используемые

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 4 x 3 x 1,5 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 [36]. 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  $\varphi_0$ , величину магнитострикции можно определить по формуле:

$$\lambda = \frac{R_{\text{эт}}}{kR_0\varphi_{\text{эт}}} \varphi_0,$$

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, проходящего через рабочий тензометр. На измерительный мост подавалось стабилизированное напряжение от источника питания «Агат». Ток через тензометры регулировался реостатами. 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  $\pm 10\%$ .

## 2.5 Исследование эффекта Мессбауэра

Мессбауэровский спектр представляет собой зависимость интенсивности гамма-излучения, прошедшего через образец, от относительной скорости движения источника или поглотителя (принцип доплеровского смещения скоростей). На рис. 11 представлена блок-схема ядерного гамма-резонансного спектрометра ЯГРС-4М, работающего в комплексе с внешним амплитудным анализатором АИ-1024.

Гамма-кванты от источника 6 проходят через поглотитель 3 и регистрируются с помощью сцинтилляционного блока детектирования 2. Перемещение источника относительно поглотителя обеспечивается электродинамическим приводом 1. Привод состоит из вибратора А и блока обратной связи Б. Блок Б обеспечивает обработку заданного характера изменения скорости.

При каждом значении смещения энергии  $\gamma$ -квантов, возникающем за счет эффекта Доплера, спектрометр обеспечивает измерение интенсивности гамма-излучения, прошедшего через образец. Для этой цели в спектрометре используется сцинтилляционный блок детектирования 2 с кристаллом NaI(Tl). Люминесцентные счетчики на основе NaI(Tl) обладают большой эффективностью и

быстродействием. Однако, для работы с ними необходимо брать тонкие кристаллы, обладающие малой чувствительностью к более жесткому излучению.

Импульсы с блока детектирования 2 поступают на усилитель импульсов 4. Далее на дискриминатор 5, который производит выделение фотопика резонансного  $\gamma$ -излучения из энергетического спектра источника 6.

Блок формирования получаемых сигналов скорости 7 обеспечивает формирование сигналов пилообразной, прямоугольной трапецеидальной формы.

Таймер 8 задает время измерения при каждом значении скорости (в режиме “постоянных скоростей”). Пересчетные каналы 9 обеспечивают набор информации  $N_+$  и  $N_-$ , соответствующие положительной  $+v$  и отрицательной  $-v$  скоростям.

Логическую связь всех блоков спектрометра в процессе набора информации осуществляет блок коммутации 10. Запись информации в режиме “постоянных скоростей” производит ЦПУ БЗ-15 11.

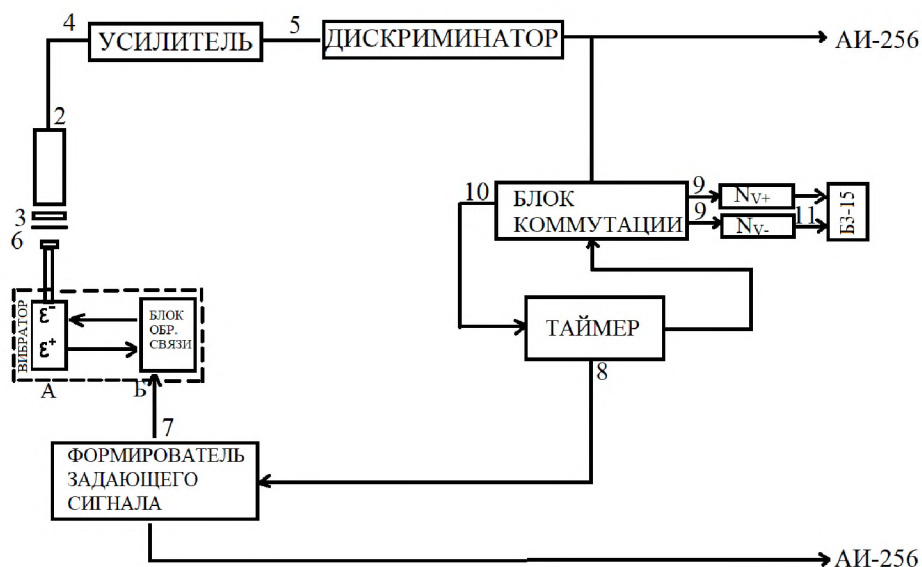


Рис. 11. Блок-схема ядерного гамма-резонансного спектрометра ЯГРС-4М.

В режиме “постоянных ускорений” скорость источника растет со временем, а импульсы, регистрируемые детектором 2, поступают с дискриминатором 5 в



различные каналы анализатора АИ-1024 таким образом, что номер канала становится пропорциональным скоростям движения источника.

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.

В качестве источника гамма-излучения использовался  $^{57}\text{Co}$  в палладии с активностью  $5 \cdot 10^8$  Бк и шириной линии 0,015 мм/с.

Мессбауэровские спектры соединений системы  $\text{Sm}_{0,2}(\text{TbY})\text{Fe}_2$  получены в режиме «постоянных ускорений» при комнатной температуре.

## Глава III. Структура, магнитные свойства и сверхтонкие взаимодействия в фазах Лавеса $\text{Sm}_{0.2}\text{R}_{0.8}\text{Fe}_2$ (R= Y и Tb)

### 3.1 Структурные особенности фазы Лавеса $\text{Sm}_{0.2}\text{Y}_{0.8}\text{Fe}_2$ и $\text{Sm}_{0.2}\text{Tb}_{0.8}\text{Fe}_2$

В сплаве  $\text{Sm}_{0.2}\text{Y}_{0.8}\text{Fe}_2$  проведено замещение 20% атомов самария атомами немагнитного иттрия. По результатам анализа дифрактограмм, полученных при различных температурах, была построена температурная зависимость параметра псевдокубической элементарной ячейки  $a(T)$  в области высоких температур (вплоть до  $T = 680$  К). Обнаружено, что при температуре  $T = 541$  К происходит изменение наклона кривой  $a(T)$ , что, по-видимому, свидетельствует о переходе образца из магнитоупорядоченного в неупорядоченное состояние (см. вставку к рис. 12,  $T_C$  - температура Кюри). Полученное значение температуры Кюри для состава  $\text{Sm}_{0.2}\text{Y}_{0.8}\text{Fe}_2$  хорошо соотносится со значениями температур Кюри соединений  $\text{SmFe}_2$  ( $T_C = 670\text{-}676$  К [41, 42]) и  $\text{YFe}_2$  ( $T_C = 527\text{-}542$  К [37, 38]) с учетом монотонного уменьшения температуры Кюри при замещении самария иттрием. Отметим, что при нагревании образца выше температуры 600 К наблюдается его аморфизация. На рис. 12 показана температурная зависимость относительного изменения объема  $(V-V_0)/V_0$  образца  $\text{Sm}_{0.2}\text{Y}_{0.8}\text{Fe}_2$  в интервале от 100 до 300 К, полученное с помощью двух методов, дифрактометрического и тензометрического. Видно, что в области температур 180-400 К объем образца  $\text{Sm}_{0.2}\text{Y}_{0.8}\text{Fe}_2$  изменяется линейно при уменьшении температуры. Коэффициент теплового расширения равен  $3.7 \cdot 10^{-5}$  1/К. По сравнению с составом  $\text{SmFe}_2$  [39] коэффициент теплового расширения уменьшился в три раза. При температурах  $T \leq 179$  К образец  $\text{Sm}_{0.2}\text{Y}_{0.8}\text{Fe}_2$  демонстрирует отклонение от прямолинейного хода зависимости  $(V-V_0)/V_0(T)$ . Вероятнее всего, это связано с тем, что в соединении  $\text{Sm}_{0.2}\text{Y}_{0.8}\text{Fe}_2$  при температуре  $T_{\text{SR1}} \approx 179$  К имеет место спиновая переориентации, как и в соединении  $\text{SmFe}_2$  (при  $T = 190$  К [40]). Сохранение СПП и лишь небольшое уменьшение температуры, при которой он имеет место, наблюдалось ранее в системе  $(\text{Nd}, \text{Y})_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  при высоких концентрациях Y ( $\approx 10 - 15$  К [41]).

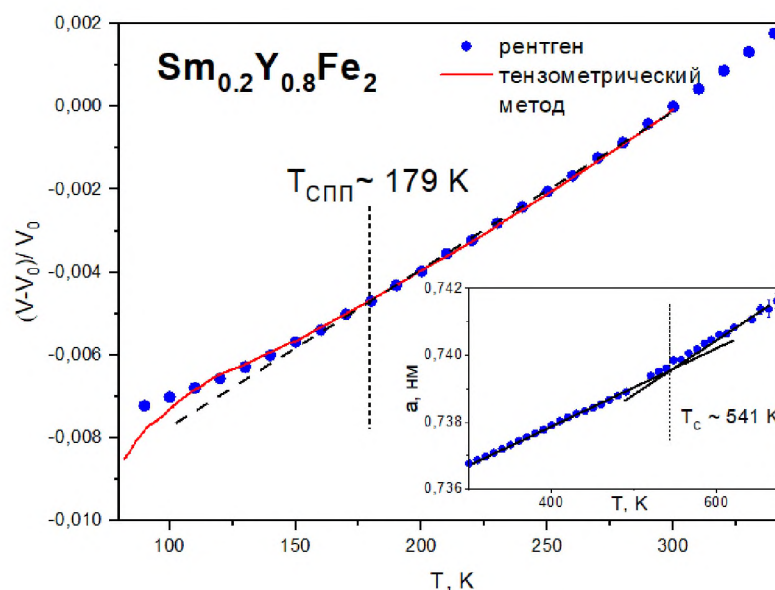


Рис. 12. Температурные зависимости относительного изменения объема соединения  $\text{Sm}_{0.2}\text{Y}_{0.8}\text{Fe}_2$ , полученные разными методами. Вставка: Температурные зависимости параметра псевдокубической решетки  $a$  в диапазоне температур 300-680 К.

Проведено дифрактометрическое исследование образца  $\text{Sm}_{0.2}\text{Tb}_{0.8}\text{Fe}_2$  в широком температурном диапазоне от 90 до 760 К (см. рис. 13). Как видно из рис.13, наблюдается монотонный рост параметра ячейки данного образца, а в области температуры перехода в магнитоупорядоченную фазу при температуре Кюри, равной  $T_{\text{C}} = 673 \text{ K}$  [42], имеет место изменение наклона кривой. Однако, как показали исследования, образец при нагреве постепенно аморфизуется и в области температуры выше 600 К интенсивность рефлексов заметно падает (вставка рис. 13а), что существенно снижает точность определения параметра ячейки. Видно, что в районе температуры 690 К все пики практически исчезают и сливаются с фоном (см. рис. 13а).

Кроме того, нами была рассчитана температурная зависимость параметров ромбоэдрической ячейки  $a(T)$  и  $c(T)$  в диапазоне 90 – 500 К. Установлено, что сплав  $\text{Sm}_{0.2}\text{Tb}_{0.8}\text{Fe}_2$  при нагреве постепенно аморфизуется и уже в области температуры 400 К интенсивность рефлексов заметно снижается (что уменьшает соотношение пик – фон) и существенно снижает точность определения параметра ячейки.

Повторное измерение отожжённого таким образом образца (после охлаждения до комнатной температуры и хранения в течение нескольких дней при комнатной температуре) показали, что только часть кристаллической фазы восстанавливается, однако ее доля в образце заметно ниже, чем было изначально при первом измерении.

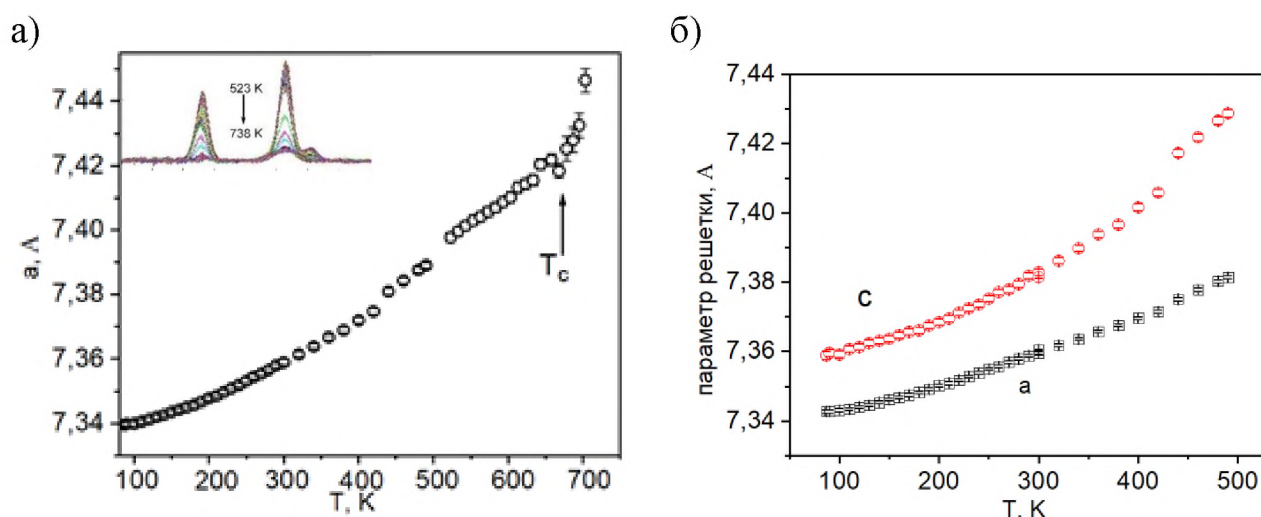


Рис. 13. Температурная зависимость параметра элементарной ячейки  $\text{Sm}_{0.2}\text{Tb}_{0.8}\text{Fe}_2$  в рамках псевдокубической (справа) и ромбоэдрической (справа) ячеек. Вставка: температурное поведение самых интенсивных пиков спектра в диапазоне температур 523-738 К  $\text{Sm}_{0.2}\text{Tb}_{0.8}\text{Fe}_2$ .

### 3.2 Намагниченность и основные магнитные характеристики в сплаве замещения $\text{Sm}_{0.2}\text{Tb}_{0.8}\text{Fe}_2$

Исследованная система  $\text{Sm}_{0.2}(\text{Tb}_{1-x}\text{Y}_x)_{0.8}\text{Fe}_2$  является многокомпонентной. В ней, как сказано выше, происходит замещение магнитоактивных атомов тербия атомами немагнитного самария в стационарной концентрации 20 % и затем замещение атомов тербия в редкоземельной подрешетке атомами немагнитного иттрия. В итоге крайними составами в данной системе являются сплавы  $\text{Sm}_{0.2}\text{Tb}_{0.8}\text{Fe}_2$  и  $\text{Sm}_{0.2}\text{Y}_{0.8}\text{Fe}_2$ .

Для одного из этих составов  $\text{Sm}_{0.2}\text{Tb}_{0.8}\text{Fe}_2$  нами проведены исследования намагниченности в полях до 140 кЭ в интервале температур от 4,2 до 200 К. Полученные кривые приведены на рис. 14 и 15. Видно, что в таком температурном диапазоне намагниченность достаточно быстро выходит на насыщение в полях, превышающих 15 кЭ.

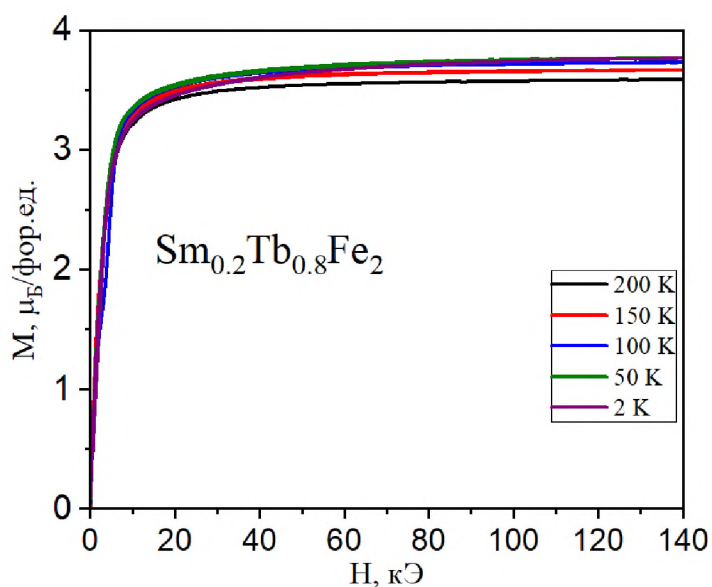


Рис. 14. Полевые зависимости намагниченности  $\text{Sm}_{0.2}\text{Tb}_{0.8}\text{Fe}_2$ .

На основе значений, полученных из данных полевых зависимостей  $M(H)$ , определены зависимости намагниченности от температуры, которые показаны на рис. 15.

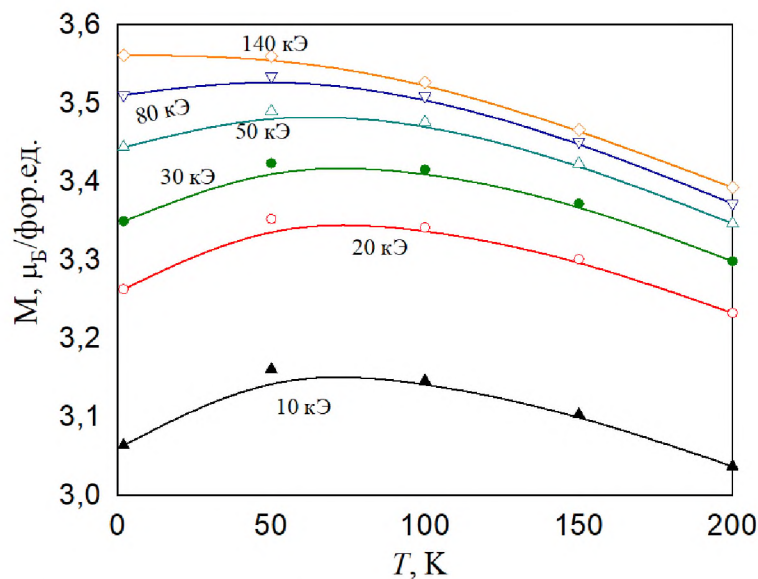


Рис. 15. Температурные зависимости намагниченности соединения  $\text{Sm}_{0.2}\text{Tb}_{0.8}\text{Fe}_2$  в магнитных полях 10, 20, 30, 50, 80 и 140 кЭ.

Видно, что для состава  $\text{Sm}_{0.2}\text{Tb}_{0.8}\text{Fe}_2$  наблюдается монотонное уменьшение намагниченности с ростом температуры в магнитных полях выше 80 кЭ. В тоже время температурные зависимости при меньших значениях магнитного поля демонстрируют заметный максимум вблизи 50 К. Данное поведение температурной зависимости намагниченности вызвано, по-видимому, возрастанием константы магнитокристаллической анизотропии при охлаждении образцов ниже температуры 50 К.

Таблица 2. Основные характеристики соединения  $\text{Sm}_{0.2}\text{Tb}_{0.8}\text{Fe}_2$ .

Соединение	a (нм)	V (нм <sup>3</sup> )	T <sub>C</sub> (К)	μ <sub>sat</sub> (μ <sub>B</sub> ) 4,2 К	μ <sub>S</sub> (μ <sub>B</sub> ) 4,2 К
$\text{Sm}_{0.2}\text{Tb}_{0.8}\text{Fe}_2$	0,7360	0,3985	670	3,57	3,2

Для определения температуры Кюри были выполнены исследования ас-восприимчивости при температурах выше 300 К. Температура Кюри определена по пику на температурной зависимости восприимчивости. Согласно данным она

равна  $T_c = 670$  К. Вычисления магнитного момента на формульную единицу показали, что магнитный момент данного соединения в зависимости от температуры в интервале от 4,2 до 300 К линейно уменьшается (рис.16).

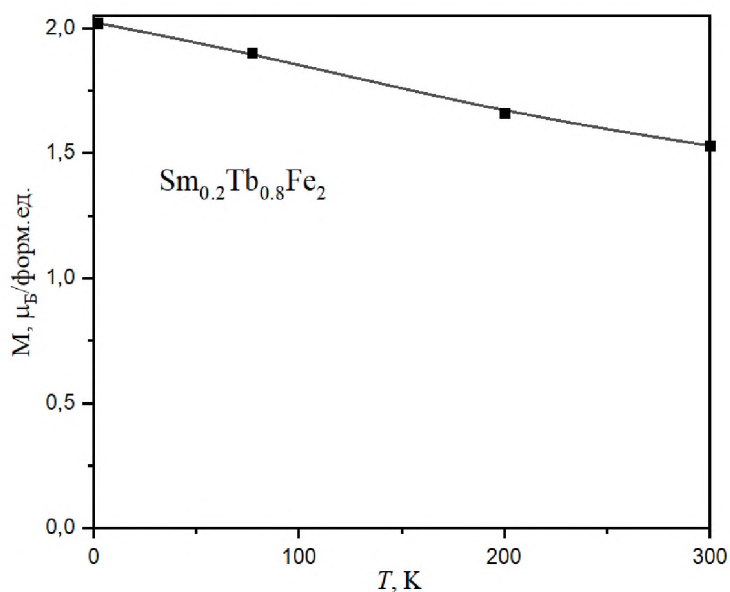


Рис 16. Температурная зависимость магнитного момента на формульную единицу соединения  $\text{Sm}_{0.2}\text{Tb}_{0.8}\text{Fe}_2$ .

### 3.3 Магнитострикция и аномалии теплового расширения в $\text{Sm}_{0.2}\text{Tb}_{0.8}\text{Fe}_2$

Для сплава  $\text{Sm}_{0.2}\text{Tb}_{0.8}\text{Fe}_2$  были исследованы тензометрическим методом линейные деформации в зависимости температуры (тепловое расширение), а также в зависимости от величины приложенного внешнего магнитного поля (магнитострикция). На рис. 17 показано тепловое расширение образца  $\text{Sm}_{0.2}\text{Tb}_{0.8}\text{Fe}_2$  (тензодатчик был приклеен вдоль вытянутых длинных нитей). Видно, что в области низких температур (при  $T \approx 100$  К) наблюдается аномалия на кривых  $\Delta l/l(T)$ . В отсутствие спин-переориентационного фазового перехода в этой области температур, можно предположить, что аномалия в данном трехподрешеточном магнетике связана с различным температурным поведением намагниченности отдельных подрешеток (подрешетки Fe, Tb и Sm) [43].

