

УДК 539.172.3 : 539.2

© 1991

## МЕССБАУЭРОВСКАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ АТОМНО-РАЗУПОРЯДОЧЕННЫХ ЖЕЛЕЗО-ПАЛЛАДИЕВЫХ СПЛАВОВ

С. В. Придвижкин, Б. В. Рыженко, Ф. А. Сидоренко,  
П. В. Гельд

Проведено мессбауэровское исследование локальных магнитных характеристик атомно-разупорядоченных  $\text{Fe}_{1-x}\text{Pd}_x$  сплавов ( $0.49 \leq x \leq 0.75$ ) при комнатной температуре и 77 К. Рассчитаны функции распределения эффективных магнитных полей  $P(H)$  и локальных магнитных моментов  $P(\mu_{\text{Fe}})$ . Показано, что зависимость магнитных моментов атомов железа исследуемых сплавов от локального атомного окружения имеет существенно нелинейный вид, причиной чего, видимо, является изменение электронной подсистемы. Предложена методика обработки мессбауэровских спектров, позволяющая определять дисперсии распределений всех сверхтонких взаимодействий и ковариации между ними.

Практически все физические свойства концентрированных  $\text{Fe}_{1-x}\text{Pd}_x$  сплавов ( $x=0.45 \div 0.75$ ) свидетельствуют о заметной их корреляции со структурными характеристиками. Упорядочение атомов компонент приводит к реализации сверхструктур двух типов:  $L1_0$  (при  $0.50 \leq x < 0.62$  [1] или  $\sim 0.67$  [2]) и  $L1_2$  (при  $0.67 < x \leq 0.75$  [1, 2]). При этом существенно изменяются электрические [2] и магнитные [1] свойства препаратов. Критическая концентрация  $x=0.67$  является точкой экстремумов на изотермах электросопротивления  $\rho(x)$ , концентрационных зависимостей атомного  $T_K$  и магнитного  $T_C$  превращений [2]. Существующая корреляция между зависимостями  $T_K(x)$  и  $\rho(x)$  в упорядоченных сплавах позволила авторам [2] сделать вывод о магнитной природе аномального (резкого увеличения при упорядочении и отмеченного максимума) поведения электросопротивления. В то же время аналогичное поведение  $\rho(x)$  для разупорядоченных образцов, в которых при увеличении  $x$  (от 0.50 до 0.75) не происходит ни изменения типа атомной структуры, ни магнитных концентрационных переходов (ферромагнетик во всей области рассматриваемых составов с  $T_C$  выше 550 К [3]), невозможно объяснить с данных позиций.

Имеется ряд других особенностей усредненных по кристаллу макроскопических свойств  $\text{Fe}_{1-x}\text{Pd}_x$ -сплавов, требующих для своей интерпретации привлечения данных локального характера. Так, только с учетом влияния эффектов локального окружения (ЭЛО) на магнитные моменты атомов удалось удовлетворительно описать концентрационные зависимости среднего магнитного момента на атом, рассчитанные на основе данных спонтанной намагниченности [4], которые существенно отличались от обычного закона смешения. Также невозможно получить даже качественного согласия экспериментальных зависимостей среднего эффективного магнитного поля на ядрах  $^{57}\text{Fe}$  (установленных из мессбауэровских спектров (МС) упорядоченных и разупорядоченных образцов [4]) с их теоретическими расчетами в модели постоянных магнитных моментов атомов компонент.

Что касается локальных магнитных характеристик, т. е. оценки локальных магнитных моментов атомов железа и палладия, то, как показали

исследования атомной и спиновой корреляций в Fe, Pd-сплавах с помощью метода диффузного рассеяния рентгеновских лучей и нейтронов [5], средний магнитный момент на атомах железа растет от 2.8  $\mu_B$  до 3.0  $\mu_B$  при увеличении  $x$  от 0.50 до 0.75 при практически постоянном  $\mu_{Pd}$  ( $\sim 0.3 \mu_B$ ).

Результаты мессбауэровских исследований Fe<sub>1-x</sub>Pd<sub>x</sub>-сплавов [4], направленные на изучение локальных магнитных моментов атомов на основе совокупности данных о концентрационных зависимостях средних магнитных полей  $\bar{H}$  для упорядоченных и разупорядоченных образцов, показали, что величины  $\mu_{Fe}$  и  $\mu_{Pd}$  зависят от локального атомного окружения (ЛАО). Более того, была отмечена существенная нелинейность этих зависимостей, возрастающая с увеличением содержания палладия.

Таким образом, анализ имеющихся результатов исследований сплавов Fe<sub>1-x</sub>Pd<sub>x</sub> показывает, что если микроскопические свойства были изучены достаточно полно, то описание локальных магнитных характеристик основывалось на данных магнитометрических и нейтронографических методов, позволяющих получать строго интегральную информацию. Оценки же магнитных моментов атомов железа и палладия, проведенные из мессбауэровских исследований [4], требовали дальнейшего уточнения, так как интерпретация зависимостей  $\bar{H}$  от состава и состояния образцов проводилась практически без учета возможного изменения эффективного поля, вызываемого анизотропными вкладами в сплавах с ГЦТ кристаллической решеткой (при  $0.50 \leq x \leq 0.62$ ).

