

05,07

# Магнитные фазовые превращения и сверхтонкие взаимодействия в сплавах многокомпонентной системы $(\text{Ho}_{1-x}\text{Y}_x)_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{Fe}_2$ ( $0 \leq x \leq 1$ )

© З.С. Умхаева<sup>1</sup>, В.С. Русаков<sup>2</sup>, Т.В. Губайдулина<sup>2</sup>, А.Ю. Карпенков<sup>3</sup>, И.С. Терёшина<sup>2</sup>,  
Н.Ю. Панкратов<sup>2</sup>, И.М. Алиев<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Комплексный научно-исследовательский институт им. Х.И. Ибрагимова РАН,  
Грозный, Россия

<sup>2</sup> Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова,  
Москва, Россия

<sup>3</sup> Тверской государственный университет,  
Тверь, Россия

E-mail: zargan.umhaeva@yandex.ru

Поступила в Редакцию 2 июля 2024 г.

В окончательной редакции 14 сентября 2024 г.

Принята к публикации 16 сентября 2024 г.

В данной работе представлены результаты исследования структурных и магнитных свойств, а также сверхтонких взаимодействий в многокомпонентной системе сплавов  $(\text{Ho}_{1-x}\text{Y}_x)_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{Fe}_2$ , где  $x = 0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 1.0$ . Установлено, что все полученные сплавы являются однофазными и обладают атомно-кристаллической структурой кубической симметрии типа фазы Лавеса С15. Для сплавов системы  $(\text{Ho}_{1-x}\text{Y}_x)_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{Fe}_2$  определены значения температур Кюри, намагниченности насыщения  $\sigma_s$ , рассчитаны значения магнитного момента, приходящегося на атом железа  $\mu_{\text{Fe}}$ . Проведены исследования эффекта Мёссбауэра на ядрах  $^{57}\text{Fe}$  при комнатной температуре. Определены значения сверхтонких параметров мёссбауэровских спектров для всех сплавов системы  $(\text{Ho}_{1-x}\text{Y}_x)_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{Fe}_2$ . Проанализированы зависимости структурных и магнитных параметров от концентрации иттрия (немагнитного аналога редкоземельных элементов) и выявлены особенности, связанные с магнитными фазовыми превращениями в исследуемой системе.

**Ключевые слова:** фазы Лавеса, намагниченность, температура Кюри, магнитный момент, эффект Мёссбауэра, сверхтонкие поля, изомерный сдвиг, константа квадрупольного взаимодействия, ось легкого намагничивания.

DOI: 10.61011/FTT.2024.10.59082.176

## 1. Введение

Редкоземельные интерметаллические соединения и сплавы на основе железа  $R\text{-Fe}$  ( $R$  — атомы редкоземельных элементов (РЗЭ)) являются удобными объектами для изучения взаимодействия двух типов магнитоактивных атомов, а именно  $R$  атомов с  $4f$ -электронной оболочкой, лежащей глубоко и экранированной вышележащими электронными слоями и поэтому слабо реагирующей на внешнее воздействие, и атомов Fe, у которых  $3d$ -электронная оболочка достаточно сильно подвержена влиянию кристаллических и обменных полей. Именно поэтому исследование свойств сплавов  $R\text{-Fe}$  является достаточно актуальным и связано, главным образом, с поиском новых составов с прогнозируемым или управляемым комплексом функциональных параметров и свойств.

На данный момент, как известно, актуальны многокомпонентные сплавы на основе редкоземельных элементов, обладающие одной из структур фазы Лавеса. Как показали наши исследования [1–4], проведенные ранее, многокомпонентные фазы Лавеса на основе редкоземельных металлов  $(R_{1-x}Y_x)_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{Fe}_2$  (где  $R = \text{Gd}, \text{Tb}$ ,

$\text{Dy}$  и  $\text{Er}$ ), являются достаточно интересными объектами исследования, как с фундаментальной, так и практической (высокоэффективные магнитоотрицательные сплавы) точек зрения. Используя сложный тип замещения в редкоземельной подрешетке, а также изменяя температуру и значения внешних магнитных полей, можно активно влиять на их магнитные и магнитоотрицательные свойства, а также наблюдать ряд уникальных магнитных превращений, включая явление магнитной компенсации редкоземельной подрешетки и подрешетки Fe, а также спиновую переориентацию магнитных моментов.

Представляло интерес исследовать аналогичную  $(R_{1-x}Y_x)_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{Fe}_2$  систему сплавов с Ho, так как все изученные ранее системы [1–4] являются редкоземельными интерметаллидами, в состав которых наряду с легким редкоземельным элементом самарием входят и тяжелые РЗЭ. Гольмий является одним из них и имеет максимальный магнитный момент  $10 \cdot \mu_B$ . Таким образом, синтез и исследование системы  $(\text{Ho}_{1-x}\text{Y}_x)_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{Fe}_2$  способны расширить работы по исследованию многокомпонентных сплавов  $(R_{1-x}Y_x)_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{Fe}_2$  со структурной фазы Лавеса, что позволит в дальнейшем проанализировать и предсказать, в том числе и теоретически,

области концентрации компонент, в которых можно получать составы с наиболее оптимальными магнитными характеристиками в заданном интервале температур и магнитных полей.

Выбор именно такой  $(R_{1-x}Y_x)_{0.8}Sm_{0.2}Fe_2$  композиции сплавов обусловлен тем, что соединения типа  $RFe_2$  с тяжелыми РЗМ являются ферромагнетиками в широкой области температур магнитного упорядочения. Это означает, что междошрешеточный  $R-Fe$  обмен является отрицательным и магнитные моменты редкоземельной и  $3d$ -подрешеток направлены антипараллельно [5]. Соединение  $SmFe_2$  — ферромагнетик, так как  $Sm$  относится к легким РЗМ и междошрешеточный обмен  $Sm-Fe$  в нем является положительным. При замещении атомов тяжелого редкоземельного элемента  $R$  сначала атома легкого редкоземельного элемента  $Sm$  в фиксированной концентрации (например, 20 at.%), а затем  $Y$  с различным значением параметра замещения (например,  $x = 0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 1.0$ ), в сплавах системы будет иметь место конкуренция междошрешеточных обменных взаимодействий в парах  $Sm-Fe$  и  $R-Fe$  ( $R$  — тяжелый РЗЭ) в зависимости от концентрации слабомагнитного иттрия.

Отметим, что знаки констант магнитной анизотропии, а также знаки констант магнитострикции у сплавов  $RFe_2$  с легкими и тяжелыми РЗЭ могут быть разными. Как результат, в многокомпонентных сплавах типа  $(R_{1-x}Y_x)_{0.8}Sm_{0.2}Fe_2$ , где  $R$  — тяжелые РЗЭ можно наблюдать и инверсию знаков этих констант.

Конкуренция обменных взаимодействий в сплавах новой многокомпонентной системы с гольмием типа  $(Ho_{1-x}Y_x)_{0.8}Sm_{0.2}Fe_2$  способна обеспечить в полученных сплавах ряд магнитных превращений, включая, например, явление компенсации намагниченности редкоземельной подрешетки и подрешетки  $Fe$  [6] не только по составу, но и по температуре, благодаря высокому значению магнитного момента  $Ho^{3+}$ .