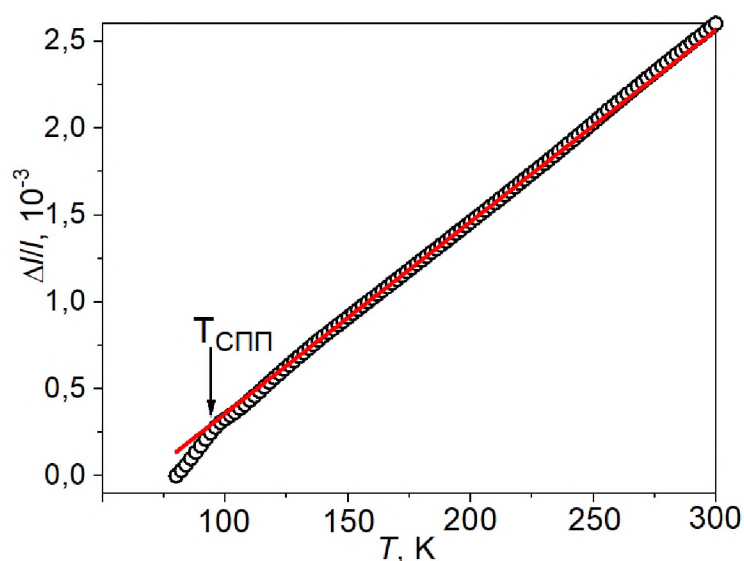


Рис. 17. Температурные зависимости относительного удлинения образца соединения  $\text{Sm}_{0.2}\text{Tb}_{0.8}\text{Fe}_2$  (тепловое расширение)

Данное предположение находит косвенное подтверждение при анализе температурных зависимостей магнитострикции, измеренных в различных магнитных полях до 12 кЭ. Магнитострикционные деформации крайне чувствительны как к структурным, так и магнитным изменениям в образце и могут сопровождаться другими эффектами, например, магнитокалорическим эффектом



[44-49]. На рис. 18 (а и б) показаны температурные зависимости продольной и поперечной магнитострикции сплава, соответственно. В области низких температур 90 – 110 К наблюдаются аномалии как на кривых  $\lambda_{||}(T)$  (рис. 18 а), так и  $\lambda_{\perp}(T)$  (рис. 18 б) магнитострикции при всех значениях приложенного магнитного поля. Продольная магнитострикция  $\text{Sm}_{0.2}\text{Tb}_{0.8}\text{Fe}_2$  имеет положительный знак и максимальное значение, которое наблюдается в эксперименте  $+ 1.15 \cdot 10^{-3}$  при  $T = 80$  К в поле 12 кЭ. При этих же условиях поперечная магнитострикция демонстрирует отрицательное значение  $- 0.76 \cdot 10^{-3}$ . В области комнатных температур абсолютные величины магнитострикционных деформаций уменьшаются значительно: при  $T = 300$  К и поле 12 кЭ продольная и поперечная магнитострикция равны  $0.86 \cdot 10^{-3}$  и  $- 0.46 \cdot 10^{-3}$ , соответственно. Таким образом, уменьшение продольной магнитострикции при изменении температуры от 80 до 300 К составляет 25 %, в то время как изменение поперечной магнитострикции достигает 40 %. Эффект имеет анизотропный характер. В то же самое время, в слабых магнитных полях до 3.5 кЭ образец  $\text{Sm}_{0.2}\text{Tb}_{0.8}\text{Fe}_2$  демонстрирует высокие значения магнитострикционных деформаций: продольной  $+ 0.53 \cdot 10^{-3}$  и поперечной  $- 0.25 \cdot 10^{-3}$ , которые меняются незначительно в широком интервале температур от 100 до 300 К ( $0.47 \cdot 10^{-3}$  и  $- 0.2 \cdot 10^{-3}$ ). Эффект становится практически изотропным. [39, 40]

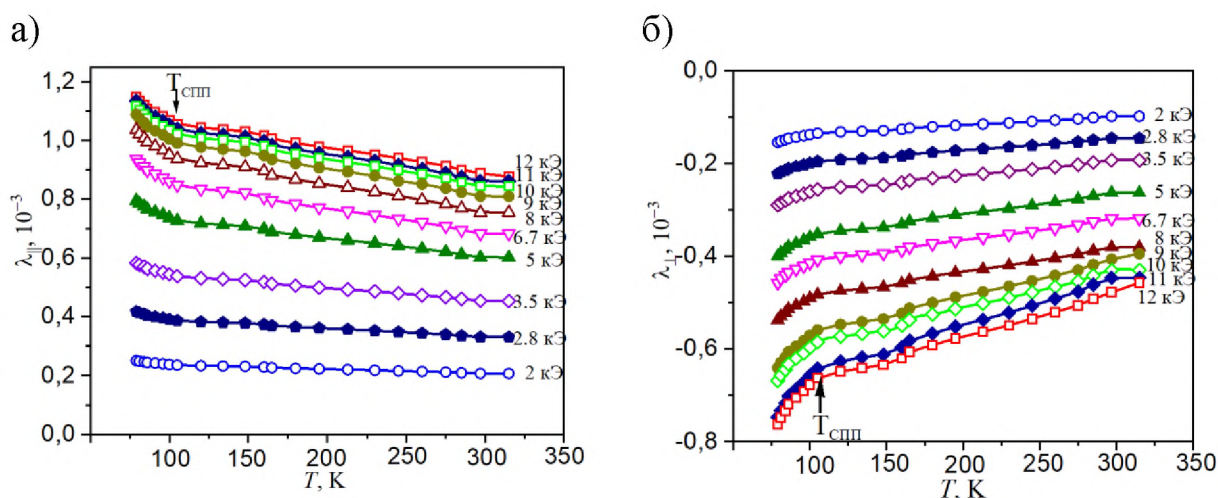


Рис. 18. Температурные зависимости продольной (а) и поперечной (б) магнитострикций  $\text{Tb}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{Fe}_2$  в магнитных полях.

### 3.4 Намагниченность и основные магнитные характеристики в сплаве замещения $\text{Sm}_{0.2}\text{Y}_{0.8}\text{Fe}_2$

На рис. 19 показаны полевые зависимости намагниченности  $M(H)$  соединения  $\text{Sm}_{0.2}\text{Y}_{0.8}\text{Fe}_2$  при температурах 4.2, 150, 200, 250 и 300 К. Для всех температур наблюдается небольшой гистерезис в магнитных полях  $H < 20$  кЭ.

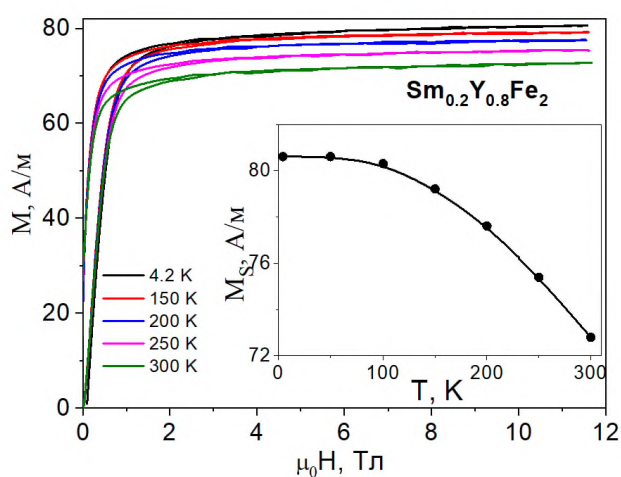


Рис. 19. Полевые зависимости намагниченности  $\text{Sm}_{0.2}\text{Y}_{0.8}\text{Fe}_2$ . Вставка: Температурные зависимости намагниченности насыщения.

Из рисунка видно, что величина остаточной намагниченности практически не зависит от температуры и составляет 38 А/м. Из рис. 18 видно, что все кривые  $M(H)$  выходят на насыщение. При температурах выше 150 К для насыщения требуются поля  $\sim 20$  кЭ. Величина намагниченности насыщения  $M_S$  при  $T = 4.2$  К равна  $\sim 81$  А/м и практически не изменяется при увеличении температуры до 100 К (см. вставку к рис. 19). При дальнейшем росте температуры наблюдается монотонное уменьшение намагниченности насыщения и при комнатной температуре ее значение составляет 73 А/м.

В модели коллинеарного ферромагнетика магнитные моменты подрешеток редкоземельного металла и железа ориентированы параллельно друг другу, и величина полного магнитного момента является суммой магнитных моментов

подрешеток. В  $\text{SmFe}_2$  магнитный момент на ионах самария составляет  $\mu_{\text{Sm}} = 0.7 \mu_{\text{B}}/\text{Sm}$ , в то время как средний магнитный момент на ионах железа  $\mu_{\text{Fe}} = 1.45 \mu_{\text{B}}/\text{Fe}$  [50]. При замещении Sm ионами немагнитного Y происходит уменьшение магнитного момента редкоземельной подрешетки. Величина полного магнитного момента  $\mu$  для  $\text{Sm}_{0.2}\text{Y}_{0.8}\text{Fe}_2$  может быть рассчитана по формуле:

$$\mu = 2\mu_{\text{Fe}} + 0.2 \mu_{\text{Sm}}. \quad (3)$$

Таким образом, величина полного магнитного момента  $\mu$  соединения  $\text{Sm}_{0.2}\text{Y}_{0.8}\text{Fe}_2$  равна  $3.04 \mu_{\text{B}}/\text{ф.ед.}$  (или  $80 \text{ A/m}$ ). Таким образом, рассчитанное в модели коллинеарного ферромагнетика значение  $\mu$  хорошо согласуется с экспериментально полученной величиной ( $81 \text{ A/m}$ ).

Таблица 3 показывает основные структурные и магнитные параметры для  $\text{SmFe}_2$  и  $\text{Sm}_{0.2}\text{Y}_{0.8}\text{Fe}_2$  соединений.

Таблица 3. Структурные и магнитные параметры для  $\text{SmFe}_2$  и  $\text{Sm}_{0.2}\text{Y}_{0.8}\text{Fe}_2$ .

Соединение	a (нм)	V (нм <sup>3</sup> )	T <sub>SR2</sub> (К)	T <sub>SR1</sub> (К)	T <sub>C</sub> (К)	M <sub>S</sub> (A/m) 4.2 К	$\lambda_{111}$ , 10 <sup>-6</sup> 300 К
$\text{SmFe}_2$	0.7425	0.551	126	190	670	85	-2100
$\text{Sm}_{0.2}\text{Y}_{0.8}\text{Fe}_2$	0.7366	0.399	98	179	541	81	-200

Примечание: Температуры магнитных фазовых переходов получены бесполовыми методами.

На рис. 20 показаны температурные зависимости намагниченности соединения  $\text{Sm}_{0.2}\text{Y}_{0.8}\text{Fe}_2$ , измеренные в режимах охлаждения в нулевом поле и охлаждения в магнитном поле  $1,8 \text{ кЭ}$  (терромагнитный анализ ТМА).

Ранее подобные кривые  $M(T)$  были использованы для определения температур СПП ( $T_{\text{SR1}}$  и  $T_{\text{SR2}}$ ) для соединения  $\text{SmFe}_2$  in Ref. [50]. Видно, что в соединении  $\text{Sm}_{0.2}\text{Y}_{0.8}\text{Fe}_2$  также наблюдается ярко-выраженный переход.

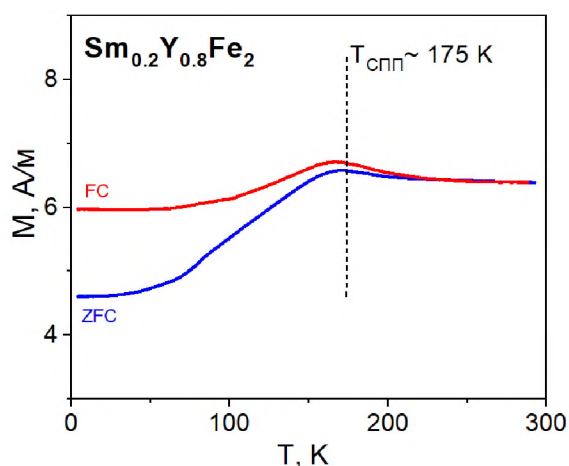


Рис. 20. Температурные зависимости намагниченности  $\text{Sm}_{0.2}\text{Y}_{0.8}\text{Fe}_2$ .

Однако, температура СПП ( $T_{\text{SR1}}$ ) в замещенном составе уменьшилась от значения 190 К (для  $\text{SmFe}_2$  [41]) до значения  $\sim 175$  К (для  $\text{Sm}_{0.2}\text{Y}_{0.8}\text{Fe}_2$ ). Значение температуры СПП ( $T_{\text{SR1}}$ ) для соединения  $\text{Sm}_{0.2}\text{Y}_{0.8}\text{Fe}_2$ , полученное методом термомагнитного анализа (в магнитном поле 1,8 кЭ) хорошо согласуется со значением, полученным бесполевыми методами, описанными выше (см. рис. 19). Определить однозначно температуру второго перехода  $T_{\text{SR2}}$  использованными выше методами пока не представляется возможным. Анализируя кривые  $M(T)$  (см. рис. 20), можно только предположить, что  $T_{\text{SR2}}$  ниже 100 К.

Несмотря на значительное замещение самария ионами Y, в соединении  $\text{Sm}_{0.2}\text{Y}_{0.8}\text{Fe}_2$  СПП сохранились. Можно предположить, что в соединении  $\text{Sm}_{0.2}\text{Y}_{0.8}\text{Fe}_2$ , как и в соединении  $\text{SmFe}_2$ , данный переход осуществляется в результате вращения вектора магнитного момента от одной оси ( $\langle 111 \rangle$ ) к другой ( $\langle 110 \rangle$ ) через угловую фазу. Температуры переходов ( $T_{\text{SR1}}$  и  $T_{\text{SR2}}$ ) в  $\text{Sm}_{0.2}\text{Y}_{0.8}\text{Fe}_2$  уменьшились примерно на величину 10-30 К (см. табл. 3). В то же самое время уменьшение температуры Кюри на порядок больше и составляет 130 К.

### 3.5 Магнитострикция и аномалии теплового расширения в $\text{Sm}_{0.2}\text{Y}_{0.8}\text{Fe}_2$

Магнитострикционные деформации, возникающие под действием внешнего магнитного поля, приложенного к образцу, крайне чувствительны к различным магнитным фазовым переходам в магнетиках и позволяют определить температурные границы этого перехода [51, 52]. Представляло интерес исследовать явление магнитострикции и тепловое расширение в следующем «крайнем» для данной системы соединении  $\text{Sm}_{0.2}\text{Y}_{0.8}\text{Fe}_2$ .

На рис. 21 показаны полевые зависимости продольной и поперечной магнитострикции  $\text{Sm}_{0.2}\text{Y}_{0.8}\text{Fe}_2$  при разных температурах в магнитных полях до 12 кЭ.

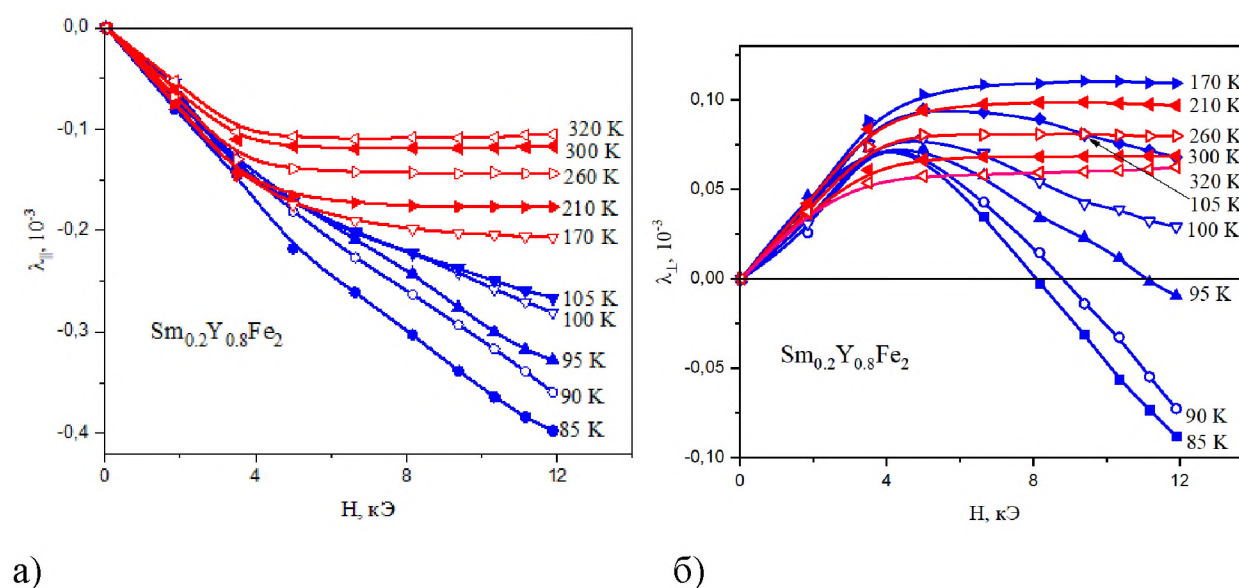


Рис. 21. Полевые зависимости продольной и поперечной магнитострикции состава  $\text{Sm}_{0.2}\text{Y}_{0.8}\text{Fe}_2$ .

Продольная магнитострикция (рис. 21 а) имеет отрицательные значения во всей исследованной области температур (85 – 320 К). При  $T \geq 170$  К (около  $T_{\text{SR1}}$ ) все кривые  $\lambda_{||}(H)$  выходят на насыщение, причем, чем выше температура-насыщение  $\lambda_{||}(H)$  достигается в более низких магнитных полях. Так при  $T = 300$  К, значения продольной магнитострикции стабилизируются в поле 4 кЭ со значением  $-0,12 \cdot 10^{-3}$ . В области температур  $T < 170$  К кривые  $\lambda_{||}(H)$  не выходят на насыщение

в полях до 12 кЭ, демонстрируя резкий рост. Величина магнитострикционных деформаций при  $T = 85$  К достигает достаточно большого значения  $-0,4 \cdot 10^{-3}$  в магнитном поле 12 кЭ.

Рассмотрим теперь поведение полевых зависимостей поперечной магнитострикции  $\lambda_{\perp}(H)$  (см. рис. 21 б). В области температур 320-170 К (выше СПП) поперечная магнитострикция имеет положительные значения и кривые  $\lambda_{\perp}(H)$  демонстрируют насыщение, величина которого варьируется от  $+0,06 \cdot 10^{-3}$  до  $+0,11 \cdot 10^{-3}$  в  $T = 320$  и  $170$  К, соответственно. Более сложное поведение демонстрируют кривые  $\lambda_{\perp}(H)$  при температурах ниже 170 К, т.е. в области СПП. Кривые  $\lambda_{\perp}(H)$  не выходят на насыщение в магнитных полях до 12 кЭ. Более того, часть кривых  $\lambda_{\perp}(H)$  демонстрируют знакопеременный характер. Величина магнитострикционных деформаций при  $T = 85$  К достигает отрицательного значения  $-0,09 \cdot 10^{-3}$  в поле  $H = 12$  кЭ. Следует отметить, что внешнее магнитное поле, приложенное к образцу, смещает температуру магнитоструктурного перехода  $T_{SR1}$  в сторону более низких температур. Это явление наблюдалось и ранее в соединениях со структурой фаз Лавеса [51].

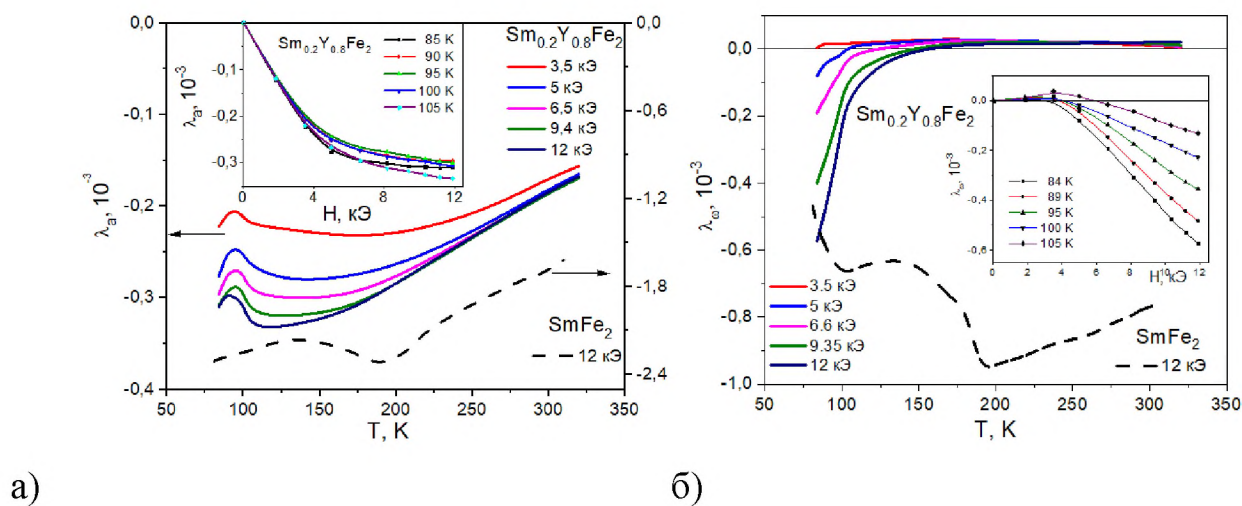


Рис. 22. Температурные зависимости анизотропной и объемной магнитострикции соединений  $\text{Sm}_{0.2}\text{Y}_{0.8}\text{Fe}_2$  и  $\text{SmFe}_2$ . Вставка: полевые зависимости  $\lambda_a$  и  $\lambda_v$  магнитострикция сплава  $\text{Sm}_{0.2}\text{Y}_{0.8}\text{Fe}_2$  в температурном интервале 85 – 105 К.

Принимая во внимание полученные экспериментальные данные по продольной и поперечной магнитострикций сплава  $\text{Sm}_{0.2}\text{Y}_{0.8}\text{Fe}_2$ , были рассчитаны (по формулам (1) и (2)) и построены температурные и полевые зависимости анизотропной и объемной магнитострикции (см. рис. 22), а также проведено их сравнение с данными, полученными ранее для соединения  $\text{SmFe}_2$  [40]. На рис. 22а показаны температурные зависимости анизотропной магнитострикции  $\lambda_a(T)$  в соединении  $\text{Sm}_{0.2}\text{Y}_{0.8}\text{Fe}_2$  (при различных магнитных полях, а именно,  $H = 3.5, 5, 6.5, 9.5$  и  $12$  кЭ) и  $\text{SmFe}_2$  ( $H = 12$  кЭ [37]). Также, как и в  $\text{SmFe}_2$  соединение  $\text{Sm}_{0.2}\text{Y}_{0.8}\text{Fe}_2$  демонстрирует отрицательную анизотропную магнитострикцию, величина которой примерно в 8-9 раз меньше, чем у  $\text{SmFe}_2$ . Из рис. 22а также видно, что в области температур ниже комнатной, наблюдается линейное уменьшение магнитострикции  $\lambda_a(T)$  для обоих составов, которое нарушается в области спиновой переориентации. В соединении  $\text{SmFe}_2$  в области  $126 \leq T \leq 190$  К мы наблюдаем две особенности на кривой  $\lambda_a(T)$ : локальный минимум и локальный максимум магнитострикции в  $H = 12$  кЭ. В соединении  $\text{Sm}_{0.2}\text{Y}_{0.8}\text{Fe}_2$  во всех исследованных магнитных полях ( $3.5 \leq H \leq 12$  кЭ) на температурной зависимости анизотропной магнитострикции  $\lambda_a(T)$  наблюдается ярко выраженное «плато» (значения  $\lambda_a$  меняются слабо в некотором интервале температур). Этот интервал температур существенным образом зависит от величины приложенного внешнего магнитного поля: чем меньше величина внешнего поля, тем шире «плато». Еще одна особенность в виде локального экстремума обнаруживается на кривых  $\lambda_a(T)$  в соединении  $\text{Sm}_{0.2}\text{Y}_{0.8}\text{Fe}_2$  вблизи температуры 100 К, которая может быть вызвана особенностями вращения вектора магнитного момента при намагничивании в области завершения спин-переориентационного перехода (при  $T = T_{\text{SR}2}$ ). На вставке к рис. 22а показаны полевые зависимости анизотропной магнитострикции  $\lambda_a(H)$  в области температур 85-105 К. Видно, что в отличие от кривых  $\lambda_{\parallel}(H)$  and  $\lambda_{\perp}(H)$ , кривые  $\lambda_a(H)$  демонстрируют тенденцию к насыщению в полях до 12 кЭ.