Все вышесказанное предопределило проведение более тщательных дополнительных исследований локальных магнитных характеристик Fe<sub>1-x</sub>Pd<sub>x</sub>-сплавов на основе изучения МС разупорядоченных образцов, не обладающих ни магнитными, ни структурными концентрационными превращениями.

## 1. Методика проведения эксперимента и обработки мессбауэровских спектров

Исследования проводились на серии образцов сплавов Fe<sub>1-x</sub>Pd<sub>x</sub>, изготовленных из железа марки ВЗ и палладия чистотой 99.99 % в герметичной печи МВП-3М в атмосфере гелия (образцы были обогащены изотопом <sup>57</sup>Fe до 20 %). Содержание палладия в них варьировалось от 49 до 75 ат. % ( $x=0.49, 0.50, 0.51, 0.55, 0.62, 0.67, 0.72, 0.75$ ). Двухграммовые слитки гомогенизировались при 1350 К в течение 10 ч. Разупорядоченное состояние порошков, приготовленных напильником, достигалось закалкой в воду после отжига в отпаянных кварцевых ампулах при 1120 К в течение часа. Съемка контрольных рентгенограмм (камера КРУ-114М) и дифрактограмм (аппарат ДРОН-2) подтвердила однофазность полученных препаратов. Периоды решеток оказались близкими к сообщаемым в [2].

Мессбауэровские спектры снимались в геометрии поглощения на спектрометре MS-2331 при температурах 300 и 77 К. Стабильность скорости движения источника  $\gamma$ -квантов, оцениваемая по спектрам эталонных поглотителей и сигналу ошибки в цепи обратной связи стабилизатора скорости движения, составила 0.05 %. В качестве источников  $\gamma$ -квантов использовался стандартный закрытый источник ионизирующего излучения <sup>57</sup>Co в матрице хрома.

На рис. 1 представлен ряд МС для разных составов разупорядоченных Fe, Pd-сплавов при 300 и 77 К, что значительно ниже температуры магнитного упорядочения [1, 2]. Как видно из этого рисунка, они представляют собой хорошо разрешенные, но значительно уширенные зеемановские секстеты. Особенностью спектров данных сплавов является их несимметричность по интенсивностям и полуширинам линий, что может свидетельствовать о распределениях всех параметров СТВ и корреляциях между ними [6, 7]. Характер асимметрии оказывается зависящим как от состава сплава, так и от температуры измерения (рис. 1).

Основным затруднением в интерпретации результатов мессбауэровских исследований разупорядоченных магнитных сплавов является суперпозиционный характер экспериментальных спектров с квазинепрерывным распределением сверхтонких взаимодействий (СТВ), обусловленным хаотичностью в пространственном распределении магнитоактивных атомов, а также локальными магнитными неоднородностями (например, зависимости моментов атомов от ЛАО). Это приводит к тому, что в результате расшифровки МС возможно изучение либо усредненных магнитных характеристик (среднее эффективное магнитное поле и др.), либо их функций распределений (например,  $P(H)$ ).

Исходя из целей проводимых исследований, математическую об-

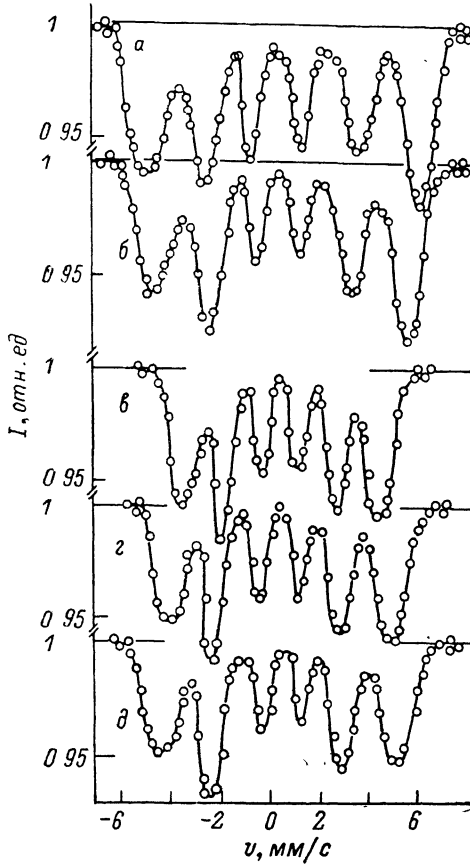


Рис. 1. Мессбауэровские спектры разупорядоченных  $Fe_{1-x}Pd_x$ -сплавов ( $T_{изм}$ , К: а, б — 77; в—г — 300) разного состава ( $x$ : а, г = 0.50; б, в — 0.67; в — 0.75) и их аппроксимация с использованием функций распределения комбинированных сверхтонких взаимодействий  $P_i(L)$ .

