

05,11

Структура соединений $\text{La}(\text{Fe}_{0.88}\text{Si}_x\text{Al}_{0.12-x})_{13}$ в парамагнитном состоянии

© В.В. Сериков, Н.М. Клейнерман, А.В. Вершинин, В.С. Гавико, Н.В. Мушников

Институт физики металлов УрО РАН,
Екатеринбург, Россия

E-mail: mushnikov@imp.uran.ru

(Поступила в Редакцию 7 августа 2012 г.)

Исследованы рентгеновские дифрактограммы и спектры ядерного гамма-резонанса соединений $\text{La}(\text{Fe}_{0.88}\text{Si}_x\text{Al}_{0.12-x})_{13}$ в парамагнитном состоянии при комнатной температуре. Все образцы обладают кубической структурой типа NaZn_{13} , в которой атомы Si и Al неупорядоченно замещают железо в кристаллографической позиции $96i$. На основе анализа мессбауэровских спектров с использованием разложения на дублеты с разными величинами квадрупольных расщеплений установлено, что распределение атомов примеси алюминия и кремния, замещающих железо, существенно различается. Алюминий статистически распределен по девяти позициям типа $96i$ в обобщенной координационной сфере атома Fe2, в то время как кремний преимущественно замещает лишь шесть позиций из девяти.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (проекты № 10-02-96019 и 12-02-00864) и Программы УрО РАН (проект № 12-T-2-1012).

1. Введение

В сплавах $\text{La}(\text{Fe}, M)_{13}$ кристаллическая структура типа NaZn_{13} стабилизируется добавками металлов $M = \text{Al}$ или Si . Интерметаллиды $\text{La}(\text{Fe}_{1-x}\text{Si}_x)_{13}$ существуют в узкой области составов $0.81 \leq x \leq 0.88$. Они обладают ферромагнитным упорядочением и с ростом температуры испытывают фазовый переход первого рода в парамагнитное состояние при температурах 200–220 К [1]. Вблизи температуры Кюри в парамагнитном состоянии наблюдается явление зонного метамагнетизма — индуцированное магнитным полем ферромагнитное упорядочение [2], которое сопровождается большим магнитокалорическим эффектом [3]. В соединениях $\text{La}(\text{Fe}_x\text{Al}_{1-x})_{13}$, которые образуются в области концентраций $0.46 \leq x \leq 0.92$, с ростом x наблюдается изменение типа магнитного упорядочения от микромагнитного к ферромагнитному (F) и далее к антиферромагнитному (AF) [4]. В антиферромагнитном состоянии с приложением внешнего поля либо с понижением температуры происходит фазовый переход первого рода AF–F, который сопровождается большим изменением объема элементарной ячейки и скачком удельного электросопротивления [5].

В кубической структуре NaZn_{13} (пространственная группа $Fm\bar{3}c$) атомы La в позиции $8a$ и атомы Fe1 в позиции $8b$ вместе формируют кубическую структуру типа CsCl. Остальные атомы железа Fe2 и атомы замещения (Al и Si) занимают кристаллографические позиции $96i$ [6,7]. Каждый атом Fe1 окружен икосаэдром из 12 атомов (Fe2 + Al, Si), и его локальная симметрия напоминает симметрию ГЦК-железа. Каждый атом Fe2 имеет один атом Fe1 и девять атомов (Fe2 + Al, Si) в ближайшем окружении [8]. Элементарная ячейка содержит восемь формульных единиц. Расчеты с использо-

ванием парных межатомных потенциалов показывают, что Al и Si способствуют стабилизации структуры типа NaZn_{13} , а другие металлы, такие как Cr, V, Ti, лишь уменьшают стабильность структуры [9]. В то же время до сих пор не ясно, почему при близких концентрациях легирующего компонента соединения с алюминием — антиферромагнетики, а с кремнием — ферромагнетики. Известно, что важнейшим фактором, влияющим на тип магнитного упорядочения в интерметаллидах $R\text{—Fe}$, является расстояние Fe–Fe [10]. Обменное взаимодействие отрицательно, если расстояние Fe–Fe не превышает 0.245 нм, и положительно при больших расстояниях между атомами Fe. Действительно, в $\text{La}(\text{Fe}, M)_{13}$ одно из пяти расстояний Fe–Fe несколько меньше критического [11]. Однако атомный радиус кремния меньше, чем у алюминия, это отражается на параметрах решетки соответствующих соединений $\text{La}(\text{Fe}, M)_{13}$, и при замене алюминия на кремний отрицательные взаимодействия Fe–Fe должны усиливаться.