Проанализируем поведение индуцированной полем объемной магнитострикции соединения  $\text{Sm}_{0.2}\text{Y}_{0.8}\text{Fe}_2$ . На рис. 22 б показаны температурные

зависимости объемной магнитострикции  $\lambda_{\omega}(T)$  для соединения  $\text{Sm}_{0.2}\text{Y}_{0.8}\text{Fe}_2$  в разных магнитных полях ( $H = 3.5, 5, 6.5, 9.5$  и  $12$  кЭ). Для сравнения на рис. 22 а показана температурная зависимость объемной магнитострикции соединения  $\text{SmFe}_2$  в магнитном поле  $12$  кЭ [39]. Как уже упоминалось выше, в соединении  $\text{SmFe}_2$  при понижении температуры наблюдается вращение вектора магнитного момента  $\mathbf{M}$  от кристаллографического направления  $\langle 111 \rangle$  к оси  $\langle 110 \rangle$ . В результате на кривых температурной зависимости объемной магнитострикции  $\lambda_{\omega}(T)$  наблюдаются два ярко выраженных экстремума в магнитном поле  $12$  кЭ [49]. Наибольшую отрицательную объемную магнитостриксию  $\lambda_{\omega} = -0,95 \cdot 10^{-3}$   $\text{SmFe}_2$  демонстрирует при температуре  $T_{\text{SR1}} = 190$  К.

Из рис. 22б видно, что при  $T = 85$  К составы  $\text{SmFe}_2$  и  $\text{Sm}_{0.2}\text{Y}_{0.8}\text{Fe}_2$  имеют близкие значения объемной магнитострикции ( $\lambda_{\omega} = -0,55 \cdot 10^{-3}$ ). Однако температурное поведение  $\lambda_{\omega}(T)$  для соединения  $\text{Sm}_{0.2}\text{Y}_{0.8}\text{Fe}_2$  отличается существенным образом от поведения  $\lambda_{\omega}(T)$  для  $\text{SmFe}_2$ . С ростом температуры наблюдается резкое уменьшение (по модулю) величины объемной магнитострикции и смена знака  $\lambda_{\omega}$  с отрицательного на положительный. Полевые зависимости объемной магнитострикции  $\lambda_{\omega}(H)$  в области температур ( $85 - 105$  К) также демонстрируют знакопеременный характер (см. вставку к рис. 22 б) и не выходят на насыщение в полях до  $12$  кЭ. В области температур  $170-320$  К величина  $\lambda_{\omega}$  перестает зависеть от величины приложенного внешнего поля, ее значение стабилизируется и находится в пределах  $0,02 \cdot 10^{-3} - 0,025 \cdot 10^{-3}$ . Подобное поведение объемной магнитострикции характерно для таких составов как  $\text{YFe}_2$ ,  $\text{ZrFe}_2$ ,  $\text{CeFe}_2$ , в которых основным магнитным вкладом в магнитостриксию является вклад от подрешетки железа [53, 54, 55].

Таким образом, анализ кривых  $\lambda_a(T)$  позволяет нам четко определить температуру низкотемпературного перехода в соединении  $\text{Sm}_{0.2}\text{Y}_{0.8}\text{Fe}_2$ , в то время, как анализ кривых  $\lambda_{\omega}(T)$  позволяет определить области температур (которые зависят от величины приложенного поля к образцу), в которых превалирует вклады в магнитостриксию от подрешетки железа и редкоземельной подрешетки.



## Глава IV. Структура, магнитные свойства и сверхтонкие взаимодействия в фазах Лавеса $\text{Sm}_{0.2}(\text{Tb}_{1-x}\text{Y}_x)_{0.8}\text{Fe}_2$

### 4.1 Высоко- и низкотемпературные рентгеновские исследования сплавов системы $\text{Sm}_{0.2}(\text{Tb}_{1-x}\text{Y}_x)_{0.8}\text{Fe}_2$

Фазовый анализ образцов исследованной системы  $\text{Sm}_{0.2}(\text{Tb}_{1-x}\text{Y}_x)_{0.8}\text{Fe}_2$ , проведенный с использованием дифрактометра с высоким разрешением, подтвердил ранее полученные данные [55, 56]. На рис. 23 показаны экспериментально полученные дифракционные спектры исследуемых сплавов при комнатной температуре. Для состава  $\text{Sm}_{0.2}(\text{Tb}_{0.8}\text{Y}_{0.2})_{0.8}\text{Fe}_2$  приведен расчетный спектр основной фазы типа  $\text{MgCu}_2$  (красная линия), а синими штрихами отмечены положения брэгговских пиков основной фазы. Как видно, в более сложных сплавах  $(\text{Sm}, \text{Tb}, \text{Y})\text{Fe}_2$  появляются дополнительные пики от примесных фаз, основной из которых является фаза  $\text{RFe}_3$  (кристаллическая структура типа  $\text{PuNi}_3$ ). Наши расчеты показали, что содержание основной фазы в замещенных составах  $(\text{Sm}, \text{Tb}, \text{Y})\text{Fe}_2$  варьируется в пределах 90-95 %.

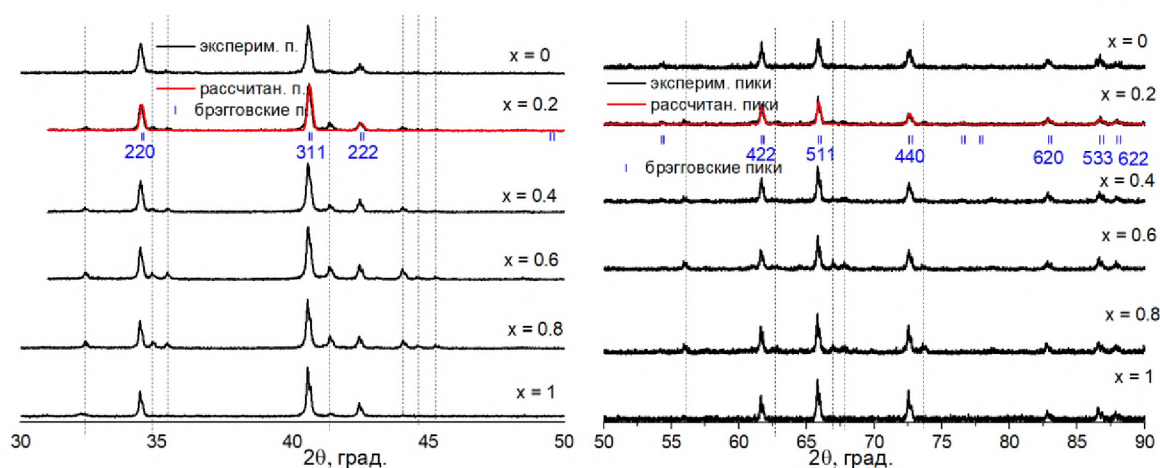


Рис. 23. Участки дифрактограмм образцов системы  $\text{Sm}_{0.2}(\text{Tb}_{1-x}\text{Y}_x)_{0.8}\text{Fe}_2$ , полученные при комнатной температуре.

Пунктирными линиями показаны пики от примесей. Для образца  $x=0.2$  красной линией обозначен рассчитанный профиль от основной фазы, а синими штрихами снизу - соответствующие брэгговские пики.

Несмотря на то, что кристаллическую структуру соединения  $RFe_2$  можно рассматривать как кубическую типа  $MgCu_2$ , при температуре ниже магнитного упорядочения возникают сильные анизотропные магнитоупругие взаимодействия, которые приводят к различным искажениям решетки, определяемым направлением его оси легкого намагничивания (ОЛН). Существуют три различных типа искажений решетки в этом классе материалов: ортогональная (О) структура с ОЛН вдоль оси  $[110]$ , тетрагональная (Т) структура с ОЛН вдоль  $[100]$  и ромбоэдрическая (R) структура с ОЛН вдоль  $[111]$ . Большие ромбоэдрические искажения решетки приводят к расщеплению пиков отражения 222, 440, 422 и 533, в это время при тетрагональных или ортогональных искажениях происходит расщепление других пиков, а эти пики остаются нерасщепленными.

Высокое разрешение дифрактометра Rigaku SmartLab3 позволило нам наблюдать расщепление дифракционных пиков при комнатной температуре. На рис. 24 показано смоделированное расщепление пиков 222, 422 и 440 и экспериментально полученные результаты. Излучение используемого нами дифрактометра не монохроматическое, поэтому наблюдаются пики не только от линии  $K_{\alpha 1}$ , но и от  $K_{\alpha 2}$ . Мы наблюдаем хорошее соответствие между экспериментальным и смоделированным спектром, что подтверждает наличие ромбоэдрических искажений кубической кристаллической структуры сплава  $Sm_{0.2}Tb_{0.8}Fe_2$  при комнатной температуре.

Поскольку расщепление пиков вызвано магнестрикционным искажением, то можно рассчитать значение магнестрикционной константы  $\lambda_{111}$  при комнатной температуре. Относительная разница в расстоянии между плоскостями, соответствующими каждому дублету, рассчитывается по формуле:

$$\Delta d/d = 1 - \sin\theta_2 / \sin\theta_1,$$

где  $\theta_1$  и  $\theta_2$ - соответствующие углы Брэгга.

Это смещение связано с магнитострикцией  $\lambda_{111}$ , а именно для пика 222 составляет  $4/3 \lambda_{111}$ , а для пиков 422 и 440  $\Delta d/d = \lambda_{111}$  [58].

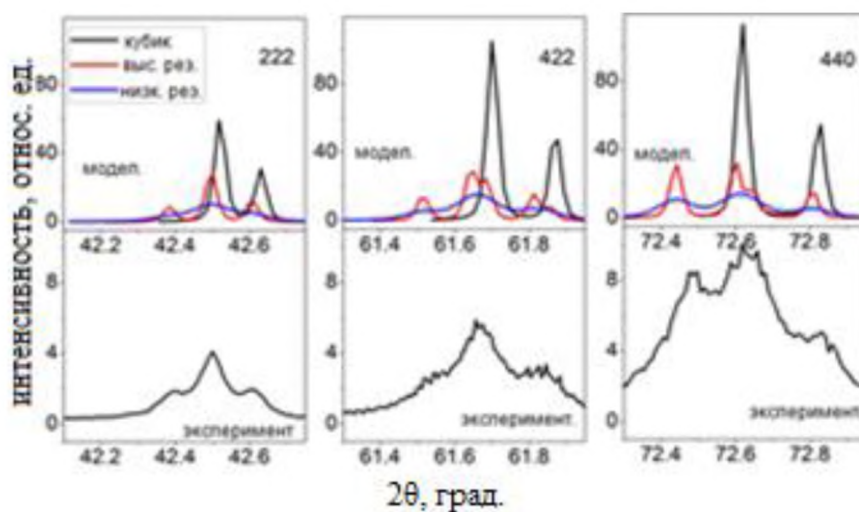


Рис. 24. Смоделированное расщепление пиков и экспериментально полученные результаты для  $\text{Sm}_{0.2}\text{Tb}_{0.8}\text{Fe}_2$  при комнатной температуре.

Проведенный анализ расщепления пиков 222, 422 и 440 для состава  $\text{Sm}_{0.2}\text{Tb}_{0.8}\text{Fe}_2$  позволил получить значения  $\lambda_{111}$ , равные  $1770 \cdot 10^{-6}$ ,  $1670 \cdot 10^{-6}$  и  $1750 \cdot 10^{-6}$ , соответственно. Таким образом,  $\lambda_{111} = 1710 \pm 50 \cdot 10^{-6}$ .

Профили 440 и 533 рентгеновских отражений фаз Лавеса системы  $\text{Sm}_{0.2}(\text{Tb}_{1-x}\text{Y}_x)_{0.8}\text{Fe}_2$ , полученные при комнатной температуре, показаны на рис. 25. Все пики отражений с увеличением содержания иттрия слегка смещаются в сторону больших углов Брэгга, что объясняется различием радиусов ионов Y и Tb. Расщепление пиков отражения 440 и 533 наблюдаются не только для исходного состава  $\text{Sm}_{0.2}\text{Tb}_{0.8}\text{Fe}_2$ , но и для замещенных составов  $\text{Sm}_{0.2}(\text{Tb}_{1-x}\text{Y}_x)_{0.8}\text{Fe}_2$  с малым содержанием иттрия ( $x = 0.2$  и  $0.4$ ). Данный факт указывает на то, что кристаллическая структура составов  $\text{Sm}_{0.2}(\text{Tb}_{1-x}\text{Y}_x)_{0.8}\text{Fe}_2$  ( $x = 0, 0.2$  и  $0.4$ ) при комнатной температуре ромбоэдрическая (пространственная группа R-3m), а ОЛН лежит вдоль оси [111]. При дальнейшем увеличении содержания иттрия двойное расщепление постепенно вырождается, происходит структурный переход, что хорошо видно по изменению формы линии пиков (рис. 25).

Значения магнитоэластической константы  $\lambda_{111}$ , полученные из анализа расщепления пиков, приведены в таблице 4. Поскольку иттрий – немагнитный металл, то ожидаемо, что с ростом его концентрации константа  $\lambda_{111}$  уменьшается. Линейное уменьшение константы магнитоэластичности  $\lambda_{111}$  с увеличением концентрации иттрия свидетельствует об одноионном характере взаимодействий, вызывающем магнитоупругие искажения. Полученные данные из рентгеноструктурного анализа достаточно хорошо коррелируют с результатами измерения магнитоэластичности поликристаллических образцов этой системы тензометрическим методом [10, 54, 56].

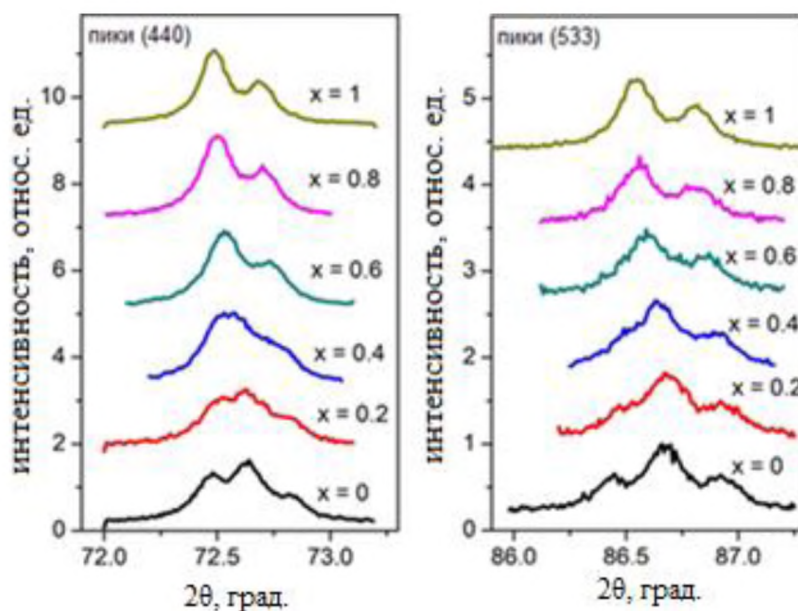


Рис.25. Эволюция формы линии пиков (440) и (533) при изменении содержания иттрия в образцах системы  $\text{Sm}_{0.2}(\text{Tb}_{1-x}\text{Y}_x)_{0.8}\text{Fe}_2$  при комнатной температуре.

Значения параметров элементарной ячейки исследуемых составов при комнатной температуре также приведены в таблице 4. Зависимость данных параметров от концентрации иттрия носит немонотонный характер. При замещении тербия на иттрий от  $x = 0$  до  $x = 0.4$  происходит уменьшение соотношения  $c/a$ , а при  $x = 0.6$  ромбоэдрические искажения перестают наблюдаться ( $c/a = 1$ ).

Таблица 4. Значения параметров элементарной ячейки сплавов псевдобинарной системы  $\text{Sm}_{0.2}(\text{Tb}_{1-x}\text{Y}_x)_{0.8}\text{Fe}_2$  при комнатной температуре.

Состав	a, Å	c, Å	c/a	Тип симметрии	$\lambda_{111}$ , $10^{-6}$	$T_c$ , К
x = 0	5.2050(2)	12.7850(3)	2.456	Ромбоэдрическая R-3m	1710(50)	670
x = 0.2	5.2028(2)	12.7729(3)	2.455		1200(50)	665
x = 0.4	5.2048(2)	12.7721(3)	2.454		620(50)	640
x = 0.6	7.3639(2)	-	-	Кубическая	-	610
x = 0.8	7.3666(2)	-	-		-	580
x = 1	7.3658(2)	-	-		-	540

Для более детального исследования изменений параметров решетки были проведены температурные рентгенографические исследования. Температурные зависимости параметров элементарной ячейки были получены для всех исследуемых составов. Для удобства сравнения были проанализированы параметры псевдокубической ячейки (без учета ромбоэдрических искажений). Полученные значения температур Кюри составов системы  $\text{Sm}_{0.2}(\text{Tb}_{1-x}\text{Y}_x)_{0.8}\text{Fe}_2$  хорошо коррелируют с данными магнитных измерений [67] и приведены в табл. 4.

На рис. 26 показаны концентрационные зависимости псевдокубической ячейки соединений системы  $\text{Sm}_{0.2}(\text{Tb}_{1-x}\text{Y}_x)_{0.8}\text{Fe}_2$ , полученные при различных температурах. Видно, что при низких температурах с увеличением концентрации иттрия наблюдается монотонный, близкий к линейному, рост параметра элементарной ячейки. При температурах же выше комнатной, зависимость не монотонна, наблюдается минимум при концентрациях иттрия  $x = 0.4 - 0.6$ .

Согласно выше изложенному, в соединениях с  $x = 0, 0.2$  и  $0.4$  при комнатной температуре наблюдается расщепление пиков, свидетельствующее о ромбоэдрических искажениях кубической кристаллической решетки.

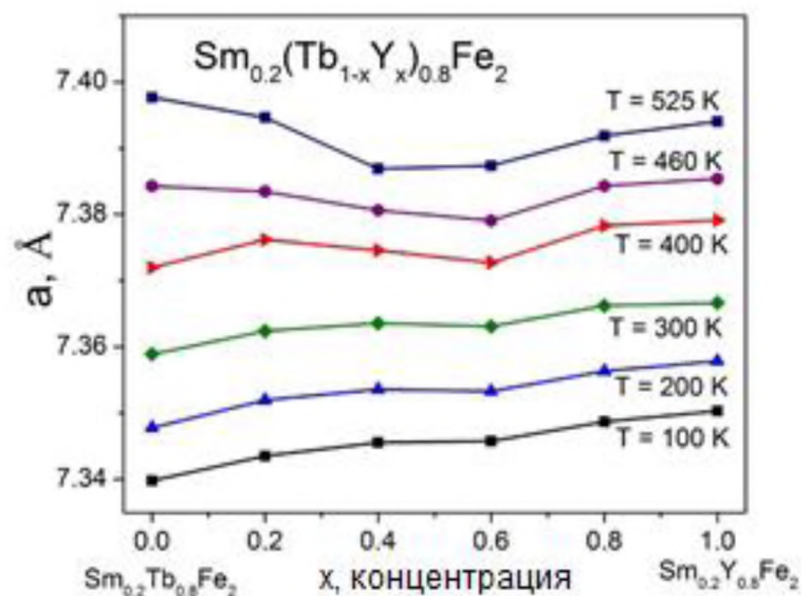


Рис. 26. Зависимость параметра элементарной ячейки сплавов системы  $\text{Sm}_{0.2}(\text{Tb}_{1-x}\text{Y}_x)_{0.8}\text{Fe}_2$  в зависимости от содержания Y при различных температурах.

На рис. 27 а показаны температурные зависимости параметров элементарной ячейки соединения  $\text{Sm}_{0.2}(\text{Tb}_{0.8}\text{Y}_{0.2})_{0.8}\text{Fe}_2$  в приведенном ромбоэдрическом представлении (Mo-излучение). Красными точками отмечены данные при комнатной температуре, полученные на дифрактометре с высоким разрешением (Cu-излучение). Как видно, соответствие параметров, полученных на дифрактометрах разного типа, достаточно хорошее. При изменении температуры наблюдается отличающееся друг от друга поведение параметров  $a$  и  $c$ . В области температур выше комнатной соотношение параметров ячейки  $c/a$  остается практически постоянным, в то время, как при понижении температуры, оно увеличивается.

На рис. 27 б показаны температурные зависимости соотношений параметров ромбоэдрической ячейки  $c/a$  составов  $\text{Sm}_{0.2}(\text{Tb}_{1-x}\text{Y}_x)_{0.8}\text{Fe}_2$  ( $x = 0, 0.2$  и  $0.4$ ). Видно, что для состава с  $x = 0.4$  поведение  $c/a(T)$  аналогично поведению в составе с  $x = 0.2$ . Для состава без иттрия данное поведение соотношения  $c/a$  отлично: при увеличении температуры (на всем протяжении)  $c/a$  растет, причем скорость роста увеличивается с повышением температуры. Различием в температурном поведении соотношения  $c/a$  сплавов системы  $\text{Sm}_{0.2}(\text{Tb}_{1-x}\text{Y}_x)_{0.8}\text{Fe}_2$ , в зависимости от содержания

иттрия, объясняется сложное температурное поведение магнитоstriction этих составов, наблюдаемое в [10, 56].

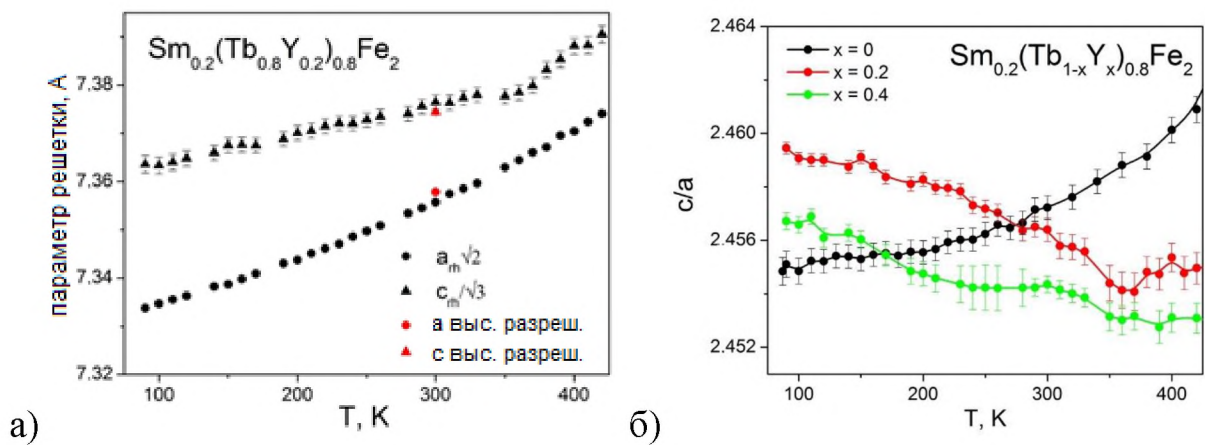


Рис. 27. Температурные зависимости параметров ромбоэдрической ячейки соединения  $\text{Sm}_{0.2}(\text{Tb}_{0.8}\text{Y}_{0.2})_{0.8}\text{Fe}_2$  (а) и отношения  $c/a$  для сплавов  $\text{Sm}_{0.2}(\text{Tb}_{1-x}\text{Y}_x)_{0.8}\text{Fe}_2$  ( $x = 0, 0.2$  и  $0.4$ ) (б).