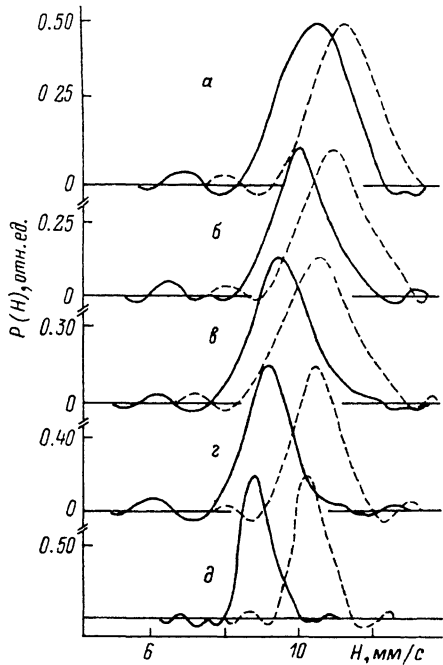


Рис. 2. Функции распределения эффективных магнитных полей на ядрах резонансных атомов железа для разупорядоченных  $Fe_{1-x}Pd_x$ -сплавов.

$T_{изм} = 300$  (сплошные линии) и 77 К (штриховые),  $x = 0.50$  (а), 0.55 (б), 0.62 (в), 0.67 (г), 0.75 (д).

работку экспериментальных МС осуществляли с помощью различных методов, позволяющих извлечь максимально возможную информацию как о форме резонансных линий поглощения, так и об основных СТВ. На первом этапе полученные спектры всех исследуемых сплавов для достижения наилучшего описания аппроксимировались шестеркой лоренцевских линий, не имеющих жестких связей (по интенсивностям и полуширинам линий). Оцененные таким образом средние значения эффективного магнитного поля  $\bar{H}$ , изомерного сдвига  $\delta$ , квадрупольного расщепления  $\bar{\Delta}$  хорошо согласовывались с ранее опубликованными данными [4, 8]. В то же время при такой аппроксимации спектров не удалось достигнуть удовлетворительного качества подгонки по статистическому критерию  $\chi^2$ . Это послужило основанием для детального изучения формы отдельных

линии секстетных МС Fe, Pd-сплавов, для чего каждая из них подгонялась с помощью кубических сплайнов. Наиболее существенные отклонения от лоренцевского вида имели, как и следовало ожидать, крайние (1 и 6) линии, для которых эксцесс  $\gamma_2 = -1.25 \pm 0.02$  ( $\gamma_2 = 0.4$  для Лоренциана, равного 0.4). Коэффициенты асимметрии ( $\gamma_1$ ) всех пиков секстетов оказались достаточно малыми. Однако в их концентрационных изменениях наблюдалась определенная закономерность: если при  $0.49 \leq x \leq 0.51$  коэффициент  $\gamma_1$  меняет свой знак с (+) на (-) для 1-го и 6-го пиков соответственно, то при  $0.67 \leq x \leq 0.75$  изменение знака имеет обратный характер.

Для оценки магнитных моментов атомов железа, их функций распределений и зависимостей от ЛАО по методике, описанной в [9], из МС восстанавливались функции распределения эффективных магнитных полей  $P(H)$ . При их реставрации был использован один из широко известных методов решения некорректных задач — метод квазирешений [10]. Для исключения существенных ошибок в определении среднего значения  $\bar{H}$  и дисперсии распределения  $\sigma_H^2$  и оценки погрешностей их значений использовались идеи рандомизации [11]. Съемки МС образцов разного состава и их обработка осуществлялись в случайном порядке от 2 до 5 раз. Реально для каждого исследованного образца было получено более 9 распределений  $P(H)$ . В процессе реставрации функций  $P(H)$  также случайным образом (в физически обоснованных пределах [12]) выбирались и параметры использованного метода восстановления (интервал изменения полей — его верхний и нижний пределы, число членов разложения функций  $P(H)$ ) и количество обрабатываемых точек спектра.

Несмотря на достоверность информации, полученной при реставрации распределений  $P(H)$ , что доказано практикой проведения месбауэровских исследований, эта методика имеет и свои ограничения — невозможность изучения функций распределений остальных СТВ.

