

На правах рукописи



**Умхаева Зарган Сайпудиновна**

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

Специальность 01.04.07. – физика конденсированного состояния

**Автореферат**

диссертации на соискание ученой степени доктора

физико-математических наук

Грозный - 2013 г.

Работа выполнена в Московском государственном университете имени М.В.Ломоносова, Комплексном научно- исследовательском институте РАН и Чеченском государственном университете

**Научный консультант: Илюшин Александр Сергеевич**, д.ф.м.н., зав. кафедрой физики твердого тела МГУ им. М.И. Ломоносова, профессор

**Официальные оппоненты: Шавров Владимир Григорьевич**, доктор физико-математических наук, заведующий лабораторией магнитных явлений ФГБУН Института радиотехники и электроники им. В.А.Котельникова РАН (ИРЭ РАН), профессор;  
**Цепелев Аркадий Борисович**, доктор физико-математических наук, ведущий научный сотрудник ФГБУН Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова Российской Академии Наук (ИМЕТ РАН);  
**Матиев Ахмет Хасанович**, доктор физико- математических наук, зав. кафедрой общей физики Ингушского государственного университета, профессор

**Ведущая организация: Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Южный федеральный университет»**

Защита состоится 15 мая 2014 года в 15<sup>00</sup> на заседании диссертационного совета Д002.095.01, созданного на базе Федерального государственного бюджетного учреждения науки Институт физики Дагестанского научного центра РАН по адресу: 367003, Махачкала, М.Ярагского, 94

С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке Института физики ДНЦ РАН, и на сайте института по адресу:  
[http://dagphys.ru/upload/files/dissovet/umkhaeva\\_z\\_s/Umkhaeva\\_Z\\_S\\_Dissertation.pdf](http://dagphys.ru/upload/files/dissovet/umkhaeva_z_s/Umkhaeva_Z_S_Dissertation.pdf)

Замечания и отзывы на автореферат и диссертацию, в двух экземплярах, заверенные печатью, просим направлять на имя ученого секретаря диссовета по адресу: 367003, Махачкала, М.Ярагского, 94, Институт физики им. Х.И. Амирханова ДНЦ РАН, e-mail: [dissovet.if@gmail.com](mailto:dissovet.if@gmail.com)

Автореферат разослан « \_\_\_ » \_\_\_\_\_ 2014 г.

Ученый секретарь диссертационного

совета Д002.095.01, к. ф.-м.н.



А.М. Алиев

## Общая характеристика работы

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

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

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

Поэтому систематическое изучение как структурных, так и магнитных фазовых переходов представляет собой достаточно актуальную задачу для физики магнитных явлений, физики конденсированного состояния вещества, физической химии и материаловедения. Это обстоятельство заставляет синтезировать и исследовать квазибинарные, квазитернарные и более сложные системы на основе редкоземельных соединений со структурами фаз Лавеса с тем, чтобы формировать новые магнитные материалы с заданным комплексом оптимальных физико-химических характеристик [3]. В связи с этим, одним из важных направлений физики редкоземельных интерметаллидов является синтез новых сплавов и изучение структурных и магнитных фазовых превращений в них.

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

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

**Целью данной работы** являлись синтез фаз 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), изотипных фазам Лавеса C14 и C15, и изучение влияния замещения магнитоактивных атомов в редкоземельной и 3d-подрешетках немагнитными или магнитоактивными атомами на атомно-кристаллическую структуру, характер структурных и магнитных фазовых переходов, а также на обменные взаимодействия, приводящие к тому или иному типу магнитного упорядочения, выявление роли отдельных механизмов упорядочения магнитных моментов атомов для целенаправленного изменения свойств интерметаллических соединений.

**В данной работе перед нами стояли следующие задачи:**

- синтез сплавов при высоких давлениях и высоких температурах;
- изучение фазового состава, их атомно-кристаллической структуры и определение кристалло - структурных характеристик;
- построение структурных фазовых диаграмм псевдобинарных систем в координатах «состав - давление»;
- изучение магнитных свойств сплавов, установление областей магнитного упорядочения, построение магнитных фазовых диаграмм;
- определение областей магнитных фазовых переходов «порядок - порядок» и «порядок - беспорядок»;
- установление ориентации осей легкого намагничивания (ОЛН) и построение спин - переориентационных диаграмм;
- исследование явления магнитострикции, определение значений магнитострикционных констант, а также вкладов в линейную и объемную магнитострикцию;
- исследование сверхтонких взаимодействий с помощью ядерного магнитного резонанса и эффекта Мессбауэра и определение влияния локального окружения на характер сверхтонких взаимодействий;
- интерпретация полученных результатов на основе теории косвенного обмена РККИ, определение параметров электронной структуры для сплавов, полученных в обычных условиях синтеза.

**Объекты и методы исследования.** В данной работе нами представлены результаты исследования структуры, фазового состава, магнитных свойств и сверхтонких взаимодействий широкого спектра редкоземельных интерметаллидов и сплавов на их основе, синтезированных при высоких давлениях:  $Yb_{1-x}Y_xFe_2$ ,  $Sm_{1-x}Tb_xFe_2$ ,  $Y(Fe_{1-x}Al_x)_2$ ,  $Yb(Fe_{1-x}Al_x)_2$ ,  $Pr(Fe_{1-x}Al_x)_2$ ,  $Nd(Fe_{1-x}Al_x)_2$ ,  $Yb(Fe_{1-x}Mn_x)_2$ ,  $Ho(Fe_{1-x}Mn_x)_2$ ,  $Tb(Fe_{1-x}Mn_x)_2$ ,  $Dy(Fe_{1-x}Mn_x)_2$ ,  $Er_{1-x}Tb_xMn_2$ ,  $Ho_{1-x}Tb_xMn_2$ ,  $Nd(Fe_{1-x}Co_x)_2$ ,  $Nd(Fe_{1-x}Ni_x)_2$ ,

$\text{Nd}(\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x)_2$ ,  $\text{Dy}_{1-x}(\text{TbHo})_x\text{Co}_2$  и сплавов, синтезированных при обычных условиях синтеза:  $\text{Tb}_{1-x}\text{Zr}_x\text{Fe}_2$ ,  $\text{Er}_{1-x}\text{Zr}_x\text{Fe}_2$  и  $\text{Gd}_{1-x}\text{Zr}_x\text{Co}_2$ .

Кроме того эти объекты являются активными поглотителями водорода, поэтому в последние годы стали активно исследоваться их сорбционные свойства.

**В качестве основных методов исследования использовались:**

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

**Научная новизна работы** определяется тем, что в ней впервые:

I. Произведен синтез сплавов редкоземельных элементов (РЗЭ) с 3d-переходными металлами (Fe, Co, Ni, Mn), часть из которых в условиях обычного синтеза не получаются, при высоких давлениях от 3 до 8 ГПа:

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

А также систем сплавов, полученных при обычных условиях синтеза:  $\text{Tb}_{1-x}\text{Zr}_x\text{Fe}_2$ ,  $\text{Er}_{1-x}\text{Zr}_x\text{Fe}_2$  и  $\text{Gd}_{1-x}\text{Zr}_x\text{Co}_2$ .

Всего: 19 систем, сплавов - 208.

II. Для фаз высокого давления построены фазовые диаграммы в координатах «состав – давление». Обнаружено наличие структурных фазовых переходов в зависимости как от давления, так и от состава.

III. Построены магнитные фазовые диаграммы, где четко указаны области спиновой переориентации в зависимости от состава и температуры, что очень важно как для науки физика магнитных явлений, так и с точки зрения прогнозирования новых материалов.

IV. Для сплавов указанных систем определены области магнитного упорядочения и все основные магнитные характеристики: температура Кюри  $T_c$ ,  $\mu_{\text{ф.ед.}}$ ,  $\mu_{\text{Fe}}$ ,  $\mu_{\text{R}}$ , направление оси легкого намагничивания.

V. Определены константы как продольной, так и поперечной магнитострикции, которые в данных сплавах меньше, чем «гигантская» магнитострикция, но на порядок больше магнитострикции обычных

материалов, что имеет важное значение для технических магнитных материалов.

VI. Проведено исследование эффекта Мессбауэра в указанных сплавах. Определены сверхтонкие поля (СТП) на ядрах  $^{57}\text{Fe}$ . Выявлены изотропный и анизотропный вклады в СТП. Определен вклад в СТП от поляризации электронов проводимости.

Показано, что СТП на ядре  $^{57}\text{Fe}$  зависит от локального окружения данного ядра. Это особенно важно для соединений, где замещение идет в 3d-подрешетке. Поэтому определена зависимость СТП от числа ближайших соседей данного атома Fe.

VII. Проведено дейтерирование сплавов  $\text{Yb}(\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x)_2$ ,  $\text{Dy}(\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x)_2$ ,  $\text{Nd}(\text{Fe}_{1-x}\text{Ni}_x)_2$  и  $\text{Nd}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2$ . Показано, что оно существенным образом влияет на кристаллоструктурные характеристики сплавов и на величину обменных и сверхтонких взаимодействий.

VIII. Установлено, что в зависимости от рода 3d - металла в сплавах устанавливается либо статистическое, либо упорядоченное в той или иной степени распределение атомов замещения.

IX. Для соединений систем, полученных обычным методом синтеза:

1) Проведены расчеты зонной структуры, определены параметры зонной структуры, как эффективная плотность состояний  $N(E)_{\text{эф}}$ , волновой вектор Ферми  $k_F$ , эффективная масса носителей заряда  $m^*$ . Установлено, что в соединениях с Fe перекрытие 3d- и 5d – зон Fe и РЗЭ незначительно и эффективная масса  $m^*$  зонного электрона равна массе свободного электрона.

2) В сплавах системы  $\text{Tb}_{1-x}\text{Zr}_x\text{Fe}_2$  при концентраций циркония  $x = 0; 0,1$  и  $0,2$  обнаружены аномалии теплового расширения типа инварных.

3) Обнаружено, что все исследованные сплавы системы  $\text{Tb}_{1-x}\text{Zr}_x\text{Fe}_2$  обладают «гигантской» магнотстрикцией порядка  $10^{-3}$ .

4) впервые обнаружено сосуществование в одной и той же 3d- подрешетке магнитного и немагнитного состояния атомов кобальта, что позволило сделать вывод о том, что поляризация электронов проводимости в соединениях системы  $\text{Gd}_{1-x}\text{Zr}_x\text{Co}_2$  носит неоднородный характер.

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

I. Методами синтеза при высоких и обычных давлениях изготовлены 19 квазибинарных систем сплавов редкоземельных элементов с 3d-переходными металлами (Fe, Co, Ni, Mn), многие из которых в условиях обычного синтеза не получаются:

1)  $\text{Yb}_{1-x}\text{Y}_x\text{Fe}_2$ ,

2)  $\text{Sm}_{1-x}\text{Tb}_x\text{Fe}_2$ ,

3)  $\text{Y}(\text{Fe}_{1-x}\text{Al}_x)_2$ ,

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

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

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

7)  $\text{Yb}(\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x)_2$ ,

8)  $\text{Ho}(\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x)_2$ ,

9)  $\text{Tb}(\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x)_2$ ,

10)  $\text{Dy}(\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x)_2$ ,

11)  $\text{Er}_{1-x}\text{Tb}_x\text{Mn}_2$ ,

12)  $\text{Ho}_{1-x}\text{Tb}_x\text{Mn}_2$ ,

13)  $\text{Nd}(\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x)_2$ ,

14)  $\text{Nd}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2$ ,

15)  $\text{Nd}(\text{Fe}_{1-x}\text{Ni}_x)_2$ ,

16)  $\text{Dy}_{1-x}(\text{TbHo})_x\text{Co}_2$ .

17)  $Tb_{1-x}Zr_xFe_2$ ,

19)  $Gd_{1-x}Zr_xCo_2$ .

18)  $Er_{1-x}Zr_xFe_2$ ,

II. Для фаз высокого давления построены структурные фазовые диаграммы в координатах «состав – давление». Обнаружено наличие структурных фазовых переходов в зависимости от давления и от состава.

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

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

III. Методом ядерного гамма - резонанса установлены ядерно-магнитные характеристики всех сплавов, определены сверхтонкие поля на ядрах  $^{57}Fe$ , выявлены изотропный и анизотропный вклады в сверхтонкое поле и вклад от поляризации электронов проводимости. Показано, что сверхтонкие поля на ядре  $^{57}Fe$  зависят от локального окружения данного ядра и установлена эта зависимость от числа ближайших соседей данного атома железа.

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

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

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

VII. Для сплавов  $Tb_{1-x}Zr_xFe_2$  в модели косвенного обмена произведен расчет параметров электронной структуры и интегралов s-f и s-d-обмена.

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

**Научная и практическая значимость работы.** Результаты исследований магнитных, магнитострикционных свойств и сверхтонких взаимодействий в сплавах редкоземельных элементов с элементами группы железа, установление их зависимости от атомно-кристаллической структуры и электронных параметров достаточно важны как с теоретической, так и с практической точки зрения и прежде всего для разработки нового типа магнитных материалов.