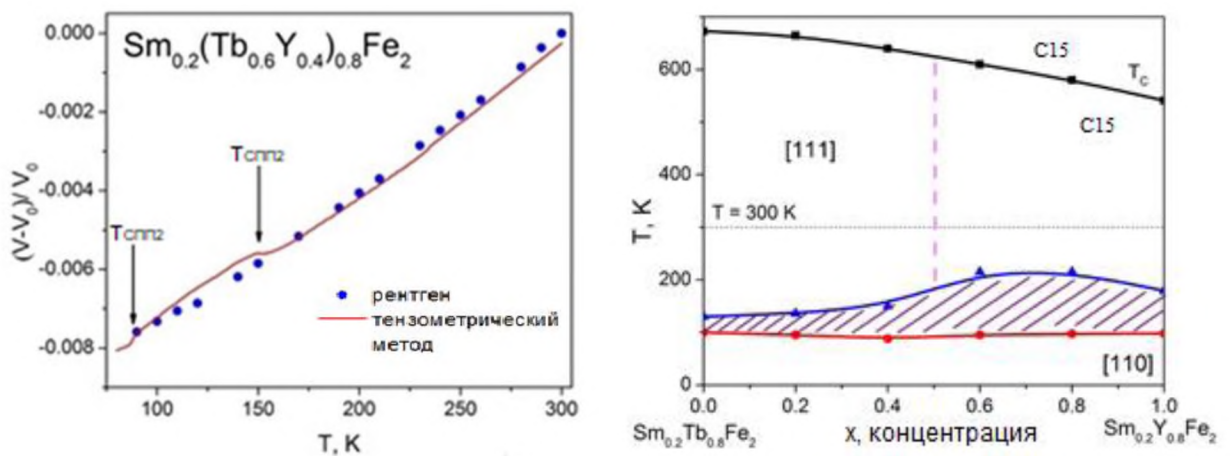


Рис. 28 Температурные зависимости относительного изменения объема соединения  $\text{Sm}_{0.2}(\text{Tb}_{0.6}\text{Y}_{0.4})_{0.8}\text{Fe}_2$ , полученные разными методами (а) и магнитная фазовая диаграмма системы  $\text{Sm}_{0.2}(\text{Tb}_{1-x}\text{Y}_x)_{0.8}\text{Fe}_2$  (б).

Определение параметров решетки и объема элементарной ячейки  $V$  проводилось для всех составов в широкой области температур как дифрактометрическим, так и тензометрическим методами. На рис. 28 а показано температурное изменение относительного объема  $(V-V_0)/V_0$  образца с содержанием

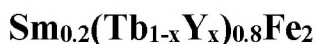
иттрия  $x = 0.4$  в интервале от 80 до 300 К. Дифрактометрический метод показал монотонное увеличение объема элементарной ячейки с ростом температуры. Измерения же тензометрическим методом, проведенные с шагом в 1 К, позволили выявить особенности на температурной зависимости относительного изменения объема. Так, при температурах  $T_{SR1} = 150$  К и при  $T_{SR2} = 88$  К наблюдаются изломы на температурной зависимости, свидетельствующие о магнитноструктурном (спин-переориентационном) фазовом переходе. Аналогичные особенности наблюдаются для всех составов системы  $Sm_{0.2}(Tb_{1-x}Y_x)_{0.8}Fe_2$ .

Просуммировав полученные данные по структуре и фазовым переходам в исследуемой системе, нами построена магнитная фазовая диаграмма (рис. 28 б). В соединении  $Sm_{0.2}Y_{0.8}Fe_2$ , как показано ранее, имеют место два спин-переориентационных перехода, подобных переходам в  $SmFe_2$ . Поскольку в  $SmFe_2$  при низких температурах кристаллическая структура тетрагональная, то и в составе  $Sm_{0.2}Y_{0.8}Fe_2$  при низких температурах следует предположить тетрагональные искажения кубической структуры. Таким образом, при понижении температуры в соединении  $Sm_{0.2}Y_{0.8}Fe_2$  происходит переход из кубической фазы в тетрагональную через промежуточную (показано на рис. 28 б заштрихованной областью). При уменьшении содержания иттрия (и увеличении содержания тербия, соответственно) кристаллическая решетка при комнатной температуре все больше претерпевает ромбоэдрические искажения, что вызвано большой анизотропией иона тербия.

Наличие же двух спин-переориентационных фазовых переходов сохраняется у всех составов системы. При этом температура  $T_{SR2}$  практически не изменяется, а  $T_{SR1}$  имеет максимум в области концентрации  $x = 0.6 - 0.8$ . Как следует из ранних исследований [54, 56, 57], в области  $x = 0.4 - 0.6$  наблюдается как компенсация намагниченности, так и компенсация магнитострикции. Кроме того, значение теплового расширения также минимальны при  $x = 0.6$ .



## 4.2 Намагниченность и магнитная восприимчивость сплавов системы



На рис. 29 показаны температурные зависимости намагниченности  $M(H)$  соединений системы  $\text{Sm}_{0.2}(\text{Tb}_{1-x}\text{Y}_x)_{0.8}\text{Fe}_2$ . Данное исследование проведено в стационарном магнитном поле 2 кЭ в интервале температур 90 - 300 К.

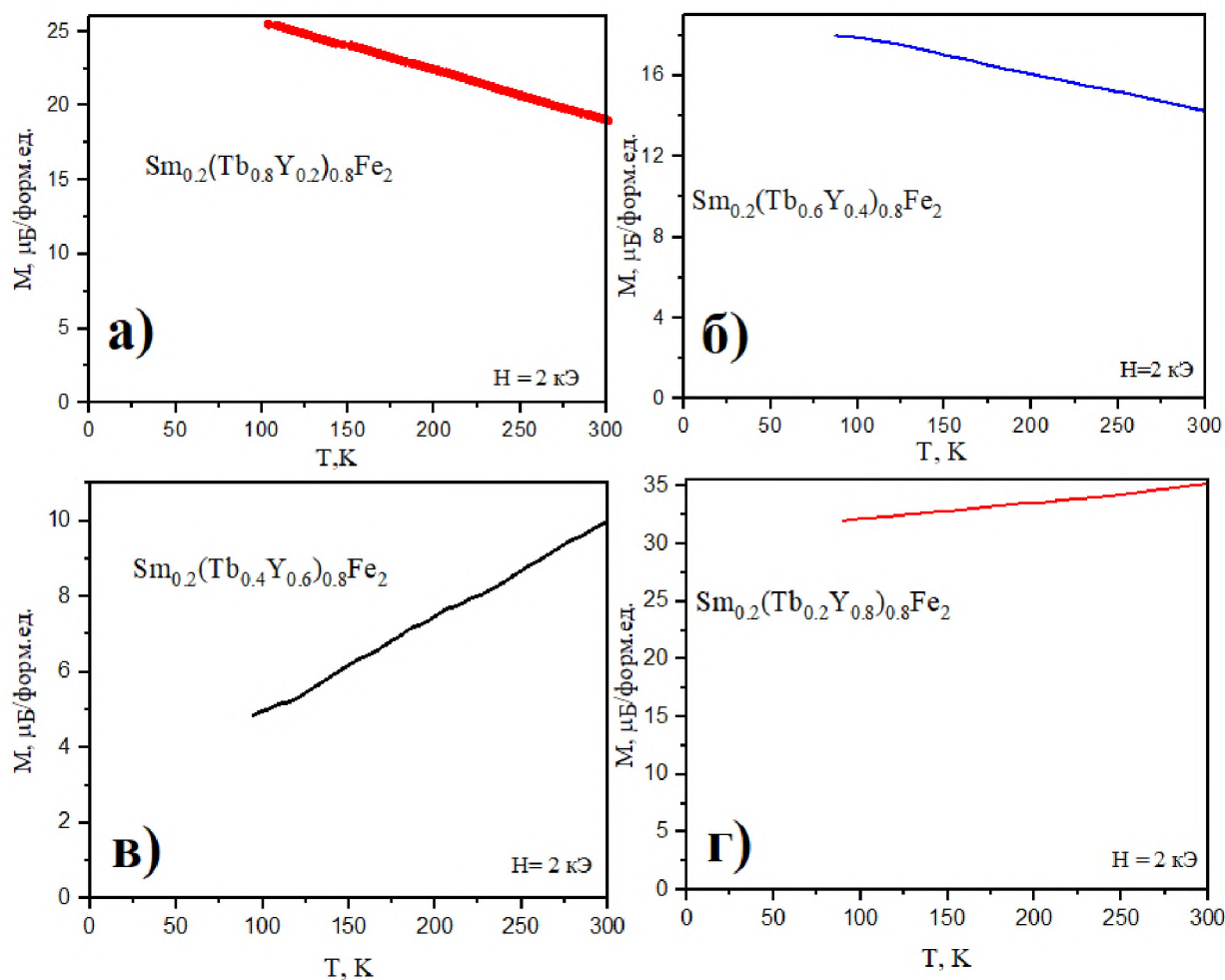


Рис 29. Температурные зависимости намагниченности соединений  $\text{Sm}_{0.2}(\text{Tb}_{1-x}\text{Y}_x)_{0.8}\text{Fe}_2$  в стационарном магнитном поле 2 кЭ.

Соединения системы  $\text{Sm}_{0.2}(\text{Tb}_{1-x}\text{Y}_x)_{0.8}\text{Fe}_2$  следует рассматривать в модели трехподрешеточного ферримагнетика с магнитными подрешетками Sm, Tb и Fe. В этом случае требуется рассмотреть обменные взаимодействия следующих типов: Tb-Tb, Sm-Sm, Fe-Fe, Tb-Sm, Tb-Fe и Sm-Fe. Как указано выше, в наших составах

наиболее сильным является обменное взаимодействие Fe-Fe. Сравнимым с ним по величине являются взаимодействия между подрешеткой железа и редкоземельными подрешетками Tb-Fe и Sm-Fe. Однако, как показывают наши исследования  $T_C$ , при разбавлении РЗ подрешетки ионами немагнитного Y происходит значительное ослабление обменного взаимодействия Sm-Fe. Следует также отметить, что магнитный момент на ионах Sm на порядок меньше, чем на ионах Tb. По этим причинам в составах с малой концентрации иттрия ( $x < 0,6$ ) можно пренебречь вкладом подрешетки Sm в температурную зависимость намагниченности.

Сильное обменное взаимодействие между редкоземельными подрешетками и подрешеткой железа Tb-Fe и Sm-Fe в соединениях системы  $Sm_{0.2}(Tb_{1-x}Y_x)_{0.8}Fe_2$  ориентирует магнитные моменты этих подрешеток коллинеарно. Для легкого редкоземельного иона Sm знак обменного интеграла взаимодействия Sm-Fe положителен и направление магнитного момента совпадает с направлением магнитного момента железной подрешетки. Для тяжелого РЗ иона Tb обменный интеграл взаимодействия Tb-Fe – отрицательный и, следовательно, магнитный момент подрешетки Tb направлен антиколлинеарно к магнитному моменту железной подрешетки.

Таким образом, для расчета намагниченности соединений  $Sm_{0.2}(Tb_{1-x}Y_x)_{0.8}Fe_2$  при  $x < 0.6$  мы можем ограничиться моделью на основе подрешеток Tb и Fe. В работе [58] было показано, что в соединениях  $RFe_2$  с тяжелыми редкоземельными металлами магнитный момент железной подрешетки составляет  $\mu_{Fe} = 1,45 \mu_B/Fe$ . Магнитный момент подрешеткам Sm в наших соединениях составляет  $\mu_{Sm} = 2 \cdot 0.7 = 0.14 \mu_B$ , а магнитный момент подрешетки Tb можно рассчитать в зависимости от параметра замещения как  $\mu_{Tb} = 0.8 \cdot (1 - x) \cdot 9 \mu_B = 7.2 \mu_B$ . В рамках модели ферримагнетика с тремя магнитными подрешетками (Tb, Sm, Fe) можно показать, что величина полного магнитного момента линейно зависит от концентрации иттрия в виде:

$$\mu_{calc} = 2\mu_{Fe} + \mu_{Sm} - \mu_{Tb} \quad (1)$$

На рис. 30 показаны экспериментальные значения намагниченности насыщения при  $T = 4.2$  К и теоретическая прямая рассчитана по формуле  $\mu_{\text{calc}} = 0.72x - 4.16$  (см. (4)). Область отрицательных значений магнитного момента соответствует составам, в которых магнитный момент Tb превышает магнитный момент подрешетки железа. Так в соединении  $\text{Sm}_{0.2}\text{Tb}_{0.8}\text{Fe}_2$  магнитный момент подрешетки тербия превышает суммарный магнитный момент подрешетки железа. По мере замещения редкоземельного тербия немагнитным Y происходит уменьшение полного магнитного момента  $\mu_{\text{calc}}(x)$  для соединений  $\text{Sm}_{0.2}(\text{Tb}_{1-x}\text{Y}_x)_{0.8}\text{Fe}_2$ .

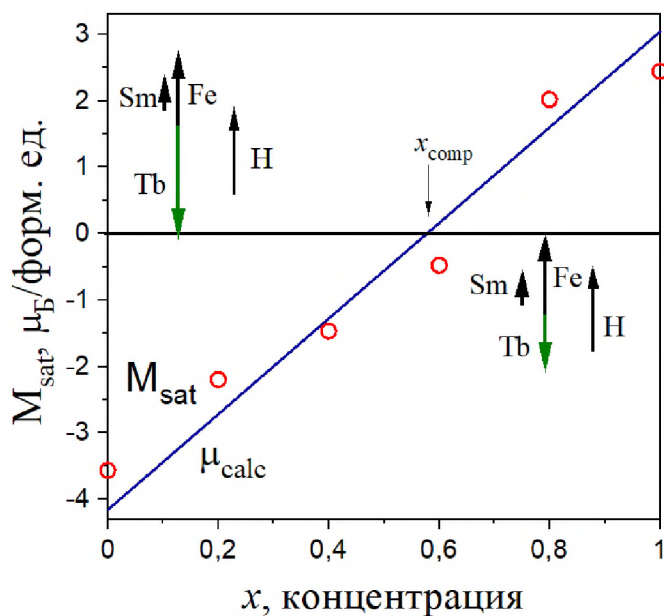


Рис 30. Расчетная и экспериментальная концентрационные зависимости полного магнитного момента для соединений  $\text{Sm}_{0.2}(\text{Tb}_{1-x}\text{Y}_x)_{0.8}\text{Fe}_2$ .

Область положительных значений полного магнитного момента наблюдается при  $x > 0.6$ . Эта область соответствует случаю, когда суммарный момент подрешеток железа и самария превышает противоположно направленный к ним момент тербия. При  $x = 1$  для соединения  $\text{Sm}_{0.2}\text{Y}_{0.8}\text{Fe}_2$  наблюдается ферромагнитное упорядочение моментов Sm и Fe. Наши экспериментальные значения находятся вблизи расчетной прямой. Линейная зависимость  $\mu_{\text{calc}}(x)$  пересекает ось абсцисс вблизи состава  $x = 0.6$ , что подтверждает наш вывод, что этот состав близок компенсационному.

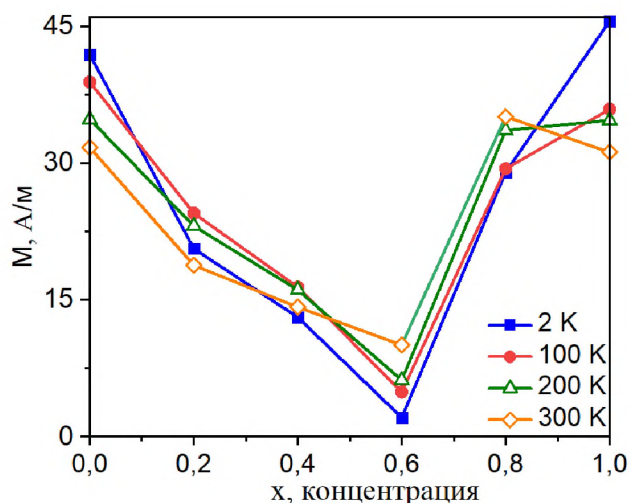


Рис. 31. Зависимость намагниченности сплавов  $\text{Sm}_{0,2}(\text{Tb}_{1-x}\text{Y}_x)_{0,8}\text{Fe}_2$  от параметра замещения  $x$  в температурном интервале от 2 до 300 К.

На рис. 31 показаны концентрационная зависимость намагниченности в поле 2 кЭ для температур от 2 до 300 К. Видно, что в области значений параметра  $x = 0.6$  в системе  $\text{Sm}_{0,2}(\text{Tb}_{1-x}\text{Y}_x)_{0,8}\text{Fe}_2$  наблюдается магнитная компенсация редкоземельной и железной подрешеток. Для соединения  $\text{Sm}_{0,2}(\text{Tb}_{0,4}\text{Y}_{0,6})_{0,8}\text{Fe}_2$  намагниченность практически падает до нуля, по сравнению с остальными соединениями, т.е. сумма магнитных моментов подрешеток (направленных антипараллельно друг другу) компенсируют друг друга.

Состав и температура, при которых имеет место эффект компенсации, называют компенсирующим составом и температурой компенсации, соответственно [59-60]. Наиболее важными факторами для трансформации данного эффекта являются концентрация атомов и температура. Данное явление имеет важное практическое значение; так как варьируя концентрации атомов замещения вблизи компенсирующего состава, можно регулировать величину спонтанной намагниченности.

Температурные исследования намагниченности состава  $\text{Sm}_{0,2}(\text{Tb}_{0,4}\text{Y}_{0,6})_{0,8}\text{Fe}_2$  ( $x = 0.6$ ) показывают, что при температуре  $T_{\text{comp}} = 136$  К для данного состава наблюдается полная компенсация намагниченности.

Из результатов данных исследований определены намагниченность насыщения, спонтанная намагниченность при 4,2 К, а также температура Кюри для

каждого состава. Для расчета намагниченности насыщения построены зависимости намагниченности от обратной величины магнитного поля  $M(1/H)$ . Величина намагниченности насыщения ( $M_{\text{sat}}$ ) определена путем экстраполяции зависимости  $M(1/H)$  к максимальному полю ( $1/H \rightarrow 0$ ). Величина спонтанной намагниченности ( $M_S$ ) определялась нами путем линейной экстраполяции кривой намагниченности к нулевому полю. Значения  $M_{\text{sat}}$  и  $M_S$  соединений  $\text{Sm}_{0.2}(\text{Tb}_{1-x}\text{Y}_x)_{0.8}\text{Fe}_2$  при температуре 4.2 К показаны в таблице 5. Для составов  $\text{Sm}_{0.2}(\text{Tb}_{1-x}\text{Y}_x)_{0.8}\text{Fe}_2$  значения спонтанной намагниченности и намагниченности насыщения при низких температурах отличаются незначительно, что вызвано малой величиной восприимчивости парапроцесса. Как видно из таблицы 5, минимальное значение намагниченности насыщения и спонтанной намагниченности наблюдается для состава с  $x = 0.6$ , который является наиболее близким к компенсационному составу.

Для определения температуры Кюри были выполнены измерения ас-восприимчивости при температурах выше 300 К для всех исходных составов (см. вставка к рис. 31). Температура Кюри определялась по пику на температурной зависимости восприимчивости. Значения  $T_C$  для соединений  $\text{Sm}_{0.2}(\text{Tb}_{1-x}\text{Y}_x)_{0.8}\text{Fe}_2$  приведены в таблице 5. Зависимость температуры Кюри от концентрации замещающего элемента изображена на рис. 32. Как известно [61, 62], значение температуры Кюри соединений  $\text{RFe}_2$  определяется в первую очередь вкладом интеграла обменного взаимодействия внутри железной подрешетки Fe-Fe и вкладом обменного интеграла межподрешеточного взаимодействия R-Fe. Значение  $T_C$  для  $\text{Sm}_{0.2}\text{Tb}_{0.8}\text{Fe}_2$  составляет 670 К, что меньше, чем значения температур Кюри соединений  $\text{TbFe}_2$  ( $T_C = 682$  К) и  $\text{SmFe}_2$  ( $T_C = 700$  К). При разбавлении редкоземельной подрешетки соединения  $\text{Sm}_{0.2}\text{Tb}_{0.8}\text{Fe}_2$  ионами немагнитного иттрия происходит монотонное уменьшение температуры Кюри с ростом концентрации Y, вызванное уменьшением величины интеграла обменного взаимодействия R-Fe. Температура Кюри ферромагнитного соединения  $\text{Sm}_{0.2}\text{Y}_{0.8}\text{Fe}_2$  практически совпадает с  $T_C$  соединения  $\text{YFe}_2$  [63] и значительно ниже, чем  $T_C$  соединения  $\text{SmFe}_2$  (700 К). Данный факт позволяет сделать вывод, что

сильное разбавление редкоземельной подрешетки соединения  $\text{SmFe}_2$  ионами иттрия подавляет обменное взаимодействие Sm-Fe.

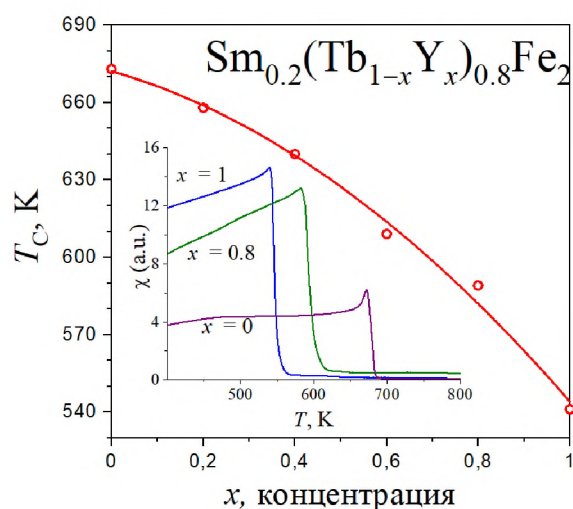


Рис 32. Концентрационная зависимость температуры Кюри системы  $\text{Sm}_{0.2}(\text{Tb}_{1-x}\text{Y}_x)_{0.8}\text{Fe}_2$ . Вставка: температурные зависимости ас-восприимчивости для соединений  $\text{Sm}_{0.2}(\text{Tb}_{1-x}\text{Y}_x)_{0.8}\text{Fe}_2$  ( $x = 0; 0.8; 1$ ).