Если в четверной системе $\text{La}(\text{Fe}, \text{Si}, \text{Al})_{13}$ зафиксировать концентрацию железа и проводить замещение алюминия кремнием, можно получить концентрационный переход из антиферромагнитного в ферромагнитное состояние. По данным температурных измерений намагниченности и восприимчивости соединения $\text{La}(\text{Fe}_{0.88}\text{Si}_x\text{Al}_{0.12-x})_{13}$ ферромагнитны при $x > 0.05$ и антиферромагнитны при $x < 0.01$. В области концентраций $0.01 \leq x \leq 0.05$ в соединениях наблюдается AF–F-переход при охлаждении, причем температура перехода увеличивается с ростом x [12]. Вследствие высокой концентрации железа данная система удобна для исследования изменений локального атомного окружения при изменении состава легирующих компонентов с помощью ядерного гамма-резонанса.

Исследования эффекта Мессбауэра в $\text{La}(\text{Fe}_{0.88}\text{Si}_x\text{Al}_{0.12-x})_{13}$ при температуре 100 К показали, что соединения упорядочиваются антиферромагнитно в области концентраций кремния $x \leq 0.024$ и ферромагнитно при $x > 0.024$. Все составы содержат локальные области с положительными и отрицательными квадрупольными сдвигами [13]. Однако антиферромагнитные составы характеризуются преимущественно положительным квадрупольным сдвигом, а ферромагнитные — отрицательным [14]. При переходе от AF- к F-порядку в областях с положительным квадрупольным сдвигом среднее сверхтонкое поле на ядре Fe увеличивается почти на 40 кОе, а в областях с отрицательным сдвигом сверхтонкое поле не испытывает аномалии. Относительное количество областей с квадрупольными сдвигами разного знака резко изменяется при изменении типа магнитного упорядочения. В то же время на основе полученных данных не удалось до конца выяснить, связано ли наблюдаемое изменение локальных окружений с магнитным упорядочением или обусловлено искажениями идеальной структуры типа NaZn_{13} вследствие наличия примеси Al и Si.

В настоящей работе для выяснения механизма изменения типа магнитного упорядочения и роли локального окружения атомов Fe исследованы рентгеновские дифрактограммы и мессбауэровские спектры соединений $\text{La}(\text{Fe}_{0.88}\text{Si}_x\text{Al}_{0.12-x})_{13}$ ($0 \leq x \leq 0.12$) при комнатной температуре, при которой, согласно магнитной фазовой диаграмме [12,14], все образцы находятся в парамагнитном состоянии.

2. Объекты и методы исследования

Сплавы $\text{La}(\text{Fe}_{0.88}\text{Si}_x\text{Al}_{0.12-x})_{13}$ ($x = 0, 0.012, 0.024, 0.033, 0.036, 0.045, 0.06, 0.072$ и 0.12) были приготовлены в электродуговой печи в атмосфере аргона с последующей гомогенизацией при 900°C в атмосфере чистого гелия в течение 14 суток.

Рентгеновские дифрактограммы измерены при комнатной температуре на дифрактометре ДРОН-6 в $\text{Cg } K\alpha$ -излучении. Обработка дифрактограмм, определение параметров решетки и межатомных расстояний выполнены с помощью пакетов программ FullProf и PowderCell. Измерения мессбауэровских спектров проводились на порошковых образцах с помощью спектрометра MC1101 в режиме постоянных ускорений при комнатной температуре. Источником γ -излучения являлся ^{57}Co в матрице хрома (МИКХ-3). Использовалось 512 каналов при $(2-3) \cdot 10^6$ counts/channel, качество спектров 60–70. Обработка спектров проводилась с помощью пакета программ MTOOLS [15].

3. Экспериментальные результаты и их обсуждение

На рис. 1 приведены рентгеновские дифрактограммы образцов $\text{La}(\text{Fe}_{0.88}\text{Si}_x\text{Al}_{0.12-x})_{13}$ ($x = 0$ и 0.12) и ре-

зультаты их полнопрофильного анализа. Эти сплавы, а также все образцы промежуточных составов содержат основную фазу с кубической структурой NaZn_{13} . Единственный брэгговский пик, который не удается описать в этой структуре (при значении угла $2\theta = 68.8^\circ$), соответствует наиболее интенсивной линии α -Fe. Поскольку мессбауэровские спектры, рассмотренные в настоящей работе, не содержат α -Fe в количестве более 0.5%, вероятно, примесь железа появляется на поверхности образцов вследствие окисления лантана.

В структуре типа NaZn_{13} позиции $8a$ (La) и $8b$ (Fe1) фиксированы при значениях (x, y, z) , равных $(0.25, 0.25, 0.25)$ и $(0, 0, 0)$ соответственно. Позиции $96i$ имеют координаты $(0, y, z)$. Значения y и z , при которых расчетные дифрактограммы наилучшим образом соответствуют экспериментальным, а также межatomные расстояния Fe2–Fe2, Fe1–Fe2 и La–Fe2 приведены в табл. 1. Видно, что замещение кремния алюминием приводит к увеличению параметра решетки и межатомных расстояний без заметного изменения относительного расположения атомов. Однако если сравнить наиболее короткие расстояния Fe–Fe, легко заметить, что для соединения с кремнием минимальное расстояние $d_{\text{Fe2–Fe2}}$ оказывается меньше, чем $d_{\text{Fe1–Fe2}}$, в то время как для соединения с алюминием наблюдается обратная ситуация.