Гигантская магнитострикция, присущая редкоземельным ионам, является основным физическим свойством, позволяющим разрабатывать новые магнитострикционные материалы на базе редкоземельных интерметаллидов. Поэтому фазы Лавеса являются перспективными материалами для применения в качестве магнитострикционных элементов в ряде устройств ультразвуковой техники, оптоэлектроники, автоматики и радиотехники. Большой магнитокалорический эффект указывает на перспективность РЗМ и их сплавов в качестве рабочих тел в магнитных холодильных машинах [4]. А поиск экологически чистых источников энергии указывает на возможность использования их в качестве аккумуляторов водорода и дейтерия. Известно, что редкоземельные интерметаллиды и сплавы на их основе широко используются в качестве датчиков малых перемещений и постоянных магнитов. Тот факт, что соединения R-Co демонстрируют оптимальные магнитные свойства в области азотных температур, открывает широкие перспективы их использованию в криогенных устройствах.

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

Исследования, проведенные в данной работе, внесли весомый вклад в **новое направление** в физике конденсированного состояния «Структурные и магнитные фазовые превращения в редкоземельных фазах Лавеса, синтезированных при высоких давлениях и температурах».

**Апробация работы.** Основные результаты диссертации докладывались:

1. На международных конференциях и симпозиумах:

European Conference «Physics of Magnetism -96» (Poznan, Poland, 1996г.), IX Международная конференция «Мессбауэровская спектроскопия и ее применения» (Екатеринбург, 2004г.), X Международная конференция «Мессбауэровская спектроскопия и ее применение» (Ижевск, 2006г.), XI Международная конференция «Мессбауэровская спектроскопия и ее применения» (Екатеринбург, 2009г.), XII Международная конференция «Мессбауэровская спектроскопия и ее применения» (Суздаль, 2012г.), XX Международная школа-семинар «Новые магнитные материалы микроэлектроники НМММ-20» (М., МГУ им. М.В. Ломоносова, 2006г.), XXI Международная конференция «Новые магнитные материалы микроэлектроники НМММ-21» (М., МГУ им. М.В. Ломоносова, 2009г.), Moscow International Symposium on Magnetism MISM-2008 (Moscow, M.V.Lomonosov MSU, 2008г.), Moscow International Symposium on Magnetism



MISM-2011 (Moscow, M.V. Lomonosov MSU, 2011г.), X Международный семинар «Магнитные фазовые переходы» (Махачкала, 2010г.).

**2.** На Всесоюзных и Всероссийских конференциях, совещаниях и семинарах: II Всесоюзный семинар-совещание молодых ученых «Методы кибернетики в химии и химической технологии» (Грозный, 1984г.), I Всесоюзное совещание по ядерно-спектроскопическим исследованиям сверхтонких взаимодействий СТВ- I (М., МГУ им. М.В. Ломоносова, 1985г.), II Всесоюзное совещание по ядерно-спектроскопическим исследованиям сверхтонких взаимодействий СТВ-II (Грозный, 1986г.), III Всесоюзное совещание по ядерно-спектроскопическим исследованиям сверхтонких взаимодействий СТВ-III (М., МГУ им. М.В. Ломоносова, 1991г.), Всесоюзный научный семинар по физике магнетизма РЗМ (Грозный, 1988г.), Всесоюзный семинар по проблемам зонной теории кристаллов (Грозный, 1990г.), 13 Всесоюзное совещание «Получение, структура, физические свойства высокочистых РЗМ и их сплавов» (М., ИМАН СССР, 1990г.), XIII Всесоюзная школа-семинар «Новые магнитные материалы микроэлектроники» (Астрахань, 1992г.), XV Всероссийская школа-семинар «Новые магнитные материалы микроэлектроники» (М., МГУ им. М.В. Ломоносова, 1996г.), Всероссийская научно - практическая конференция молодых ученых, аспирантов и студентов (Грозный, ЧГУ, 2007г.), Всероссийская научно - практическая конференция «Наука и образование в ЧР: состояние и перспективы развития» (Грозный, 2011г.), Всероссийская конференция «Школа, вуз: современные проблемы математики, информатики и физики» (Грозный, 2013г.).

**3.** На региональных конференциях и совещаниях:

Научная конференция профессорско-преподавательского состава ЧИГУ им. Л.Н.Толстого по итогам НИР за 1982г. (Грозный, 1983г.), Научная конференция по итогам научно-исследовательской работы за 1988г. (Грозный, 1989г.), Межвузовская научная конференция, посвященная 15-летию ЧГПИ (Грозный, 1996г.), Региональная научно-практическая конференция, посвященная 25-летию образования ЧГУ (Грозный, 1997г.), Региональная межвузовская научно-практическая конференция. «Вузовская наука в условиях рыночных отношений» (Грозный, 2005г.), Межрегиональный ПАГУОШСКИЙ симпозиум «Наука и высшая школа ЧР: перспективы развития межрегионального и международного научно-технического сотрудничества» (Грозный, 2010г.), Ежегодная итоговая конференция ППС и аспирантов ЧГУ (Грозный, 2011г.).

**Публикации.** Исследования природы и механизмов магнитного упорядочения в фазах Лавеса были начаты в начале 80-х годов в Чечено-Ингушском университете и велись в рамках межвузовской, целевой научно-технической программы «Взаимодействие мессбауэровского излучения с веществом» (программа «Кристалл») по разделу 03.086 «Исследование сверхтонких взаимодействий в магнитоупорядоченных металлах, сплавах и соединениях». С 1986 по 1990г.г. диссертационная работа выполнялась на физическом факультете МГУ им. М.В. Ломоносова, а с 1991г. в Чеченском государственном университете. С 2001г. исследования по теме диссертации

ведутся и в Комплексном научно-исследовательском институте РАН. С 2006г. исследования атомно-кристаллической структуры, магнитных свойств и сверхтонких взаимодействий в фазах Лавеса проводятся в рамках трехстороннего договора о научно – техническом сотрудничестве между кафедрой ФТТ МГУ им. М.В.Ломоносова, КНИИ им. Х.И. Ибрагимова РАН и Чеченским государственным университетом.

По теме диссертации опубликовано более 65 работ, из них 13 в журналах из списка ВАК.

**Личный вклад автора.** Почти во всех работах вклад автора является определяющим и состоит в участии в постановке задачи, в выборе объектов исследования, проведение экспериментальных исследований и в обсуждение полученных результатов.

На разных этапах работы исследования выполнялись совместно с коллегами из различных научных организаций. Исследования атомно-кристаллической структуры, магнитных и магнитострикционных свойств систем, полученных при обычных условиях синтеза, были начаты в ЧИГУ под руководством проф. Бислиева А.-Х.М. Исследования указанных систем, включая исследования эффекта Мессбауэра и ЯМР, были продолжены на кафедре общей физики для естественных факультетов МГУ им. М.В.Ломоносова под руководством проф. Никитина С.А., одного из ведущих магнитологов нашей страны.

Большая часть диссертационной работы, включающая в себя комплексное исследование фаз высокого давления, проведена под руководством заведующего кафедрой физики твердого тела физического факультета МГУ им. М.В.Ломоносова, Заслуженного профессора МГУ, доктора физ. - мат. наук, проф. Илюшина А.С., признанного в научном мире специалиста в области структурной физики твердого тела.

**Структура и объем диссертации.** Диссертация содержит введение, семь глав, заключение и список цитируемой литературы.

Оригинальные результаты представлены в главах II –VII. В начале каждой из этих глав кратко обосновывается направление исследования и постановка задачи. В заключение сформулированы основные научные результаты, которые получены в результате развитого в диссертации направления исследования.

Объем диссертации составляет 339 страниц машинописного текста, 131 рисунков, 17 таблиц и 229 ссылок на литературные источники.

## СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ

**Во введении** обосновывается актуальность и выбор объектов исследования, сформулированы цель и задачи диссертационной работы, кратко охарактеризовано ее место в решении общих проблем физики магнетизма интерметаллических соединений редкоземельных металлов и сплавов на их основе. Здесь же приводятся основные результаты

диссертации, выносимые на защиту, и дается краткая аннотация результатов, изложенных в последующих главах.

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

**Во второй главе** описаны методы синтеза редкоземельных интерметаллидов и сплавов на их основе со структурой фаз Лавеса при обычных и экстремальных условиях синтеза. Все сплавы, являющиеся фазами высокого давления, получены при высоких давлениях от 3 до 8 ГПа в камере типа «Тороид», сконструированной в Институте физики высоких давлений РАН канд. физ.- мат. наук, с.н.с А.В. Цвященко [5]. Сплавы квазибинарных систем  $Tb_{1-x}Zr_xFe_2$  и  $Er_{1-x}Zr_xFe_2$  были приготовлены нами в проблемной лаборатории магнетизма кафедры общей физики для естественных факультетов МГУ под руководством д.ф.-м.н. А.С. Маркосяна. Сплавы системы  $Gd_{1-x}Zr_xCo_2$  были получены к. ф.-м. н. О.Д. Чистяковым в лаборатории А.А. Бурханова в Институте металлургии АН РФ.

Описаны структурные особенности исследованных сплавов, дифрактометрические методы структурного и фазового анализов, установки для измерения намагниченности, магнитострикции и теплового расширения, ядерного магнитного резонанса и эффекта Мессбауэра. Описана установка насыщения фаз Лавеса дейтерием.

Приведены основные принципы, которые положены в основу расшифровки мессбауэровских спектров. Для модельной расшифровки мессбауэровских спектров была использована программа SPECTR в составе программного комплекса MSTools. В случае, когда не удастся описать экспериментальный мессбауэровский спектр достаточно малым дискретным набором парциальных спектров (как это делается при модельной расшифровке с помощью программы SPECTR), возникает задача восстановления функций распределения параметров спектра [6,7]. Для этих целей используется программа DISTRI из комплекса программ MSTools, которая позволяет восстанавливать одновременно несколько независимых функций распределения сверхтонких параметров парциальных спектров с разными ядрами.

Анизотропную природу сверхтонких взаимодействий наглядно удается описать с помощью формализма тензорного анализа [7]. Для этого используется программа LAVES программного комплекса MSTools, которая

с помощью метода наименьших квадратов, позволяет непосредственно из мессбауэровских спектров ядер  $^{57}\text{Fe}$  в соединениях типа  $\text{RFe}_2$  находить оптимальное значение интересующих нас физических параметров

В работе приведены ошибки измерений. Ошибка измерения удельной намагниченности не превышала 5 %, магнитострикции - 6% , теплового расширения – 10 %. Статистическая погрешность в мессбауэровском эксперименте не превышает 4 %, а ошибка измерения частот ЯМР не превышала  $\pm 0,2$  МГц.

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

Одной из исследованных нами систем является квазибинарная система  $\text{Yb}_{1-x}\text{Y}_x\text{Fe}_2$ . Иттербий относится к редкоземельным металлам, которые не образуют с 3d - переходными металлами соединения, изотипные фазам Лавеса, при обычных условиях синтеза. Нами были синтезированы при экстремальных условиях сплавы данной системы следующих составов:  $x=0$ ; 0,1; 0,2; 0,3; 0,4; 0,5; 0,6; 0,7; 0,8; 0,9; 1,0. Результаты рентгендифракционных исследований показали, что все синтезированные образцы однофазны и изотипны кубической фазе Лавеса  $\text{C15}$ . Наши исследования показали, что по мере замещения атомов  $\text{Yb}$  атомами  $\text{Y}$  в R - подрешетке от  $x = 0$  до  $x = 1$  происходит монотонное, но не линейное, возрастание как параметра элементарной ячейки  $a$  от 7,246 до 7,356 Å, так и объема, приходящегося на формульную единицу – от 47,55 до 49,76 Å<sup>3</sup>.

В системе сплавов  $\text{Yb}_{1-x}\text{Y}_x\text{Fe}_2$  осуществлено замещение магнитоактивных атомов иттербия  $\text{Yb}$  немагнитными атомами иттрия  $\text{Y}$ , трехвалентные ионы которого не обладают собственным магнитным моментом и имеют радиус, близкий к радиусам ионов редких земель. Атомы иттрия отдают в полосу проводимости 3 валентных электрона, поэтому концентрация электронов проводимости остается неизменной при всех значениях параметра замещения  $x$ . Это означает, что параметры косвенного обмена остаются в первом приближении постоянными. Поэтому представляло интерес исследовать влияние редкоземельной подрешетки на сверхтонкие взаимодействия на ядре  $^{57}\text{Fe}$  в фазах высокого давления  $\text{Yb}_{1-x}\text{Y}_x\text{Fe}_2$ . Одним из методов исследования сверхтонких взаимодействий является эффект Мессбауэра.

Мессбауэровские спектры сплавов системы  $\text{Yb}_{1-x}\text{Y}_x\text{Fe}_2$  были получены при комнатной температуре и соответствовали спектрам магнитоупорядоченного типа. Для получения дополнительной информации нами были восстановлены функции распределения параметров мессбауэровского спектра (рис.1) с использованием тензорного подхода к описанию сверхтонких взаимодействий ядер  $^{57}\text{Fe}$  в соединениях  $\text{RFe}_2$  [7]. Кроме того нами уточнено направление оси легкого намагничивания в данных сплавах. Согласно нашим данным она несколько отклонена от направления  $[111]$ , как считалось до сих пор, и лежит в плоскости  $(1\bar{1}0)$ , поэтому мессбауэровские спектры подвергались модельной расшифровке с

учетом наличия трех парциальных спектров с отношением интенсивностей 2:1:1. Полученные результаты представлены в таблице.