Наряду с магнитометрическими методами изучения свойств магнитных материалов, чувствительными к изменению знака и типа обменных и кристаллических взаимодействий между магнитоактивными атомами РЗМ и  $Fe$  являются сверхтонкие взаимодействия, которые изучаются, как правило, с помощью эффекта Мёссбауэра на ядрах  $^{57}Fe$ .

Исследование свойств редкоземельных интерметаллидов типа  $RFe_2$  со структурой фаз Лавеса имеет большую практическую значимость. В настоящий момент данные соединения уже широко используются в различных областях науки и техники в качестве магнитострикторов, а также датчиков и сенсоров перемещений [7]. Данное исследование позволит значительно расширить область применения подобных материалов, например, путем создания на их основе датчиков температуры и других устройств.

В связи с вышеизложенным, целью данной работы являлось детальное исследование атомно-кристаллической

структуры, магнитных свойств и сверхтонких взаимодействий в многокомпонентных сплавах на основе гольмия, самария и иттрия, а именно системы  $(Ho_{1-x}Y_x)_{0.8}Sm_{0.2}Fe_2$ .

## 2. Получение образцов и методика эксперимента

В данной работе впервые синтезирована система многокомпонентных сплавов на основе тяжелого редкоземельного металла гольмия  $(Ho_{1-x}Y_x)_{0.8}Sm_{0.2}Fe_2$  с параметром замещения  $x = 0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 1.0$ .

Образцы  $(Ho_{1-x}Y_x)_{0.8}Sm_{0.2}Fe_2$  были изготовлены методом высокочастотной индукционной плавки в алунодовом тигле в атмосфере чистого аргона. После выплавки образцы подвергались гомогенизирующему отжигу. Предварительно слитки сплава массой 10–20 г заворачивались в железно-никеливую фольгу и помещались в кварцевую ампулу, из которой сначала откачивался воздух до высокого вакуума, а затем ампула наполнялась аргоном до давления 70 кПа и герметически закрывалась. Режим отжига включал в себя следующие этапы: нагрев со скоростью  $7^\circ C/min$  до температуры  $800^\circ C$ , выдержка в течение 40 часов. После отжига ампула с образцами помещалась в воду при температуре около  $0^\circ C$ . Наличие в ампуле инертного газа аргона способствовало ускоренной передаче тепла при закаливании, по сравнению с вакуумной атмосферой, а также предотвращало испарение компонентов сплава на стадии отжига.

Рентгенофазовый анализ (РФА) проводился для всех образцов на дифрактометре ДРОН-7 в медном  $K\alpha$ -излучении ( $\lambda = 0.1540598$  nm) при комнатной температуре в диапазоне углов  $2\theta = 15-105^\circ$ . Для определения структурных свойств дифрактограммы анализировались с помощью процедуры подгонки спектра. При этом каждая структурная модель была уточнена до сходимости, и наилучшие результаты были выбраны на основе коэффициента согласия и стабильности уточнения. Фазовый состав образца исследовался с помощью анализа методом Ритвельда.

Для измерения полевых зависимостей намагниченности полученных образцов был использован автоматизированный вибрационный магнетометр. Измерения проводились в широкой температурной области от 85 до 750 К в стационарных магнитных полях до 1.5 Т.

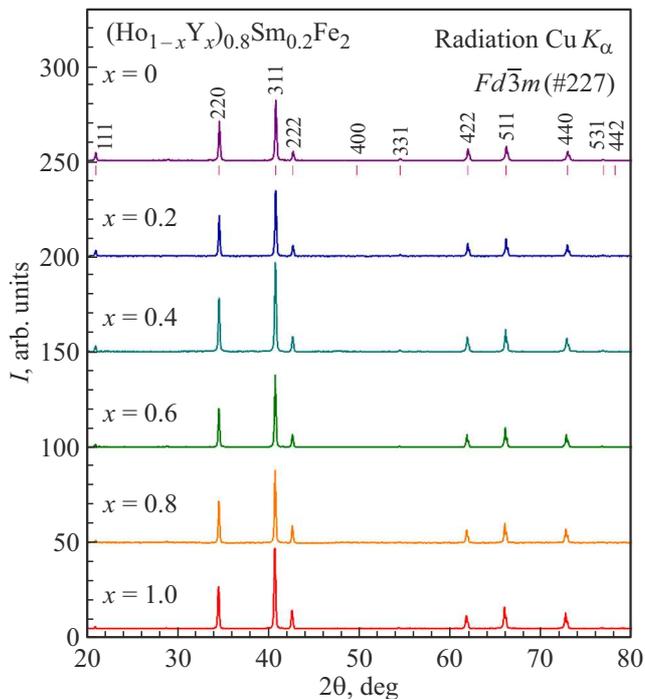
Мёссбауэровские спектры получены на спектрометре MS-1104Ем в геометрии пропускания в режиме постоянного ускорения. В эксперименте использовался источник гамма-излучения  $^{57}Co$  в матрице  $Rh$  и активностью  $\sim 20$  mCi. Спектрометр калиброван при комнатной температуре по эталонному образцу  $\alpha-Fe$ . Обработка спектров произведена с помощью программы SpectrRelax [8,9].

### 3. Экспериментальные результаты и обсуждение

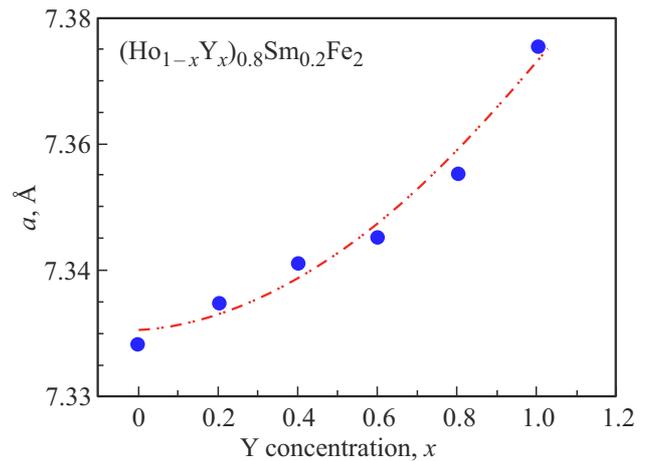
Система многокомпонентных сплавов  $(\text{Ho}_{1-x}\text{Y}_x)_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{Fe}_2$ , полученная нами, содержала 6 образцов, а именно трехкомпонентные  $\text{Ho}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{Fe}_2$  и  $\text{Y}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{Fe}_2$ , и четырехкомпонентные  $(\text{Ho}_{0.8}\text{Y}_{0.2})_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{Fe}_2$ ,  $(\text{Ho}_{0.6}\text{Y}_{0.4})_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{Fe}_2$ ,  $(\text{Ho}_{0.4}\text{Y}_{0.6})_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{Fe}_2$ , и  $(\text{Ho}_{0.2}\text{Y}_{0.8})_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{Fe}_2$ . На рис. 1 представлены дифракционные спектры указанных выше сплавов, полученные при комнатной температуре (при  $T = 290 \text{ K}$ ).