Таблица 5. Магнитные характеристики соединений  $\text{Sm}_{0.2}(\text{Tb}_{1-x}\text{Y}_x)_{0.8}\text{Fe}_2$ : температура Кюри ( $T_C$ ), намагниченность насыщения ( $M_{\text{sat}}$ ) и спонтанная намагниченность ( $M_S$ ) при температуре 4.2 К

$x$	$T_C$ , К	$\mu_{\text{sat}}$ ( $\mu_B$ )	$\mu_S$ ( $\mu_B$ )
0	670	3,57	3,2
0,2	658	2,20	2,2
0,4	640	1,47	1,2
0,6	609	0,48	0,3
0,8	589	2,02	1,6
1	541	2,44	1,6

### 4.3 Магнитострикция и тепловое расширение фаз Лавеса $\text{Sm}_{0.2}(\text{Tb}_{1-x}\text{Y}_x)_{0.8}\text{Fe}_2$ .

#### Особенности поведения

В данной главе представлены результаты исследования продольной и поперечной магнитострикции соединений системы  $\text{Sm}_{0.2}(\text{Tb}_{1-x}\text{Y}_x)_{0.8}\text{Fe}_2$  для составов с значением параметра замещения  $x = 0.2, 0.4, 0.6$  и  $0.8$ . На рис. 32 представлены зависимости продольной и поперечной магнитострикции от температуры в магнитном поле  $H = 12$  кЭ для соединения  $\text{Sm}_{0.2}(\text{Y}_{0.8}\text{Tb}_{0.2})_{0.8}\text{Fe}_2$ . Поведение магнитострикции в этом соединении отличается от  $\lambda_{\parallel}(T)$  и  $\lambda_{\perp}(T)$  для сплава  $\text{Sm}_{0.2}\text{Y}_{0.8}\text{Fe}_2$ . При внедрении ионов тербия в соединение  $\text{Sm}_{0.2}\text{Y}_{0.8}\text{Fe}_2$  происходит изменение знака магнитострикции. Поперечная магнитострикция во всем исследованном интервале температур становится отрицательной. При температуре кипения жидкого азота поперечная магнитострикция составила  $\lambda_{\perp} = -0.4 \cdot 10^{-3}$ , и с ростом температуры уменьшается на порядок. В то же время продольная магнитострикция для этого состава меняет знак с изменением температуры.

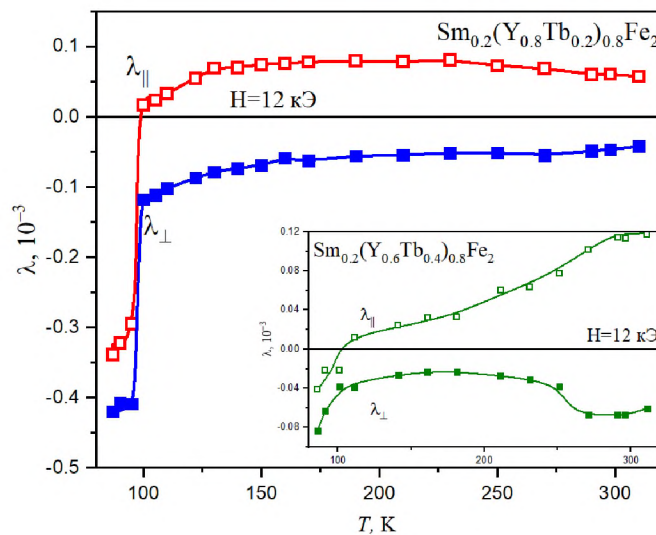


Рис. 33 Температурные зависимости продольной и поперечной магнитострикции соединения  $\text{Sm}_{0.2}(\text{Y}_{0.8}\text{Tb}_{0.2})_{0.8}\text{Fe}_2$  в поле  $H=12$  кЭ. Вставка: температурные зависимости продольной и поперечной магнитострикции соединения  $\text{Sm}_{0.2}(\text{Y}_{0.6}\text{Tb}_{0.4})_{0.8}\text{Fe}_2$  при  $H=12$  кЭ.

При температуре ниже 100 К  $\lambda_{\parallel}$  отрицательна и при этом ее минимальное значение составило  $-0.34 \cdot 10^{-3}$ . В интервале температур выше 100 К  $\lambda_{\parallel}$  положительна и демонстрирует широкий максимум в области температур 170 - 230 К, достигая максимального значения  $0.08 \cdot 10^{-3}$ . При температуре 100 К продольная и поперечная магнитострикция изменяется скачкообразно на величину  $\sim 0.3 \cdot 10^{-3}$ . Таким образом, фазовый переход в этом соединении наблюдается в виде скачка магнитострикции при температуре  $T_{SR} = 100$  К. В соединении  $Sm_{0.2}(Y_{0.8}Tb_{0.2})_{0.8}Fe_2$  концентрация ионов самария и тербия практически равны. Ранее в работе [28] рассмотрены магнитострикционные деформации в ряду соединений  $(Sm,Tb)Fe_2$  и построена фазовая диаграмма. Было показано, что в области равных концентраций Sm и Tb величина ромбоэдрических искажений меняет знак. Изменение знака магнитострикции при легировании иттрием в соединении  $Sm_{0.2}(Y_{0.8}Tb_{0.2})_{0.8}Fe_2$  коррелирует с изменением знака ромбоэдрических искажений в  $(Sm,Tb)Fe_2$  [28]. На вставке к рис. 33 представлены зависимости продольной и поперечной магнитострикции от температуры в магнитном поле  $H = 12$  кЭ для сплава  $Sm_{0.2}(Y_{0.6}Tb_{0.4})_{0.8}Fe_2$ . Поперечная магнитострикция во всем интервале температур отрицательна. В области азотных температур  $\lambda_{\perp} = -0.08 \cdot 10^{-3}$ , а при  $T = 180$  К достигает своего максимального значения  $-0.02 \cdot 10^{-3}$ . При температуре 280 К наблюдается минимум поперечной магнитострикции ( $\lambda_{\perp} = -0.07 \cdot 10^{-3}$ ). Продольная магнитострикция для этого состава меняет знак при изменении температуры. В области температур ниже 104 К  $\lambda_{\parallel}$  отрицательная ( $\lambda_{\parallel} = -0.04 \cdot 10^{-3}$  при  $T = 90$  К). Выше 104 К  $\lambda_{\parallel}$  положительна и монотонно возрастает, достигая при комнатной температуре значения  $0.12 \cdot 10^{-3}$ . Величины продольной магнитострикции соединений с концентрацией иттрия  $x = 0.8$  и  $0.6$  примерно равны, а величина поперечной магнитострикции в соединении с  $x = 0.6$  значительно меньше, чем в соединении с  $x = 0.8$ . Изменение знака  $\lambda_{\parallel}$  при  $T = 104$  К в  $Sm_{0.2}(Y_{0.6}Sm_{0.4})_{0.8}Fe_2$ , по-видимому, также связано с фазовым переходом (по аналогии с составом  $x = 0.8$ ). Максимум поперечной магнитострикции в области температур 150 – 200 К



обусловлен уменьшением спонтанной намагниченности данного ферримагнетика в результате магнитной компенсации [64].

Температурные зависимости продольной и поперечной магнитострикции соединения  $\text{Sm}_{0.2}(\text{Y}_{0.4}\text{Tb}_{0.6})_{0.8}\text{Fe}_2$  представлены на рис. 34 (а). В области температур 85 – 100 К наблюдается аномалия на кривых  $\lambda_{\parallel}(T)$  и  $\lambda_{\perp}(T)$  при всех значениях приложенного магнитного поля. Продольная магнитострикция  $\text{Sm}_{0.2}(\text{Y}_{0.4}\text{Tb}_{0.6})_{0.8}\text{Fe}_2$  положительна. Максимальное значение  $\lambda_{\parallel} = 0.35 \cdot 10^{-3}$  при  $T = 130$  К в поле 12 кЭ и с дальнейшим ростом температуры  $\lambda_{\parallel}$  уменьшается по абсолютной величине, достигая при комнатной температуре значения  $+0.25 \cdot 10^{-3}$ . В то же время, поперечная магнитострикция для этого состава во всем интервале температур отрицательна. При температуре кипения жидкого азота  $\lambda_{\perp} = -0.25 \cdot 10^{-3}$  и с ростом температуры уменьшается по абсолютной величине, достигая при комнатной температуре значения  $-0.13 \cdot 10^{-3}$ . На рис. 34 (б) показаны температурные зависимости продольной и поперечной магнитострикции соединения  $\text{Sm}_{0.2}(\text{Y}_{0.2}\text{Tb}_{0.8})_{0.8}\text{Fe}_2$ .

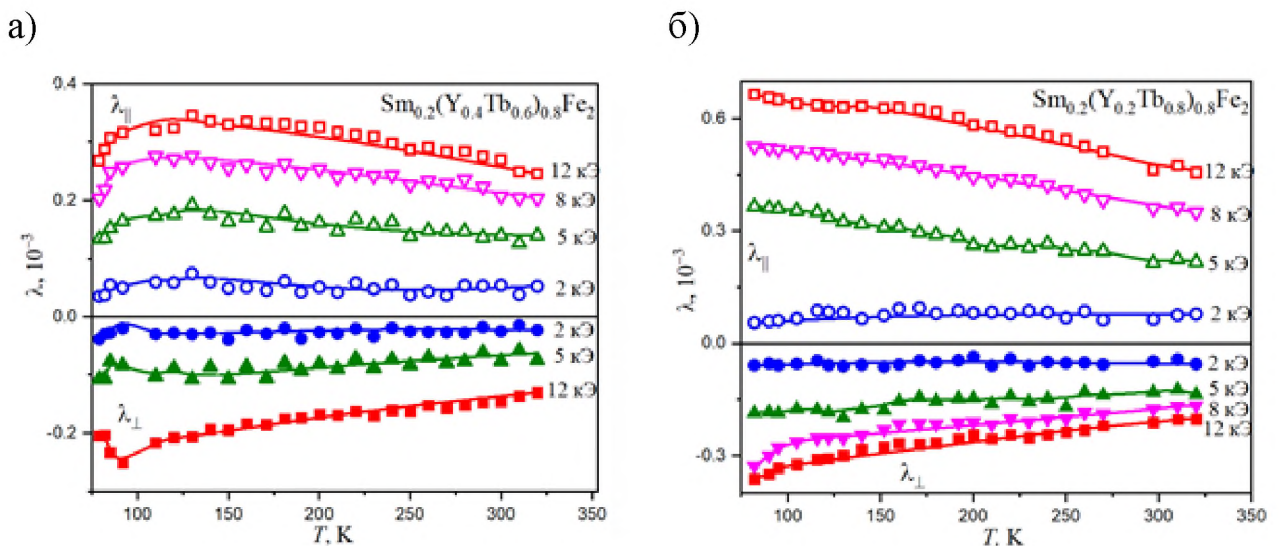


Рис. 34. Температурные зависимости продольной и поперечной магнитострикции сплавов  $\text{Sm}_{0.2}(\text{Y}_{0.4}\text{Tb}_{0.6})_{0.8}\text{Fe}_2$  (а),  $\text{Sm}_{0.2}(\text{Y}_{0.8}\text{Tb}_{0.2})_{0.8}\text{Fe}_2$  (б).

Видно, что продольная магнитострикция состава  $\text{Sm}_{0.2}(\text{Y}_{0.2}\text{Tb}_{0.8})_{0.8}\text{Fe}_2$  имеет положительный знак и достигает значения  $\lambda_{\parallel} = +0.66 \cdot 10^{-3}$  при температуре 82 К в

поле 12 кЭ. С ростом температуры  $\lambda_{\parallel}$  уменьшается, достигая при комнатной температуре значения  $+0.46 \cdot 10^{-3}$ . В то же время, поперечная магнитострикция для этого состава во всем интервале температур отрицательна. При температуре кипения жидкого азота  $\lambda_{\perp} = -0.36 \cdot 10^{-3}$ . С ростом температуры  $\lambda_{\perp}$  уменьшается по абсолютной величине, достигая при комнатной температуре значения  $-0.2 \cdot 10^{-3}$ .

На основе результатов исследования продольной и поперечной магнитострикции по формулам (1) определены объемная и анизотропная магнитострикции  $\omega$  и  $\lambda_a$ , индуцированные внешним магнитным полем.

$$\omega = \lambda_{\parallel} + 2\lambda_{\perp}$$

и

$$\lambda_a = 2/3 (\lambda_{\parallel} - \lambda_{\perp}) \quad (1)$$

На рис. 35 показаны температурные зависимости  $\omega(T)$  для сплавов системы  $\text{Sm}_{0.2}(\text{Y}_x\text{Tb}_{1-x})_{0.8}\text{Fe}_2$  (где  $x = 0, 0.4, 0.8, 1$ ) в магнитном поле  $H = 12$  кЭ. У всех составов в интервале температур 80 - 320 К объемная магнитострикция отрицательна при низких температурах, а в области комнатной температуры близка к нулю.

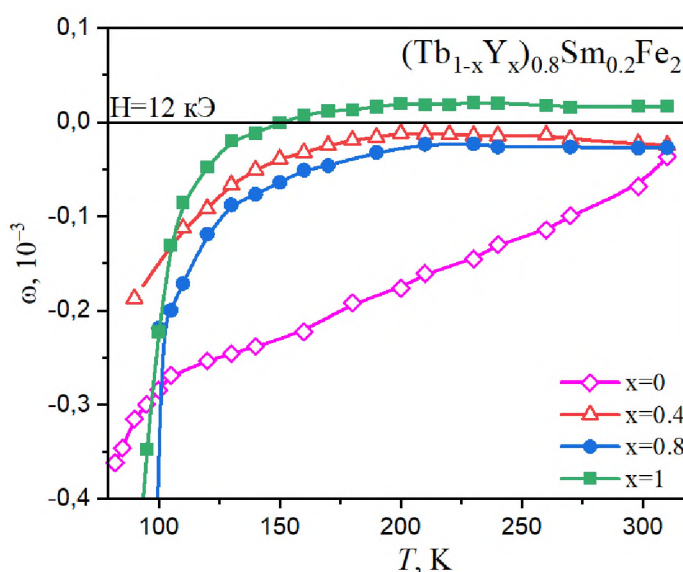


Рис. 35. Зависимость объемной магнитострикции сплавов системы  $\text{Sm}_{0.2}(\text{Tb}_{1-x}\text{Y}_x)_{0.8}\text{Fe}_2$  от температуры в поле  $H = 12$  кЭ.

В данной системе  $\text{Sm}_{0.2}(\text{Tb}_{1-x}\text{Y}_x)_{0.8}\text{Fe}_2$  объемная магнитострикция демонстрирует аномальное поведение при температурах ниже 110 К. Например, в соединении  $\text{Sm}_{0.2}\text{Y}_{0.8}\text{Fe}_2$  ( $x = 1$ ) наблюдается резкий рост величины отрицательной

объемной магнитострикции при охлаждении. Аномальное поведение зависимости  $\omega(T)$  можно связать с трансформацией кристаллической решетки в результате указанного выше спин-переориентационного перехода. Кроме того, в этом соединении  $\omega$  меняет знак с отрицательного на положительный при температуре  $T = 150$  К. При температуре 80 К значение объемной магнитострикции  $\omega = -0.57 \cdot 10^{-3}$ . В интервале температур 150 - 320 К магнитострикция положительна и практически не изменяется ( $\omega = 0.02 \cdot 10^{-3}$ ). Температурные зависимости объемной магнитострикции соединения  $\text{Sm}_{0.2}\text{Y}_{0.8}\text{Fe}_2$  и базового соединения  $\text{SmFe}_2$  сильно отличаются. Во-первых, частичное замещение атомов Sm в редкоземельной подрешетке ионами немагнитного иттрия вызывает уменьшение магнитострикции при комнатной температуре на 2 порядка. Во-вторых, объемная магнитострикция  $\text{SmFe}_2$  в интервале температур 80 – 320 К положительна и аномалия в области СПП в  $\text{SmFe}_2$  проявляется в виде широкого максимума при  $T_{\text{SR1}} = 188$  К. В отличие от  $\text{SmFe}_2$ , в соединении  $\text{Sm}_{0.2}\text{Y}_{0.8}\text{Fe}_2$   $\omega(T)$  становится отрицательной в области температур 80-150 К. Столь сильное изменение поведения объемной магнитострикции связано, главным образом, с варьированием состава сплавов.

Объемная магнитострикция соединения  $\text{Sm}_{0.2}\text{Tb}_{0.8}\text{Fe}_2$  ( $x = 0$ ) отрицательна во всем исследованном интервале температур. В интервале температур от 110 К до 300 К наблюдается практически линейное уменьшение величины  $\omega(T)$ . При изменении температуры от 80 до 300 К значение объемной магнитострикции в поле 12 кЭ уменьшается на порядок. Хотя объемная магнитострикция соединений  $\text{TbFe}_2$  [64, 65] и  $\text{Sm}_{0.2}\text{Tb}_{0.8}\text{Fe}_2$  близки по величине в области температур 80-300 К, однако их температурные зависимости отличаются существенным образом. В соединении  $\text{Sm}_{0.2}\text{Tb}_{0.8}\text{Fe}_2$  вблизи температуры  $\sim 100$  К наблюдается аномалия на кривых  $\omega(T)$  в виде изменения наклона кривой  $\omega(T)$ . Наличие аномалий на температурной зависимости объемной магнитострикции соединения  $\text{Sm}_{0.2}\text{Tb}_{0.8}\text{Fe}_2$ , обусловлено различным температурным поведением намагниченности отдельных подрешеток (подрешетки Fe, Tb и Sm) при различных концентрациях тербия [28].

Объемная магнитострикция многокомпонентных сплавов  $\text{Sm}_{0.2}(\text{Y}_x\text{Tb}_{1-x})_{0.8}\text{Fe}_2$  ( $x = 0.4, 0.8$ ) в магнитном поле  $H = 12$  кЭ отрицательна во всем исследованном

интервале температур. Важно, что сразу для трех составов  $\text{Sm}_{0.2}(\text{Y}_x\text{Tb}_{1-x})_{0.8}\text{Fe}_2$  (где  $x = 0,4; 0,8; 1$ ) наблюдается широкая область температур (150 – 300 К), в которой значения  $\omega$  близки к 0. В соединении  $\text{Sm}_{0.2}(\text{Y}_{0.8}\text{Tb}_{0.2})_{0.8}\text{Fe}_2$  при уменьшении температуры ниже 110 К наблюдается резкий рост величины объемной магнитострикции, вызванный магнитоструктурным фазовым переходом.

Как уже упоминалось выше, сплавы  $\text{Sm}_{0.2}(\text{Y}_x\text{Tb}_{1-x})_{0.8}\text{Fe}_2$  относятся к широкому классу магнитных материалов с конкурирующими обменными взаимодействиями (ферро-, антиферро-, ферримагнитными), благодаря которым в них и возникают различные магнитоструктурные фазовые переходы, при которых наблюдаются важные (для применения на практике) магнитные явления. Наряду с высокой магнитострикцией возможно наблюдение большого магнитокалорического эффекта, заметного магнитосопротивления и др. явлений [47, 49, 63, 66-69]. В зависимости от значения параметра замещения и температуры наиболее интенсивно проявляется тот или иной тип взаимодействия (ферро- или ферримагнитный). Взаимодействие Fe-Fe является наиболее сильным из них. Однако в сплавах с большим содержанием тербия (как, например, в соединении  $\text{Sm}_{0.2}\text{Tb}_{0.8}\text{Fe}_2$ ), следующим по величине вкладом в обменное взаимодействие является межподрешеточное взаимодействие Tb-Fe. Обусловлено это тем, что магнитный момент атомов тербия  $\mu = 9 \mu_B$ , в то время как магнитный момент атомов самария невелик  $\mu = 0.7 \mu_B$ , и количество атомов Sm относительно небольшое и фиксированное во всех составах. Магнитный момент на ионах железа  $\mu_{\text{Fe}} = 1.45 \mu_B/\text{Fe}$  [63]. Тогда магнитный момент подрешетки Tb может быть рассчитан в зависимости от параметра замещения по формуле:

$$\mu_{\text{Tb}} = 0.8 \cdot (1 - x) \cdot 9\mu_B = (1 - x)7.2 \mu_B/\text{ф.ед.}$$

В том случае, когда в модели ферримагнетика с тремя магнитными подрешетками (Tb, Sm, Fe) магнитные моменты ориентированы коллинеарно относительно друг друга, величина полного магнитного момента является суперпозицией трех вкладов:

$$\mu(x) = 2\mu_{\text{Fe}} - \mu_{\text{Tb}}(x) + \mu_{\text{Sm}}. \quad (2)$$

Поскольку магнитный момент тербия в нашей модели линейно зависит от параметра замещения, то и полный магнитный момент покажет линейную зависимость от концентрации. Формула (2) позволяют получить как положительные, так и отрицательные значения (для области параметра замещения  $x$  в интервале от 0 до 1), поэтому для оценки величины магнитного момента соединений надо использовать абсолютное значение. По мере замещения редкоземельного Tb ионами немагнитного Y происходит уменьшение полного магнитного момента  $\mu(x)$ . Линейная зависимость  $\mu(x)$  достигает нулевого значения при  $x \sim 0.6$ . Следовательно, состав  $\text{Sm}_{0.2}(\text{Y}_{0.6}\text{Tb}_{0.4})_{0.8}\text{Fe}_2$  является компенсационным. Наши расчеты согласуются с экспериментальными данными по намагниченности [70]. Подобное поведение намагниченности также обнаружено в системе многокомпонентных сплавов  $(\text{Tb}_{0.2}\text{Pr}_{0.8})_x\text{Y}_{1-x}\text{Fe}_2$  — внедрение немагнитного Y приводит к появлению компенсационного состава при концентрации иттрия  $x = 0.6$  [66].

Объемная магнитострикция в многоподрешеточных магнетиках изменяется аномально по сравнению с одно-двухподрешеточными ферромагнетиками, так как она зависит от намагниченности всех подрешеток, а как уже было показано выше, намагниченность подрешеток по разному зависит от концентрации замещающего элемента, а также от температуры. Вследствие этого аномальное поведение магнитострикции в области спин-переориентационных переходов имеет более выраженный характер, чем изменение намагниченности [71].

В отличии от ферромагнетиков объемная магнитострикция (в области парапроцесса) ферримагнетика с двумя подрешетками имеет сложную зависимость от магнитных моментов подрешеток [45]

$$\omega = n_{\text{Fe}} \cdot \mu_{\text{Fe}}^2 + n_{\text{R-Fe}} \cdot \mu_{\text{R}} \cdot \mu_{\text{Fe}} + n_{\text{R}} \cdot \mu_{\text{R}}^2, \quad (3)$$

где  $n_{\text{R}}$ ,  $n_{\text{Fe}}$  — это магнитоупругий обменный параметр для R3 и 3d-подрешеток, соответственно, и  $n_{\text{R-Fe}}$  — параметр межподрешеточного магнитоупругого обменного взаимодействия,  $\mu_{\text{R}}$  и  $\mu_{\text{Fe}}$  — магнитные моменты R3 и 3d-подрешеток.