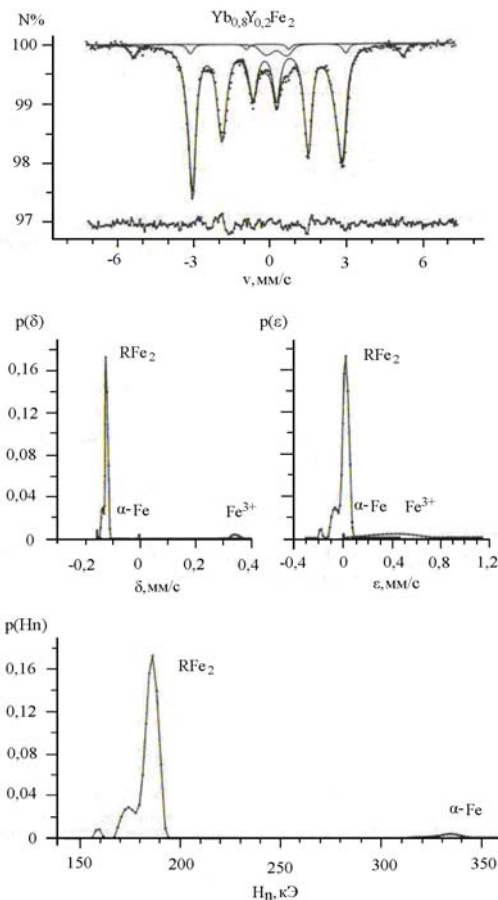


Рис. 1. Результат реставрации функции распределения сдвига  $p(\delta)$ , квадрупольного смещения  $p(\epsilon)$  и сверхтонкого магнитного поля  $p(Hh)$  в соединении  $Yb_{0,8}Y_{0,2}Fe_2$ .

Таблица.

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

x	$\delta$ , мм/с	$\epsilon^2qQ$ , мм/с	$A_{is}$ , кЭ	$A_{an}$ , кЭ	$\vartheta$ , °
0	-0,102(1)	-0,837(12)	-182,2(4)	5,4(2,4)	18(4)
0,1	-0,104(1)	-0,873(75)	-180,4(3)	4,6(1,5)	20(3)
0,2	-0,113(2)	-0,941(25)	-180,6(1)	5,3(0,8)	18(1)
0,3	-0,100(2)	-0,824(99)	-182,2(4)	5,0(3,6)	17(4)
0,4	-0,106(1)	-0,959(63)	-181,5(3)	3,8(2,1)	23(2)
0,5	-0,103(1)	-0,870(75)	-184,5(3)	7,8(1,8)	18(2)
0,6	-0,093(1)	-0,796(112)	-184,9(3)	7,9(2,7)	18(2)
0,7	-0,093(1)	-0,936(66)	-185,2(3)	3,6(2,1)	25(3)
0,8	-0,101(1)	-0,792(78)	-185,1(3)	13,1(1,5)	14(2)

0,9	-0,089(6)	-1,198(241)	-187,3(4)	6,1(1,6)	19(2)
1	-0,085(1)	-0,732(71)	-186,4(2)	10,4(1,8)	17(4)

Из таблицы видно, что при замещении атомов Yb атомами Y происходит небольшое увеличение (с учетом разброса ошибок) анизотропного сверхтонкого поля  $A_{an}$ . При этом наблюдается заметное уменьшение изотропного сверхтонкого поля  $A_{is}$ , причем абсолютное значение величины поля увеличивается. Для угла  $\vartheta$  среднее значение равно  $\bar{\vartheta} = 18,9 \pm 0,8^\circ$  и практически не изменяется в пределах ошибки эксперимента, как и константы квадрупольного взаимодействия  $e^2qQ$ . Изомерный сдвиг  $\delta$  мессбауэровской линии линейно увеличивается. Методом наименьших квадратов была найдена данная аналитическая линейная зависимость с коэффициентом:  $\partial\delta / \partial x = 0,0204 \pm 0,0059$  мм/с. Нами установлено, что изменение сдвига  $\delta$  связано в первую очередь с изменением степени перекрывания волновых функций атомов железа при изменении расстояния между ними  $d_{Fe-Fe}$ .

Следующей системой, в которой идет замещение в редкоземельной подрешетке является квазибинарная система  $(Sm_{1-x}Tb_x)Fe_2$ . Нами были синтезированы сплавы данной системы следующих составов по  $x = 0; 0,1; 0,2; 0,25; 0,3; 0,4; 0,5; 0,75; 1,0$ . Сплавы всех составов оказались рентгеновски однофазными и их атомно-кристаллическая структура изотипной структуре кубической фазе Лавеса C15. Измерения параметров элементарных ячеек сплавов данной системы показало, что параметр  $a$  с увеличением концентрации атомов тербия в системе от  $x = 0$  до  $x = 1$  монотонно уменьшается от  $7,438\text{\AA}$  до  $7,342\text{\AA}$ , а объем  $V_{RB2}$ , приходящийся на формульную единицу - от значения  $17,08\text{\AA}^3$  до  $16,49\text{\AA}^3$ .

Известно, что  $SmFe_2$  - ферромагнетик с температурой Кюри  $T_c = 700\text{K}$ , а  $TbFe_2$  - ферримагнетик, у которого  $T_c = 711\text{K}$ . Одной из наших задач было путем изоморфного замещения атомов самария атомами тербия в R-подрешетке поменять тип магнитного порядка с ферромагнитного, характерного для  $SmFe_2$ , на ферримагнитный, присущий соединению  $TbFe_2$ . При изменении типа магнитного порядка возможно наблюдать так называемые спиновые ориентационные переходы, сущность которых заключается в изменении направлений осей легкого намагничивания вследствие изменения его магнитного состояния.

В одной из своих работ проф. Илюшиным А.С. [8] разработана методика прецизионных рентгеновских исследований магнитных фазовых превращений дисторсионного типа в редкоземельных фазах Лавеса. Проведенный нами с использованием этой методики анализ характера трансформации рентгendifракционных спектров сплавов системы  $(Sm_{1-x}Tb_x)Fe_2$  показал, что уже при комнатной температуре кубическая структура всех сплавов претерпела ромбоэдрические искажения. Это вызвано тем, что спонтанный магнитный момент  $M_{RB2}$ , ориентированный вдоль кристаллографической оси типа [111], вызывает деформацию кристалла

вдоль этого направления за счет спонтанной магнитоэластики. Эти выводы об ориентации спонтанного магнитного момента были подтверждены и данными, полученными методом мессбауэровской спектроскопии.

Исследования показали, что в сплавах псевдобинарной системы  $(\text{Sm}_{1-x}\text{Tb}_x)\text{Fe}_2$ , составы которых находятся в пределах от  $x = 0$  до  $x = 0,4$ , исходная кубическая ячейка C15 слегка сжата вдоль направления  $[111]$ , поэтому величины ромбоэдрических искажений имеют отрицательный знак  $\varepsilon_{\text{rh}} < 0$ . В сплавах, составы которых находятся в пределах  $x = 0,5$  до  $x = 1$ , кубическая ячейка C15, наоборот, растянута так, что  $\varepsilon_{\text{rh}} > 0$ . Причиной этому является спонтанная магнитоэластика кристаллов  $\lambda_{[111]}$ .

Графическая зависимость величины ромбоэдрических искажений  $\varepsilon_{\text{rh}}$  от концентрации атомов тербия в псевдобинарной системе  $(\text{Sm}_{1-x}\text{Tb}_x)\text{Fe}_2$  представлена на рис. 2. Из рис. 2 видно, что эта зависимость практически линейная, причем, прямая пересекает ось абсцисс вблизи состава  $x \approx 0,45$ , где  $\varepsilon_{\text{rh}}$  меняет знак. Аналогичным образом ведет себя и зависимость коэффициента спонтанной магнитоэластики  $\lambda_{[111]}$ . В этой точке происходит полная взаимная компенсация конкурирующих обменных магнитных взаимодействий «R<sup>I</sup>-Fe» и «R<sup>II</sup>-Fe», с последующей сменой типа магнитного порядка с ферромагнитного на ферримагнитный. Таким образом, при концентрации тербия  $x = 0,45$  можно получить состав, у которого почти полностью скомпенсирована магнитокристаллическая анизотропия.

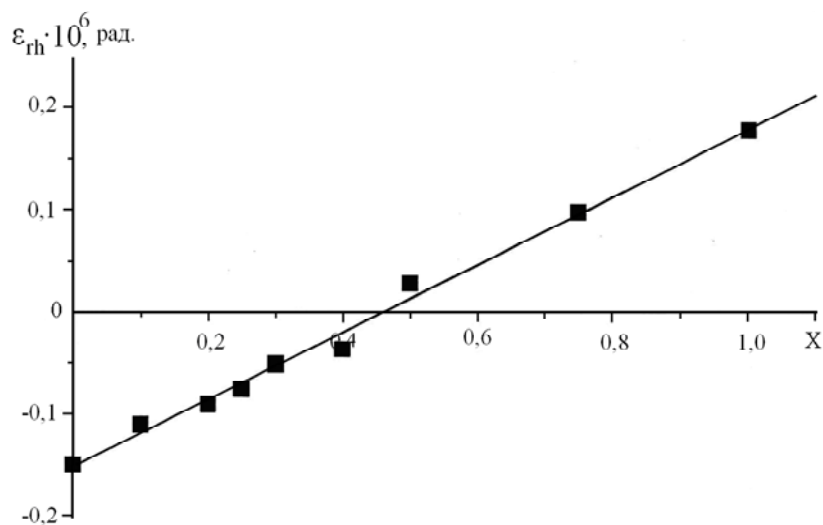


Рис. 2. Зависимость величины ромбоэдрических искажений от концентрации атомов тербия в псевдобинарной системе  $(\text{Sm}_{1-x}\text{Tb}_x)\text{Fe}_2$ .

Температурные исследования системы сплавов от 300 К до 5 К показали, что структура всех составов с  $0,5 \leq x \leq 1$  остается ромбоэдрически искаженной, в них сформирован ферримагнитный порядок с ориентацией вектора  $\mathbf{M}_{\text{RB2}}$  вдоль оси  $[111]$ . В сплаве  $\text{SmFe}_2$  в интервале температур от 106 К до 5 К характер трансформации рентгенодифракционного спектра свидетельствует о возникновении в нем ромбических искажений, т.е. произошла переориентация магнитного момента  $\mathbf{M}_{\text{RB2}}(x)$  от оси  $[111]$  к оси

[110]. Таким образом, в сплаве  $\text{SmFe}_2$  произошел спин - ориентационный магнитный фазовый переход.

В интервале температур от 180 К до 106 К наблюдавшаяся рентгendifракционная картина указывала на появление в сплаве  $\text{SmFe}_2$  так называемой «угловой» магнитной фазы, когда направление вектора спонтанного магнитного момента не совпадает ни с направлением [111], ни с направлением [110], а занимает какое - то положение между этими направлениями. Этот поворот сопровождается понижением симметрии кристалла в области концентраций тербия  $0 \leq x \leq 0,4$ . Аналогичная картина наблюдается и для сплавов системы  $(\text{Sm}_{1-x}\text{Tb}_x)\text{Fe}_2$  составов:  $x = 0,1; 0,2; 0,25; 0,3; 0,4$ . Итоговая магнитная спин - ориентационная фазовая диаграмма системы  $(\text{Sm}_{1-x}\text{Tb}_x)\text{Fe}_2$  показана на рис. 3.

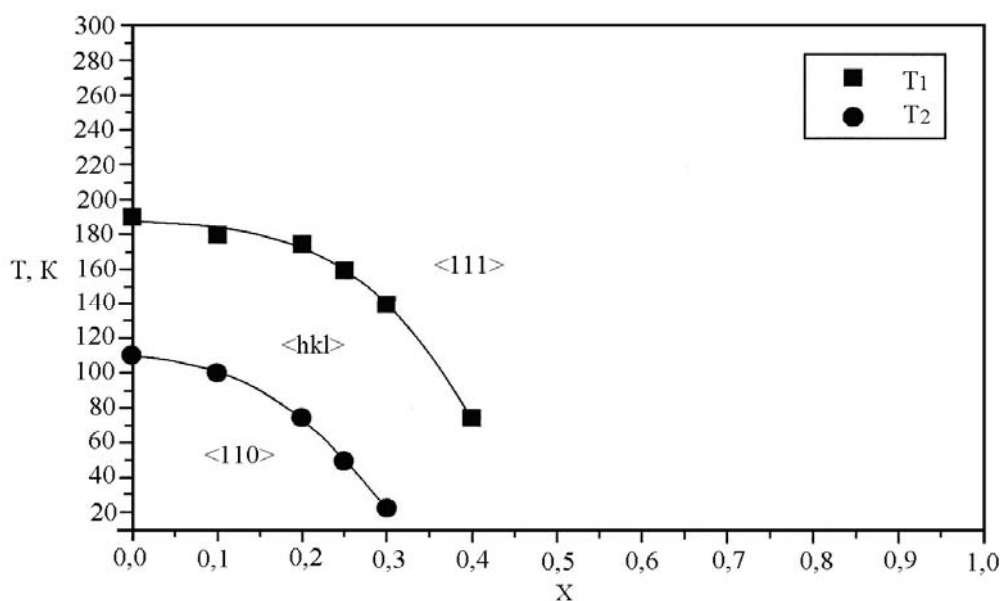


Рис. 3. Магнитная спин-ориентационная фазовая диаграмма системы  $(\text{Sm}_{1-x}\text{Tb}_x)\text{Fe}_2$ .