Согласно рентгеноструктурному фазовому анализу полученных спектров было установлено, что все сплавы системы  $(\text{Ho}_{1-x}\text{Y}_x)_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{Fe}_2$  являются практически однофазными и обладают атомно-кристаллической структурой кубической симметрии типа фазы Лавеса  $\text{C15}$  (пр. гр.  $Fd\bar{3}m$ ). Из анализа литературных данных известно, что данная атомно-кристаллическая структура достаточно хорошо изучена. Ее особенности подробно описаны во многих работах, посвященных структурным исследованиям как бинарных соединений  $R\text{Fe}_2$ , так и многокомпонентных сплавов, в том числе, аналогичных исследованным в данной работе [5,6,9–11].

Известно, к примеру, что при температуре Кюри имеет место магнитоупорядоченный фазовый переход, связанный с различными искажениями кубической структуры в зависимости от направления выстраивания магнитных моментов.



**Рис. 1.** Спектры рентгеновского отражения сплавов системы  $(\text{Ho}_{1-x}\text{Y}_x)_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{Fe}_2$  при различных значениях параметра замещения  $x$ , полученные при  $T = 290 \text{ K}$ .



**Рис. 2.** Зависимость параметра кристаллической решетки от параметра замещения  $x$  в системе  $(\text{Ho}_{1-x}\text{Y}_x)_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{Fe}_2$ .

Расчет параметра кубической решетки  $a$  для всех полученных образцов позволил установить, что в системе  $(\text{Ho}_{1-x}\text{Y}_x)_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{Fe}_2$  при комнатной температуре с ростом концентрации иттрия параметр решетки  $a$  монотонно возрастает от значения  $0.7321 \text{ nm}$  в составе  $\text{Ho}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{Fe}_2$  (т. е. при  $x = 0$ ) до значения  $0.7368 \text{ nm}$  в составе  $\text{Y}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{Fe}_2$  (т. е. при  $x = 1.0$ ) (рис. 2). Однако, как видно из рис. 2, наблюдается отклонение зависимости  $a(x)$  от линейного закона Vegarda. Такое поведение может быть обусловлено, с нашей точки зрения, двумя основными причинами. Во-первых, при комнатной температуре все сплавы данной системы находятся в магнитоупорядоченном состоянии. Как уже упоминалось выше, в фазах Лавеса переход через температуру Кюри сопровождается не только возникновением спонтанного магнитного момента, но и спонтанной магнитострикцией, которая и может быть одной из причин такого поведения. Во-вторых, достаточно хорошо известно о явлении „лантаноидного“ сжатия в ряду РЗЭ [6], что приводит к тому, что чем больше порядковый номер редкоземельного элемента, тем меньше его ионный радиус. Так у Ho, который находится практически в конце ряда тяжелых РЗЭ, ионный радиус меньше, чем радиус ионов Y, вводимых в его подрешетку. Поэтому рост концентрации более крупных ионов Y в системе ведет к резкому росту параметров решетки сплавов.

Для сравнения отметим, что в бинарных соединениях  $\text{YFe}_2$ ,  $\text{SmFe}_2$  и  $\text{HoFe}_2$ , согласно известным литературным данным [12] параметры кубической решетки равны  $0.7363$ ,  $0.7401$  и  $0.7287 \text{ nm}$  соответственно.

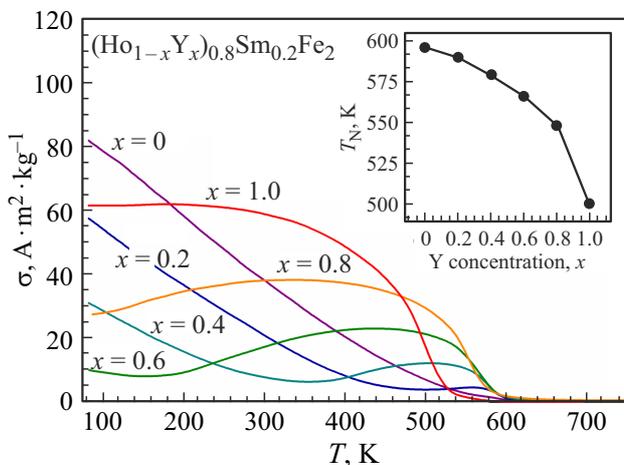
Заметим, что в то время как в сплаве  $\text{Y}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{Fe}_2$ , параметр решетки достаточно близок к соответствующему значению для бинарного соединения  $\text{YFe}_2$  (в пределах экспериментальной и расчетной погрешности), а в сплаве  $\text{Ho}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{Fe}_2$  параметр решетки  $a$  отличается от значения для бинарного соединения  $\text{HoFe}_2$ . Данный факт может быть связан с наличием и, наоборот, отсут-

ствием значительного по величине магнитного момента у атомов гольмия и иттрия соответственно.

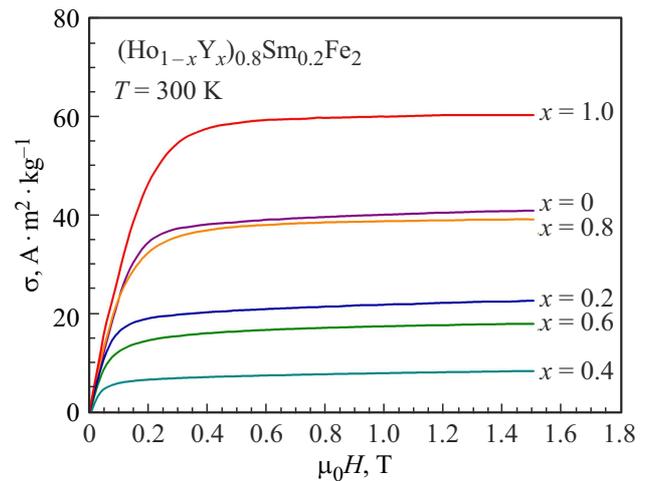
Одним из основных параметров магнитоупорядоченного состояния является температура Кюри. Для системы сплавов  $(\text{Ho}_{1-x}\text{Y}_x)_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{Fe}_2$  температура Кюри была определена с помощью термомагнитного анализа, который предполагает измерение и анализ температурной зависимости удельной намагниченности во внешнем магнитном поле. В нашей работе кривые  $\sigma(T)$  были получены для всех исследуемых образцов в широкой области температур  $T = 85\text{--}700\text{ K}$  в магнитном поле  $\mu_0 H = 1\text{ T}$  и представлены на рис. 3. Значения температуры Кюри определены с помощью построения производной намагниченности по температуре, и нахождения температуры, при которой  $d\sigma/dT$  имеет минимальное значения.

В ходе эксперимента установлено (см. рис. 3, вставка), что температура Кюри сплавов системы  $(\text{Ho}_{1-x}\text{Y}_x)_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{Fe}_2$  уменьшается от значения  $T_C = 595\text{ K}$  для сплава  $\text{Ho}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{Fe}_2$  (т.е. при  $x = 0$ ) до значения  $T_C = 501\text{ K}$  для  $\text{Y}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{Fe}_2$  (т.е. при  $x = 1$ ).