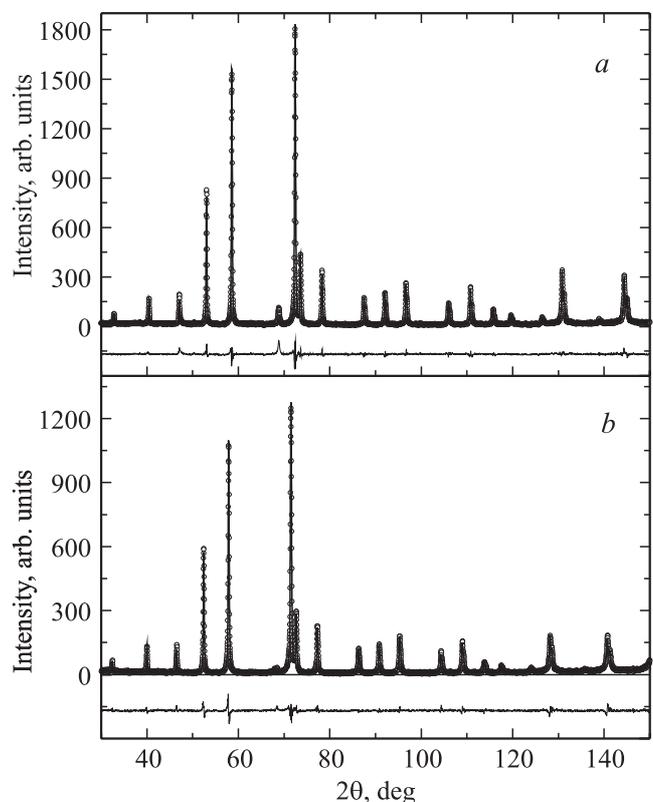


Рис. 1. Рентгеновские дифрактограммы образцов $\text{La}(\text{Fe}_{0.88}\text{Si}_{0.12})_{13}$ (a) и $\text{La}(\text{Fe}_{0.88}\text{Al}_{0.12})_{13}$ (b). Символы — эксперимент, линии — расчет. Сплошные кривые в нижней части — различие между расчетом и экспериментом в том же масштабе.

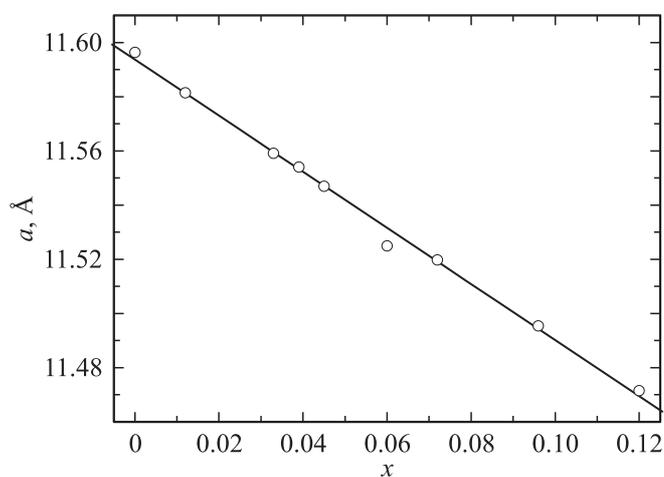
Таблица 1. Параметр решетки a , координаты y и z атомов Fe2 и межатомные расстояния соединений $\text{La}(\text{Fe}_{0.88}\text{Si}_{0.12})_{13}$ и $\text{La}(\text{Fe}_{0.88}\text{Al}_{0.12})_{13}$

Состав	$a, \text{Å}$	$y, \text{Å}$	$z, \text{Å}$	$d_{\text{Fe2-Fe2}}, \text{Å}$	$d_{\text{Fe1-Fe2}}, \text{Å}$	$d_{\text{La-Fe2}}, \text{Å}$
$\text{La}(\text{Fe}_{0.88}\text{Si}_{0.12})_{13}$	11.4715	0.17912	0.11725	2.4414	2.4559	3.3474
				2.5025		
				2.5563		
				2.6901		
$\text{La}(\text{Fe}_{0.88}\text{Al}_{0.12})_{13}$	11.5969	0.17898	0.11648	2.4803	2.4765	3.3884
				2.5224		
				2.5803		
				2.7016		

Следует отметить, что существенно более сильные изменения во взаимном расположении атомов были обнаружены для ферромагнитных соединений $\text{LaFe}_{13-x}\text{Si}_x$ с $x = 1.6, 2.0$ и 3.6 [16]. Убывание параметра решетки с ростом x в этой системе сопровождается уменьшением межатомных расстояний La-Fe2 и возрастанием расстояний Fe1-Fe2 , в то время как расстояния Fe2-Fe2 остаются практически неизменными.

