

Рентгеноструктурные, мёссбаэровские и магнитные исследования сплавов системы $Y(Fe_{1-x}Al_x)_2$

Е. В. Солодов^{1,a}, А. А. Опаленко¹, А. И. Фиров¹, А. С. Илюшин¹, З. С. Умхаева²

¹Московский государственный университет имени М. В. Ломоносова, физический факультет, кафедра физики твердого тела. Россия, 119991, Москва, Ленинские горы, д. 1, стр. 2.

²Чеченский государственный университет, физический факультет.

Россия, 364907, Грозный, ул. Шерипова, д. 32.

E-mail: ^asolodov@phys.msu.ru

Статья поступила: 20.12.2010, подписана в печать 04.02.2011

В работе излагаются результаты исследования структурных превращений, магнитных фазовых переходов в квазибинарной системе $Y(Fe_{1-x}Al_x)_2$ с помощью методов мёссбаэровской спектроскопии, рентгеновской дифрактометрии и магнитных измерений поликристаллов.

Ключевые слова: магнитный фазовый переход, мёссбаэровский спектр, фазы Лавеса, редкоземельный сплав.

УДК: 539.172; 539.621. PACS: 61.10.Nz, 76.80.+y.

Введение

Редкоземельные интерметаллические соединения со структурой фаз Лавеса типа C15 являются перспективными магнитными материалами, уже нашедшими широкое применение в качестве магнитоотрицателей [1–5]. Открытая на соединениях $TbFe_2$ и $TbCo_2$ гигантская магнитоотрицательность позволила исследователям наметить пути поисков таких составов сплавов, которые обеспечивали бы формирование в них оптимальных магнитоупругих свойств.

Обнаруженные в них разнообразные структурные и магнитные фазовые переходы по-прежнему вызывают большой интерес у физиков и металлургов.

В последние годы интерес исследователей сосредоточился преимущественно на синтезе многокомпонентных систем, сформированных на основе этих интерметаллидов, и на комплексном изучении их физико-химических характеристик с привлечением современных методов для установления взаимосвязи между атомно-кристаллической структурой.

Целью настоящей работы явились синтез сплавов, представляющих собой разбавленные фазы Лавеса

в квазибинарной системе $Y(Fe_{1-x}Al_x)_2$, и изучение их структурных и магнитных свойств.

Одной из задач исследования стало получение сплавов, представляющих собой твердые растворы алюминия в $3d$ -подсистеме фаз интерметаллида YFe_2 .

В качестве методов исследования нами использовались рентгеновская дифрактометрия поликристаллов, температурная мёссбаэровская спектроскопия и магнитные измерения.

Результаты и обсуждение

Рентгенодифрактометрические измерения были проведены при комнатной температуре на дифрактометре ДРОН-3М на фильтрованном K_α Fe-излучении с автоматическим режимом записи рентгенодифракционных спектров поликристаллов.

Мёссбаэровские измерения проводились на ЯГР спектрометре MS-1104m в температурном интервале от 90 до 400 К. Обработка мёссбаэровских спектров осуществлялась с использованием программного обеспечения UNIVEMS.

Для изучения магнитных свойств использовался вибрационный магнитометр Lake Shore (максимальное

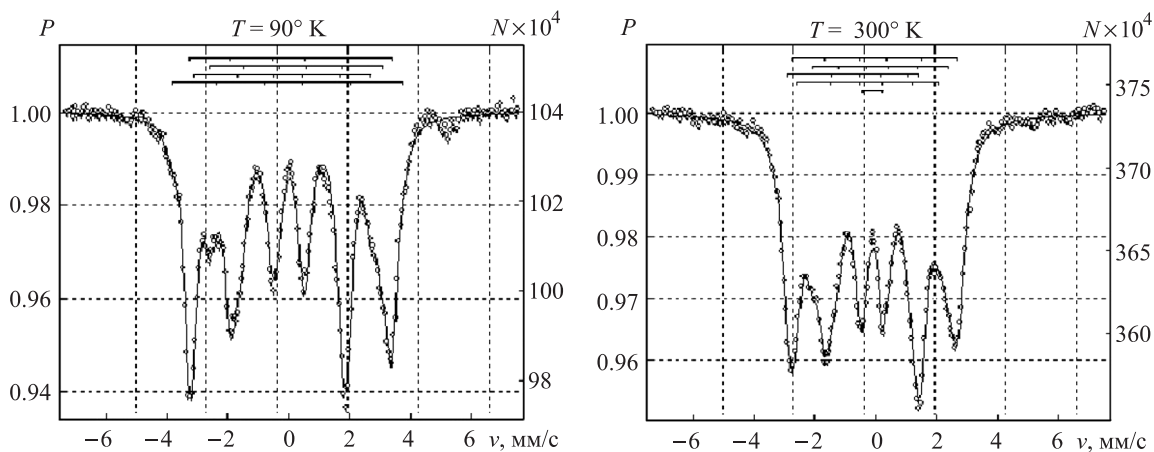


Рис. 1. Мёссбаэровские спектры $Y(Fe_{0.95}Al_{0.05})_2$ при температурах 90 и 300 К