Таким образом, как видно на рис. 3 (рис. 3, вставка), по мере возрастания концентрации иттрия температура Кюри изученных сплавов уменьшается монотонно, что объясняется отсутствием магнитного момента, а, следовательно, и магнитного вклада в  $T_C$  от атомов иттрия. При температуре Кюри в сплавах имеет место магнитное фазовое превращение — переход типа „порядок-беспорядок“. Это фазовое превращение согласно теории фазовых переходов Ландау [13] происходит, как фазовый переход второго рода. При температурах выше и ниже  $T_C$  сплавы находятся в пара- и ферримагнитном состояниях соответственно. Только соединение  $\text{Y}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{Fe}_2$  является ферромагнетиком с типичной формой зависимости  $\sigma(T)$  (см. рис. 3, кривая для состава  $x = 1.0$ ). В ферро- и ферримагнитном состоянии сплавы демон-



**Рис. 3.** Зависимость удельной намагниченности сплавов системы  $(\text{Ho}_{1-x}\text{Y}_x)_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{Fe}_2$  от температуры во внешнем магнитном поле 1 Т. Вставка: Зависимость температуры Кюри от параметра замещения  $x$  в системе  $(\text{Ho}_{1-x}\text{Y}_x)_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{Fe}_2$ .



**Рис. 4.** Зависимость удельной намагниченности сплавов системы  $(\text{Ho}_{1-x}\text{Y}_x)_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{Fe}_2$  от внешнего магнитного поля при температуре 300 К.

стрируют достаточно высокие значения намагниченности. Для ферримагнетиков кривые  $\sigma(T)$ , как правило, могут иметь более сложную форму (что и наблюдается на рис. 3), которая связана с особенностями поведения температурных зависимостей отдельных магнитных подрешеток.

Измерение полевых зависимостей намагниченности  $\sigma(H)$ , проведены нами при комнатной температуре в магнитных полях до 1 Т (рис. 4). С помощью процедуры экстраполяции кривых  $\sigma(H)$  в область высоких полей нами определены значения намагниченности насыщения  $\sigma_s$  для составов  $(\text{Ho}_{1-x}\text{Y}_x)_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{Fe}_2$ . Установлено, что намагниченность насыщения резко падает от значения  $40.79\text{ Am}^2/\text{kg}$  для состава  $\text{Ho}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{Fe}_2$  (т.е. при  $x = 0$ ) до значения  $\sigma_s = 8.38\text{ Am}^2/\text{kg}$  при значениях параметра замещения  $x = 0.4$ . Затем намагниченность насыщения снова возрастает до значения  $59\text{ Am}^2/\text{kg}$  при  $x = 1$  для состава  $\text{Y}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{Fe}_2$ . Таким образом, в области концентрации иттрия  $0.4 \leq x \leq 0.5$  можно ожидать явление полной взаимной магнитной компенсации магнитных моментов редкоземельной подрешетки и подрешетки Fe.

Известно, что состав, при котором наблюдается явление магнитной компенсации, называют компенсационным составом. Такой состав может быть определен с помощью расчетов, в частности, в рамках модели коллинеарных магнитных моментов.

Проведенные нами расчеты, показали, что в области температур вблизи абсолютного нуля компенсационным является состав с концентрацией иттрия  $x_{\text{comp}} = 0.62$  [14]. В расчетах величина полного магнитного момента определялась по формуле:

$$\mu_{\text{calc}} = 2\mu_{\text{Fe}} + 0.2\mu_{\text{Sm}} - 0.8(1-x)\mu_{\text{Ho}}$$

здесь  $\mu_{\text{Fe}} = 1.45\mu_{\text{B}}/\text{at.}$  — магнитный момент Fe, определенный из намагниченности соединения  $\text{YFe}_2$ ;  $\mu_{\text{Ho}} = 10\mu_{\text{B}}/\text{at.}$  и  $\mu_{\text{Sm}} = 0.7\mu_{\text{B}}/\text{at.}$

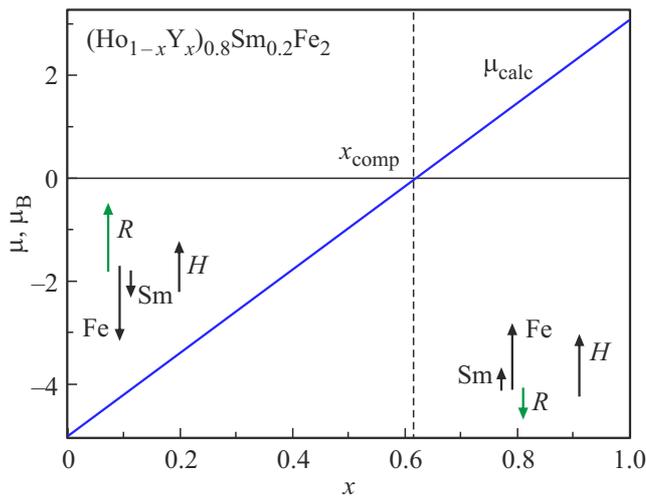


Рис. 5. Расчетная зависимость полного магнитного момента от концентрации иттрия для соединений  $(\text{Ho}_{1-x}\text{Y}_x)_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{Fe}_2$ .

Напомним, что знаки в вышеприведенном уравнении указаны с учетом направления магнитных моментов железа, гольмия и самария. Величина суммарного магнитного момента исследуемых соединений  $(\text{Ho}_{1-x}\text{Y}_x)_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{Fe}_2$  линейно зависит от параметра замещения  $x$  (см. рис. 5). В области расчетной концентрации  $x_{\text{comp}} = 0.62$  в области низких температур должно иметь место равенство направленных антипараллельно магнитных моментов атомов железа и самария с магнитными моментами атомов гольмия.

Следует отметить, что некоторое несоответствие экспериментально определенной концентрации иттрия  $x$ , при которой наблюдается явление взаимной компенсации магнитных подрешеток РЗМ и Fe с теоретически рассчитанным значением, имело место и для аналогичной системы  $(\text{Er}_{1-x}\text{Y}_x)_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{Fe}_2$ , исследованной нами [15]. В обоих случаях, согласно нашим предположениям, указанный факт может быть связан с несколькими факторами, среди которых — нарушение коллинеарности магнитной структуры, а также различный ход температурной зависимости намагниченностей  $4f$ - и  $3d$ -подрешеток.

Нами проведены экспериментальные исследования намагниченности в области низких температур, которые показали, что явление взаимной компенсации магнитных подрешеток в системе  $(\text{Ho}_{1-x}\text{Y}_x)_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{Fe}_2$  в области низких температур, а именно при  $T = 85$  К, наблюдается вблизи состава с  $x_{\text{comp}} = 0.6$ , т.е. вблизи концентрации иттрия, рассчитанной по теоретической модели.

Основные магнитные характеристики сплавов системы, полученные при  $T = 85$  К представлены в таблице.