Зависимость параметра решетки фазы типа NaZn_{13} от состава соединений $\text{La}(\text{Fe}_{0.88}\text{Si}_x\text{Al}_{0.12-x})_{13}$ приведена на рис. 2. Значения параметра решетки для крайних составов системы хорошо согласуются с литературными данными [5,17]. Параметр решетки монотонно уменьшается с ростом концентрации кремния, не испытывая аномалий.

Ранее при расшифровке нейтронограмм антиферромагнитных составов $\text{La}(\text{Fe},\text{Al})_{13}$ была предложена модель, согласно которой спины всех атомов железа в пределах одного икосаэдра параллельны друг другу и спину железа в позиции Fe1, образуя ферромагнитный кластер из 13 спинов [8]. Антиферромагнитная структура формируется из результирующих спинов ферромагнитных

**Рис. 2.** Концентрационная зависимость параметра решетки соединений $\text{La}(\text{Fe}_{0.88}\text{Si}_x\text{Al}_{0.12-x})_{13}$.

кластеров, причем спины соседних кластеров в пределах плоскости (100) ориентированы параллельно, а при переходе от одной плоскости кластеров к соседней направление спинов кластеров изменяется на противоположное. Такая модель не может реализоваться в кубической решетке, поскольку обменные взаимодействия между кластерами в двух эквивалентных направлениях [100] и [001] должны иметь разные знаки. Противоречие могло бы быть снято при наличии тетрагональных искажений решетки. Однако анализ рентгеновских дифрактограмм не позволил обнаружить в данных соединениях тетрагональные искажения или какие-либо другие признаки нарушения кубической симметрии дальнего порядка. Этот вывод согласуется с общепринятой точкой зрения, согласно которой атомы примеси (Al, Si) статистически замещают атомы Fe в позициях 96i.

Статистическое распределение атомов Al и Si означает, что в ближайшем окружении различных атомов Fe размещено различное количество примесных атомов: $n = 0, 1, 2$ и т.д. В результате взаимодействия ядерного квадрупольного момента железа с градиентом электрического поля это должно приводить к появлению в мессбауэровском спектре вкладов с различным квадрупольным расщеплением. Ранее в работе [7] были приведены результаты мессбауэровских исследований соединения $\text{La}(\text{Fe}_{0.81}\text{Si}_{0.19})_{13}$ (с существенно более высокой концентрацией кремния, чем в сплавах, изученных в настоящей работе) при 300 К в парамагнитном состоянии. На основании разложения спектра на три дублета с разными квадрупольными расщеплениями и вычисления биномиальной функции вероятности распределения примесей Si по позициям Fe2 с координационным числом $k = 9$

$$P_n = \frac{k!}{n!(k-n)!} c^n (1-c)^{k-n} \quad (1)$$

(где c — относительная доля атомов Si в позициях Fe2) авторы пришли к заключению, что один дублет с малым квадрупольным расщеплением связан с атомом Fe1, второй — с наличием $n = 0, 1$ и 2 атомов примеси в окружении Fe2, а для третьего дублета характерно значение $n \geq 3$.

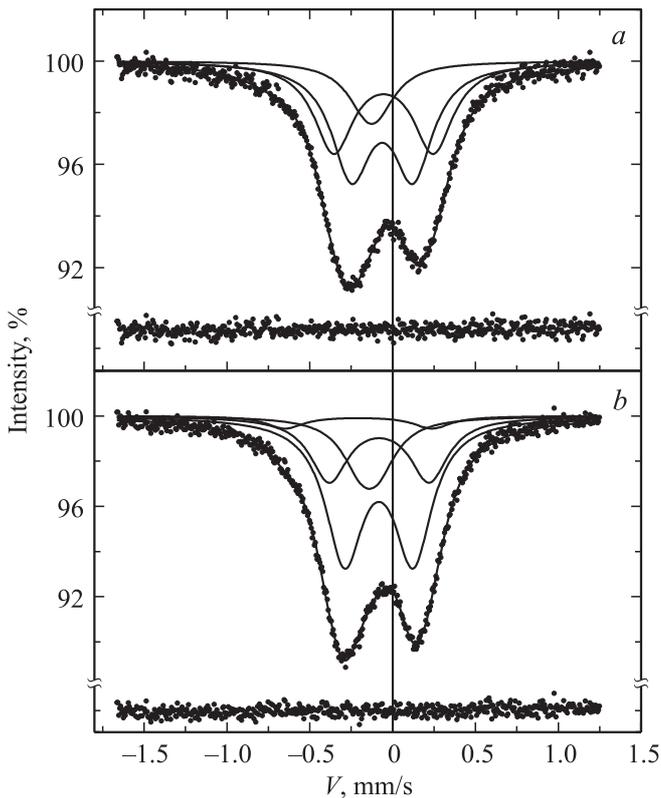


Рис. 3. Мессбауэровские спектры $\text{La}(\text{Fe}_{0.88}\text{Si}_{0.12})_{13}$ (a) и $\text{La}(\text{Fe}_{0.88}\text{Al}_{0.12})_{13}$ (b) при комнатной температуре. Сплошные тонкие линии — разложение спектра на дублеты. В нижней части каждого рисунка в том же масштабе приведено отклонение экспериментальных точек от суммарной интенсивности составляющих дублетов.