Однако, поскольку положение каждой из линий сверхтонкой структуры МС неупорядоченных магнитных систем определяется совокупностью всех взаимодействий резонансного ядра с внешними полями, часто наблюдаемая существенная асимметрия интенсивностей и полуширин компонент спектра, симметричных относительно его центра (что характерно и для разупорядоченных, Fe, Pd-сплавов), отражает не только наличие этих распределений, но и корреляцию между СТВ [8]. Действительно, среднее положение каждого из пиков зеемановского секстета можно описать следующим выражением:

$$M_j(L) = \bar{\delta} \pm g_j \mu_N \bar{H} \pm \bar{\Delta}, \quad (1)$$

где  $L = \{H, \delta, \Delta\}$ ,  $\mu_N$  — ядерный магнетон, а  $g_j$  определяются разностями энергий подуровней вырожденных состояний ядра для соответствующих переходов ( $g_1 = g_6 = 0.2447$ ,  $g_2 = g_5 = 0.1418$ ,  $g_3 = g_4 = 0.0388$ ). Знак у второго слагаемого в выражении (1) определяется положением пиков относительно центра МС («—» для  $j=1 \div 3$  и «+» для  $j=4 \div 6$ ), а у третьего — нарушением симметрии сверхтонкой структуры спектра из-за квадрупольного расщепления («+» для  $j=1$  и 6, «—» для  $j=2 \div 5$ ). С учетом сказанного дисперсии распределения совокупности параметров МС для этих пиков  $P_j(L)$  будут выражаться следующим образом:

$$\sigma_j^2(L) = \overline{(L - M_j(L))^2} = \sigma_H^2 + g_j^2 \mu_N^2 \sigma_H^2 + \sigma_\Delta^2 \mp 2g_j \mu_N \mu_{H\delta} \pm 2\mu_{\delta\Delta} \mp 2g_j \mu_N \mu_{H\Delta}, \quad (2)$$

где  $\sigma_H^2$ ,  $\sigma_\delta^2$ ,  $\sigma_\Delta^2$  — дисперсии распределений  $H$ ,  $\delta$ ,  $\Delta$ ;  $\mu_{H\delta}$ ,  $\mu_{H\Delta}$ ,  $\mu_{\delta\Delta}$  — корреляционные моменты между параметрами СТВ.

Выбор знаков у слагаемых, включающих корреляционные моменты, определяется сочетанием знаков в выражении (1). Далее, воспользовавшись некоторыми комбинациями (суммами и разностями) выражений (2) для различных  $j$ , при известных значениях  $\sigma_j^2(L)$ , которые определяются

из экспериментальных МС, можно оценить как дисперсии распределений всех СТВ, так и корреляционные моменты между ними.

Вычисление параметров функций распределений  $P_j(L)$  (средние значения  $M_j(L)$  и  $\sigma_j^2(L)$ ) из МС могут проводиться различными способами (см., например, [6, 13]). Однако, с нашей точки зрения, наиболее корректным будет восстановление функций распределений  $P_j(L)$  из экспериментальных МС любым из методов решения некорректных задач [10]. При этом уравнение

$$S(v_i) = \sum_{j=1}^6 \int_{L_j^{\min}}^{L_j^{\max}} P_j(L) S'_j(v_i, L) dL \quad (3)$$

решается относительно искомых функций  $P_j(L)$  при «известном» ядре подынтегрального выражения  $S'_j(\cdot)$ , записываемого в лоренцевском приближении

$$S'_j(v_i, L) = I_j / (1 + (v_i - L)^2 / \Gamma_j^2), \quad (4)$$

где  $L = \{H, \delta, \Delta\}$  — комбинированные сверхтонкие взаимодействия, а остальные обозначения — общепринятые в месбауэровской спектроскопии.

## 2. Результаты и их обсуждение

1) Функции распределений СТВ  $\text{Fe}_{1-x}\text{Pd}_x$ -сплавов. Концентрационные зависимости средних значений параметров МС ( $\bar{H}$ ,  $\bar{\delta}$ ,  $\bar{\Delta}$ ), полученные при аппроксимации МС секстетной линией, совместно с моментами функций распределений  $P(H)$  представлены в табл. 1, а сами

Таблица 1

Средние значения параметров МС и первые два момента распределений  $P(H)$  для разупорядоченных  $\text{Fe}_{1-x}\text{Pd}_x$ -сплавов для различных составов и температур измерения

$x$	$T_{\text{изм.}}, \text{ К}$	Средние значения параметров МС, мм/с			Моменты функций распределений $P(H)$	
		$\bar{H}$	$\bar{\delta}$	$\bar{\Delta}$	$\bar{H}$ , мм/с	$\sigma_H^2$ , (мм/с) <sup>2</sup>
0.49	300	10.51	0.46	+0.01	10.46 ± 0.05	0.92 ± 0.05
	77	11.36	0.49	-0.01	11.35 ± 0.07	1.00 ± 0.05
0.51	300	10.48	0.44	-0.01	10.48 ± 0.04	0.96 ± 0.05
	77	11.30	0.48	-0.01	11.35 ± 0.05	1.07 ± 0.06
0.55	300	10.01	0.43	-0.02	10.05 ± 0.03	0.75 ± 0.03
	77	11.00	0.47	-0.01	11.00 ± 0.05	0.81 ± 0.04
0.67	300	9.18	0.42	+0.00	9.10 ± 0.03	0.40 ± 0.02
	77	10.69	0.46	-0.01	10.60 ± 0.04	0.40 ± 0.02
0.62	300	9.00	0.42	+0.01	8.96 ± 0.03	0.25 ± 0.01
	77	10.37	0.45	-0.00	10.32 ± 0.04	0.27 ± 0.01
Погрешность оценок		±0.03	±0.03	±0.03		