Важной особенностью системы  $(\text{Ho}_{1-x}\text{Y}_x)_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{Fe}_2$  является зависимость магнитного момента на атоме железа  $\mu_{\text{Fe}}$  от концентрации иттрия (для  $T = 85$  К см. таблицу). В соединениях  $\text{RFe}_2$  и сплавах замещения на их основе принято считать магнитный момент на

Основны́е магнитные характеристики сплавов системы  $(\text{Ho}_{1-x}\text{Y}_x)_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{Fe}_2$  при 85 К

Параметр замещения	Состав	$\sigma_s$ , emu/g	M, $\mu_B/\text{f. u.}$	$\mu$ , $\mu_B/\text{at. Fe}$
$x = 0$	$\text{Ho}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{Fe}_2$	81.99	4.02	2.01
$x = 0.2$	$\text{Ho}_{0.64}\text{Y}_{0.16}\text{Sm}_{0.2}\text{Fe}_2$	57.56	2.70	1.35
$x = 0.4$	$\text{Ho}_{0.48}\text{Y}_{0.32}\text{Sm}_{0.2}\text{Fe}_2$	31.15	1.39	0.70
$x = 0.6$	$\text{Ho}_{0.32}\text{Y}_{0.48}\text{Sm}_{0.2}\text{Fe}_2$	10.32	0.44	0.22
$x = 0.8$	$\text{Ho}_{0.16}\text{Y}_{0.64}\text{Sm}_{0.2}\text{Fe}_2$	27.8	1.12	0.56
$x = 1$	$\text{Y}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{Fe}_2$	61.55	2.35	1.17

атоме Fe практически постоянным (в пределах ошибки эксперимента) и равным  $\mu_{\text{Fe}} = 1.45 \mu_B$ , как в ферромагнитном соединении  $\text{YFe}_2$  [12].

Расчеты магнитного момента на атомах Fe, проведенные с использованием значений намагниченности насыщения  $\mu_s$ , определенных из эксперимента, показали, что  $\mu_{\text{Fe}}$  для сплавов исследуемой нами системы варьируется и зависит от содержания иттрия в РЗМ-подрешетке. В исходном соединении  $\text{Ho}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{Fe}_2$  ( $x = 0$ ) экспериментально установленное нами значение  $\mu_{\text{Fe}}$  составляет  $1.00 \cdot \mu_B$  при комнатной и  $2.01 \cdot \mu_B$  при азотной температурах, соответственно. При полном замещении атомов Ho атомами Y (сплав  $\text{Y}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{Fe}_2$ ) магнитный момент  $\mu_{\text{Fe}} = 1.13 \cdot \mu_B$  и  $1.17 \cdot \mu_B$  при аналогичных температурах, соответственно.

Таким образом, установлено, что значение  $\mu_{\text{Fe}}$  в системе  $(\text{Ho}_{1-x}\text{Y}_x)_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{Fe}_2$  меньше значения в бинарном  $\text{YFe}_2$  и зависит от содержания иттрия в РЗМ-подрешетке. Поэтому, нами были проведены исследования эффекта Мёссбауэра и определены значения сверхтонких магнитных полей, которые непосредственно связаны с магнитными моментами атомов Fe [16,17].

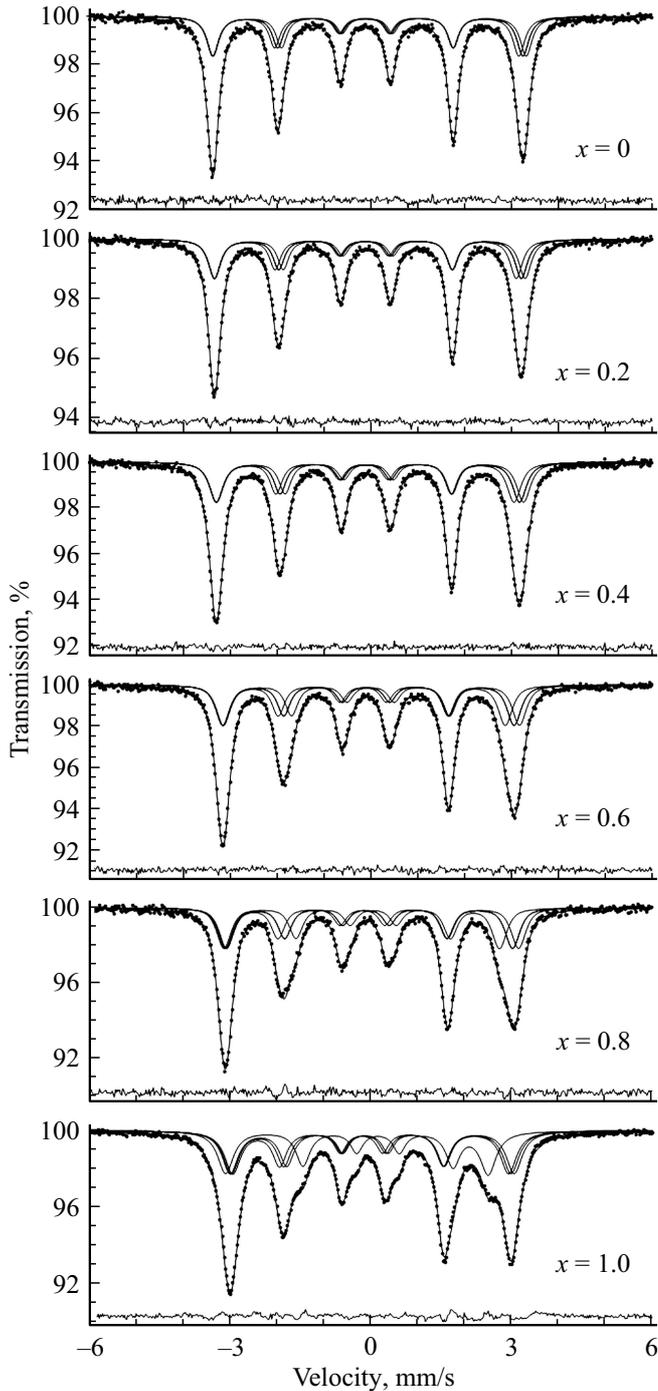
Мёссбауэровские спектры на ядрах  $^{57}\text{Fe}$  в сплавах системы  $(\text{Ho}_{1-x}\text{Y}_x)_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{Fe}_2$ , полученные при комнатной температуре (рис. 6), анализировались нами в рамках тензорного описания магнитных сверхтонких взаимодействий [18,19]. Расшифровка спектров проводилась с помощью программы SpectrRelax [8,9] с использованием модели „Laves“, подробно описанной в работах [20,21]. Модель состоит из четырех зеемановских секстетов со сверхтонкими параметрами, связи между которыми учитывают локальную магнитную неоднородность позиций атомов Fe в соединениях типа  $\text{RFe}_2$  с коллинеарной магнитной и кубической (пр. гр.  $\text{Fd}\bar{3}m$ ) атомной структурами и основаны на соотношениях (19)–(30), приведенных в работе [20].