**В четвертой главе** приведены результаты исследования структуры, магнитных свойств и сверхтонких взаимодействий на ядре  $^{57}\text{Fe}$  в квазибинарных сплавах  $\text{R}(\text{Fe}_{1-x}\text{Al}_x)_2$  синтезированных при высоких давлениях. В данной системе сплавов произведено замещение в 3d-подрешетке атомов железа атомами алюминия. Известно, что Al обладает незаполненной 3d - зоной (электронная конфигурация  $3d^0$ ) и замещение им атомов железа позволяет наблюдать эффекты разбавления в сплавах систем  $\text{R}(\text{Fe}_{1-x}\text{Al}_x)_2$ , где  $\text{R} = \text{Y}, \text{Yb}, \text{Pr}, \text{Nd}$ .

Рентгеноструктурный анализ показал, что в системе  $\text{Y}(\text{Fe}_{1-x}\text{Al}_x)_2$  возможно изоморфное замещение атомов железа атомами алюминия лишь в ограниченной области концентрации алюминия  $x = 0 \div 0,2$ . В этой области нами были синтезированы и исследованы сплавы с параметром замещения  $x = 0; 0,05; 0,1; 0,15$  и  $0,2$ . Сплавы системы  $\text{Yb}(\text{Fe}_{1-x}\text{Al}_x)_2$  были синтезированы следующих составов:  $x=0; 0,1; 0,2; 0,3; 0,35; 0,4; 0,45; 0,5; 0,55; 0,6; 0,65; 0,7;$



0,75; 0,8; 0,85; 0,9; 1,0. Сплавы  $\text{Pr}(\text{Fe}_{1-x}\text{Al}_x)_2$  и  $\text{Nd}(\text{Fe}_{1-x}\text{Al}_x)_2$  приготовлены с шагом 0,1 во всей области замещения  $x = 0 \div 1,0$ .

С помощью рентгеноструктурного анализа установлено, что в области указанных концентраций алюминия все сплавы  $\text{R}(\text{Fe}_{1-x}\text{Al}_x)_2$  являются однофазными, а все исходные соединения ( $x = 0$ ) изотипными кубической фазе Лавеса C15. При увеличении концентрации алюминия во всех системах, за исключением системы сплавов  $\text{Y}(\text{Fe}_{1-x}\text{Al}_x)_2$ , наблюдаются структурные фазовые превращения с образованием двухфазных областей в области промежуточных концентраций алюминия. На рис. 7 приведена структурная фазовая диаграмма сплавов системы  $\text{Nd}(\text{Fe}_{1-x}\text{Al}_x)_2$ .

Установлено, что в области концентраций  $0 \leq x \leq 0,1$  сплавы  $\text{Nd}(\text{Fe}_{1-x}\text{Al}_x)_2$  обладают кубической структурой C15. В области концентраций алюминия  $0,2 < x < 0,5$  на дифрактограммах сплавов присутствуют рефлексы, характерные для структуры фазы Лавеса типа C14. Последующее замещение атомов железа атомами алюминия приводит к формированию в системе двухфазной области ( $0,5 < x < 0,8$ ), состоящей из фаз с гексагональной (C14) и кубической (C15) структурами. Наконец, в области  $0,8 \leq x \leq 1$  формируется снова кубическая структура C15. Видно, что параметры элементарных ячеек линейно растут с ростом концентрации алюминия как в структуре C15, так и в структуре C14. При этом относительное изменение объема элементарной ячейки при полном замещении атомов Fe атомами составляет Al в системе  $\text{Yb}(\text{Fe}_{1-x}\text{Al}_x)_2$  28,8%.

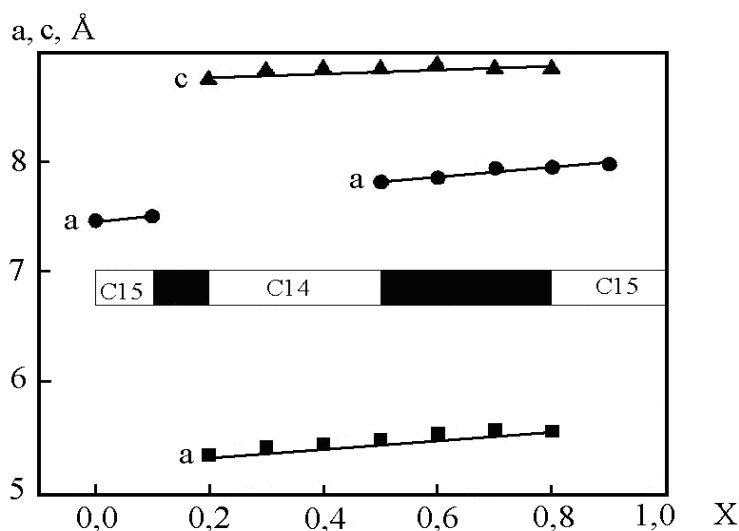


Рис. 4. Диаграмма фазового состава сплавов системы  $\text{Nd}(\text{Fe}_{1-x}\text{Al}_x)_2$  и параметры элементарных ячеек в диапазоне концентраций  $x=0 \div 1$ .

Структурные фазовые превращения в зависимости от концентрации алюминия наблюдаются и в случае систем  $\text{Pr}(\text{Fe}_{1-x}\text{Al}_x)_2$  и  $\text{Yb}(\text{Fe}_{1-x}\text{Al}_x)_2$ . Отличие только в том, что в области больших концентраций алюминия ширина двухфазной области в них уменьшается, а область первого структурного перехода смещается вправо к большим значениям  $x$  (в первой системе к значению  $x = 0,2$  а во второй  $x = 0,4$ ).

Важную информацию о магнетизме этих соединений может дать одновременное изучение их магнитных свойств и сверхтонких взаимодействий. Поскольку сплавы системы, содержащие одновременно атомы Fe и Al являются фазами переменного состава, а значит локально неоднородными системами, для обработки мессбауэровских спектров использовался метод восстановления функции распределения сверхтонких параметров спектра. Спектр соединения с  $x = 0$  имеет хорошо разрешенную структуру и представляет собой совокупность трех зеемановских секстетов. Спектр соединения  $x = 0,20$  представляет собой суперпозицию двух зеемановских секстетов. Спектр образца соединения системы  $\text{Yb}(\text{Fe}_{1-x}\text{Al}_x)_2$  с  $x = 0,4$  представляет собой суперпозицию двух парциальных спектров - магнитоупорядоченного и парамагнитного типов. Остальные сплавы системы  $\text{Yb}(\text{Fe}_{1-x}\text{Al}_x)_2$  с  $x = 0,3; 0,35; 0,45; 0,5; 0,55; 0,6; 0,65; 0,7; 0,75; 0,8; 0,85; 0,9$  при комнатной температуре находятся в парамагнитном состоянии и мессбауэровские спектры этих сплавов представляют собой суперпозицию квадрупольных дублетов.

В результате обработки мессбауэровских спектров исследуемых образцов, были определены средние значения сверхтонких параметров - сдвига мессбауэровской линии  $\delta(x)$  и квадрупольного смещения компонент спектра  $\varepsilon(x)$ . При увеличении концентрации Al в системе  $\text{Yb}(\text{Fe}_{1-x}\text{Al}_x)_2$  наблюдается увеличение сдвига мессбауэровской линии  $\delta$ , при этом величина квадрупольного смещения  $\varepsilon$  уменьшается. Для выяснения механизма влияния параметров элементарной ячейки на параметры мессбауэровского спектра были рассчитаны значения расстояний  $r_{\text{Fe-M}}$  между атомами железа и ближайшими атомами переходных металлов и построена зависимость сдвига мессбауэровской линии от рассчитанных значений расстояний между атомами железа и атомами ближайшего его окружения M (Fe и Al). Показано, что замещении атомов Fe на атомы Al изменение сдвига  $\delta(x)$  при увеличении концентрации атомов Al обусловлено двумя механизмами: различием электронных оболочек атомов Fe и Al и различием степени перекрывания волновых функций атомов в результате изменения расстояний между ними.

Нами также проведены температурные исследования эффекта Мессбауэра сплава  $\text{Nd}(\text{Fe}_{0,9}\text{Al}_{0,1})_2$  в температурном интервале от 100 до 450 К (рис. 5). Известно, что исходное соединение  $\text{NdFe}_2$  представляет собой ферромагнетик с  $T_c = 578$  К и направлением оси легкого намагничивания [111]. Атомы железа в этом соединении находятся в двух неэквивалентных положениях, причем соотношение этих атомов 3:1. Это, в свою очередь, приводит к появлению в мессбауэровском спектре двух парциальных спектров с отношением интенсивностей 3:1. Но спектры сплава  $\text{Nd}(\text{Fe}_{0,9}\text{Al}_{0,1})_2$ , оказались достаточно сложными и могут быть представлены в виде суммы нескольких секстетов, отвечающих разным атомным конфигурациям. В кубической решетке фазы Лавеса типа C15 каждый атом железа имеет в ближайшем окружении 6 атомов железа. При однородном распределении атомов примеси в кубической решетке C15 по формуле

биномиального распределения  $P_6^m(x) = C_6^m x^m (1-x)^{6-m}$  вероятность нахождения  $m$  атомов алюминия в ближайшем окружении атома железа для состава  $x=0,1$  должна быть равна 53% для  $m = 0$ , 35% для  $m = 1$  и 9,8% для  $m = 2$ . Такое же соотношение в этом случае должно быть между площадями соответствующих трех парциальных секстетов в суммарном мессбауэровском спектре сплава. Однако, вследствие магнитной неэквивалентности четырех атомов железа в тетраэдре структуры C15 спектр соединения при значении  $m = 0$ , аналогично чистому соединению  $NdFe_2$ , должен содержать два секстета с соотношением интенсивностей 3:1. Поэтому магнитоупорядоченное состояние этого сплава должно характеризоваться четырьмя секстетами мессбауэровского спектра.

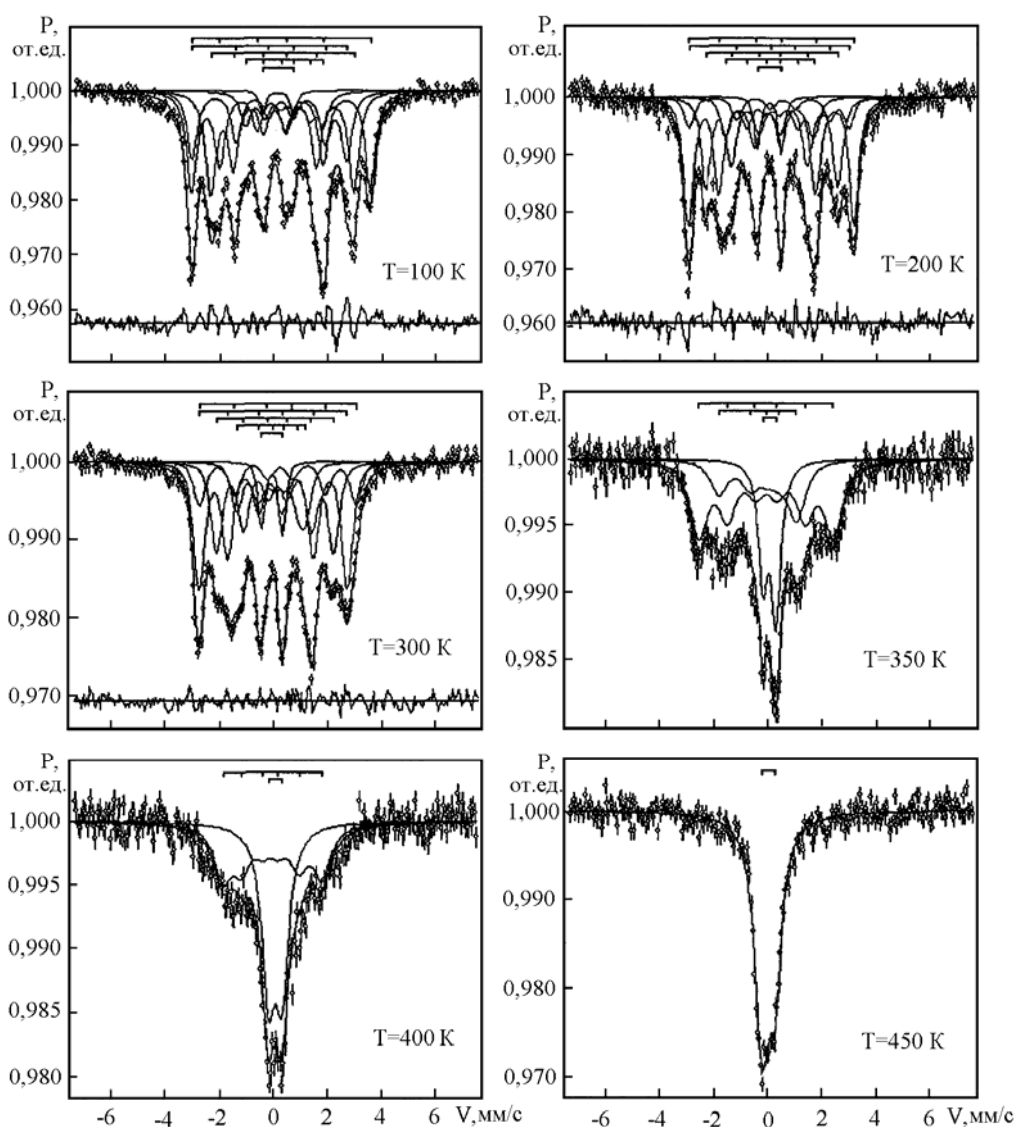


Рис. 5. Мессбауэровские спектры сплава  $Nd(Fe_{0,9}Al_{0,1})_2$  при температурах  $100 \div 450$  К.