функции  $P(H)$ , полученные из МС атомно-разупорядоченных  $\text{Fe}_{1-x}\text{Pd}_x$ -сплавов, снятых при температурах 300 и 77 К — на рис. 2. Можно отметить их одномодалность во всей исследуемой области составов и достаточно большие дисперсии. Значения  $\bar{H}(x)$ , оцененные разными методами, хорошо коррелируют между собой, хотя и наблюдаются некоторые отличия в их количественных оценках, видимо, обусловленные неудовлетворительным описанием пиков экспериментальных спектров лоренцевскими линиями. Увеличение содержания палладия приводит

и существенному (в пределах ошибки) уменьшению среднего эффективного поля в ядрах  $^{57}\text{Fe}$  и незначительному (в пределах ошибки) уменьшению изомерного сдвига, причем эти зависимости имеют монотонный, но нелинейный характер. Что касается квадрупольного расщепления, то, как и следовало ожидать, для сплавов с кубической симметрией (в среднем по кристаллу) он близок к нулю.

Отклонение от линейного вида изотерм  $\bar{H}(x)$ , а тем более  $\sigma_H^2(x)$  при отсутствии каких-либо структурных превращений в разупорядоченных Fe, Pd-сплавах может быть следствием только локальных магнитных неоднородностей. Сохранение же ферромагнитного упорядочения во всей исследуемой области концентрации компонент [1, 2, 5] заставляет оставаться локальные магнитные моменты атомов железа от ЛАО (что будет рассматриваться в п. 2).

Таблица 2

Дисперсии распределений СТВ и корреляционные моменты между ними для разупорядоченных  $\text{Fe}_{1-x}\text{Pd}_x$ -сплавов разного состава

x	$T_{изм},$ К	$\sigma_H^2$	$\sigma_\sigma^2 + \sigma_\Delta^2$	$\mu_{H\sigma}$	$\mu_{H\Delta}$	$\mu_{\sigma\Delta}$
		(мм/с) <sup>2</sup>				
0.49	300	0.95	0.010	0.201	0.169	0.000
	77	0.98	0.007	0.263	0.221	-0.003
0.51	300	0.99	0.008	0.199	0.167	0.000
	77	1.01	0.009	0.261	0.218	-0.002
0.55	300	0.72	0.000	0.190	0.151	-0.003
	77	0.89	0.006	0.257	0.205	-0.004
0.67	300	0.46	0.005	0.141	0.098	0.000
	77	0.48	0.015	0.175	0.118	-0.001
0.72	300	0.20	0.012	0.074	0.057	+0.003
	77	0.35	0.008	0.134	0.101	-0.004
Погрешность оценок		$\pm 0.05$	$\pm 0.005$	$\pm 0.004$	$\pm 0.004$	$\pm 0.004$

Интересная информация (табл. 2) была получена из расчетов дисперсий СТВ и корреляционных моментов между ними по методике, описанной выше. Доминирующим в разупорядоченных Fe, Pd-сплавах является распределение эффективных магнитных полей (дисперсия  $\sigma_H^2$  приблизительно на два порядка превышает  $\sigma_\sigma^2 + \sigma_\Delta^2$ ). Следует подчеркнуть близость значений  $\sigma_H^2$ , оцененных разными методами (табл. 1, 2), что, с одной стороны, свидетельствует о достоверности полученной информации, а с другой — подтверждает корректность выделения одного, наиболее информативного распределения СТВ при обработке экспериментальных МС. Кроме того, обращают на себя внимание большие значения корреляционных моментов  $\mu_{H\sigma}$  и  $\mu_{H\Delta}$  (при практически нулевых значениях  $\mu_{\sigma\Delta}$ ), а также однотипность их концентрационных зависимостей. Это обстоятельство и то, что характер изменения этих ковариаций от содержания палладия сохраняется при разных температурах съемки МС (300 и 77 К), свидетельствуют о том, что их идентичность и существенная нелинейность (с экстремумами производных по  $x$  при  $x \approx 0.55$  и  $\approx 0.67$  и максимальными значениями зависимостей при  $x \approx 0.50$ ) являются не следствием статистических флуктуаций экспериментальных спектров, а определяются физическими закономерностями (например, перестройкой электронной структуры сплавов).

Можно отметить еще одну, на наш взгляд, важную особенность концентрационных зависимостей практически всех изученных параметров. На изотермах производных (по концентрации) среднего эффективного поля, дисперсий СТВ и корреляционных моментов независимо от метода

их оценки температуры измерения наблюдаются экстремумы вблизи  $x \approx 0.55$  и  $\approx 0.67$ . Последующие расчеты локальных магнитных характеристик  $\text{Fe}_{1-x}\text{Pd}_x$ -сплавов доказывают неслучайный характер поведения исследуемых зависимостей.