В результате применения данной модели в процессе минимизации функционала хи-квадрат удается найти оптимальные значения интересующих нас физических величин: сдвига спектра  $\delta$ , константы квадрупольного взаимодействия  $e^2qQ$  ядер с его окружением, изотроп-

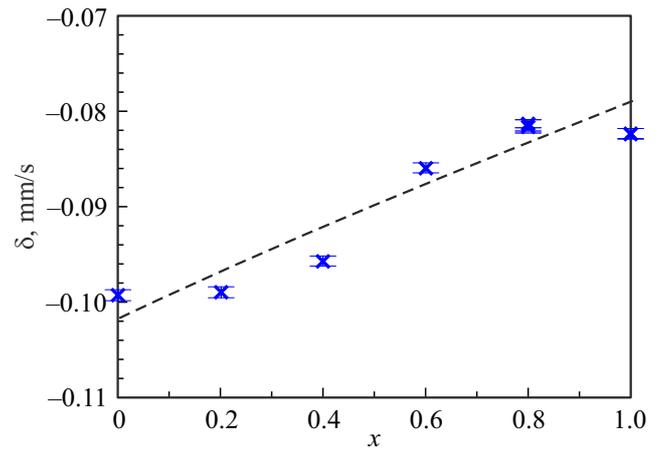
ного  $H_{is}$  и анизотропного  $H_{an}$  сверхтонких полей, азимутального  $\varphi$  и полярного  $\vartheta$  углов, задающих ориентацию оси легкого намагничивания (ОЛН) относительно кристаллографических осей.

На рис. 6 видно, что использование модели „Laves“ позволяет хорошо описать полученные спектры ядер  $^{57}\text{Fe}$  сплавов системы  $(\text{Ho}_{1-x}\text{Y}_x)_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{Fe}_2$ .

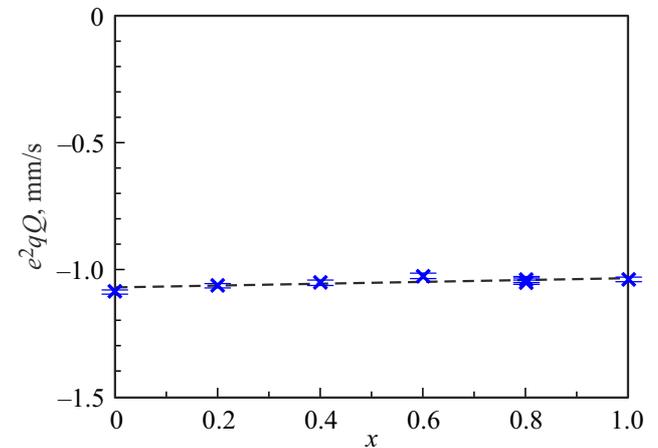
Зависимость сдвига спектра  $\delta$  от концентрации атомов Y, полученная в результате модельной расшифровки



**Рис. 6.** Результаты модельной расшифровки спектров ядер  $^{57}\text{Fe}$  в сплавах системы  $(\text{Ho}_{1-x}\text{Y}_x)_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{Fe}_2$ .



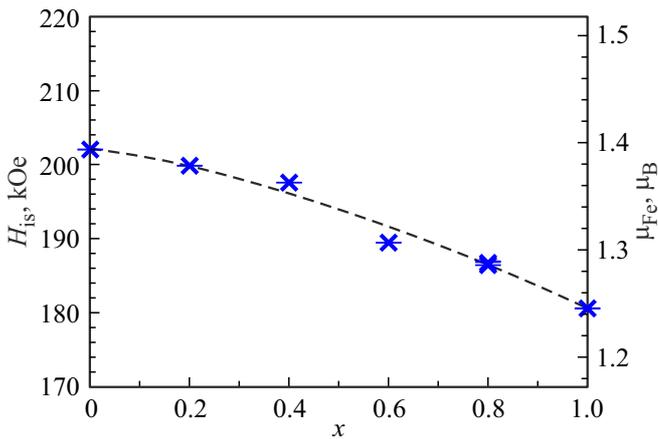
**Рис. 7.** Сдвиг спектра  $\delta$  ядер  $^{57}\text{Fe}$  в зависимости от концентрации Y в сплавах системы  $(\text{Ho}_{1-x}\text{Y}_x)_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{Fe}_2$ .



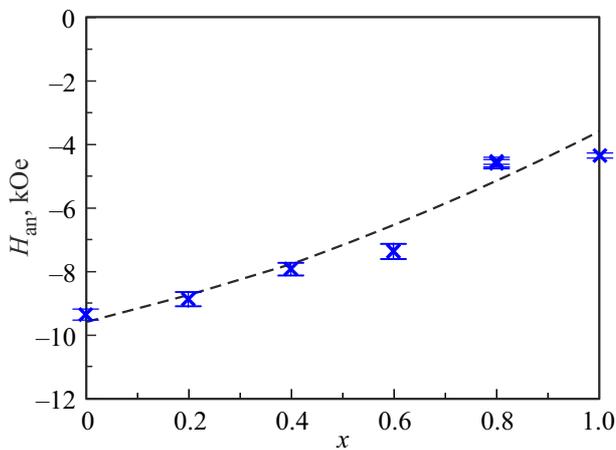
**Рис. 8.** Константа квадрупольного взаимодействия  $e^2qQ$  ядер  $^{57}\text{Fe}$  в зависимости от концентрации Y в сплавах системы  $(\text{Ho}_{1-x}\text{Y}_x)_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{Fe}_2$ .

ки, представлена на рис. 7. Как видим, сдвиг спектра  $\delta$ , который равен сумме изомерного сдвига, обусловленного плотностью электронов в области расположения ядра, и температурного сдвига, обусловленного динамическими свойствами ядра, практически линейно возрастает с концентрацией Y. Наблюдаемое увеличение сдвига, на  $0.023(6)$  mm/s при полном замещении атомов Ho на атомы Y (рис. 7), связано в первую очередь с увеличением изомерного сдвига из-за уменьшения электронной плотности на ядре при увеличении параметра элементарной ячейки (см. рис. 2), а значит и расстояния между атомами при замещении атомов Ho на атомы Y.

На рис. 8 представлено поведение константы квадрупольного взаимодействия  $e^2qQ$  в сплавах системы  $(\text{Ho}_{1-x}\text{Y}_x)_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{Fe}_2$  при замещении атомов Ho на атомы Y в соответствие со значением параметра замещения  $x$ . На рис. 8 видно, что в данной системе сплавов величина (модуль) константы квадрупольного взаимодей-



**Рис. 9.** Изотропное поле  $H_{is}$  на ядрах  $^{57}\text{Fe}$  и магнитный момент  $\mu_{\text{Fe}}$  атома Fe в зависимости от концентрации Y в системе  $(\text{Ho}_{1-x}\text{Y}_x)_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{Fe}_2$ .



**Рис. 10.** Анизотропное поле  $H_{an}$  на ядрах  $^{57}\text{Fe}$  в сплавах системы в зависимости от концентрации Y в сплавах системы  $(\text{Ho}_{1-x}\text{Y}_x)_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{Fe}_2$ .

ствия остается практически неизменной с небольшими колебаниями внутри интервала (1.0–1.1) mm/s.