На рис. 6 представлены полученные нами в данной модели величины сверхтонких магнитных полей на ядре  $^{57}Fe$  сплава  $Nd(Fe_{0,9}Al_{0,1})_2$  для разных конфигураций окружения:  $m = 0, 1$  и  $2$  в зависимости от температуры.

Кривые  $H(T)$  аналогичны кривым Нееля для намагниченности насыщения и позволяют судить о температуре Кюри для каждого конфигурационного окружения. Сплавы системы  $Nd(Fe_{1-x}Al_x)_2$  при  $x = 0,3$  переходят в парамагнитное состояние. Эту концентрацию можно считать точкой магнитного фазового перехода «ферромагнетизм-парамагнетизм» по концентрации в данных сплавах. В изоструктурной системе сплавов  $Y(Fe_{1-x}Al_x)_2$  этот же переход наблюдается при более низких концентрациях алюминия  $x = 0,15$ .

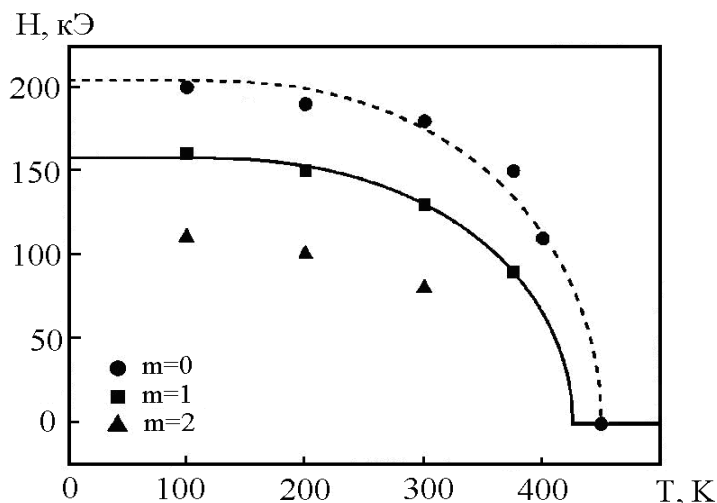


Рис. 6. Температурная зависимость величины СТП для трех основных конфигураций окружения атома железа в сплаве  $Nd(Fe_{0,9}Al_{0,1})_2$ .

Аналогичным образом нами определены температуры Кюри сплавов  $Pr(Fe_{1-x}Al_x)_2$ . На рис. 7 приведены значения температур Кюри данных сплавов, полученные из прямых магнитных измерений, проведенных в поле до 10 кЭ, и мессбауэровских исследований в зависимости от концентрации сплавов. Видно, что во всей области магнитного упорядочения, данные по температурам Кюри полностью совпадают в пределах ошибок измерений. При  $x > 0,4$  данная система в области комнатных температур является парамагнитной, как и система сплавов  $Yb(Fe_{1-x}Al_x)_2$  при  $x \geq 0,3$ .

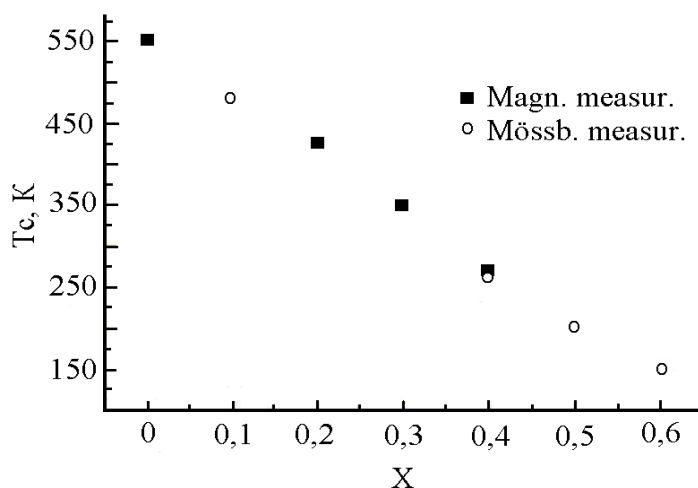


Рис. 7. Зависимость температур Кюри сплавов системы  $\text{Pr}(\text{Fe}_{1-x}\text{Al}_x)_2$  от концентрации алюминия.

**Пятая глава** посвящена исследованиям структуры и магнитных свойств и сверхтонких взаимодействий сплавов систем  $\text{R}(\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x)_2$ , где  $\text{R}=\text{Yb}$ ,  $\text{Ho}$ ,  $\text{Tb}$ ,  $\text{Dy}$  и их дейтеридов. Вопрос о природе магнетизма марганцевой подсистемы в соединениях  $\text{RMn}_2$  вызывает достаточно широкий интерес. Считается, что магнитное упорядочение марганцевой подсистемы в соединениях  $\text{GdMn}_2$  и  $\text{TbMn}_2$  имеет метамагнитный характер, тогда как в других соединениях  $\text{RMn}_2$  марганцевая подрешетка не упорядочивается. Поэтому представляло интерес изучить влияние марганцевой подсистемы на магнетизм сплавов  $\text{R}(\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x)_2$ . Сплавы системы  $\text{Yb}(\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x)_2$  были приготовлены следующих составов по  $x$ : 0; 0,1; 0,2; 0,3; 0,35; 0,4; 0,45; 0,5; 0,55; 0,6; 0,65; 0,7; 0,75; 0,8; 0,85; 0,9; 0,95; 1,0. Система  $\text{Ho}(\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x)_2$  была приготовлена, как и система  $\text{Dy}(\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x)_2$ , в основном, с шагом 0,1 в области однофазности образцов и с более мелким шагом 0,05 в области фазовых превращений. Система  $\text{Tb}(\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x)_2$  приготовлена с шагом 0,2 и с более мелким шагом 0,1 в области структурных фазовых переходов.

Известно, что интерметаллид  $\text{YbFe}_2$  изотипен кубической фазе Лавеса C15, а интерметаллид  $\text{YbMn}_2$  – гексагональной фазе Лавеса C14. Было установлено, что с увеличением концентрации марганца в сплавах системы  $\text{Yb}(\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x)_2$  структурный тип C15 заменяется на C14 с образованием двухфазной области C14+C15, а протяженности фазовых полей на фазовой диаграмме системы  $\text{Yb}(\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x)_2$  определяются концентрацией марганца  $x$  и величиной давления  $P$  (рис. 8). Вблизи концентрации марганца  $x = 0,5$  фазовая диаграмма системы  $\text{Yb}(\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x)_2$  характеризуется наличием двухфазной области, причем ширина этой области уменьшается с увеличением давления, при котором производился синтез. Анализ изменения фазового состава сплавов показал, что внутри двухфазной области возникают дефекты упаковки. Проведенный по методике [2] расчет концентрации дефектов упаковки показал, что в системе образуются дефекты как деформационного, так и двойникового типов.

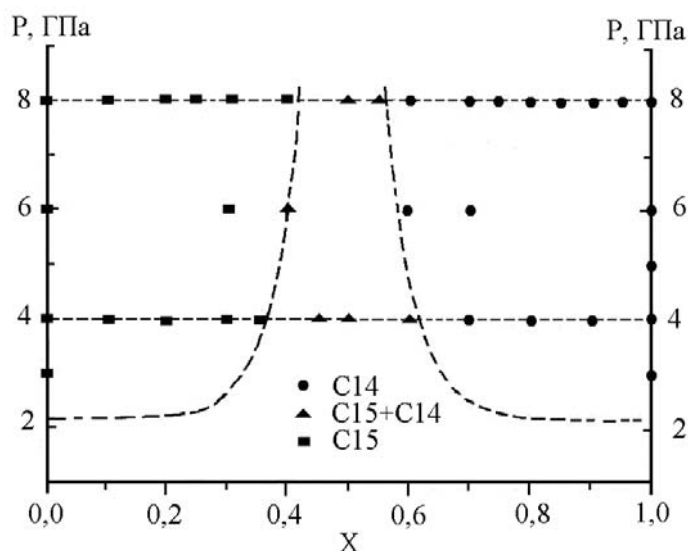


Рис. 8. Фазовая диаграмма системы  $\text{Yb}(\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x)_2$ .

Сплавы квазибинарной системы  $\text{Ho}(\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x)_2$  при обычных условиях синтеза кристаллизуются в зависимости от концентрации марганца либо в структурный тип C15 ( $0 \leq x \leq 0,65$ ), либо в структурный тип C14 ( $0,75 \leq x \leq 1$ ) фаз Лавеса. В узком концентрационном интервале  $0,65 < x < 0,75$  в системе формируется двухфазная структура C14+C15. Нами был проведен синтез системы  $\text{Ho}(\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x)_2$  при давлении до 8,0 ГПа. Рентгеновское исследование образцов показало, что синтез при высоких давлениях не приводит к изменению фазовых границ фаз C14 и C15 и к заметным изменениям их кристаллоструктурных характеристик.

Более сложный тип структурной фазовой диаграммы демонстрируют сплавы систем  $\text{Dy}(\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x)_2$  и  $\text{Tb}(\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x)_2$ . В обеих системах при давлениях синтеза ниже 2 ГПа во всей области концентраций  $0 \leq x \leq 1$  сплавы однофазны и изотипны кубической фазе Лавеса C15. С повышением давления, при котором производился синтез, в области, богатой марганцем ( $0,8 \leq x \leq 1,0$ ), в системе формируется гексагональная фаза, изотипная фазе Лавеса C14 и отделенная от области кубической фазы C15 двухфазной областью C14 + C15. Таким образом, в областях с высокими концентрациями марганца сплавы могут существовать в двух полиморфных модификациях: при высоких давлениях - в гексагональной фазе C14, при низких - в кубической C15.

Совокупность экспериментальных данных по исследованию температурной зависимости намагниченности сплавов системы  $\text{Yb}(\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x)_2$  и эффекта Мессбаура указывает на то, что в 3d-подрешетке возникают сложные магнитные взаимодействия, которые, в свою очередь, приводят к формированию в сплавах псевдобинарной системы  $\text{Yb}(\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x)_2$  магнитной структуры не ферромагнитного, а более сложного типа.

Чувствительным параметром к изменению типа магнитных взаимодействий является магнитострикция. Известно, что магнитострикция – это изменение размеров магнетика при изменении его магнитного состояния. Различают продольную и поперечную магнитострикции. Нами проведены

исследования магнитострикционных свойств сплавов системы  $\text{Ho}(\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x)_2$  в широком температурном интервале от азотных температур до 400 К в поле до 11 кЭ. Продольная магнитострикция сплавов отрицательна в области азотных температур, но в области комнатных температур меняет знак. Аналогично ведет себя и поперечная магнитострикция. Только она меняет знак с положительного на отрицательный. Суммируя полученные данные об инверсии знаков констант продольной и поперечной магнитострикции в зависимости от температуры и магнитного поля, можно представить их в виде диаграммы «поле - температура» (рис. 9).

Из рисунка видно, что магнитная фазовая диаграмма соединения  $\text{HoFe}_2$  состоит из двух областей, одна из которых I соответствует  $\lambda_{\parallel} < 0$ ,  $\lambda_{\perp} > 0$ . Эта область существует при малых полях практически во всем интервале температур от 95 К до  $T_C$ . По мере увеличения магнитного поля эта область сужается по температуре, а область II с  $\lambda_{\parallel} > 0$  и  $\lambda_{\perp} < 0$  расширяется, как и в случае сплава  $x = 0,2$ . В сплаве же состава  $x = 0,6$  при температурах выше азотной все поле фазовой диаграммы занимает область типа II. Этот эффект встречался ранее как в чистых редкоземельных металлах, так и в сплавах, например, в  $\text{Tb}-\text{Y}$  и  $\text{Dy}-\text{Y}$  и является магнитным фазовым переходом из ферромагнитного состояния в геликоидальное.

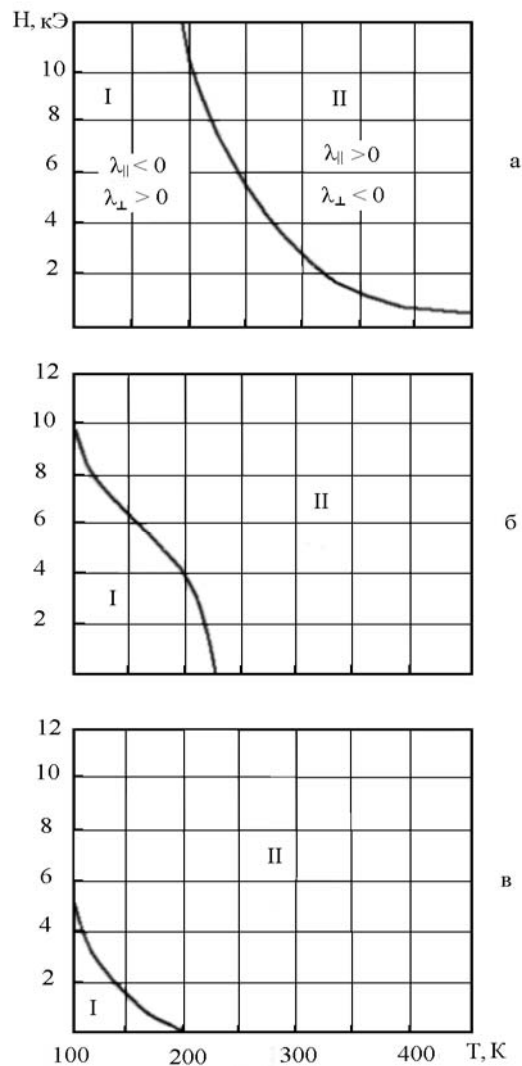


Рис. 9. Фазовые диаграммы сплавов системы  $\text{Ho}(\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x)_2$  в координатах «поле-температура» для составов с  $x=0$ (а); 0,2 (б); 0,4 (в).