Мессбауэровские спектры и результаты разложения на квадрупольные дублеты для соединений $\text{La}(\text{Fe}_{0.88}\text{Si}_{0.12})_{13}$ и $\text{La}(\text{Fe}_{0.88}\text{Al}_{0.12})_{13}$ приведены на рис. 3. В соответствии с идеологией, предложенной в [7], нами был проведен анализ результатов в рамках разложения спектров на элементарные дублеты. В качестве базовой бралась лоренцева линия. Лучшее описание спектров достигалось при одинаковой для всех дублетов ширине лоренцевой линии, равной 0.27 mm/s . Как следует из рис. 3, для соединения с кремнием спектр хорошо описывается (отклонение расчета от эксперимента показано под спектром) двумя разрешенными дублетами и одним слабо разрешенным дублетом в центре. Величины квадрупольных расщеплений этих трех дублетов для соединения $\text{La}(\text{Fe}_{0.88}\text{Si}_{0.12})_{13}$ близки к значениям, приведенным в [7] для $\text{La}(\text{Fe}_{0.81}\text{Si}_{0.19})_{13}$. В соединениях с алюминием в спектрах наблюдается дополнительный дублет с малой интенсивностью и большим квадрупольным расщеплением. Линий от $\alpha\text{-Fe}$ в этих образцах не наблюдалось.

Величины квадрупольных расщеплений Q дублетов для всех исследованных соединений $\text{La}(\text{Fe}_{0.88}\text{Si}_x\text{Al}_{0.12-x})_{13}$ приведены на рис. 4, где дублеты

D_1 – D_4 пронумерованы по мере возрастания квадрупольного расщепления. На рис. 5 представлены их интегральные интенсивности S . Как видно из этих рисунков, при замещении алюминия кремнием квадрупольное расщепление уменьшается для дублетов D_1 и D_4 , что сопровождается уменьшением их интегральной интенсивности. Расщепление дублетов D_2 и D_3 остается практически неизменным, в то время как интенсивность дублета D_3 увеличивается, а D_2 уменьшается при возрастании x до 0.06 и не изменяется с дальнейшим ростом x .

Для того чтобы установить соответствие между дублетами и наличием примесных атомов в локальном окружении атомов Fe, следует учесть, что в случае кубической симметрии окружения квадрупольное расщепление отсутствует. Поэтому в [7] дублет с минимальным расщеплением был приписан окружению атомов Fe1. В этом случае его интенсивность должна составлять 7.7% от общей интенсивности спектра (в ре-

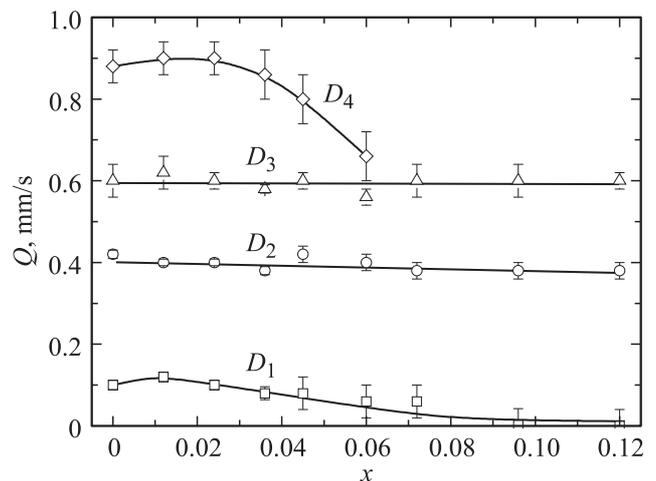


Рис. 4. Концентрационная зависимость квадрупольного расщепления дублетов соединений $\text{La}(\text{Fe}_{0.88}\text{Si}_x\text{Al}_{0.12-x})_{13}$.

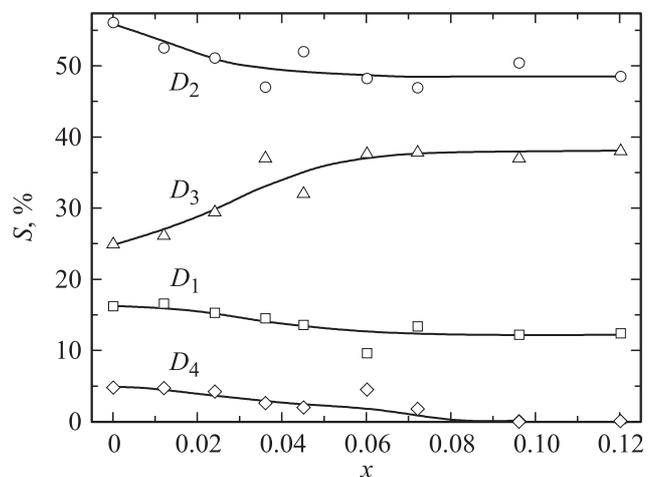


Рис. 5. Концентрационная зависимость интегральной интенсивности дублетов соединений $\text{La}(\text{Fe}_{0.88}\text{Si}_x\text{Al}_{0.12-x})_{13}$.