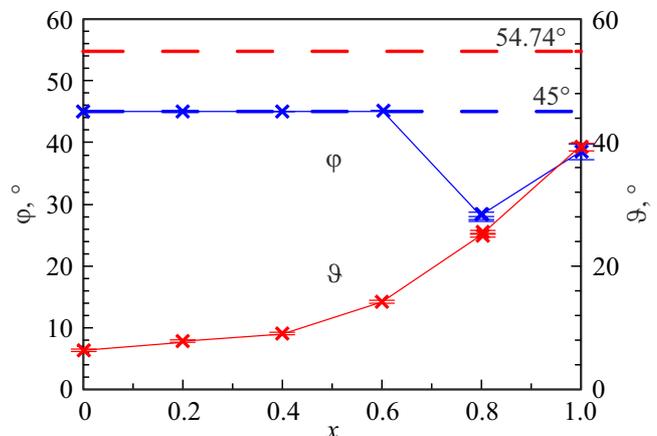
В сплавах системы  $(\text{Ho}_{1-x}\text{Y}_x)_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{Fe}_2$  при замещении атомов Ho на атомы Y наблюдается уменьшение на 21.4(4) kOe изотропного магнитного поля в области расположения ядра (рис. 9). Согласно результатам расчета электронной структуры редкоземельных фаз Лавеса  $R\text{Fe}_2$  [22,23] 3d-5d гибридизация электронов при ферромагнитном локальном спиновом 4f-5d взаимодействии приводит к увеличению спина (и магнитного момента) иона железа при увеличении спина редкой земли. Такое увеличение спина иона железа в свою очередь приводит к увеличению основного вклада в изотропное поле — фермиевского вклада  $H_{\text{Fermi}}$ . В соответствии с теоретическими расчетами [24] фермиевский вклад в изотропное поле пропорционален величине магнитного момента 3d-оболочки атома железа. Для кристаллических и аморфных сплавов редкая земля — железо обычно использует-

ся коэффициент пропорциональности между величиной сверхтонкого магнитного поля и магнитным моментом атома железа равный 145 kOe/ $\mu_B$  [16,17]. Воспользовавшись данными об изотропном поле, можно оценить величину магнитного момента атома железа в сплавах системы  $(\text{Ho}_{1-x}\text{Y}_x)_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{Fe}_2$  при комнатной температуре. С этой целью на рис. 9 наряду с осью ординат для изотропного поля проведена ось для магнитного момента атомов Fe. Видно, что значения  $\mu_{\text{Fe}}$ , полученные из значения  $H_{is}$ , несколько выше значений, полученных магнитометрическими методами, аналогично системе  $(\text{Dy}_{1-x}\text{Y}_x)_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{Fe}_2$  [25].

Для анизотропного сверхтонкого магнитного поля  $H_{an}$  наблюдается аналогичная случаю изотропного поля  $H_{is}$  зависимость от концентрации Y: величина (модуль) анизотропного поля уменьшается на 4.9(4) kOe при замещении атомов Ho на атомы Y (рис. 10). Согласно [26,27] вклад в анизотропное поле, обусловленный электронами проводимости из гибридизированной 3d-5d полосы, поляризованными магнитным дипольным полем локализованных магнитных моментов атомов решетки, имеет тот же знак, что и диполь-дипольный вклад.

Оба вклада в анизотропное поле, как диполь-дипольный от локализованных магнитных моментов атомов решетки, так и вклад от электронов проводимости, при замещении атомов Ho атомами Y уменьшаются, поскольку уменьшается средний магнитный момент редкоземельных атомов и увеличивается расстояние между атомами.

Расшифровка спектров сплавов системы  $(\text{Ho}_{1-x}\text{Y}_x)_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{Fe}_2$  в модели „Laves“ позволила определить ориентацию ОЛН в зависимости от степени замещения атомов Ho на атомы Y (рис. 11). Обработка спектров показала, что вплоть до концентрации иттрия  $x = 0.6$  азимутальный угол  $\varphi = 45^\circ$ , то есть ОЛН лежит в плоскости  $(1\bar{1}0)$ , при этом с повышением концентрации x полярный угол  $\theta$  (угол между ОЛН



**Рис. 11.** Зависимость азимутального  $\varphi$  и полярного  $\theta$  углов, задающих ориентацию оси легкого намагничивания относительно кристаллографических осей, от концентрации Y в сплавах системы  $(\text{Ho}_{1-x}\text{Y}_x)_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{Fe}_2$ .

и направлением  $[001]$ ) увеличивается с  $6.3 \pm 0.2^\circ$  при  $x = 0$  до  $14.2 \pm 0.3^\circ$  при  $x = 0.6$ . При концентрации  $x = 0.8$  происходит резкий выход ОЛН из плоскости  $(1\bar{1}0)$  — азимутальный угол  $\varphi$  уменьшается до  $27.9 \pm 0.7^\circ$ , при этом полярный угол  $\theta$  продолжает увеличиваться и становится равным  $24.9 \pm 0.5^\circ$ . Для крайнего состава  $\text{Ho}_{0.2}\text{Y}_{0.8}\text{Fe}_2$  ( $x = 1$ ) полярный угол  $\theta$  еще больше ( $39.4 \pm 0.7^\circ$ ), а азимутальный угол  $\varphi$ , равный  $38.6 \pm 1.4^\circ$ , указывает на то, что ОЛН остается вне плоскости  $(1\bar{1}0)$ .

Таким образом, при комнатной температуре ОЛН не совпадает с кристаллографическими направлениями в кристалле. Подобные отклонения ориентации ОЛН от кристаллографических направлений при комнатной температуре наблюдались в  $\text{RFe}_2$  и ранее [27–29].

## 4. Заключение

Полученные результаты показывают, что иттрий, введенный в редкоземельную подрешетку системы  $(\text{Ho}_{1-x}\text{Y}_x)_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{Fe}_2$ , достаточно активно влияет на основные магнитные характеристики и сверхтонкие параметры мессбауэровского спектра. Рост параметра замещения  $x$  приводит к увеличению параметра кристаллической решетки, а, следовательно, межатомных расстояний, что сопровождается конкуренцией межподрешеточных обменных взаимодействий в парах Ho-Fe и Sm-Fe. Если учесть еще, что меняются межатомные расстояния в самой редкоземельной подрешетке, то получаем систему с конкурирующими обменными взаимодействиями, как межподрешеточными, так и внутримолекулярными, что становится причиной всех наблюдаемых явлений, таких как, уменьшение температуры Кюри сплавов (от  $T_C = 587$  К в соединении  $\text{Ho}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{Fe}_2$  до  $T_C = 501$  К для  $\text{Y}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{Fe}_2$  с ростом концентрации Y), взаимная компенсация магнитных моментов редкоземельной и  $3d$ -подрешеток в области концентрации иттрия  $x = 0.6$ , зависимость магнитного момента на атоме Fe в фазах Лавеса стехиометрии  $\text{RFe}_2$ , а именно в сплавах многокомпонентной системы  $(\text{Ho}_{1-x}\text{Y}_x)_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{Fe}_2$ , от значения параметра замещения  $x$  в противовес общепринятому факту о постоянстве  $\mu_{\text{Fe}}$  в указанной стехиометрии.