2) Локальные магнитные характеристики атомов железа разупорядоченных  $\text{Fe}_{1-x}\text{Pd}_x$ -сплавов. На рис. 3 представлены функции распределения магнитных моментов атомов железа для  $\text{Fe}, \text{Pd}$ -сплавов разных составов, восстановленные

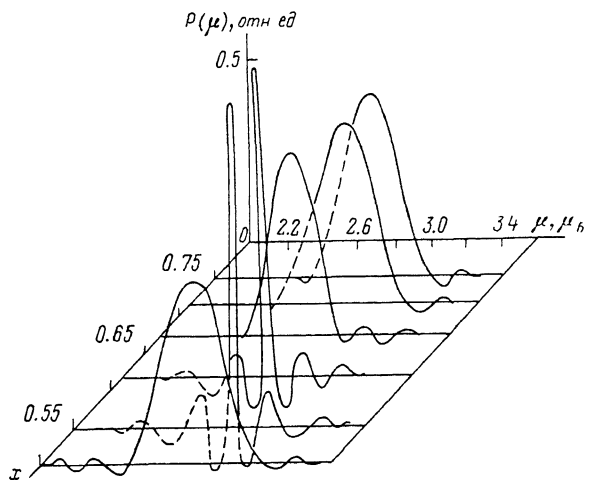


Рис. 3. Функции распределения локальных магнитных моментов атомов железа для разупорядоченных  $\text{Fe}_{1-x}\text{Pd}_x$ -сплавов разных составов при  $T_{\text{изм}}=300$  К.

из МС, снятых при 300 К. (Реставрация функций  $P(\mu_{\text{Fe}})$  осуществлялась по методике, изложенной в [9]. Значения необходимых для проведения вычислений параметров взяты из работы [4], причем, так как изменение  $\mu_{\text{Pd}}$  на исследуемом концентрационном интервале, по данным [4], не превышает 10 %, их значения считались постоянными, 0.36  $\mu_{\text{B}}$ ). Из внешнего вида распределений  $P(\mu_{\text{Fe}})$  и вычисленных их дисперсий (табл. 3) можно заключить, что в области содержания  $0.55 \leq x \leq 0.62$  (где  $P(\mu_{\text{Fe}})$  близки к  $\delta$ -функциям) изменений магнитных моментов от ЛАО не наблюдается. Конечные же значения  $\sigma_{\mu}^2$  для  $0.67 \leq x \leq 0.75$  объясняются усилением влияния ЭЛО на  $\mu_{\text{Fe}}$ , что полностью согласуется с ходом зависимости  $\mu_{\text{Fe}}(n_{\text{Pd}})$ , установленной ранее в [4]. Однако увеличение дисперсий функций  $P(\mu_{\text{Fe}})$  для сплавов с  $x \approx 0.50$  находится в явном противоречии с данными работы [4], в которой показано, что в этой области концентраций  $\mu_{\text{Fe}}$  также практически постоянны.

Естественно, что расчет параметров линейных аппроксимирующих функций зависимости  $\mu_{\text{Fe}}(n_{\text{Pd}}) = \mu_{\text{Fe}}^0(1 + bn_{\text{Pd}})$  (из значений первых двух

Таблица 3

Параметры функций распределений  $P(\mu_{\text{Fe}})$  и линейной аппроксимации зависимости магнитных моментов атомов железа от ЛАО для разупорядоченных  $\text{Fe}_{1-x}\text{Pd}_x$ -сплавов разного состава при  $T_{\text{изм}}=300$  К

Параметры	Состав сплава, $x$							Погрешность оценок
	0.49	0.50	0.55	0.62	0.67	0.72	0.75	
$\bar{\mu}_{\text{Fe}}, \mu_{\text{B}}$	2.85	2.87	2.85	2.79	2.75	2.89	2.88	$\pm 0.03$
$\sigma_{\mu}^2, \mu_{\text{B}}^2$	0.03	0.03	0.00	0.01	0.02	0.03	0.03	$\pm 0.01$
$\mu_{\text{Fe}}^0, \mu_{\text{B}}$	3.13	3.10	2.80	2.80	2.42	2.42	2.43	$\pm 0.02$
$b, \mu_{\text{B}}/\text{атом}$	-0.016	-0.016	0.000	0.000	0.020	00.20	00.02	$\pm 0.003$