Таблица 2. Экспериментальные интенсивности дублетов, связанных с позициями Fe2, и рассчитанные на основе биномиального распределения (1) интенсивности для локальных окружений с координационными числами $k = 9$ и 6

Дублет	Экспериментальная интенсивность дублетов (± 0.01), arb. units		Расчетная интенсивность дублетов (± 0.01), arb. units	
	La(Fe _{0.88} Al _{0.12}) ₁₃	La(Fe _{0.88} Si _{0.12}) ₁₃	$k = 9$	$k = 6$
D_3	0.27	0.42	0.285 ($n = 0$)	0.433 ($n = 0$)
D_2	0.61	0.53	0.384 ($n = 1$)	0.389 ($n = 1$)
D_1	0.08	0.05	0.23 ($n = 2$)	0.145 ($n = 2$)
D_4	0.04	–	0.08 ($n = 3$)	0.029 ($n = 3$)
			0.021 ($n = 4$)	0.003 ($n = 4$)

шетке NaZn₁₃ 96 позиций Fe2 и 8 Fe1) и не должна зависеть от x в ряду соединений La(Fe_{0.88}Si _{x} Al_{0.12- x})₁₃. Однако из рис. 5 видно, что интенсивность дублета D_1 превышает значение, которое можно связать с позицией Fe1, и уменьшается с ростом x . Следовательно, вклад в этот дублет вносит также и окружение атомов Fe2. Изменение интенсивности всех дублетов с ростом x свидетельствует о том, что количество атомов с окружением каждого типа в сплавах с Al и Si различно. Кроме того, в сплавах с высокой концентрацией алюминия появляется дополнительный дублет D_4 , т.е. возникают типы окружения, которые отсутствуют в сплавах с Si.

В табл. 2 представлены экспериментальные значения интенсивностей дублетов, связанных с окружением атомов Fe2, для двух сплавов крайних составов. При этом в отличие от данных, приведенных на рис. 5, из интенсивности дублета D_1 вычитали 7.7% общей интенсивности спектра, связанной с Fe1, и сумму значений S перенормировали на единицу. В табл. 2 также представлены рассчитанные в соответствии с формулой (1) интенсивности дублетов в предположении статистического распределения атомов примеси в обобщенной координационной сфере вокруг атомов Fe2. При расчете мы полагали, что атомы Si и Al замещают лишь позиции Fe2, и формула соединения может быть представлена в виде LaFe1(Fe_{2,0.87}(Si,Al)_{0.13})₁₂, т.е. в формуле (1) $c = 13$. Если все позиции Fe2 заполняются атомами примеси равновероятно (координационное число $k = 9$), то доля атомов с окружением, не содержащим атомы примеси ($n = 0$), составляет 0.285. Это значение близко к экспериментальной интенсивности дублета D_3 в сплаве с Al. Суммарная доля окружений с $n = 1$ и 2 соответствует интенсивности дублета D_2 . Дублет D_1 может быть связан с окружением, содержащим три атома примеси, а слабый дублет D_4 можно приписать окружению Fe2 с четырьмя и более атомами примеси. К сожалению, в случае сплавов с кремнием такого соответствия при $k = 9$ установить не удастся. Однако если уменьшить координационное число до 6, то наблюдается полное соответствие экспериментальных и расчетных дублетов.

Таким образом, различие в локальном окружении сплавов с Al и Si, вероятно, заключается в том, что в сплавах с алюминием все позиции Fe2 замещаются

равновероятно, в то время как кремний преимущественно замещает лишь часть этих позиций. Из рис. 5 и табл. 2 видно, что замена Al на Si в системе La(Fe_{0.88}Si _{x} Al_{0.12- x})₁₃ приводит к росту числа атомов с окружением без примеси ($n = 0$), уменьшению числа атомов с окружением с $n = 3$ и исчезновению атомов с окружением, содержащим четыре и более атома примеси.

Концентрационная зависимость интегральных интенсивностей дублетов, приведенная на рис. 5, имеет тот же характер, что и исследованная ранее зависимость вероятности возникновения окружения с разным знаком квадрупольного сдвига от концентрации кремния в магнитоупорядоченном состоянии [14]. Относительная доля областей с отрицательным сдвигом при 100 К мала для состава с $x = 0$ и растет при замещении алюминия кремнием аналогично росту интенсивности дублета D_3 с окружением $n = 0$ при 300 К. Соответственно количество областей с положительным квадрупольным сдвигом, который, как показано в [14], может быть причиной антиферромагнитного упорядочения, совпадает с суммой вероятностей возникновения окружения, содержащего Al при 300 К, и уменьшается с ростом x .