С целью изучения влияния дейтерирования на атомно-кристаллическую структуру и ядерно-магнитные характеристики фаз Лавеса нами было проведено дейтерирование сплавов  $\text{Yb}(\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x)_2$  и  $\text{Dy}(\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x)_2$ . Для системы сплавов  $\text{Yb}(\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x)_2$  было установлено, что поглощения дейтерия приводит к образованию твердых растворов внедрения и не вызывает структурных изменений в исходных сплавах. При дейтерировании в сплавах с кубической структурой происходит изотропное увеличение элементарной ячейки, а в сплавах с гексагональной структурой расширение происходит анизотропно вдоль направления  $[001]$ . Показано, что значительная часть дейтерия поглощается дефектами.

Также нами изучено поглощение водорода и дейтерия сплавом  $\text{Dy}(\text{Fe}_{0,05}\text{Mn}_{0,95})_2$ , закристаллизованным в двух полиморфных модификациях С14 и С15. Установлено, что во всех случаях поглощение водорода и дейтерия обеими модификациями С14 и С15 сопровождается увеличением объема элементарных ячеек более чем на 20%. Вместе с тем следует отметить тот факт, что в гексагональную структуру, как водород так и дейтерий внедряются менее активно, нежели в кубическую.

**В шестой главе** приведены результаты исследования структуры, магнитных свойств и сверхтонких взаимодействий на ядре  $^{57}\text{Fe}$  в квазибинарных сплавах  $\text{Nd}(\text{Fe}_{1-x}\text{M}_x)_2$  ( $\text{M} = \text{Mn}, \text{Co}$  и  $\text{Ni}$ ), а также сплавов системы  $\text{Dy}_{1-x}(\text{TbHo})_x\text{Co}_2$ , в которой произведено полное замещение в 3d-подрешетке атомов железа атомами кобальта.

Образцы сплавов системы  $\text{Nd}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2$  имели составы по  $x$ : 0; 0,2; 0,4; 0,6; 0,8; 1,0. В системе  $\text{Nd}(\text{Fe}_{1-x}\text{Ni}_x)_2$  присутствовали следующие составы по  $x$ : 0; 0,1; 0,2; 0,3; 0,4; 0,5; 0,6; 0,7; 0,8; 0,9; 1, а  $\text{Nd}(\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x)_2 - x = 0; 0,1; 0,2; 0,3; 0,4; 0,5$ . Параметры элементарной ячейки соединений  $\text{Nd}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2$  и  $\text{Nd}(\text{Fe}_{1-x}\text{Ni}_x)_2$  и объем, приходящийся на формульную единицу, монотонно уменьшаются с ростом концентрации  $\text{Co}$  и  $\text{Ni}$ , тогда как в системе  $\text{Nd}(\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x)_2$  объем  $V_{\text{ф.е.}}$  монотонно возрастает. Параметры элементарной ячейки исходного для всех систем интерметаллида  $\text{NdFe}_2$ :  $a = 7,447 \pm 0,003 \text{ \AA}$ ,  $V_{\text{эл.яч.}} = 412,99 \pm 0,08 \text{ \AA}^3$ ,  $V_{\text{ф.е.}} = 51,62 \pm 0,06 \text{ \AA}^3$ .

Нами проведено дейтерирование сплавов  $\text{Nd}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2$  и  $\text{Nd}(\text{Fe}_{1-x}\text{Ni}_x)_2$ . Установлено, что интерметаллиды данных систем поглощают от полутора до 3 атомов дейтерия на формульную единицу, что приводит к их аморфизации и частичному распаду с образованием в качестве продуктов распада мелкодисперсионных фаз на основе  $\text{Fe}$ . В работе показано, что размеры этих фаз варьируются от нескольких десятков до  $300 \text{ \AA}$ , т.е. это наноразмерные области (30нм). Сказанное подтверждается данными мессбауэровских исследований.

Сплавы РЗМ с кобальтом демонстрируют оптимальные магнитные свойства в области азотных температур. В работе исследована система



$Du_{1-x}(TbHo)_xCo_2$ , как система с полностью замещенной 3d-подрешеткой железа. Рентгеновское исследование сплавов при низких температурах показало, что в парамагнитной области структура всех сплавов является кубической. Переход в магнитоупорядоченное состояние сопровождается аномалиями теплового расширения, а структура сплавов претерпевает небольшие ( $\approx 10^{-3}$ ) искажения. По рентгеновским данным удалось определить направления осей легкого намагничивания, изучить их зависимость от температуры и состава сплавов и построить спин-ориентационные магнитные фазовые диаграммы в координатах «температура-состав» (рис.10). Из приведенной диаграммы видно, что переход от одной регулярной фазы к другой при изменении температуры или концентрации осуществляется непрерывно т.е. магнитные фазовые переходы типа «порядок-порядок» (спиновая переориентация) представляют собой фазовые переходы II рода. Переход же сплавов в магнитоупорядоченное состояние сопровождается структурными фазовыми переходами дисторсионного типа, имеющими в зависимости от состава характерные черты фазовых переходов I или II рода. Область, в которой сходятся фазовые поля с различным направлением осей легкого намагничивания образует так называемую «тройную» точку, в которой реализуется состояние с полностью или почти полностью скомпенсированной магнитокристаллической анизотропией. Для данной системы это область концентрации  $x = 0,45$ .

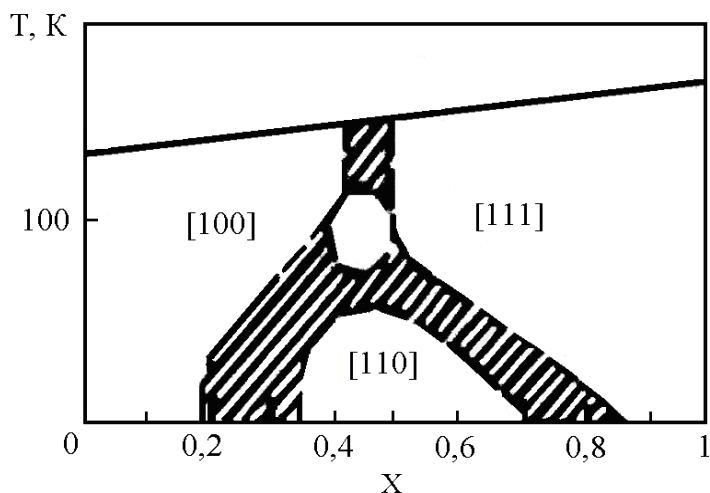


Рис. 10. Спин - ориентационная магнитная фазовая диаграмма системы  $Du_{1-x}(Tb_{0,7}Ho_{0,3})_xCo_2$ .

В этой области концентраций и следует ожидать сплавы с оптимальными магнитоупорядоченными характеристиками. Как показано автором этой концепции профессором Илюшиным А.С. оптимальными магнитными характеристиками обладают не двойные интерметаллические соединения типа  $RbV_2$ , а многокомпонентные сплавы на их основе. Поэтому в данной работе были проведены измерения продольной магнитоупорядоченности на поликристаллических образцах  $Du_{1-x}(Tb_{0,7}Ho_{0,3})_xCo_2$  при температуре 80К в магнитных полях напряженностью до 10 КЭ (рис. 11). Видно, что наибольшие значения  $\lambda_{II}$  демонстрируют сплавы промежуточных составов  $x = 0,45$  и  $x = 0,5$ , находящиеся в области «тройной» точки.

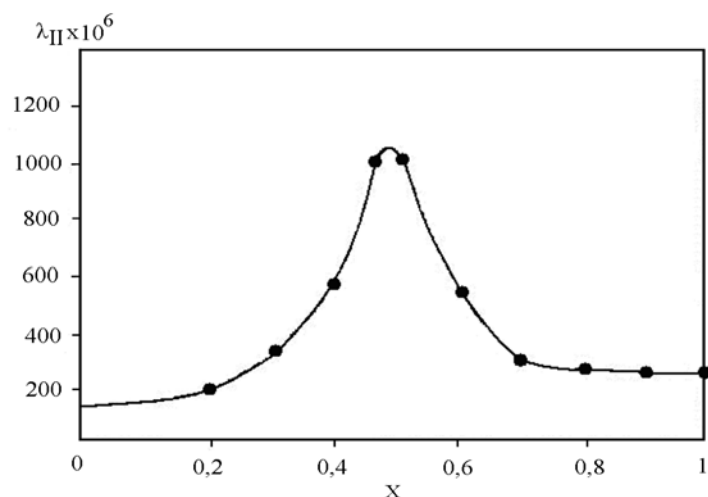


Рис. 11. Зависимость константы продольной магнитострикции  $\lambda_{||}$  сплава  $Dy_{1-x}(Tb_{0,7}Ho_{0,3})_xCo_2$  от концентрации гольмия.

**Седьмая глава** посвящена исследованию атомно-кристаллической структуры, магнитных, магнитострикционных свойств, обменных и сверхтонких взаимодействий в системах  $Tb_{1-x}Zr_xFe_2$ ,  $Er_{1-x}Zr_xFe_2$  и  $Gd_{1-x}Zr_xCo_2$ , полученных при обычных условиях синтеза. В сплавах данных систем производится замещение трехвалентных атомов редкоземельного элемента четырехвалентным Zr с внешней электронной конфигурацией  $4d^25s^2$ , что должно привести к изменению концентрации d – электронов и, следовательно, характера обменных и сверхтонких взаимодействий, величина которых определяется степенью поляризации зонных электронов.

Для решения этой задачи нами были синтезированы сплавы указанных систем во всех концентрационной области замещения  $x = 0 \div 1$ . Однако рентгеноструктурный анализ показал, что в сплавах систем  $Tb_{1-x}Zr_xFe_2$ ,  $Er_{1-x}Zr_xFe_2$  однородные твердые растворы удается получить лишь в ограниченной области концентраций циркония  $0 \leq x \leq 0,2$  и  $0,8 \leq x \leq 1,0$  для  $Tb_{1-x}Zr_xFe_2$  и  $0 \leq x \leq 0,2$  для  $Er_{1-x}Zr_xFe_2$ . В системе  $Gd_{1-x}Zr_xCo_2$  возможно образование твердых растворов замещения во всей области концентраций циркония  $x = 0 \div 1$ .

Известно, что соединение  $TbFe_2$  обладает гигантской магнитострикцией. Его продольная магнитострикция положительна и при 77 К в поле 17 кЭ  $\lambda_{||} = 1,200 \cdot 10^{-3}$ . С ростом параметра замещения x в областях однофазности образцов системы  $Tb_{1-x}Zr_xFe_2$  магнитострикционные константы, температуры Кюри сплавов, а также СТП на ядрах  $^{57}Fe$  и  $^{91}Zr$  и диполь-дипольные вклады в СТП на ядре  $^{57}Fe$  изменяются линейно, впрочем, как и в системе  $Er_{1-x}Zr_xFe_2$ . Только магнитный момент атома железа слабо изменяется во всей области концентрации циркония в обеих системах и равен  $1,7\mu_B \pm 0,05 \mu_B$ . Этот факт свидетельствует об устойчивости электронной конфигурации атомов железа при замещении трехвалентных ионов РЗМ четырехвалентным цирконием, что было подтверждено расчетами параметров электронной структуры и интегралов s-f и s-d- обмена в модели косвенного обмена РККИ. Для определения параметров электронной

структуры и интегралов s-f- и s-d - обменных взаимодействий из экспериментальных данных мы воспользовались результатами теории косвенного обмена, согласно которой величина сверхтонкого поля  $H_{CT}$  за счет поляризации электронов проводимости, магнитный вклад в электросопротивление, энергия межподрешеточного обменного взаимодействия подрешеток тербий – железо  $W_{fd}^{обм}$  равны соответственно:

$$H_{CT} = \frac{m^* k_F^4 \Gamma_{sf} A_{CT} \langle S_z \rangle}{\pi^3 \hbar^2 g_y \mu_y N^2} \sum_{Tb} F_i(x), \quad (1)$$

$$\rho_{mag} = \frac{3\pi m^*}{2e^2 \hbar E_F V_0} \{ \nu G_f A_{sf}^2 + (1-\nu) G_d A_{sd}^2 + \nu(\nu-1) [S_f A_{sd}]^2 \}, \quad (2)$$

$$W_{fd}^{обм} = \frac{m^* k_F^4}{N^2 \hbar^2 \pi^3} \Gamma_{sf} \Gamma_{sd} S_f^z S_d^z \sum_{Fe} F_i(x), \quad (3)$$