моментов функций распределений  $P_{Fe}(\bar{\mu}_{Fe})$  ( $\bar{\mu}$  и  $\sigma_{\bar{\mu}}^2$ ) по методике [9] для сплавов выделенных концентрационных областей показал (табл. 3) невозможность описания ее с едиными коэффициентами. При этом если для сплавов, близких к экваторному составу ( $0.49 \leq x \leq 0.51$ ),  $\mu_{Fe}(n_{Pd})$  уменьшается с увеличением числа атомов палладия в ближайшем окружении железа, то при  $x \geq 0.67$  наблюдается противоположное их изменение, а в промежуточной области ( $0.55 \leq x \leq 0.62$ )  $\mu_{Fe}$  постоянны. Снижение температуры исследования (т. е. при 77 К) не меняет характера зависимости  $\mu_{Fe}(n_{Pd})$ , а лишь усиливает выявленную закономерность (абсолютные значения парциальных коэффициентов  $b$  увеличиваются) и сужает область концентрации, в которой  $\mu_{Fe}(n_{Pd})$  удается описать в рамках модели независимых от ЛАО магнитных моментов. Не оказывает существенного влияния на выявленную закономерность изменения  $\mu_{Fe}$  и учет возможного (по данным [5]) ближнего атомного порядка.

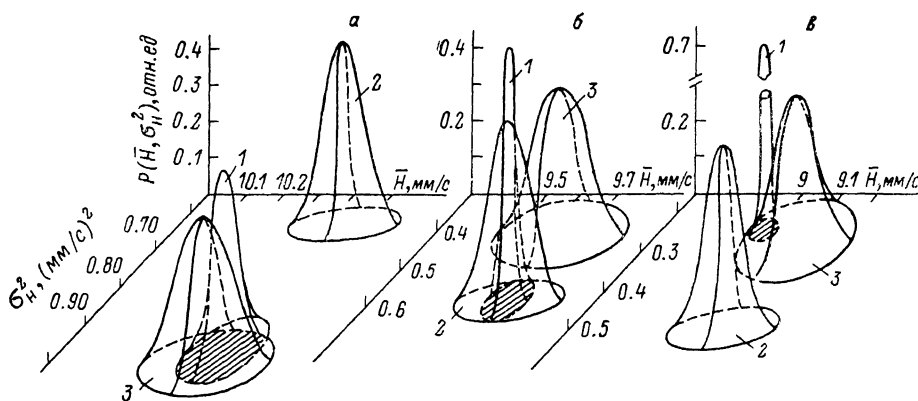


Рис. 4. Двумерные функции распределения погрешностей  $\bar{H}$  и  $\sigma_{\bar{H}}^2 - P(\bar{H}, \sigma_{\bar{H}}^2)$  для разупорядоченных  $Fe_{1-x}Pd_x$ -сплавов ( $x$ : а — 0.50, б — 0.67, в — 0.72) при  $T_{изм} = 300$  К. 1 — функции, оцененные при реставрации распределений  $P(H)$ ; 2, 3 — функции, рассчитанные в моделях постоянных и зависящих от ЛАО магнитных моментов атомов железа соответственно.

Изменение характера зависимости  $\mu_{Fe}(n_{Pd})$  при увеличении содержания палладия объясняет чередование знаков асимметрии пиков МС и наличие экстремумов на изотермах производных изучаемых параметров, отмеченные выше (при  $x \approx 0.55$  и  $\approx 0.67$ ).

Таким образом, из анализа результатов исследования локальных магнитных характеристик атомно-разупорядоченных  $Fe_{1-x}Pd_x$ -сплавов следует, что влияние ЭЛО на магнитные моменты атомов имеет существенно нелинейный характер. С другой стороны, можно говорить также и о значительном концентрационном изменении самих ЭЛО. Наиболее вероятной причиной отмеченных особенностей свойств изучаемых сплавов (учитывая неизменность их атомной и магнитной структур) может быть перестройка их электронной подсистемы. Зонные расчеты, проведенные в исследовании [14] для анализа электронной структуры упорядоченного сплава  $Fe_{0.50}Pd_{0.50}$ , методом функций Грина с использованием линейаризованных «muffin-tin» орбиталей показали, что полная плотность электронных состояний, определяемая в основном вкладом  $d$ -состояний железа, характеризуется резким отличием ее значений вблизи уровня Ферми для электронов с различной проекцией спинов. Если зона  $d$ -электронов со спином вверх почти полностью заполнена, то в парциальной плотности электронных состояний со спином вниз на уровне Ферми расположен крутой низкоэнергетический склон высокоинтенсивного пика. Это, видимо, и ответственно за то, что даже незначительные отклонения положения уровня Ферми или плотности электронных состояний вблизи него, происходящие вследствие изменения концентрации компонент или локального атомного окружения, будут способствовать изменению влияния ЭЛО на магнитные характеристики сплавов.