Мы можем применить данную формулу для исследуемых соединений, выражая магнитный момент R3 подрешетки через моменты самария и тербия

$\mu_R = | \mu_{Sm} - \mu_{Tb} |$ . Разность под знаком модуля будет линейно зависеть от параметра замещения  $x$ . Первый член в (3) отвечает за вклад в магнитострикцию от железной подрешетки и не зависит от параметра замещения. Этот вклад можно оценить из результатов объемной магнитострикции соединения  $YFe_2$ , магнитострикция которого крайне мала и не показывает каких-либо аномалий. Третий член в формуле (3) обычно достаточно мал в РЗ интерметаллидах с высоким содержанием 3d - металла [45]. Таким образом, основной вклад в объемную магнитострикцию дает второй член, т. е. магнитострикция парапроцесса, обусловленная обменным взаимодействием между железной подрешеткой и подрешеткой РЗ металлов (тербия и самария). Знак параметра  $n_{R-Fe}$  тоже будет зависеть от параметра замещения. Только в соединении  $Sm_{0.2}Y_{0.8}Fe_2$  обменный параметр межподрешеточного упругого взаимодействия будет положительным, а в соединениях с тербием  $n_{R-Fe}$  становится отрицательным. Следовательно, положительная объемная магнитострикция  $Sm_{0.2}Y_{0.8}Fe_2$  обусловлена обменным взаимодействием Sm-Fe. При внедрении Tb обменная магнитострикция становится отрицательной.

Как показали наши исследования (см. рис. 35), конкуренция всех типов обмена в сплавах системы  $Sm_{0.2}(Y_xTb_{1-x})_{0.8}Fe_2$  наиболее сильно сказывается в области низких температур  $T < 100$  К. Именно в этой области наблюдаются спин-переориентационные переходы в сплавах с большим содержанием самария ( $Sm_{0.2}Y_{0.8}Fe_2$  и  $Sm_{0.2}(Y_{0.8}Tb_{0.2})_{0.8}Fe_2$ ), которые ясно прослеживаются на температурных зависимостях продольной, поперечной и объемной магнитострикции. Хотя в составе  $Sm_{0.2}(Y_{0.8}Tb_{0.2})_{0.8}Fe_2$  концентрация атомов самария больше, чем атомов тербия, однако атомы иттрия настолько уменьшают величину обмена Sm-Fe, что им практически можно пренебречь во всех составах с  $x \geq 0,8$ . Введение немагнитного иттрия приводит к разбавлению редкоземельной подрешетки. Уменьшаются обменные взаимодействия R-Fe, а также обменное взаимодействие внутри редкоземельной подрешетки (Sm-Sm и Tb-Tb), что приводит в области параметра замещения  $x = 0,6$  к полной взаимной компенсации редкоземельной и железной подрешеток. Именно в этой области концентраций

значительно уменьшаются все деформации, которым подвергается кристаллическая структура при переходе в магнитоупорядоченное состояние, и она стремится вернуться к первоначальному состоянию.

Проанализируем поведение полевой зависимости магнитострикции кубического ферритмагнетика в рамках модели одноионной магнитострикции. Полную магнитострикцию можно представить в следующем виде [72]:

$$\Delta l/l = 3/2\lambda_R(\cos^2 \psi_R - 1/3) + 3/2\lambda_{Fe}(\cos^2 \psi_{Fe} - 1/3) + n_{RFe}[\mu_R\mu_{Fe} + \mu_R\mu_{Fe} \cos(\vartheta_R + \vartheta_{Fe})] \quad (4)$$

Здесь первые два члена обозначают анизотропную магнитострикцию РЗ и 3d-подрешетки,  $\psi_R$  и  $\psi_{Fe}$  – углы между векторами намагниченности и направлением измерения магнитострикции. Последний член в формуле (4) описывает вклад объемной магнитострикции парапроцесса.  $\vartheta_R$  и  $\vartheta_{Fe}$  – углы между векторами магнитного момента подрешеток и направлением магнитного поля.

Экспериментальные данные для  $YFe_2$  показывают, что анизотропная магнитострикция подрешетки железа на 2 порядка меньше, чем стрикция в  $TbFe_2$  или  $SmFe_2$ . Необходимо учитывать зависимость константы магнитострикции РЗ подрешетки от температуры и магнитного поля. В одноионном приближении можно применить соотношение [72]

$$\frac{\lambda_R(H,T)}{\lambda_R(0,0)} = J_{5/2} \left[ L^{-1} \left( \frac{M_R}{M_R(0)} \right) \right], \quad (5)$$

где  $J_{5/2}$  – приведенная гиперболическая функция Бесселя,  $L^{-1}$  – обратная функция Ланжевена,  $\mu_R(0)$  – спонтанный магнитный момент РЗ иона при низких температурах. В первом приближении без учета вклада магнитокристаллической анизотропии в кубическом ферритмагнетике магнитострикция определяется одноионным вкладом анизотропной стрикции и обменным вкладом изотропной объемной стрикции парапроцесса. Для случая продольной магнитострикции углы  $\psi_R$  и  $\vartheta_R$  равны, тогда формулу (4) можно преобразовать к виду

$$\lambda_{||} = 3/2 \lambda_R(H,T) (\cos^2 \vartheta_R - 1/3) + n_{RFe}[(\mu_R)_S \mu_{Fe} + \mu_R(T,H) \mu_{Fe} \cos(\vartheta_R + \vartheta_{Fe})], \quad (6)$$

где  $(\mu_R)_S$  характеризует прирост намагниченности РЗ подрешетки в области парапроцесса. В коллинеарном ферромагнетике в полях выше поля насыщения (парапроцесс) углы  $\vartheta_R$  и  $\vartheta_{Fe}$  равны 0 и  $\pi$ , соответственно. Однако, при намагничивании в меньшем поле происходит вращение вектора магнитного момента РЗ подрешетки в полях ниже поля анизотропии, что вызывает дополнительный вклад в объемную магнитострикцию в области низких температур.

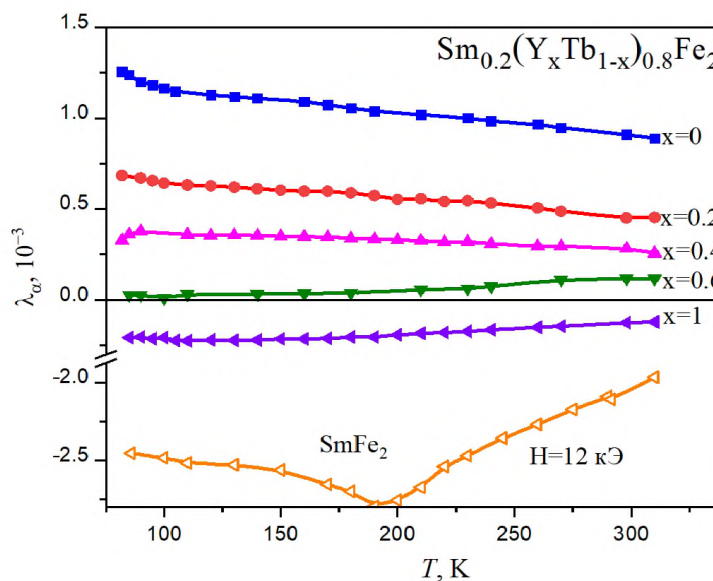


Рис. 36. Температурная зависимости анизотропной магнитострикции соединений  $Sm_{0.2}(Y_xTb_{1-x})_{0.8}Fe_2$   $SmFe_2$  в поле  $H = 12$  кЭ.

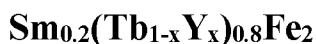
В кубических интерметаллидах  $RFe_2$  (в отличие от  $RCo_2$ , где возникает большая по величине объемная магнитострикция) преобладает одноионная анизотропная магнитострикция [73]. Рис. 36 демонстрирует температурные зависимости анизотропной магнитострикции  $\lambda_a$  в магнитном поле  $H = 12$  кЭ для сплавов  $Sm_{0.2}(Y_xTb_{1-x})_{0.8}Fe_2$  с различной концентрацией тербия. Для сравнения на рис. 36 показана температурная зависимость анизотропной магнитострикции соединения  $SmFe_2$  в таком же магнитном поле [41]. Соединения  $SmFe_2$  и  $Sm_{0.2}Y_{0.8}Fe_2$  являются ферромагнетиками и оба этих соединения демонстрируют отрицательную анизотропную одноионную магнитострикцию. При этом магнитострикция  $Sm_{0.2}Y_{0.8}Fe_2$  в 10 раз меньше, чем в  $SmFe_2$ . Константа одноионной



магнитострикции зависит от концентрации магнитоактивных ионов (Sm) и кристаллического поля, создаваемого локальным окружением. При уменьшении концентрации самария в  $\text{Sm}_{0.2}\text{Y}_{0.8}\text{Fe}_2$  в 5 раз величина стрикции также должна уменьшиться на эту же величину. Однако, уменьшение - значительно больше. Следовательно, при замещении Sm ионами иттрия происходит уменьшение величины кристаллического поля.

Соединение  $\text{Sm}_{0.2}(\text{Y}_{0.6}\text{Tb}_{0.4})_{0.8}\text{Fe}_2$  демонстрирует наименьшую величину анизотропной магнитострикции. Это уменьшение связано с уменьшением намагниченности в компенсационном составе. Во всех других соединениях с тербием наблюдается положительная анизотропная магнитострикция. В области параметра замещения  $x < 0.6$  в соединениях  $\text{Sm}_{0.2}(\text{Y}_x\text{Tb}_{1-x})_{0.8}\text{Fe}_2$  происходит возрастание магнитострикции в зависимости от концентрации ионов тербия. Все низкотемпературные ( $T < 100 \text{ K}$ ) аномалии анизотропной магнитострикции вызваны магнитоструктурным переходом и связаны с возрастанием констант магнитокристаллической анизотропии второго и третьего порядка при уменьшении температуры.

#### 4.4 Мессбауэровские спектры на ядрах $^{57}\text{Fe}$ в сплавах системы



Как показано выше исследованиями магнитных и магнитострикционных свойств и теплового расширения сплавов системы  $\text{Sm}_{0.2}(\text{Tb}_{1-x}\text{Y}_x)_{0.8}\text{Fe}_2$ , в ней наблюдается целый ряд интересных явлений, обусловленных конкуренцией различного типа обменных взаимодействий.

Наличие в многокомпонентных сплавах редкоземельных ионов Tb, Y и Sm, обменные взаимодействия которых с атомами группы железа имеют разные знаки, приводит к тому, что по мере роста концентрации одной из компонент сплава может наблюдаться переход от одного типа взаимодействия к другому, например, от ферромагнетизма к ферримагнетизму или наоборот.

Чувствительным параметром к изменению знака и типа обменных взаимодействий являются сверхтонкие взаимодействия (СТВ), которые изучаются обычно с помощью эффекта Мессбауэра. Кроме того, эффект Мессбауэра – один из тончайших инструментов исследования магнитных и ядерно-магнитных характеристик вещества.

Поэтому, исследование эффекта Мессбауэра, определение основных параметров мессбауэровского спектра, а также установление взаимосвязи между обменными и сверхтонкими взаимодействиями в системе сплавов  $\text{Sm}_{0.2}(\text{Tb}_{1-x}\text{Y}_x)_{0.8}\text{Fe}_2$  в зависимости от значения параметра замещения  $x$  представлялось нам достаточно важным.

Соединение  $\text{TbFe}_2$  обладает, как было сказано выше, громадными значениями магнитострикции и магнитной анизотропии [65, 67]. В результате спонтанной магнитострикции его кристаллическая решетка оказывается деформированной вдоль оси легкого намагничивания [111].

На рис. 37. представлены мессбауэровские спектры многокомпонентных сплавов системы  $\text{Sm}_{0.2}(\text{Tb}_{1-x}\text{Y}_x)_{0.8}\text{Fe}_2$ , где параметр замещения принимает значения  $x = 0, 0.1, 0.2, 0.8, 0.9, 1$ .

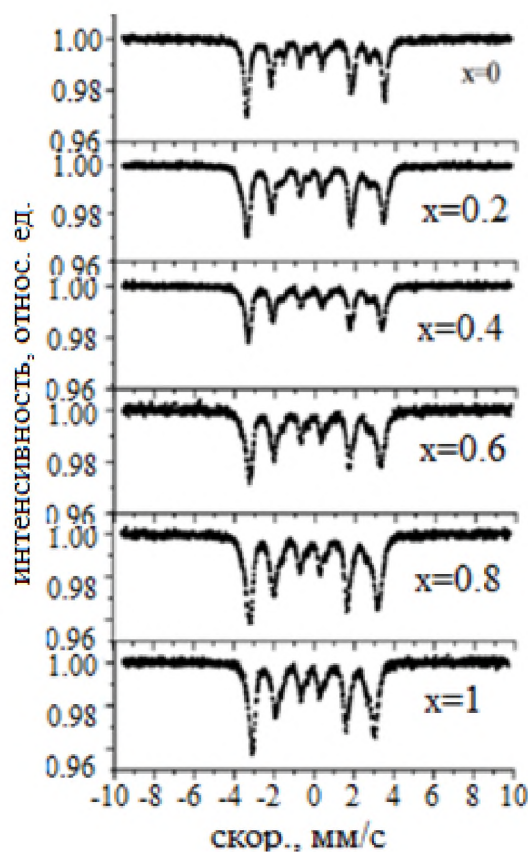


Рис. 37. Мессбауэровские спектры сплавов системы  $\text{Sm}_{0.2}(\text{Tb}_{1-x}\text{Y}_x)_{0.8}\text{Fe}_2$  в области комнатных температур.

Как видно из рисунка, по мере замещения атомов Tb атомами Y вид мессбауэровских спектров меняется незначительно. Приведенные спектры являются спектрами магнитоупорядоченного типа. Известно, что атомы Fe в фазах Лавеса  $\text{RFe}_2$  занимают кристаллографические позиции, не обладающие кубической симметрией [1,7]. Полученные нами спектры представляли собой суперпозицию двух зеемановских секстетов с соотношением интенсивностей 1:3, соответствующих двум типам мест ядер  $^{57}\text{Fe}$ , неэквивалентным в магнитном отношении.

Используя тензорный подход к описанию сверхтонких взаимодействий ядер  $^{57}\text{Fe}$  в соединениях подобного типа, с помощью программы LAVES были получены значения изотропного  $H_{is}$  и анизотропного  $H_{an}$  полей, величина сдвига мессбауэровской линии  $\delta$  и квадрупольного смещения компоненты сверхтонкой структуры спектров  $Q$ .

На рис. 38. приведены значения сверхтонких полей, изотропного  $H_{is}$  и анизотропного  $H_{an}$ , на ядрах  $^{57}\text{Fe}$  в зависимости от концентрации иттрия.

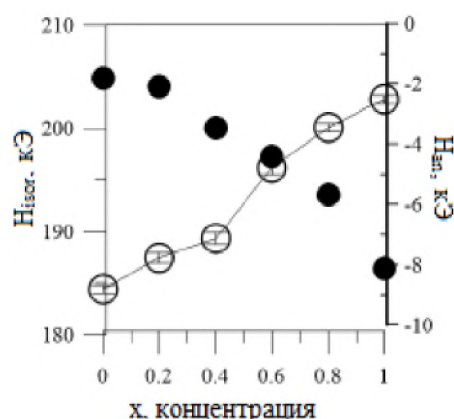


Рис. 38. Зависимости изотропного  $H_{is}$  (темные точки) и анизотропного  $H_{an}$  (светлые точки) сверхтонких полей на ядрах  $^{57}\text{Fe}$  от концентрации иттрия для системы  $\text{Sm}_{0.2}(\text{Tb}_{1-x}\text{Y}_x)_{0.8}\text{Fe}_2$ .

Сверхтонкие поля для крайних составов  $\text{Sm}_{0.2}\text{Tb}_{0.8}\text{Fe}_2$  и  $\text{Sm}_{0.2}\text{Y}_{0.8}\text{Fe}_2$  хорошо согласуются с литературными данными для соединений  $\text{TbFe}_2$  и  $\text{YFe}_2$  [74, 75]. Несмотря на анизотропию сверхтонких взаимодействий, изотропный вклад  $H_{is}$ , обусловленный фермиевским взаимодействием электронов с ядром, оказывается одинаковым для обеих подрешеток железа и равен  $H_{is} = 210$  кЭ для  $\text{TbFe}_2$ . В сплаве  $\text{Sm}_{0.2}\text{Tb}_{0.8}\text{Fe}_2$ , где 20% атомов тербия замещено атомами слабомагнитного самария  $H_{is} = 205$  кЭ, как видно на рис. 38. По мере замещения тербия иттрием происходит небольшое увеличение анизотропного сверхтонкого поля на ядрах  $^{57}\text{Fe}$ . При этом наблюдается заметное уменьшение изотропного поля. Известно, что эффективный спин трехвалентного иона редкоземельного элемента  $\text{Tb}^{3+}$  в соответствии с его электронной конфигурацией ( $4f^85d6s^2$ ) значительно больше, чем соответствующие спины иона иттрия  $\text{Y}^{3+}$  и  $\text{Sm}^{3+}$ . Тогда можно предположить, что существует заметный вклад в изотропное поле, вызванный обменным взаимодействием спинов локализованных 4f-электронов редкоземельных элементов с электронами проводимости 4s- и 6s- полосы. Детальный анализ механизмов поляризации электронов проводимости показывает, что этот вклад всегда противоположен

основному вкладу в сверхтонкое поле, обусловленному контактным взаимодействием Ферми с локализованными s-электронами железа [1]. Поэтому увеличение спина редкоземельного элемента и приводит к уменьшению величины изотропного поля  $H_{is}$ .

В результате обработки мессбауэровских спектров образцов системы  $Sm_{0.2}(Tb_{1-x}Y_x)_{0.8}Fe_2$  были определены средние значения сверхтонких параметров – изомерного сдвига мессбауэровской линии  $\delta$  и квадрупольного смещения компонент спектра  $Q$ . Полученные результаты изображены на рис. 39 и 40. Известно, что изомерный или химический сдвиг мессбауэровской линии пропорционален электронной плотности в области расположения ядра и его полная величина является важной характеристикой химической связи атомов в твёрдых телах [34].

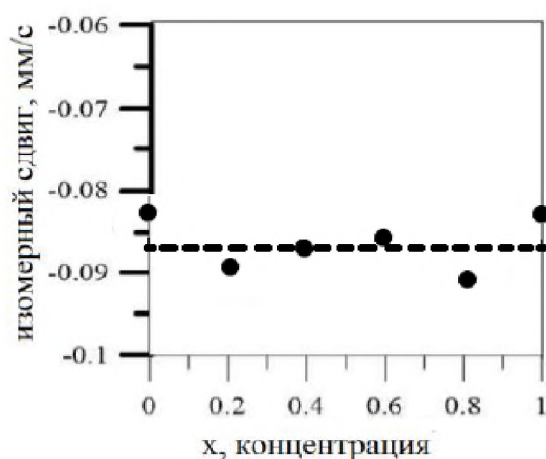


Рис. 39. Зависимость изомерного сдвига мессбауэровской линии сплавов системы  $Sm_{0.2}(Tb_{1-x}Y_x)_{0.8}Fe_2$  от концентрации иттрия.

Величина квадрупольного смещения компонент спектра описывает взаимодействие квадрупольного момента ядра с неоднородным электрическим полем на ядре. Исследование квадрупольного взаимодействия позволяет получить информацию не только об электронных конфигурациях атомов и ионов, но также и о квадрупольных моментах самих атомных ядер.

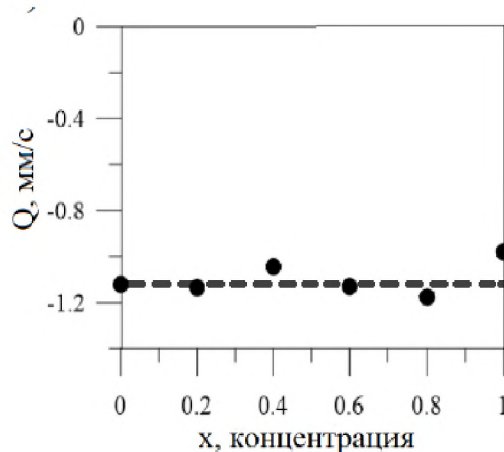


Рис. 40. Зависимость квадрупольного смещения компонент сверхтонкой структуры мессбауэровских спектров сплавов системы  $\text{Sm}_{0.2}(\text{Tb}_{1-x}\text{Y}_x)_{0.8}\text{Fe}_2$  от концентрации иттрия.

Таким образом, анализируя результаты обработки мессбауэровских спектров, можно проследить положительную корреляцию между сдвигом мессбауэровской линии  $\delta$  и квадрупольным смещением  $Q$  компонент спектра. Это означает, что качественно их поведение с ростом концентрации иттрия совпадает (рис. 39 и 40). Кроме того, среднее значение изомерного сдвига составляет  $\delta = -0.86 \pm 0.004$  мм/с, и в указанных пределах оно не меняется. Колебания величины изомерного сдвига относительно данного среднего значения могут быть обусловлены наличием небольшого количества примесной фазы в промежуточных составах, как было сказано выше.

Если же полагать, во-первых, что среднее значение изомерного сдвига постоянно при замещении атомов тербия атомами иттрия, обладающего практически аналогичной электронной структурой, что и редкие земли, то отсюда следует, что при изменении соотношения атомов Tb и Y, окружающих атом Fe, плотность заряда s-электронов на ядре  $^{57}\text{Fe}$  остается постоянной.

Во - вторых, ближайшим окружением атомов железа в соединениях данного типа являются атомы железа. Определенное постоянство среднего значения изомерного сдвига позволяет утверждать, что при этом степень перекрытия волновых функций атомов железа также не меняется.

## Глава V. Магнитные свойства сплавов системы $\text{Sm}_{0.2}(\text{Tb}_{1-x}\text{Y}_x)_{0.8}\text{Fe}_2$ в сильных и импульсных магнитных полях

### 5.1 Магнитные свойства сплавов системы $\text{Sm}_{0.2}(\text{Tb}_{1-x}\text{Y}_x)_{0.8}\text{Fe}_2$ в сильных магнитных полях до 14 Тл

Проведено исследование намагниченности  $M(H)$  соединений системы  $\text{Sm}_{0.2}(\text{Tb}_{1-x}\text{Y}_x)_{0.8}\text{Fe}_2$  в импульсных магнитных полях до 14 Тл в интервале температур 4 - 300 К. На рис. 41 показаны полевые зависимости намагниченности. Из рисунка видно, что для всех соединений намагниченность достаточно быстро выходит на насыщение в полях, превышавших 1,5 Тл.