Ближайшее окружение атома Fe2 в радиусе менее 3 Å показано на рис. 6. Первая координационная сфера состоит из десяти атомов железа, образующих пять подсфер с различными расстояниями до резонансного атома. Номер атома на рис. 6 указывает на принадлежность к определенной подсфере при увеличении межатомных расстояний, приведенных в табл. 1. Буквами обозначены атомы (если их несколько) в пределах каждой подсферы. Как видно из рис. 6, атомы 1a, 1b и 5 Fe2 и атом 2 Fe1 лежат в одной плоскости. Атомы 3a–3d и 4a, 4b образуют призму с длинными ребрами, перпендикулярными плоскости, образованной атомами 1a, 1b, 2, 5. При этом радиусы подсфер 3 и 4 близки между собой (различие не превышает 0.02 Å). Позиция атома 2 Fe1 недоступна для замещения атомами примеси. В сплавах с Al замещающие атомы равномерно распределены по девяти позициям (атомы 1, 3–5). Анализ данных табл. 2 позволяет заключить, что в отличие от алюминия атомы кремния замещают преимущественно атомы 3 и 4, что соответствует координационному числу $k = 6$.

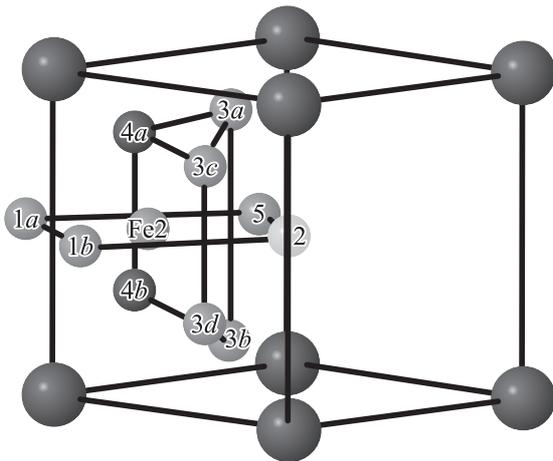


Рис. 6. Ближайшее окружение атома Fe2. Большими шарами показаны атомы La. Цифры на малых шарах указывают номер координационной подсферы, буквами обозначены атомы в пределах каждой подсферы.

В работе [18] было обнаружено, что в системе $\text{LaFe}_{13-x}\text{Si}_x$ при высоких концентрациях кремния кубическая структура типа NaZn_{13} оказывается нестабильной и соединение LaFe_9Si_4 имеет тетрагональную решетку пространственной группы $I4/mcm$. Она является производной от кубической структуры типа NaZn_{13} . При переходе беспорядок–порядок позиции $96i$ разделяются на три неэквивалентные позиции: $16l$ (1), $16k$ и $16l$ (2). Атомы кремния занимают позиции $16l$ (2), которые на рис. 6 соответствуют атомам $3a-3d$ для неупорядоченной структуры. По-видимому, в исследованных в настоящей работе сплавах $\text{La}(\text{Fe}_{0.88}\text{Si}_{0.12})_{13}$ формируется локальное окружение того же типа, что и в тетрагональном соединении LaFe_9Si_4 , в то время как недостаточно высокая концентрация кремния в сплаве не позволяет сформировать дальний порядок с тетрагональными искажениями решетки.

Модель статистического распределения примеси по позициям ближайшего окружения предполагает отсутствие взаимодействия между атомами примеси. Однако *ab initio* расчеты в рамках функционала плотности, выполненные для сплавов Fe–Si и Fe–Al, указывают на наличие взаимодействия, которое приводит к эффективному отталкиванию атомов Si и Al друг от друга [19], что является причиной упорядочения по типу $B2$ и $D0_3$ в бинарных сплавах. Такое отталкивание должно приводить к равномерному распределению примеси по пространству решетки, т.е. к уменьшению вероятности присутствия большого числа атомов примеси в окружении каждого атома. В результате взаимодействия предпочтительными для замещения атомами примеси оказываются атомы Fe2, расположенные не на самых коротких и не на самых длинных расстояниях, т.е. атомы 3 и 4 (рис. 6). Расчеты показывают, что величина потенциала эффективного парного взаимодействия в сплавах Fe–Si в 2 раза больше, чем в Fe–Al [19].

Поэтому эффекты локального атомного упорядочения практически не проявляются в сплавах с алюминием, но отчетливо видны в сплавах с кремнием.