3) Статистическая оценка надежности о распределения локальных магнитных характеристик  $\text{Fe}_{1-x}\text{Pd}_x$ -сплавов. Полученный в результате многочисленных математических обработок МС набор численных значений параметров  $\bar{H}$  и  $\sigma_{\bar{H}}^2$  позволяет провести оценку достоверности результатов исследования локальных магнитных характеристик  $\text{Fe}_{1-x}\text{Pd}_x$ -сплавов на основе мессбауэровских данных. На основании расчетов выборочных средних моментов функций распределений  $P(H)$  и их дисперсий были построены двумерные функции  $P(\bar{H}, \sigma_{\bar{H}}^2)$  (рис. 4, кривые 3). Кроме того, используя полученные данные о параметрах зависимостей магнитных моментов от ЛАО, для выбранной доверительной вероятности точности определения параметров  $\mu_{\text{Fe}}^b$  и  $b$  (равной 0.9, которая определялась при неоднократных решениях задачи восстановления функций  $P(\mu_{\text{Fe}})$ ), мы установили интервалы рассеяния и функции распределения двумерных векторов  $(\bar{H}, \sigma_{\bar{H}}^2)$  для двух альтернативных гипотез: 1) магнитные моменты атомов железа не зависят ни от химического состава, ни от ЛАО (рис. 4, кривые 1); 2) предполагалась та сложная зависимость  $\mu_{\text{Fe}}(n_{\text{Pd}})$ , которая была получена в результате вышеприведенных расчетов (рис. 4, кривые 2).

И визуальная оценка (рис. 4), и расчет перекрытия экспериментальных функций распределений  $P(\bar{H}, \sigma_{\bar{H}}^2)$  с рассчитанными в рассмотренных альтернативных моделях для  $\text{Fe}_{1-x}\text{Pd}_x$ -сплавов с  $x=0.50$  и  $0.72$  убедительно свидетельствуют в пользу приведенных выше доказательств о существовании в этих твердых растворах нелинейной зависимости магнитных моментов железа от ЛАО. В то же время для сплава с  $x=0.62$  (рис. 4) предпочтительной оказывается модель не зависящих от ЛАО магнитных моментов атомов железа.

Проведенные мессбауэровские исследования разупорядоченных  $\text{Fe}_{1-x}\text{Pd}_x$ -сплавов и математические обработки экспериментальных МС, направленные на установление их локальных магнитных характеристик, казались следующим.

1. Функции распределения магнитных моментов атомов железа, рестаурированные из МС, имеют отличные от нуля дисперсии практически во всей области исследуемых концентраций (кроме диапазона  $0.55 \leq x \leq 0.62$ , где  $\sigma_{\mu}^2 \approx 0$ ), что является следствием влияния эффектов локального окружения на  $\mu_{\text{Fe}}$ .

2. Расчет параметров зависимостей магнитных моментов атомов железа исследуемых сплавов от ЛАО свидетельствует о существенно нелинейном виде этой кривой, причиной чего, видимо, являются изменения электронной подсистемы.

3. Предложенная методика обработки МС, позволяющая определять дисперсии распределений всех параметров СТВ и ковариации между ними, является достаточно универсальной и делает возможным более корректно интерпретировать данные мессбауэровских исследований.

#### Список литературы

- [1] Kussman A., Miller K. // Z. Angew. Phys. 1964. В. 17. Н. 7. S. 509—511.
- [2] Пальгуев Е. В., Куранов А. А., Сюткин П. Н. и др. // ФММ. 1976. Т. 42. № 6. С. 57—61.
- [3] Crangle Y. // Phil. Mag. 1960. V. 5. N 3. P. 335—342.
- [4] Рыженко Б. В., Сидоренко Ф. А., Карпов Ю. Г. и др. // ЖЭТФ. 1977. Т. 72. № 9. С. 1032—1047.
- [5] Дорофеев Ю. А., Меньшиков А. З., Сидоров С. К. // ФММ. 1975. Т. 40. № 5. С. 978—982.
- [6] Eibschutz M., Lines M. E. // Phys. Rev. B. 1984. V. 29. P. 3843—3851.
- [7] Придвижкин С. В., Рыженко Б. В., Юнусов О. Р. // Тез. докл. II Всес. семинара «Магнитные фазовые переходы и критические явления». Махачкала, 1989. С. 58—59.
- [8] Longworth G. // Phys. Rev. B. 1968. V. 179. N 2. P. 572—578.

- [9] Рыженко Б. В., Голобородский Б. Ю., Заборов А. В. и др. // ФММ. 1984. Т. 58. № 6. С. 1153—1163.
- [10] Тихонов А. Н., Арсенин В. Я. Методы решения некорректных задач. М., 1986. 287 с.
- [11] Гмурман В. Е. Теория вероятности и математическая статистика. М., 1977. 479 с.
- [12] Придвижкин С. В., Шведов О. Ю., Рыженко Б. В. // Тез. докл. Всес. совещ. по прикладной месбауэровской спектроскопии. М., 1988. Т. 2. С. 51.
- [13] Lines M. E., Eibschutz M. // Sol. St. Comm. 1983. V. 45. N 5. P. 435—439.
- [14] Коротин М. А. // Автореф. канд. дис. Свердловск, 1989.

Уральский политехнический институт  
им. С. М. Кирова  
Свердловск

Поступило в Редакцию  
10 января 1990 г.  
В окончательной редакции  
23 июля 1990 г.