Модельная расшифровка мессбауэровских спектров сплавов системы  $(\text{Ho}_{1-x}\text{Y}_x)_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{Fe}_2$  показала, что зависимость сдвига спектра  $\delta$  от концентрации атомов Y практически линейно возрастает с концентрацией Y. Наблюдаемое увеличение сдвига, на  $0.023(6)$  mm/s при полном замещении атомов Ho на атомы Y, связано в первую очередь с увеличением изомерного сдвига из-за уменьшения электронной плотности на ядре при увеличении параметра элементарной ячейки, а значит и расстояния между атомами (по аналогии с системами с Tb, Ho и Er).

Константа квадрупольного взаимодействия  $e^2qQ$  ядер  $^{57}\text{Fe}$  с неоднородным электрическим полем, создаваемом локализованными зарядами ионных остовов атомов и

поляризованными электронами проводимости в сплавах системы  $(\text{Ho}_{1-x}\text{Y}_x)_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{Fe}_2$ , практически не меняется при атомном замещении Er на Y и равна по модулю  $1.05(4)$  mm/s.

В сплавах системы  $(\text{Ho}_{1-x}\text{Y}_x)_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{Fe}_2$  при замещении атомов Ho на атомы Y наблюдается уменьшение на  $21.4(4)$  изотропного магнитного поля  $H_{\text{is}}$  в области расположения ядра и аналогичная случаю изотропного поля  $H_{\text{is}}$  зависимость от концентрации Y анизотропного поля:  $H_{\text{an}}$  уменьшается по модулю на  $4.9(4)$  kOe при замещении атомов Ho на атомы Y.

Определены значения азимутального  $\varphi$  и полярного  $\theta$  углов, задающих ориентацию оси легкого намагничивания (ОЛН) относительно кристаллографических осей и установлена их зависимость от концентрации Y. Показано, что в данной системе сплавов направление ОЛН не совпадает с кристаллографическим направлением ни в одном из сплавов системы.

Данное исследование будет способствовать созданию новых многокомпонентных сплавов с оптимальными физико-химическими параметрами для различных прикладных задач.

## Благодарности

Авторы благодарят Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова за обновление оборудования для научных исследований, использованного при выполнении работы и лабораторию магнитных материалов Центра коллективного пользования научной аппаратурой и оборудованием Тверского государственного университета за проведение синтеза и исследований намагниченности сплавов данной системы.

## Финансирование работы

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 22-22-00313, <https://rscf.ru/project/22-22-00313/>

## Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

## Список литературы

- [1] A.S. Ilyushin, I.S. Tereshina, N.Yu. Pankratov, T.A. Aleroeva, Z.S. Umkhaeva, A.Yu. Karpenkov, T.Yu. Kiseleva, S.A. Granovsky, M. Doerr, H. Drulis, E.A. Tereshina-Chitrova. *J. Alloys and Compounds* **847**, 155976 (2020).
- [2] Z.S. Umkhaeva, A.S. Ilyushin, T.A. Aleroeva, T.V. Kiseleva, I.S. Tereshina. *Journal of Physics: Conference Series* **1753**, 012079 (2021).
- [3] З.С. Умхаева, И.С. Терешина, Н.Ю. Панкратов, И.М. Алиев, М.Р. Хоменко, А.Ю. Карпенков. *Кристаллография* **68**, 3, 448 (2023).

- [4] N.Yu. Pankratov, A.Yu. Karpenkov, V.S. Rusakov, T.V. Gubaidulina, Z.S. Umkhaeva, I.S. Tereshina. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **595**, 171643 (2024).
- [5] А.С. Илюшин. Введение в структурную физику интерметаллических соединений. МГУ, М. (1984). 99 с.
- [6] К. Гшнайднер, Л. Айринг. *Металлургия*, М. (1982). 336 с.
- [7] К.П. Белов. *Наука*, М. (1987). 159 с.
- [8] М.Е. Matsnev, V.S. Rusakov. *AIP Conference Proceedings* **1489**, 178 (2012).
- [9] М.Е. Matsnev, V.S. Rusakov. *AIP Conference Proceedings* **1622**, 40 (2014).
- [10] Т.А. Алероева, И.С. Терёшина, З.С. Умхаева, Т.П. Каминская, А.В. Филимонов, А.С. Илюшин. *ФТТ* **61**, 12, 2471 (2019).
- [11] З.С. Умхаева, И.С. Терёшина, Н.Ю. Панкратов, И.М. Алиев, А.Ю. Карпенков, З.Ш. Гацаев. *Вестник КНИИ РАН. Серия „Естественные и технические науки“* **2**, 101 (2022).
- [12] К. Тейлор. *Мир*, М. (1974). 221 с.
- [13] К.П. Белов. *Магнитные превращения*. Физматгиз, М. (1959). 259 с.
- [14] З.С. Умхаева, И.С. Терёшина, Н.Ю. Панкратов, И.М. Алиев, Ф.С.-А. Саид-Ахмадова. *Известия ЧГУ* **2**, 7 (2022).
- [15] Z.S. Umkhaeva, A.Yu. Karpenkov, I.S. Tereshina, N.U. Pankratov, I.M. Aliev. *Bulletin of the Russian Academy of Sciences: Physics* **88**, 5, 779 (2024).
- [16] J. Chappert, J.M.D. Coey, A. Lienard, J.P. Rebouilliat. *J. Phys. F: Metal Phys.* **11**, 2727 (1981).
- [17] K.H.J. Buschow, Van der A.M. Kraan. *J. Magn. Magn. Mater.* **22**, 220 (1981).
- [18] В.И. Николаев, В.С. Русаков, Т.Б. Солодченкова. *Изв. АН СССР. Сер. Физическая* **54**, 9, 1681 (1990).
- [19] В.С. Русаков. *Мёссбауэровская спектроскопия локально неоднородных систем*. Алматы: ИЯФ НЯЦ РК. (2000). 431 с.
- [20] В.С. Русаков, В.С. Покатилов, Т.В. Губайдулина, М.Е. Мацнев. *ФММ* **120**, 4, 366 (2019).
- [21] М.Е. Мацнев, В.С. Русаков. *ФММ* **124**, 3, 292 (2023).
- [22] M.S.S. Brooks, O. Eriksson, B. Johansson. *J. Phys.: Cond. Matter* **1**, 5861 (1989).
- [23] M.S.S. Brooks, L. Nordstrom, B. Johansson. *J. Appl. Phys.* **69**, 8, 5683 (1991).
- [24] R.E. Watson, A.J. Freeman. *Phys. Rev.* **123**, 2027 (1961).
- [25] З.С. Умхаева, В.С. Русаков, Т.В. Губайдулина, А.Ю. Карпенков, И.С. Терёшина, Н.Ю. Панкратов, И.М. Алиев. *ФТТ* **66**, 1, 94 (2024).
- [26] U. Atzmony, M.P. Dariel. *Phys. Rev. B.* **10**, 5, 2060 (1973).
- [27] P. Ray, S.K. Kulshreshtha. *J. Physique* **41**, 12, 1487 (1980).
- [28] C. Meyer, F. Hartmann-Boutron, Y. Gros, Y. Berthier. *J. Physique* **42**, 4, 605 (1981).
- [29] E.R. Bauminger, H.T. Savage. *J. Appl. Phys.* **52**, 3, 2055 (1981).

*Редактор К.В. Емцев*