4. Заключение

На поликристаллических образцах $\text{La}(\text{Fe}_{0.88}\text{Si}_x\text{Al}_{0.12-x})_{13}$ в парамагнитном состоянии с целью выяснения механизма магнитного фазового перехода антиферромагнетик–ферромагнетик исследованы рентгеновские дифрактограммы и спектры ядерного гамма-резонанса при комнатной температуре. С использованием полнопрофильного анализа дифрактограмм определены межатомные расстояния и показано, что для всех соединений дальний порядок соответствует кубической структуре типа NaZn_{13} . Однако данные измерения эффекта Мессбауэра свидетельствуют о различии локального окружения в сплавах с алюминием и кремнием. Анализ мессбауэровских спектров выполнен в предположении статистического распределения атомов примеси в координационных подсферах резонансных атомов Fe с использованием разложения на дублеты с разными величинами квадрупольных расщеплений. При сравнении экспериментальных и расчетных интенсивностей дублетов установлено, что алюминий статистически распределен по всем позициям типа $96i$ и локальное окружение атома Fe2 представляет собой девять позиций, в которых с равной вероятностью атомы Fe2 могут быть замещены атомами Al. В отличие от сплавов с алюминием кремний обнаруживает тенденцию к локальному упорядочению и преимущественно замещает лишь шесть позиций из девяти в ближайшем окружении атомов Fe2. Именно упорядочение кремния по этим позициям приводит к исследованному ранее структурному переходу в тетрагональную фазу, наблюдаемому в LaFe_9Si_4 . Различие в формировании локального окружения в исследованных сплавах может быть связано с тем, что величина потенциала эффективного парного взаимодействия в сплавах Fe–Si в 2 раза больше, чем в Fe–Al.

Список литературы

- [1] T.T.M. Palstra, J.A. Mydosh, G.J. Nieuwenhuys, A.M. van der Kraan, K.H.J. Buschow. *J. Magn. Magn. Mater.* **36**, 290 (1983).
- [2] A. Fujita, S. Fujieda, K. Fukamichi, H. Mitamura, T. Goto. *Phys. Rev. B* **65**, 014410 (2001).
- [3] S. Fujieda, A. Fujita, K. Fukamichi. *Appl. Phys. Lett.* **81**, 1276 (2002).
- [4] T.T.M. Palstra, G.J. Nieuwenhuys, J.A. Mydosh, K.H.J. Buschow. *J. Appl. Phys.* **55**, 2367 (1984).
- [5] T.T.M. Palstra, G.J. Nieuwenhuys, J.A. Mydosh, K.H.J. Buschow. *Phys. Rev. B* **31**, 4622 (1985).
- [6] T.T.M. Palstra, G.J. Nieuwenhuys, J.A. Mydosh, R.B. Helmholtz, K.H.J. Buschow. *J. Magn. Magn. Mater.* **54–57**, 995 (1983).

- [7] H.H. Hamdeh, H. Al-Ghanem, W.M. Hikal, S.M. Taher, J.C. Ho, D.T.K. Anh, N.P. Thuy, N.H. Duc, P.D. Thang. *J. Magn. Magn. Mater.* **269**, 404 (2004).
- [8] R.B. Helmholtz, T.T.M. Palstra, G.J. Nieuwenhuys, J.A. Mydosh, A.M. van der Kraan, K.H.J. Buschow. *Phys. Rev. B* **34**, 169 (1986).
- [9] H. Chang, N. Chen, J. Liang, G. Rao. *J. Phys.: Cond. Matter* **15**, 109 (2003).
- [10] D. Givord, R. Lemaire. *IEEE Trans. Magn.* **10**, 109 (1974).
- [11] L. Jia, J. Sun, J. Shen, B. Gao, T.Y. Zhao, H.W. Zhang, F.X. Hu, B.G. Shen. *J. Alloys Comp.* **509**, 5804 (2011).
- [12] S.M. Podgornykh, Ye.V. Shcherbakova, G.M. Makarova, A.A. Yermakov. Abstracts of Euro-Asian Symp. EASTMAG-2007 „Magnetism on a nanoscale“. Kazan (2007). P. 166.
- [13] V.V. Serikov, N.M. Kleinerman, A.V. Vershinin. Abstracts of Moscow Int. Symp. on Magnetism. MSU, M. (2011). P. 161.
- [14] В.В. Сериков, Н.М. Клейнерман, А.В. Вершинин, Н.В. Мушников. *ФММ* **113**, 901 (2012).
- [15] В.С. Русаков. Мессбауэровская спектроскопия локально неоднородных систем. Изд-во ОПНИ ИЯФ НЯЦ РК, Алматы (2000). 438 с.
- [16] H.B. Liu, Z. Altounian, D.H. Ryan. *J. Phys.: Cond. Matter* **15**, 7385 (2003).
- [17] S. Fujieda, A. Fujita, K. Fukamichi, Y. Yamazaki, Y. Iijima. *Appl. Phys. Lett.* **79**, 653 (2001).
- [18] W.H. Tang, J.K. Liang, X.L. Chen, G.X. Rao. *J. Appl. Phys.* **76**, 4095 (1994).
- [19] O.I. Gorbatov, Yu.N. Gornostyrev, A.R. Kuznetsov, A.V. Ruban. *Solid State Phenomena* **172–174**, 618 (2011).