где  $A_{CT}$  – константа сверхтонкого взаимодействия,  $\Gamma_{sf}=A_{sf}/V_0$ ,  $\Gamma_{sd}=A_{sd}/V_0$  – интегралы s-f- и s-d-обмена;  $V_0$  – объем элементарной ячейки;  $N$  – число узлов решетки;  $m^*$  – эффективная масса электронов проводимости;  $k_F$  – волновой вектор на поверхности Ферми,  $E_F$  – энергия Ферми;  $S_d$ ,  $S_f$  и  $G_d$ ,  $G_f$  – спины и факторы де Женна атомов Fe и Tb соответственно,  $\nu$  – суммарная молярная концентрация Tb и Zr,  $F(x)$  – функция Рудермана - Киттеля. Величина  $k_F$  определялась для электронов проводимости в приближении эффективной массы. В дальнейших расчетах предполагается, что величины  $k_F$ ,  $\Gamma_{sd}$ ,  $\Gamma_{sf}$  остаются неизменными в области замещения вблизи крайних составов. Полученные значения  $k_F$  используются для анализа результатов измерения электросопротивления. Магнитная часть электросопротивления  $\rho_{mag}$  находилась из кривой температурной зависимости электросопротивления экстраполяцией высокотемпературного участка кривой к  $T = 0$  К. Найденное значение  $\rho_{mag}$  подставлялась в выражение (2), полученное для редкоземельных сплавов Деккером [9]. Совместное решение уравнений (1) и (2) позволило определить для  $ZrFe_2$  и  $Tb_{0,2}Zr_{0,8}Fe_2$  значения произведений параметров:  $\Gamma_{sd} \bar{m}^* = 0,2$  эВ;  $\Gamma_{sf} \bar{m}^* = 0,14$  эВ, где  $\bar{m}^*$  – приведенное значение эффективной массы носителей, т.е.  $\bar{m}^* = m^*/m_0$ . Для определения  $\bar{m}^*$  выражение для энергии межподрешеточного обменного взаимодействия в теории молекулярного поля сравнивалось с выражением (3):

$$W_{fd}^{обм} = \mu_B g S_f H_{fd}^{обм}, \quad (4)$$

где  $H_{fd}^{обм}$  – эффективное обменное поле, действующее на редкоземельные атомы со стороны подрешетки атомов железа. С учетом величины  $H_{fd}^{обм} = 3,6 \cdot 10^6$  Э было получено  $\Gamma_{sf} \Gamma_{sd} \bar{m}^* = 0,028$  эВ. Отсюда, используя выражение для  $\Gamma_{sf} \bar{m}^*$ ,  $\Gamma_{sd} \bar{m}^*$ , вычислялись параметры, характеризующие систему электронов проводимости для  $Zr_{0,8}Tb_{0,2}Fe_2$ ,  $Zr_{0,9}Tb_{0,1}Fe_2$  и  $ZrFe_2$ :  $\Gamma_{sd} = 0,2$  эВ;  $\Gamma_{sf} = 0,14$  эВ;  $m^* = 1,0$ . Из расчетов видно, что в  $Tb_{1-x}Zr_xFe_2$  эффективная масса электронов проводимости равна массе свободного

электрона в отличие от системы с иттрием, для которой  $m^* = 3$ . Это свидетельствует о слабой гибридизации s- и d-зон в данной системе сплавов. Более интересной оказалась система  $Gd_{1-x}Zr_xCo_2$ . Известно, что в соединениях  $RCO_2$  магнитный момент Co наводится обменным полем, действующим со стороны РЗМ подрешетки. Поэтому представляло интерес исследовать влияние «добавочного» 4d-электрона Zr на величину f-d-взаимодействия. На рис. 12 приведены все магнитные характеристики сплавов системы, определенные из исследований намагниченности и парамагнитной восприимчивости. Магнитный момент  $\mu_{Co}$ , приходящийся на ион кобальта при 4,2 К, оценивался из значения магнитного момента насыщения, рассчитанного на формульную единицу  $\mu_{ф.ед}$  при 4,2 К в предположении, что магнитный момент иона Gd равен его значению для изолированного трехвалентного иона  $\mu_{Gd} = 7\mu_B$  ( $\mu_B$  - магнетон Бора). Как видно из рисунка, в этой системе сплавов, в отличие от предыдущих систем с железом, магнитный момент кобальта изменяется в довольно широких пределах от  $1,06\mu_B$  в  $GdCo_2$  до  $0,03\mu_B$  в  $Gd_{0,5}Zr_{0,95}Co_2$ . Соединение  $ZrCo_2$  является парамагнетиком Паули.

Уменьшение  $\mu_{Co}$  при увеличении концентрации Zr обусловлено заполнением гибридизированной d-зоны и уменьшением обменного расщепления подзон с положительным и отрицательным значениями спина.

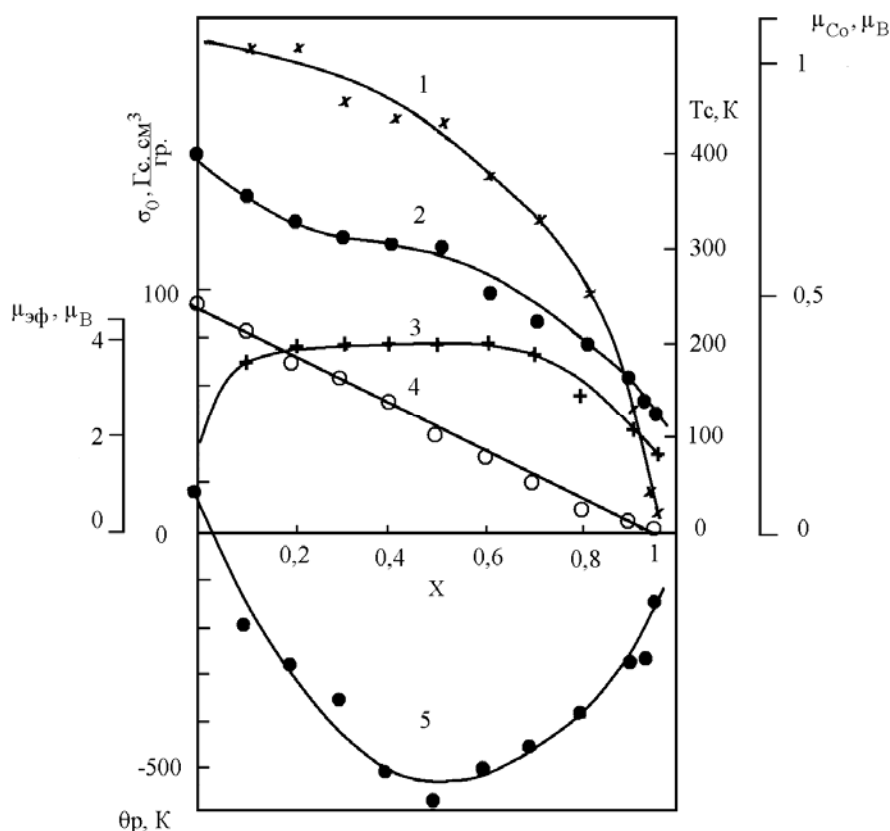


Рис. 12. Зависимость магнитного момента кобальта  $\mu_{Co}$  (кр. 1), температуры Кюри  $T_c$  (кр. 2), намагниченности насыщения  $\sigma_0$  (кр. 4), эффективного магнитного момента кобальта  $\mu_{эф}$  (кр.3) и

парамагнитной точки Кюри  $\theta_p$  (кр. 5) соединений  $Gd_{1-x}Zr_xCo_2$  от концентрации циркония.

Нелинейное поведение  $T_c$  с увеличением концентрации циркония в системе  $Gd_{1-x}Zr_xCo_2$  можно объяснить как изменением эффективного спина РЗМ - подрешетки, так и концентрации электронов проводимости, тогда как в изоструктурной системе сплавов  $Gd_{1-x}Y_xCo_2$  изменяется только эффективный спин. Чувствительным параметром к электронной структуре сплавов является магнитострикция. Полученная нами зависимость магнитострикционных констант от концентрации  $Zr$  в  $Gd_{1-x}Zr_xCo_2$  свидетельствует о существенном изменении электронной структуры ионов, ответственных за магнитострикцию. Таковыми, как известно, являются ионы кобальта, так как ион  $Gd^{+3}$  находится в S-состоянии и эффекты кристаллического поля можно не принимать во внимание.

Различное влияние концентрации d - электронов  $Zr$  на магнетизм сплавов  $RFe_2$  и  $RCo_2$  обусловлена, на наш взгляд тем, что d-электроны кобальта являются более коллективизированными, чем соответствующие электроны железа. ЯМР исследования сплавов  $Gd_{1-x}Zr_xCo_2$  позволили нам установить, что эта коллективизация носит неоднородный характер. Поведение атомов кобальта при замещении гадолиния немагнитными ионами  $Zr^{+4}$  изучалось с помощью ядерного «спинового» эха при температуре 77 К. Для исходного соединения  $GdCo_2$  резонансная частота равна 62 МГц, что соответствует сверхтонкому полю  $H_n = 61,5$  кЭ. Замещение гадолиния цирконием приводит к уменьшению резонансной частоты. Кроме того, при концентрации  $x \geq 0,2$  со стороны низких частот появляется дополнительный пик - сателлит. Его интенсивность незначительно возрастает с ростом концентрации циркония, в то время как интенсивность основной линии падает. На рис. 13 представлены резонансные спектры ядер  $^{59}Co$  в  $Gd_{0,6}Zr_{0,4}Co_2$ , полученные при 77 К.

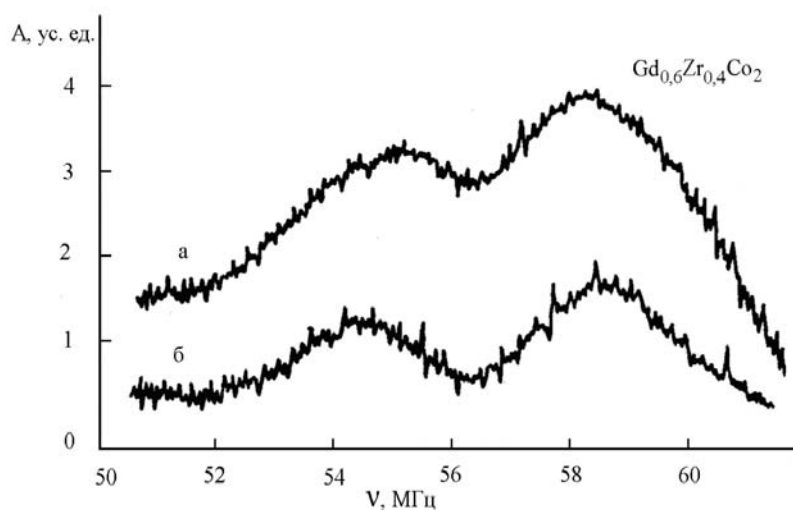


Рис. 13. ЯМР спектр интерметаллида  $Gd_{0,6}Zr_{0,4}Co_2$  в отсутствие магнитного поля (а) и при наложении внешнего магнитного поля  $H = 500$  Э (б).

При наложении внешнего магнитного поля  $H = 500 \text{ Э}$  «высокочастотный» спутник смещается вверх по частоте на 0,5 МГц. При этом «низкочастотный» уменьшает свою резонансную частоту примерно на столько же, указывая тем самым на различное направление сверхтонкого поля, соответствующего наблюдаемым спутникам, относительно направления микроскопической намагниченности. Как показали эксперименты, высокочастотный спутник наших спектров соответствует ионам кобальта с  $\mu_{Co} = 1\mu_B$ , «низкочастотный» - состоянию Co с  $\mu_{Co} = 0$ .

Возникновение такого магнитного состояния атомов кобальта можно рассматривать как результат перехода d-электронов от циркония к атомам кобальта, в результате чего состояние последних, близкое к  $3d^9$ , переходит в состояние  $3d^{10}$  и обменное расщепление 3d-состояния исчезает, что свидетельствует о более сильной «гибридизации» 4d-зоны циркония с 3d-зоной кобальта, чем в аналогичных сплавах с железом.

**В заключении** приводятся основные результаты и выводы диссертационной работы.

### **ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ:**

I. Методом синтеза при обычных и высоких давлениях приготовлены девятнадцать серий квазибинарных систем сплавов редкоземельных металлов с 3d - переходными металлами со структурами фаз Лавеса C14 и C15:

- |                            |                              |
|----------------------------|------------------------------|
| 1) $Yb_{1-x}Y_xFe_2$ ,     | 11) $Er_{1-x}Tb_xMn_2$ ,     |
| 2) $Sm_{1-x}Tb_xFe_2$ ,    | 12) $Ho_{1-x}Tb_xMn_2$ ,     |
| 3) $Y(Fe_{1-x}Al_x)_2$ ,   | 13) $Nd(Fe_{1-x}Mn_x)_2$ ,   |
| 4) $Yb(Fe_{1-x}Al_x)_2$ ,  | 14) $Nd(Fe_{1-x}Co_x)_2$ ,   |
| 5) $Pr(Fe_{1-x}Al_x)_2$ ,  | 15) $Nd(Fe_{1-x}Ni_x)_2$ ,   |
| 6) $Nd(Fe_{1-x}Al_x)_2$ ,  | 16) $Dy_{1-x}(TbHo)_xCo_2$ . |
| 7) $Yb(Fe_{1-x}Mn_x)_2$ ,  | 17) $Tb_{1-x}Zr_xFe_2$ ,     |
| 8) $Ho(Fe_{1-x}Mn_x)_2$ ,  | 18) $Er_{1-x}Zr_xFe_2$ ,     |
| 9) $Tb(Fe_{1-x}Mn_x)_2$ ,  | 19) $Gd_{1-x}Zr_xCo_2$ .     |
| 10) $Dy(Fe_{1-x}Mn_x)_2$ , | Всего – 208 сплавов.         |

Проведено комплексное изучение их структурных, магнитных и тепловых свойств с использованием современных физических методов.