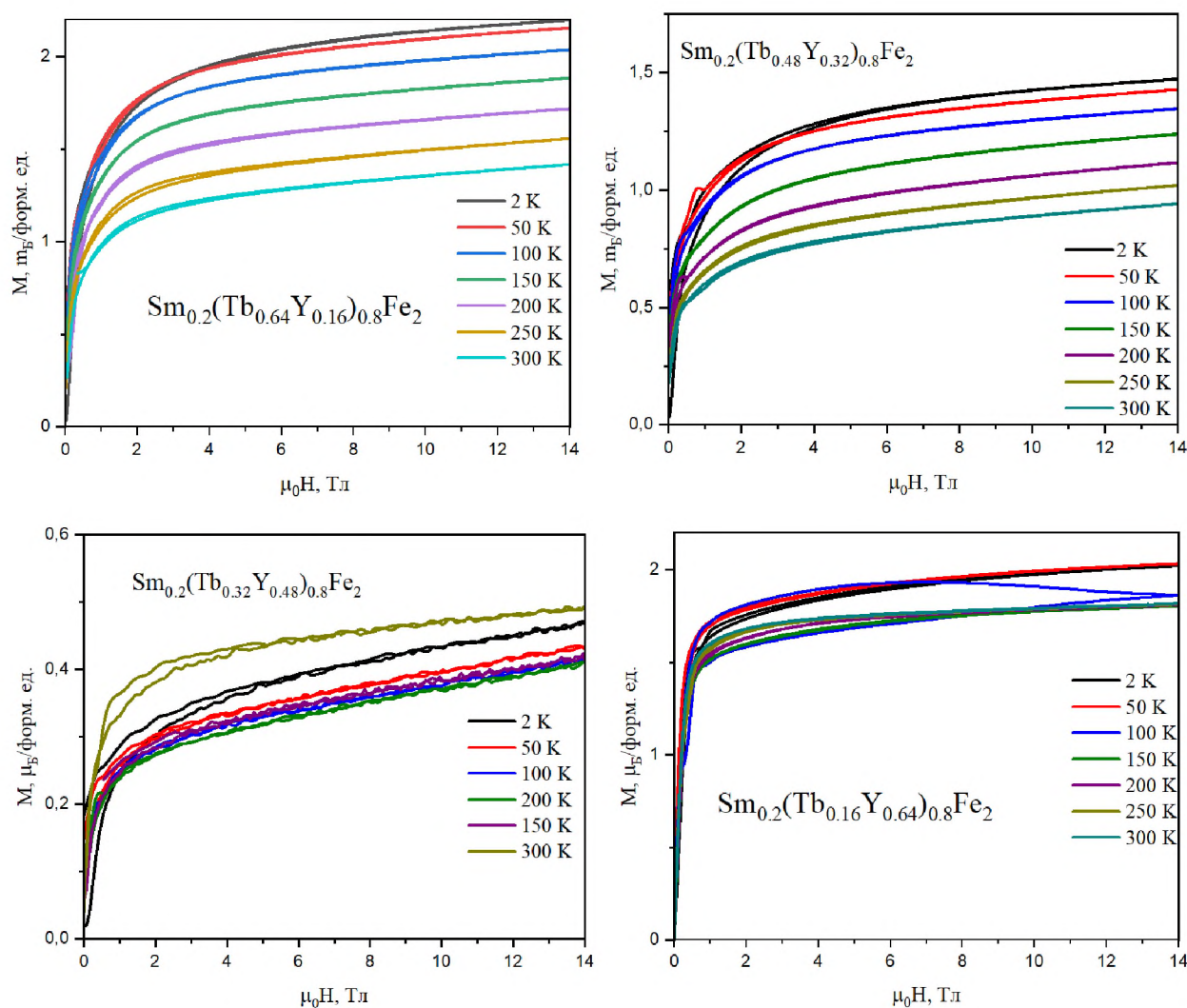


Рис 41. Полевые зависимости намагниченности соединений  $\text{Sm}_{0.2}(\text{Tb}_{1-x}\text{Y}_x)_{0.8}\text{Fe}_2$ .

Для определения трансформации магнитного состояния соединений  $\text{Sm}_{0.2}(\text{Tb}_{1-x}\text{Y}_x)_{0.8}\text{Fe}_2$  исследованы полевые намагниченности при разных температурах. На рис. 42а-42е показаны зависимости намагниченности от температуры на основе значений, полученных из полевых зависимостей. Для составов с  $x = 0.2$  и  $0.4$  наблюдается монотонное уменьшение намагниченности с ростом температуры в магнитных полях выше 8 Тл. В тоже время температурные зависимости при меньших значениях магнитного поля демонстрируют заметный максимум вблизи 50 К. Данное поведение температурной зависимости намагниченности вызвано, по-видимому, возрастанием константы магнитокристаллической анизотропии при охлаждении образцов ниже температуры 50 К.

Как было сказано выше, соединения  $\text{Sm}_{0.2}(\text{Tb}_{1-x}\text{Y}_x)_{0.8}\text{Fe}_2$  следует рассматривать в модели трехподрешеточного ферримагнетика, с магнитными подрешетками Sm, Tb и Fe. Из рис. 42д видно, что на температурных зависимостях намагниченности для компенсационного состава ( $x = 0.6$ ) наблюдается минимум вблизи температуры 140 К.

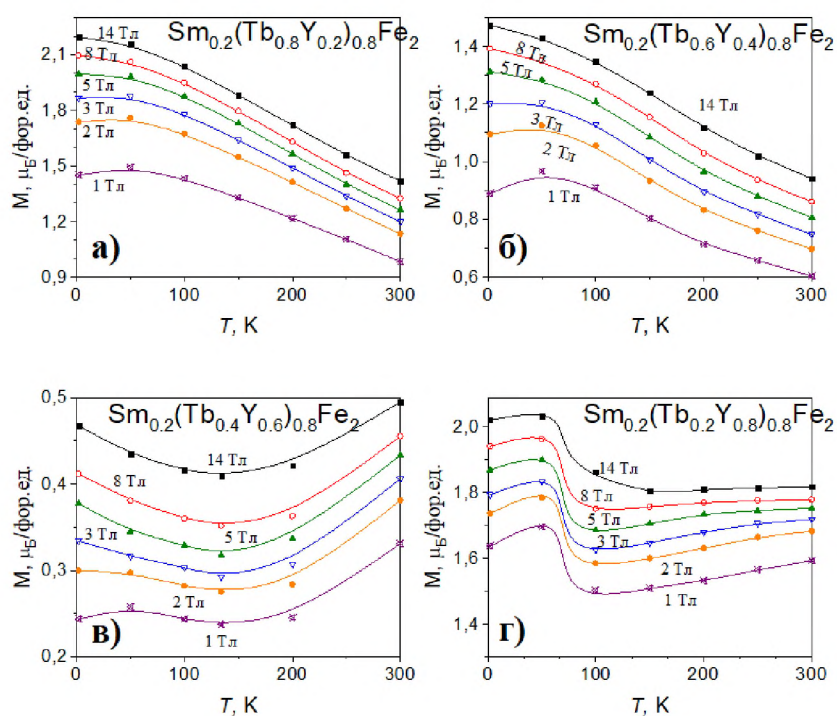


Рис. 42. Температурные зависимости намагниченности соединений  $\text{Sm}_{0.2}(\text{Tb}_{1-x}\text{Y}_x)_{0.8}\text{Fe}_2$  в магнитном поле 1, 2, 3, 5, 8 и 14 Т.



По-видимому, в этом ферримагнетике со «слабой» подрешеткой в области низких температур магнитный момент подрешетки тербия незначительно превышает момент подрешетки железа. С ростом температуры происходит быстрое уменьшение спонтанного магнитного момента редкоземельной подрешетки (которая является «слабой»), а величина спонтанного магнитного момента железной подрешетки практически не изменяется с ростом температуры [76]. В результате, при некоторой температуре в точке компенсации магнитные моменты РЗ подрешетки и подрешетки Fe полностью скомпенсированы. При температурах выше 140 К величина магнитного момента железной подрешетки превышает магнитный момент тербия. В этом случае магнитный момент подрешетки железа сонаправлен с магнитным полем, а магнитный момент подрешетки Tb направлен антиколлинеарно к магнитному полю.

Для состава с  $x = 0.8$  (см. рис. 42д) на температурных зависимостях намагниченности наблюдается минимум вблизи температуры 100 К. В этом соединении концентрация ионов Tb и Sm сравнимы, но данный состав не является компенсационным, в нем магнитный момент Tb значительно меньше магнитного момента железной подрешетки (однако больше чем момент на Sm). Следует отметить, что величина приложенного поля не оказывает значительного влияния на аномалию намагниченности. В этом составе концентрация атомов Sm превышает концентрацию атомов Tb. В работе [77] была предложена фазовая диаграмма для системы  $Tb_{1-x}Sm_xFe_2$ . Согласно этой фазовой диаграмме при повышении концентрации атомов Sm выше 50% в системе  $Tb_{1-x}Sm_xFe_2$ , наблюдается спин-переориентационный магнитный фазовый переход (СПП) с поворотом магнитного момента от кристаллографической оси [111] к направлению [110] при понижении температуры. Также известно, что в соединении  $SmFe_2$  аномалии в области СПП проявляются и на температурных зависимостях намагниченности [78]. Можно предположить, что и в соединении  $Sm_{0.2}(Tb_{0.2}Y_{0.8})_{0.8}Fe_2$  также наблюдаются СПП из высокотемпературной ромбоэдрической фазы в низкотемпературную ромбическую вблизи температуры 100 К.

## 5.2 Магнитные свойства сплавов системы $\text{Sm}_{0.2}(\text{Tb}_{1-x}\text{Y}_x)_{0.8}\text{Fe}_2$ в сверхсильных магнитных полях до 60 Тл

На рис. 43 представлены полевые зависимости намагниченности соединений  $\text{Sm}_{0.2}(\text{Tb}_{1-x}\text{Y}_x)_{0.8}\text{Fe}_2$  при температуре 4,2 К в импульсных полях до 60 Тл. Видно, что кривые намагниченности, так же как в статических полях, быстро выходят на насыщение. Наблюдается небольшой рост намагниченности для соединений с  $x = 0.4$  и  $x = 0.6$ .

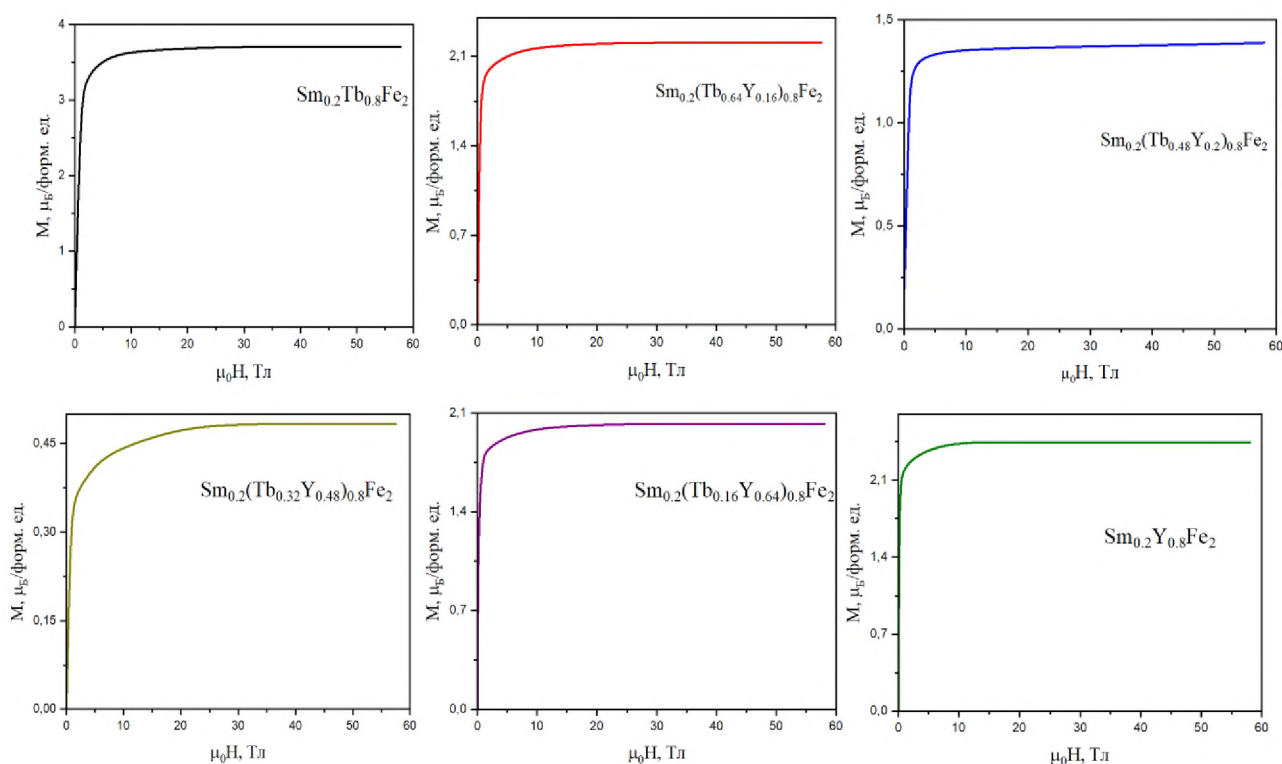


Рис. 43. Полевые зависимости намагниченности соединений  $\text{Sm}_{0.2}(\text{Tb}_{1-x}\text{Y}_x)_{0.8}\text{Fe}_2$  при температуре  $T = 4,2$  К в импульсных полях до 60 Тл.

Как известно, соединения типа  $\text{RFe}_2$  с тяжелыми редкоземельными металлами имеют ферримагнитное упорядочение. При наложении сильного магнитного поля, теоретически можно достичь ферромагнитного состояния, так как магнитные моменты каждой подрешетки будут стремиться выстроиться параллельно приложенному полю.

Предполагая, что коллинеарная структура магнитных моментов подрешеток сохраняется, можно рассчитать величину магнитного момента соединений  $\text{Sm}_{0,2}(\text{Tb}_{1-x}\text{Y}_x)_{0,8}\text{Fe}_2$  для ферри- и ферромагнитного состояний:

$$\mu_{ferr}^{(calc)} = 2\mu_{Fe} + \mu_{Sm} - \mu_{Tb} \quad (3)$$

$$\mu_{ferr0}^{(calc)} = 2\mu_{Fe} + \mu_{Sm} + \mu_{Tb} \quad (4)$$

где  $\mu_{Sm} = 0,2 \cdot 0,7\mu_B = 0,14\mu_B$  – магнитный момент подрешетки Sm [79];  $\mu_{Tb} = 0,8 \cdot (1 - x) \cdot 9\mu_B$  – магнитный момент подрешетки Tb, зависящий от параметра замещения  $x$ .

В таблице 6 представлены результаты вычисления полных магнитных моментов для ферри- и ферромагнитного состояний соединений  $\text{Sm}_{0,2}(\text{Tb}_{1-x}\text{Y}_x)_{0,8}\text{Fe}_2$ .

Таблица 6. Расчётные значения магнитных моментов соединений системы  $\text{Sm}_{0,2}(\text{Tb}_{1-x}\text{Y}_x)_{0,8}\text{Fe}_2$  при  $T = 4,2 \text{ K}$

$x$	$\mu_{Sm} (\mu_B)$	$\mu_{Fe} (\mu_B)$	$\mu_{Tb} (\mu_B)$	$\mu_{ferr}^{(calc)}$	$\mu_{ferro}^{(calc)}$
0	0.14	1.45	7.20	4.16	10.24
0.2			5.76	2.72	8.80
0.4			4.32	1.28	7.36
0.6			2.88	0.16	5.92
0.8			1.44	1.60	4.48
1			0	3.04	3.04

Было проведено сравнение теоретических расчетов полных магнитных моментов соединений и соответствующих кривых намагниченности, полученных из эксперимента.

Из рис 43 можно сделать вывод, что ферримагнитное состояние в полях до 60 Тл для соединений системы  $\text{Sm}_{0,2}(\text{Tb}_{1-x}\text{Y}_x)_{0,8}\text{Fe}_2$  не реализуется. Значения полных магнитных моментов для ферромагнитного состояния (см. табл. 6) значительно больше величины намагниченности насыщения, полученной из эксперимента.

## Заключение

Суммируя результаты исследования  $\text{Sm}_{0.2}(\text{Tb}_{x-1}\text{Y}_x)_{0.8}\text{Fe}_2$ , можно сделать следующее заключение.

Разбавление редкоземельной подрешетки немагнитным иттрием и увеличение расстояния между магнитоактивными атомами тербия и самария при этом приводит к смене знака конкурирующих друг с другом обменных взаимодействий Tb-Fe и Sm-Fe при определенной концентрации иттрия.

Исследования сверхтонких взаимодействий в многокомпонентных сплавах  $\text{Sm}_{0.2}(\text{Tb}_{1-x}\text{Y}_x)_{0.8}\text{Fe}_2$  показали, что ромбоэдрические искажения структуры интерметаллидов при комнатной температуре в системе  $\text{Sm}_{0.2}(\text{Tb}_{1-x}\text{Y}_x)_{0.8}\text{Fe}_2$  обнаруживаются в сплавах с параметром замещения  $x = 0 - 0.4$ . Величина этих искажений при комнатной температуре с увеличением концентрации иттрия уменьшается. С понижением температуры для составов с  $x = 0.2$  и  $0.4$  величина искажений возрастает, в то время как в составе без иттрия - уменьшается. Сплавы с высоким содержанием иттрия ( $x = 0.6 - 1$ ) имеют при комнатной температуре строго кубическую структуру.

Измерения ас-восприимчивости при высоких температурах позволили определить температуру Кюри. Для сплавов исследуемой системы  $\text{Sm}_{0.2}(\text{Tb}_{1-x}\text{Y}_x)_{0.8}\text{Fe}_2$  она монотонно уменьшается при увеличении содержания иттрия в пределах от 670 до 540 К. При нагреве выше 600 К происходит частичная аморфизация образцов.

Исследована намагниченность сплавов многокомпонентной системы  $\text{Sm}_{0.2}(\text{Tb}_{1-x}\text{Y}_x)_{0.8}\text{Fe}_2$ . Измерения проведены в стационарных, и импульсных магнитных полях в широком температурном интервале от 4,2 до 300 К. Исследования в статических полях показали, что кривые намагниченности соединений  $\text{Sm}_{0.2}(\text{Tb}_{1-x}\text{Y}_x)_{0.8}\text{Fe}_2$  достаточно быстро выходят на насыщение. Эта же картина наблюдается в сильных полях. Были определены значения намагниченности насыщения, которые хорошо соотносятся с теоретическими расчетами.

Спин-переориентационный переход, который демонстрирует соединение  $\text{SmFe}_2$  полностью сохраняется и в соединении  $\text{Sm}_{0.2}\text{Y}_{0.8}\text{Fe}_2$ : наблюдается лишь небольшое уменьшение температур, соответствующих началу и концу перехода. Обнаружено, что при низких температурах преобладает вклад в магнитострикцию от подрешетки Sm, в то время как при высоких температурах становится доминирующим вклад от подрешетки железа. Конкуренция двух вкладов в магнитострикцию приводит к знакопеременному характеру кривых  $\lambda_{\parallel}(H)$ ,  $\lambda_{\perp}(H)$  и  $\lambda_{\omega}(T)$  в исследованной области температур и магнитных полей. Интерпретация полученных магнитострикционных данных выполнена не только в предположении об аддитивности вкладов в магнитострикцию от подрешеток железа и самария, но и в предположении об одноионном механизме возникновения магнитострикции. Хотя тот факт, что объемная магнитострикция двух соединений  $\text{SmFe}_2$  и  $\text{Sm}_{0.2}\text{Y}_{0.8}\text{Fe}_2$  при низких температурах демонстрируют величины одинакового порядка (в то время как, к примеру, анизотропная магнитострикция меньше на порядок у  $\text{Sm}_{0.2}\text{Y}_{0.8}\text{Fe}_2$ , чем  $\text{SmFe}_2$ ) может свидетельствовать о возрастании двухионного вклада и/или вклада от возбужденных состояний иона  $\text{Sm}^{3+}$  в энергию магнитоупругих взаимодействий. В области комнатных температур полевые зависимости продольной и поперечной магнитострикции выходят на насыщение в достаточно слабых магнитных полях, что крайне важно для практического использования подобных материалов.

Из анализа концентрационных зависимостей изомерного сдвига и квадрупольного расщепления компонент мессбауэровского спектра установлено, что при изменении соотношения атомов Tb и Y, окружающих атом Fe, плотность заряда s-электронов на ядре  $^{57}\text{Fe}$  остается постоянной.

## Основные результаты и выводы:

1. Синтез образцов  $\text{Sm}_{0.2}(\text{Tb}_{x-1}\text{Y}_x)_{0.8}\text{Fe}_2$ , проведенный в отсутствие специальных экстремальных условий (высоких давлений и высоких скоростей изменения температуры), позволил получить однофазные образцы только при  $x = 0$  и  $1$  ( $\text{Sm}_{0.2}\text{Tb}_{0.8}\text{Fe}_2$  и  $\text{Sm}_{0.2}\text{Y}_{0.8}\text{Fe}_2$ ), в то время как промежуточные составы ( $0.2 \leq x \leq 0.8$ ) после длительных отжигов содержали до 10 % посторонних фаз.

Установлено, что все составы системы  $\text{Sm}_{0.2}(\text{Tb}_{x-1}\text{Y}_x)_{0.8}\text{Fe}_2$  обладали кубической структурой фазы Лавеса C15.

2. В результате проведения высокотемпературных и низкотемпературных рентгеновских исследований для многокомпонентных сплавов  $\text{Sm}_{0.2}(\text{Tb}_{1-x}\text{Y}_x)_{0.8}\text{Fe}_2$  построена магнитная фазовая диаграмма. Определены температуры структурных переходов, непосредственно связанных с магнитными ориентационными переходами.

3. В рамках модели коллинеарных магнитных моментов доказано, что система  $\text{Sm}_{0.2}(\text{Tb}_{x-1}\text{Y}_x)_{0.8}\text{Fe}_2$  (где  $0 \leq x \leq 1$ ) имеет компенсационный состав, близкий к экспериментально полученному составу  $\text{Sm}_{0.2}(\text{Tb}_{0.4}\text{Y}_{0.6})_{0.8}\text{Fe}_2$ , при параметре замещения  $x = 0.58$ . При  $T = 140$  К состав  $\text{Sm}_{0.2}(\text{Tb}_{0.4}\text{Y}_{0.6})_{0.8}\text{Fe}_2$  также демонстрирует явление магнитной компенсации по температуре.

4. Исследования полевых зависимостей намагниченности ферромагнитных сплавов системы  $\text{Sm}_{0.2}(\text{Tb}_{x-1}\text{Y}_x)_{0.8}\text{Fe}_2$  в импульсных магнитных полях до 60 Тл показали, что данных полей недостаточно для того, чтобы нарушить коллинеарную магнитную структуру и наблюдать явление индуцированного внешним магнитным полем ферромагнитного состояния.

5. Установлено, что магнитоструктурный фазовый переход, который демонстрирует бинарное соединений  $\text{SmFe}_2$ , сохраняется и в замещенном составе  $\text{Sm}_{0.2}\text{Y}_{0.8}\text{Fe}_2$ . Наблюдается лишь сдвиг температур, соответствующих началу и концу перехода в область более низких температур. Как результат, в соединениях  $\text{SmFe}_2$  и  $\text{Sm}_{0.2}\text{Y}_{0.8}\text{Fe}_2$  сохраняется ромбоэдрическая структура при понижении температуры до

175 - 190 К. При дальнейшем уменьшении температуры вектор спонтанного магнитного момента находится в плоскости (110), затем достигает оси  $\langle 110 \rangle$ .