II. Для всех исследованных систем сплавов определены фазовый состав и кристаллоструктурные, магнитные, магнитострикционные, тепловые и ядерно-магнитные характеристики, изучены структурно-магнитные и спин-ориентационные фазовые переходы и установлены закономерности, определяющие формирование у сплавов квазибинарных систем оптимальных магнитострикционных свойств.

III. Изучены спин - ориентационные магнитные и структурные фазовые переходы, приводящие к дисторсионным деформациям кубической структуры сплавов. Показано, что структурная деформация обусловлена спонтанной магнитострикцией. По данным температурных рентгенодифракционных измерений определены коэффициенты спонтанной магнитострикции в сплавах квазибинарных систем

$\text{Sm}_{1-x}\text{Tb}_x\text{Fe}_2$ . Установлено, что в системе  $\text{Sm}_{1-x}\text{Tb}_x\text{Fe}_2$  изотипное замещение атомов самария атомами тербия приводит к смене знака коэффициента спонтанной магнитострикции  $\lambda_{111}$ .

Показано, что спин - ориентационная диаграммы сплавов  $\text{Dy}_{1-x}(\text{TbHo})_x\text{Co}_2$  имеют вид так называемой «тройной» точки, вблизи которой следует ожидать сплавы с оптимальными магнитострикционными свойствами.

IV. Изучены сорбционные свойства сплавов квазибинарных систем  $\text{Nd}(\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x)_2$ ,  $\text{Nd}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2$ ,  $\text{Yb}(\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x)_2$  и  $\text{Dy}(\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x)_2$  определены закономерности изменения их структурных и магнитных свойств при насыщении дейтерием. Установлено, что в процессе дейтерирования в сплавах систем  $\text{Nd}(\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x)_2$  и  $\text{Nd}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2$  происходит их аморфизация и частичный распад с образованием мелкодисперсионных фаз на основе железа.

В системе  $\text{Yb}(\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x)_2$  процесс поглощения дейтерия в сплавах с кубической структурой C15 происходит изотропно, а в сплавах с гексагональной структурой C14 анизотропно с распределением атомов дейтерия преимущественно по плоскостям (001).

Показано, что сплавы системы  $\text{Dy}(\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x)_2$  в модификации C14 поглощают меньшее количество атомов дейтерия, чем те же сплавы в модификации C15.

V. Во всех сплавах методом ядерного–гамма резонанса определены значения сверхтонких магнитных полей на ядрах  $^{57}\text{Fe}$ , изучены их зависимости от локальных атомных конфигураций окружения и определены изотропный и анизотропный вклады в сверхтонкие магнитные поля и вклад от поляризации электронов проводимости.

VI. Для сплавов системы  $\text{Tb}_{1-x}\text{Zr}_x\text{Fe}_2$  произведен расчет параметров электронной структуры и интегралов s-f и s-d-обмена в модели косвенного обмена РККИ. Показано, что электронная конфигурация ядра  $^{57}\text{Fe}$  остается неизменной при изменении соотношения атомов Tb и Zr, окружающих атом железа, несмотря на наличие «добавочного» 4d-электрона у атома циркония. Для сплавов системы  $\text{Gd}_{1-x}\text{Zr}_x\text{Co}_2$  установлено наличие более сильной «гибридизации» 4d-зоны циркония с 3d-зоной кобальта, чем в аналогичных сплавах с железом.

### **Основные публикации по теме диссертационной работы**

#### **Статьи, опубликованные в журналах из списка ВАК:**

1. Никитин С. А., Бислиев А.-Х.М., Куприянов А.К., Умхаева З.С. Сверхтонкие взаимодействия и параметры электронной структуры в  $\text{Tb}_{1-x}\text{Zr}_x\text{Fe}_2$ . - Известия АН СССР. Сер. Физика. 1989, т.52, №9, с.1741-1744.
2. Бислиев А.-Х.М., Умхаева З.С., Никитин С. А., Илюшин А.С. Структурное состояние сплавов квазибинарной системы  $\text{Tb}_{1-x}\text{Zr}_x\text{Fe}_2$ . - ФММ, 1989, т.67, в.3, с.544-546.

3. Никитин С.А., Бислиев А.-Х.М., Куприянов А.К., Умхаева З.С. Магнитные свойства и сверхтонкие взаимодействия в фазах Лавеса  $Gd_{1-x}Zr_xFe_2$ . - ФТТ, 1989г., т.31, №9, с.231-233.
4. Куприянов А.К., Никитин С.А., Сальникова А.М., Умхаева З.С. Обнаружение немагнитного состояния кобальта в магнитных соединениях  $Gd_{1-x}Zr_xCo_2$ . - ФТТ, 1989г., т.31, №11, с.297-299.
5. Куприянов А.К., Никитин С.А., Чистяков О.Д., Умхаева З.С. Влияние замещения гадолиния цирконием на магнитные свойства и СТВ соединений  $Gd_{1-x}Zr_xCo_2$ . - ЖЭТФ, 1991, т.99, в.1, с.286-294.
6. Никитин С.А., Куприянов А.К., Умхаева З.С. Температурные и концентрационные зависимости обменной и зонной магнитострикции в соединениях  $Gd_{1-x}Zr_xCo_2$ . - Вестник МГУ. Сер.3. Физика. Астрономия. 1997г., №2, с.20-24.
7. Илюшин С.А., Умхаева З.С., Фиров А.И., Цвященко А.В., Никанорова И.А. Структурные превращения в сплавах квазибинарной системы  $Yb(Fe_{1-x}Al_x)_2$ , синтезированных при высоких давлениях. - Перспективные материалы. 2008г., ч.1, вып.6, с.170 -172.
8. Илюшин С.А., Русаков В.С., Никанорова И.А., Умхаева З.С., Фиров А.И., Цвященко А.В. Структура и сверхтонкие взаимодействия ядер железа в редкоземельных интерметаллидах  $Yb_{1-x}Y_xFe$ , синтезированных при высоких давлениях. - Перспективные материалы, 2008, ч.1, вып.6, с.408 - 413.
9. Опаленко А.А., Илюшин А.С., Фиров А.И., Солодов Е.В., Умхаева З.С. Структурные и магнитные фазовые превращения в разбавленных фазах Лавеса  $Pr(Fe_{1-x}Al_x)_2$ . - ФТТ, 2011г., том 53, вып.10, с. 1963-1968.
10. Солодов Е.В., Опаленко А.А., Фиров А.И., Илюшин А.С., Умхаева З.С. Рентгеноструктурные, мессбауэровские и магнитные исследования сплавов системы  $Y(Fe_{1-x}Al_x)_2$ . - Вестник МГУ. Серия 3. Физика. Астрономия. 2011г., №3, с. 59-64.
11. Илюшин А.С., Опаленко А.А., Фиров А.И., Солодов Е.В., Умхаева З.С. Сверхтонкие взаимодействия в сплаве  $Nd(Fe_{0,9}Al_{0,1})_2$ . - Вестник МУ. Серия 3. Физика. Астрономия. 2012г., №1, с.138-140.
12. Илюшин А.С., Опаленко А.А., Фиров А.И., Солодов Е.В., Умхаева З.С. Рентгеновские и мессбауэровские исследования разбавленных фаз Лавеса  $Nd(Fe_{1-x}Al_x)_2$ . - Перспективные материалы. 2012г., №3, с. 92-96.
13. Илюшин А.С., Солодов Е.В., Умхаева З.С. Структурные и магнитные превращения в сплавах псевдобинарной системы  $(Sm_{1-x}Tb_x)Fe_2$ . - Перспективные материалы, 2013г., №11, с.42-47.

**Статьи в других изданиях:**

14. Никитин С.А., Куприянов А.К., Умхаева З.С. Ядерный магнитный резонанс на ядрах  $Co^{59}$  в соединениях  $Gd_{1-x}Zr_xCo_2$ . - Сборник материалов III Всесоюзного совещания по сверхтонким взаимодействиям СТВ-III. М., МГУ, 1991г., с.219-223.
15. Umkhaeva Z.S., Nikitin S.A. Magnetic and magnetostriction properties of  $Gd_{1-x}Zr_xCo_2$  intermetallic compounds. - Abstracts of the European Conference «Physics of Magnetism -96». Poland, Poznan, 1996г., p.86.



16. Илюшин А.С., Никанорова И.А., Умхаева З.С., Машаев С.-М. Ш., Гудаев М.-А.А. Магнотстрикция фаз высокого давления в сплавах квазибинарной системы  $\text{Ho}(\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x)_2$ . - Деп. ВИНТИ. Москва, 1997г., 26С.
17. Илюшин А.С., Опаленко А.А., Никитин С. А., Умхаева З.С., Фиров А.И. Магнитные, рентгеноструктурные и мессбауэровские исследования сплавов системы  $\text{Tb}_{0,3}\text{Dy}_{0,7}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2$ . - Сборник трудов XX Международной школы-семинара «Новые магнитные материалы микроэлектроники НМММ-20». М., МГУ им. М.В. Ломоносова, 2006г., с.1142-1144.
18. Умхаева З.С., Никанорова И.А., Перепонова М.А., Илюшин С.А., Русаков В.С. Структура и СТВ в фазах высокого давления в системе  $\text{Yb}(\text{Fe}_{1-x}\text{Al}_x)_2$ . - Сборник трудов XX Международной школы-семинара «Новые магнитные материалы микроэлектроники НМММ -20». М., МГУ им. М.В. Ломоносова, 2006г., с.1126-1128.
19. Rusacov V.S., Ilyushin A.S., Nikanorova I.A., Umkhaeva Z.S., Tsvjatshenko A.V. Hyperfine interaction of nuclei  $^{57}\text{Fe}$  in alloys  $\text{Yb}_{1-x}\text{Y}_x\text{Fe}_2$ . - Moscow International Symposium on magnetism. MISM-2008. Abstracts. М., MSU. 2008г., p.745.
20. Илюшин А.С., Никанорова И.А., Экажев А.М., Умхаева З.С. Магнитоупругие свойства сплавов квазитернарной системы  $(\text{DyTbHo})\text{Co}_2$ . - Сборник трудов 21 Международной конференции «Новые магнитные материалы микроэлектроники НМММ -21». М., МГУ им. М.В. Ломоносова, 2009г., с. 681-683.
21. Солодов Е.В., Опаленко А.А., Фиров А.И., Илюшин А.С., Корнилова А.А., Умхаева З.С. Магнитные превращения в разбавленных фазах Лавеса  $\text{Y}(\text{Fe}_{1-x}\text{Al}_x)_2$ . - Сборник трудов X Международного семинара «Магнитные фазовые переходы». Махачкала. 2010г., с. 84-87.
22. Илюшин А.С., Умхаева З.С. Фазы высокого давления в квазибинарных системах редкоземельных интерметаллидов. - РЭНСИТ: радиоэлектроника, наносистемы, информационные технологии. 2011г., т.3, №1, с.25-34.
23. Umkhaeva Z., Ilyushin A. Structure and magnetic properties of alloys in system  $(\text{Sm}_{1-x}\text{Tb}_x)\text{Fe}_2$ . - Book of Abstracts Moscow International Symposium on Magnetism MISM-2011. М.: M.V.Lomonocov state university. 2011г., p.395.
24. Solodov E.V., Opalenko A.A., Firov A.I., Ilyushin A.S., Umkhaeva Z.S. Hyperfine magnetic field in dilute Laves phases  $\text{Tb}(\text{Fe}_{1-x}\text{Al}_x)_2$ . - Сборник тезисов XII Международной конференции «Мессбауэровская спектроскопия и ее применения». Суздаль, 2012г., p.57.

#### **ЦИТИРУЕМАЯ ЛИТЕРАТУРА:**

1. Тейлор К. Интерметаллические соединения редкоземельных металлов.- М.: Мир, 1974. 221 с.
2. Илюшин А.С. Введение в структурную физику интерметаллических соединений. - М.: МГУ, 1984. 99 с.
3. Гшнайнднер К., Айринг Л. Физика и химия редкоземельных элементов.- М.: Металлургия, 1982. 336 с.

4. Никитин С.А. Магнитные свойства редкоземельных металлов и их сплавов. - М.: МГУ, 1989. 248 с.
5. 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.
6. Николаев В.И., Русаков В.С., Федоренко И.В. Методы мессбауэровских исследований спиновой переориентации.- М.: МГУ, 1988, 108 с.
7. Русаков В.С. Мессбауэровская спектроскопия локально неоднородных систем. – Алматы, 2000, 430 с.
8. Илюшин А.С. Структурные фазовые переходы и спиновые переориентации в редкоземельных фазах Лавеса. - Дис. докт. физ. - мат. наук. М.: МГУ, 1988, 312 с.
9. Dekker A.J. Electrical resistivity of metals and alloys containing localized magnetic moments. – J. Appl. Phys., 1965, v. 36, №3, pt.2, p. 906-912.