6. В результате исследования полевых и температурных зависимостей продольной, поперечной, объемной и анизотропной магнитострикции соединений  $\text{Sm}_{0.2}(\text{Tb}_{x-1}\text{Y}_x)_{0.8}\text{Fe}_2$  обнаружена инверсия знака констант магнитострикции в области магнитоструктурного фазового перехода в интервале концентраций иттрия, соответствующих значению параметра замещения  $x = 0.6 - 1$ . Анализ полученных магнитострикционных данных свидетельствует об аддитивности вкладов в магнитостриксию от подрешеток железа, самария и тербия, а также о преобладании одноионного механизма возникновения магнитострикционных деформаций.

7. Определены зависимости изотропного и анизотропного сверхтонких полей на ядрах  $^{57}\text{Fe}$ , константы квадрупольного расщепления и изомерного сдвига мессбауэровской линии в системе  $\text{Sm}_{0.2}(\text{Tb}_{x-1}\text{Y}_x)_{0.8}\text{Fe}_2$  в зависимости от концентрации ионов иттрия, замещающих высокоанизотропные ионы тербия с высоким магнитным моментом. Установлена взаимная корреляция найденных сверхтонких параметров для всех исследуемых составов. Обнаружено, что при изменении соотношения атомов Tb и Y, окружающих атом Fe, плотность заряда s-электронов на ядре  $^{57}\text{Fe}$  остается постоянной.

В заключение выражаю глубокую благодарность своему научному руководителю, профессору кафедры общей физики ФГБОУ ВО «Чеченский государственный университет имени А.А. Кадырова», д.ф-м.н. Умхаевой Зарган Сайпудиновне за предложенную тему диссертационной работы, за предоставленную возможность ее выполнения, за доброжелательность, внимание к работе и желание помочь в решении поставленных задач.

Огромная благодарность моему научному консультанту по данной работе ведущему научному сотруднику кафедры ФТТ физического факультета МГУ им. М.В. Ломоносова, д.ф-м.н. Терешинной Ирине Семеновне, под руководством которой и непосредственным участием выполнена значительная часть этой работы.

Я выражаю искреннюю благодарность бывшему заведующему кафедрой ФТТ им. М.В. Ломоносова, Заслуженному профессору МГУ, д.ф-м.н., профессору **Илюшину Александру Сергеевичу**, который был автором идеи создания этой системы, как системы с конкурирующими обменными взаимодействиями. Держал ход исследования под контролем и был всегда готов помочь советом и делом. Я также выражаю благодарность всем сотрудникам названной кафедры, без помощи которых выполнение данной работы было бы невозможным.

Выражаю искреннюю благодарность профессору кафедры общей физики и физики конденсированного состояния, Заслуженному профессору МГУ, д.ф-м.н., профессору Никитину С.А., за поддержку и внимание к работе.

Отдельная благодарность старшему научному сотруднику кафедры общей физики и физики конденсированного состояния, к.ф-м.н. Панкратову Николаю Юрьевичу за помощь при расчётах и оформлении графического материала.



## Литература:

1. Тейлор, К. Интерметаллические соединения редкоземельных металлов / К. Тейлор. // М.: Мир, 1974. – С. 221.
2. Илюшин, А.С. Введение в структурную физику интерметаллических соединений / А.С. Илюшин. - М.: МГУ, 1984. - С. 99.
3. Engdahl, G. Handbook of giant magnetostrictive materials / G. Engdahl. - Academic Press, 2000. – P. 386.
4. Gschneidner, Jr.K.A. Recent Developments in Magnetocaloric Materials / Jr.K.A. Gschneidner, V.K. Pecharsky, A.O. Tsokol. - Rep. Progr. Phys. - 2005. - V. 68. - P. 1479-1539.
5. Пирсон, У. Кристаллохимия и физика металлов и сплавов / У. Пирсон. - М.: Мир, 1977. - С. 419.
6. Илюшин, А.С. Основы структурной физики редкоземельных интерметаллических соединений / А.С. Илюшин. - М.: МГУ, 2005. - С. 174.
7. Гшнайнднер, К. Физика и химия редкоземельных элементов / К. Гшнайнднер, Л. Айринг. - М.: Metallургия, 1982. - С. 336.
8. Гельд П.В., Рябов Р.А. Водород в металлах и сплавах. - М.: Metallургия, 1974. 272с.
9. Никитин С.А. Магнитные свойства редкоземельных металлов и их сплавов. - М.: МГУ, 1989, с 248.
10. Теслюк М.Ю. Металлические соединения со структурами фаз Лавеса.- М.: Наука, 1969, с 136.
11. Laves F. Vergleich von volumen und abstands kontraktionen in metallischen verbindungen. – Metallwirtschaft, 1936, v. 15, №27, p.631-641.
12. Laves F., Witt H. Den einflub von valenzelektronen auf die kristallstruktur ternarer magnesiumlegierungen. – Metallwirtschaft, 1936, v.15, №36, p.840-843.
13. Witt H. Zur structere und materie der festkorper. – Berlin, 1952, p. 214.

14. 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. – *Phys Stat Sol. A.*, 1981, v. 64A, №1, p.325-333.
15. Wertum G.K., Wernick I.H. Mossbauer effect in some iron-rare earth intermetallic compounds. – *Phys Rev.*, 1962, v.125, №6, p.1937-1940.
16. 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.
17. Крипякевич П.И. Структурные типы интерметаллических соединений.- М.: Наука, 1977.
18. Белов Н.В. Структура ионных кристаллов и металлических фаз. - М.: Изд-во АН СССР,1947.
19. Hall H.T. High pressure syntheses involving rare earths.- *Rev.phys.Chem.Jap.* 1969, v.39, №2, p.110-116.
20. Cannon 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
21. Вонсовский С.В. Магнетизм. – М.: Наука, 1971, с. 1032.
22. 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.
23. Terao K. and Shimizu M. Electronic structure and magnetovolume effect of AFe<sub>2</sub> compounds with C14 and C15 Laves structure. // *J. Magn. Magn. Mat.*, 1987, v.70, 1-3, p.57-60.
24. Asano S. and Ishida S. Electronic structure of Laves phase compounds. // *J. Magn. Magn. Mat.*, 1987, v.70, 1-3, p.39-43.
25. Mohn P. and Shwarz K. Binding mechanism and itinerant magnetism of ZrFe<sub>2</sub> and YFe<sub>2</sub>. // *Physica B.*, 1985, v.130, 1, p.26-28.
26. Bisliyev A. M., Umkhayeva Z. S., Nikitin S. A., and Ilyushin A. S., “Structure state of alloy Tb<sub>1-x</sub>Zr<sub>x</sub>Fe<sub>2</sub> quasibinary system”. // *Phys. Metals and Metal.*, 1989. v. 67, p. 118–121.

27. Алероева Т.А., Терешина И.С., Умхаева З.С., Илюшин А.С. и др. Структурные, магнитные и тепловые свойства соединения  $Tb_{0.8}Sm_{0.2}Fe_2$  со структурой фаз Лавеса // ФТТ. 2019. 61, № 12, С. 2471-2476.
28. Илюшин С.А., Солодов Е.В., Умхаева З.С. Структурные и магнитные превращения в сплавах псевдобинарной системы  $(Sm_{1-x}Tb_x)Fe_2$  // Перспективные материалы, 2013, 11, С. 42 - 47.
29. Шпинель В.С. резонанс гамма – лучей в кристаллах. М.: Наука, 1969, с. 97.
30. Гольданский В.И., Гербер Р. Химические применения мессбауэровской спектроскопии.- М.: Мир, 1970, с. 52.
31. Николаев В.И., Русаков В.С. Мессбауэровские исследования ферритов.- М.: МГУ, 1988, с. 224.
32. Николаев В.И., Русаков В.С., Федоренко И.В. Методы мессбауэровских исследований спиновой переориентации.- М.: МГУ, 1988, с. 108.
33. 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.
34. Русаков В.С. Мессбауэровская спектроскопия локально неоднородных систем. // Алматы, 2000, с. 430.
35. Dickson D.P.E., Berry F.G. Mossbauer spectroscopy. // Cambridge University Press. 1986. p. 274.
36. Умхаева З.С. «Структурные и магнитные фазовые превращения и сверхтонкие взаимодействия на ядре  $^{57}Fe$  в фазах высокого давления сплавов квазибинарных систем  $R^I_{1-x}R^{II}_xM_2$  и  $R(Fe_{1-x}M_x)_2$  ( R-PЗЭ, M-3d-металл)». - Дисс. докт. физ.-мат. Наук. М.: Грозный, 2013, с. 339.
37. Politova G.A., Tereshina I.S., Cwik J., Multifunctional phenomena in Tb-Dy-Gd(Ho)-Co(Al) compounds with a Laves phase structure: Magnetostriction and magnetocaloric effect. // Journal of Alloys and Compounds. 2020. v. 843, p. 155887.
38. Budzynski M., Sarzynski J., Wiertel M., Surowiec Z. Effect of Sc substitution for Y on structural properties and hyperfine interactions in  $Y_{1-x}Sc_xFe_2$  compounds // NUKLEONIKA, 2003, 48, 2003, p. 79-83.

39. A. del Moral. Handbook of Magnetostriction and Magnetostrictive Materials. // Del Moral Publ., University of Zaragoza, Spain, 2008, p. 148.
40. Chu, ZQ; PourhosseiniAsl, M; Dong, SX. Review of multi-layered magnetoelectric composite materials and devices applications. // J. Phys. D: Appl. Phys. 2018. v. 51, 24, p. 243001.
41. Политова Г.А., Карпенков А.Ю., Каминская Т.П., Ганин М.А. и др. Структура и фазовые превращения высокомагнитострикционного сплава системы самарий-железо со структурой фаз Лавеса. // НТВ СПбГПУ. 2019. 12, №1, с. 28-38.
42. Tereshina I.S., Nikitin S.A., Politova G.A., Opalenko A.A., Tereshina E.A., Telegina I.V. Magnetostriction and magnetization of the intermetallic compounds  $RFe_{2-x}Co_x$  ( $R = Tb, Dy, Er$ ) with compensated magnetic anisotropy. // Physics of the Solid State. 2009. 51 (1), p. 92-98.
43. Tsvyashchenko L.G. High pressure synthesis of  $R_6Cu_{23}$  compounds ( $R = Tb, Dy, Yb, Lu$ ). // J. Less - Common Metals., 1984, v.99, p. 9-11.
44. Умхаева З.С. «Магнитные свойства и сверхтонкие взаимодействия в фазах Лавеса с цирконием». Дис. канд. физ.-мат. наук. – М.: - МГУ, 1990. -182 с.
45. Andreev A.V. Thermal expansion anomalies and spontaneous magnetostriction in rare-earth intermetallics with cobalt and iron. // Handbook of Magnetic Materials, 1995, 8 (2), p. 59.
46. Tereshina I., Politova G., Tereshina E., Cwik J., Nikitin S., Chistyakov O., Karpenkov O., Karpenkov D, T. Palewski. Magnetostriction in  $(Tb_{0.45}Dy_{0.55})_{1-x}Er_xCo_2$  ( $x = 0.1, 0.2$ ): high-field investigation. // J. Phys.: Conf. Ser. 2011, 303, p. 012024.
47. Tereshina I., Politova G., Tereshina E., Nikitin S., Burkhanov G., Chistyakov O., Karpenkov A. Magnetocaloric and magnetoelastic effects in  $(Tb_{0.45}Dy_{0.55})_{1-x}Er_xCo_2$  multicomponent compounds. // J. Phys.: Conf. Ser., 2010, 200, p. 092012.
48. Tereshina I.S., Chzhan V.B., Tereshina E.A., Khmelevskiy S., Burkhanov G.S., Ilyushin A.S., Paukov M.A., Havela L., Karpenkov A. Yu, Cwik J., Koshkid'ko Yu S., Miller M., Nenkov K., Schultz L. Magnetostructural phase transitions and

- magnetocaloric effect in Tb-Dy-Ho-Co-Al alloys with a Laves phase structure. // J. Appl. Phys, 2016, 120, p. 01390.
49. Tereshina I., Politova G., Tereshina E., Burkhanov G., Chistyakov O., Nikitin S.. Magnetocaloric effect in (Tb,Dy,R)(Co,Fe)<sub>2</sub> (R = Ho, Er) multicomponent compounds. // J. Phys.: Conf. Ser. 2011, 266, p. 012077.
50. Radha S., Nigam A. K., Lim S. H. Magnetic Properties of Crystalline SmFe<sub>2</sub>-B Alloys. // J. Phys.: Conf. Series, 2010, 200, p. 032070.
51. Deryain A.V., Kazakov A.A., Kudrevatykh N.V., Moskalev V.N., Mushnikov N.V., Terent'ev S.V. The magnetic moment, magnetostriction and effective field on Fe nuclei in CeFe<sub>2</sub>, LuFe<sub>2</sub> and their hydrides. // Phys.Met.Metall, 1985, 60(2), p. 81-86.
52. Politova G.A., Mikhailova A.B., Ganin M.A., Burkhanov G.S. Structure and magnetic properties substituted (Tb,R)Fe<sub>2</sub> (R = Sm, Ce) Laves phases. // Materials physics and mechanics, 2020, 43 (1), p. 30-43.
53. Mukhamedov B.O., Saenko I., Ponomareva A.V., Kriegel M.J., Chugreev A., Udovsky A., Fabrichnaya O., Abrikosov I.A. Thermodynamic and physical properties of Zr<sub>3</sub>Fe and ZrFe<sub>2</sub> intermetallic compounds. // Intermetallics. 2019, v. 109, p. 189-196.
54. Ren W.J., Zhang Z.D.. Progress in bulk MgCu<sub>2</sub>-type rare-earth iron magnetostrictive compounds. // Chin. Phys. B. 2013. 22(7), p. 077507.
56. Wang N.J., Liu Y., Zhang H.W. et al. Fabrication, magnetostriction properties and applications of Tb-Dy-Fe alloys: a review, China Foundry. 2016, 13(2), p. 75-84.
57. Tereshina I., Nikitin S., Tulyakov A., Opalenko A.A., Palewski T. Rare earth compounds with compensated magnetic anisotropy and giant magnetostriction. // J. Alloys Comp., 2008, v. 451, p. 481-483.
58. Gschneidner Jr. K. A., Pecharsky V. K., Tsokol A. O. Recent developments in magnetocaloric materials. // Rep. Prog. Phys. 2005. 68 (6), p. 1479-1539.
59. Chzhan V. B., Tereshina I. S., Karpenkov A. Y., Tereshina-Chitrova E. A.. Persistent values of magnetocaloric effect in the multicomponent Laves phase compounds with varied composition. // Acta Materialia. 2018. 305 154, p. 303–310.

60. Ilyushin A. S., Wallace W. E. Magnetic and structural studies of rare earth-iron-manganese Laves phase ternaries I. // *Journal of Solid State Chemistry*. 1976, 17 (1), p. 131 – 133.
61. Taylor K. N. R., Darby M. I. *Physics of Rare Earth Solids*. // Chapman and Hall, London, 1972.
62. Buschow K. H. J. Intermetallic compounds of rare-earth and 3d transition metals. // *Rep. Prog. Phys.* 1977. 40 (10), p. 1179–1256.
63. Buschow K. H. J., van Diepen A. M. Effect of hydrogen absorption on the magnetic properties of  $\text{YFe}_2$  and  $\text{GdFe}_2$ . // *Solid State Com.* 1976. 19 (1), p. 79–81.
64. Buck S., Fahnle M.. Magnetostriction in  $\text{TbFe}_2$ : weak influence of the internal structural distortion. // *J. Magn. Mater.* 1999. 204, P. L1-L4.
65. Tang Y. M., Chen L. Y., Zhang L., Huang H. F., Xia W. B., Zhang S. Y. et al. Temperature dependence of the magnetostriction in polycrystalline  $\text{PrFe}_{1.9}$  and  $\text{TbFe}_2$  alloys: Experiment and theory. // *Journal of Applied Physics* 2014. 115, N 17, P. 173902.
66. Zhang G.B., Liu Y.D., Kan C.X., Shi Y.G., Shi D.N., “Structure and magnetostriction in  $(\text{Tb}_{0.2}\text{Pr}_{0.8})_x\text{Dy}_{1-x}\text{Fe}_{1.93}$  Laves compounds synthesised by high-pressure annealing” // *Materials Research Bulletin*. 2019. 112, P. 174-177. DOI 10.1016/j.materresbull.2018.12.025
67. Ren W.J., Yang B.Li, Zhao X.G., Zhang Z.D. et al. Magnetostriction and magnetic anisotropy of  $(\text{Sm,Ce})\text{Fe}_2$  compounds // *Physica B*. 2009. 404, N 20, P.3410-3412.
68. Каманцев А.П., Коледов В.В., Маширов А.В., Дильмиева Э.Т., Шавров В.Г., Цвик Я., Терешина И.С. // *Известия РАН. Серия физическая*. 2014, 78, № 9, С. 1180-1182.
69. Wang Y., Ma T.Y., Wu C. et al. // „Correlation between magnetostriction and magnetic structure in pseudobinary compounds  $\text{Tb}(\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x)_2$ ,” *AIP Advances*. 2017. 7, N 7, P 075311.
70. Umkhaeva Z.S., Ilyushin A.S., Aleroeva T.A., Tereshina I.S., Pankratov N.U. Yttrium influence on exchange interactions in Laves phases  $(\text{Tb}_{1-x}\text{Y}_x)_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{Fe}_2$  // *Advan. in Engin. Research*. 2018. 177, P. 198-202.

71. Белов К.П., Звездин А.К., Кадомцева А.М., Левитин Р.З. Ориентационные переходы в редкоземельных магнетиках. // М. Наука. 1979, С. 310.
72. Белов К П, Катаев Г И, Левитин Р З, Никитин С А, Соколов В И "Гигантская магнитострикция" // УФН. 1983, 140, Р. 271–313.
73. Никитин С.А. Магнитоупругие и эластокалорические эффекты в редкоземельных металлах, сплавах и соединениях в области магнитных фазовых переходов. // Вестн. Моск. ун-та. Физ. Астрон. 2011. 66, С. 27-40.
74. Русаков В.С. Восстановление функций распределения сверхтонких параметров мессбауэровских спектров локально неоднородных систем. // Известия РАН. Серия физическая. 1999. №7, р. 1389-1396
75. Stashkova L.A., Gaviko V.S., Mushnikov N.M., Terentyev P.B. Hydrogen ordering in (ErTb)Fe<sub>2</sub> rare earth intermetallic compounds with giant spontaneous magnetostriction. // Physics of Metals and Metallurgical Science. 2013. 114, 12, p. 1068-1074.
76. Paul-Boncour V., Guillot M., Isnard O., Ouladdiaf B., Hoser A., Hansen T., Stuesser N. Interplay between crystal and magnetic structures in YFe<sub>2</sub>(H<sub>α</sub>D<sub>1-α</sub>)<sub>4.2</sub> compounds studied by neutron diffraction. // J. Solid State Chem. 2017. 245, p. 98 – 109.
77. Tereshina I., Cwik J., Tereshina E., Politova G., Burkhanov G., Chzhan V., Ilyushin A., Miller M., Zaleski A., Nenkov K., Schultz L. Multifunctional phenomena in rare-earth intermetallic compounds with a 300 Laves phase structure: Giant magnetostriction and magnetocaloric effect. // IEEE Trans. Mag. 2014. 50 (11), p. 2504604. iEEE International Magnetism Conference (Intermag), Dresden, Germany, May 04-08, 2014.
78. Tereshina E. A., Drulis H., Skourski Y., Tereshina I. S. Strong room-temperature easy-axis anisotropy in Tb<sub>2</sub>Fe<sub>17</sub>H<sub>3</sub>: An exception among R<sub>2</sub>Fe<sub>17</sub> hydrides. // Phys. Rev. B. 2013. 87, p. 214425.
79. Masuda R., Mitsui T., Itoh K., Kobayashi Y., Kitao S., Seto M. Mössbauer study of the SmFe<sub>2</sub> hydride through <sup>149</sup>Sm and <sup>57</sup>Fe. // J. Phys. Soc. Japan. 2012. 81 (3), p. 034714.

**Основные положения диссертации опубликованы в изданиях,  
рекомендованных ВАК и входящих в международные базы цитирования**

**Web of Science и Scopus:**

1. **Алероева Т.А.**, Терешина И.С., Умхаева З.С., Илюшин А.С. и др. Структурные, магнитные и тепловые свойства соединения  $Tb_{0,8}Sm_{0,2}Fe_2$  со структурой фаз Лавеса // ФТТ. 2019. 61, № 12, С. 2471-2476.
2. Umkhaeva Z.S., Ilyushin A.S., **Aleroeva T.A.**, Tereshina I.S., Pankratov N.U. Yttrium influence on exchange interactions in Laves phases  $(Tb_{1-x}Y_x)_{0,8}Sm_{0,2}Fe_2$  // Advan. in Engin. Research. 2018. 177, P. 198-202.
3. Z.S. Umkhaeva, A.S. Ilyushin, S.A. Nikitin, **T.A. Aleroeva**, N.Yu. Pankratov and I.S. Tereshina. Magnetic and magnetoelastic properties of rare earth intermetallides based on  $TbFe_2$ . IOP Conference Series: Materials Science and Engineering, 2020. 905, p. 012071-012071.
4. **Т. А. Алероева**, А. С. Илюшин, З. С. Умхаева, Н.Ю. Панкратов, И. С. Терёшина. Особенности полевых и температурных зависимостей магнитострикции многокомпонентных сплавов  $Sm_{0,2}(Y, Tb)_{0,8}Fe_2$ . // Вестник Московского Университета. 2020. 3, стр. 59-67.
5. A. S. Ilyushina, I. S. Tereshina, N. Yu. Pankratov, **T. A. Aleroeva**, Z. S. Umkhaeva, A. Yu. Karpenkova, T. Yu. Kiseleva, S. A. Granovskaya, M. Doerre, H. Drulis, E. A. Tereshina-Chitrova. The phenomenon of magnetic compensation in the multi-component compounds  $(Tb, Y, Sm)Fe_2$  and their hydrides. // Journal of Alloys and compounds. 2020. 847, p. 155976.
6. G.A. Politova, I.S. Tereshina, N.Yu. Pankratov, **T.A. Aleroeva**, A.V. Filimonov, P.Yu. Vanina, O.A. Alekseeva, J. Cw, Yu.S. Koshkid'ko, A.S. Ilyushin. Features Peculiar to the Magnetostrictive Properties of Intermetallic  $Sm_{0,2}Y_{0,8}Fe_2$  in the Spin Reorientation Region. // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. 2021, v. 527, p. 167728.
7. Z. S. Umkhaeva, A. S. Ilyushina, I. S. Tereshina, **T. A. Aleroeva**, T. Yu. Kiseleva and N. Yu. Pankratov. Mossbauer effect in alloys of variable composition  $(Tb_{1-x}Y_x)_{0,8}Sm_{0,2}Fe_2$ . // Journal of Physics: Conference Series. 2021. 1753, 012079.



8. G.A. Politova, P.Yu. Vanina, O.A. Alekseeva, A.V. Filimonov, T.A. Aleroeva, N.Yu. Pankratov, G.S. Burkhanov, A.S. Ilushin, X-ray studies of multicomponent  $\text{Sm}_{0.2}(\text{Tb},\text{Y})_{0.8}\text{Fe}_2$  alloys, Journal of Physics: Conference Series. 2021. 1758, 012030.