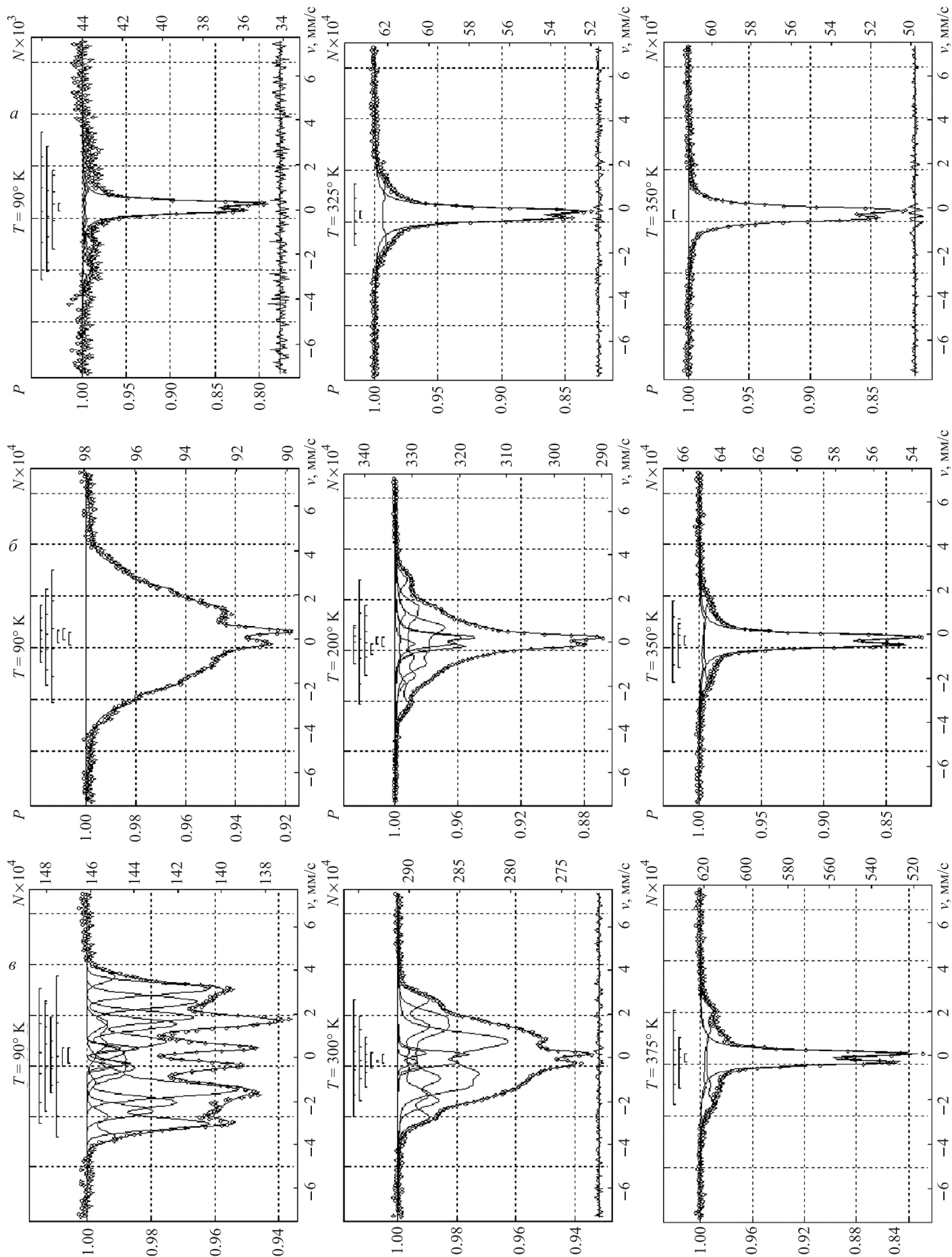


Рис. 2. Серия температурных мёсбауэровских спектров сплавов $Y(Fe_{1-x}Al_x)_2$ при $x = 0.1$ (а), 0.15 (б), 0.2 (в)

значение магнитного поля 16 кЭ). Продувной криостат в составе измерительного комплекса позволял проводить исследования магнитных свойств в диапазоне температур от 80 до 450 К.

Проведенное рентгенодифрактометрическое измерение образцов сплавов систем $Y(Fe_{1-x}Al_x)_2$ показало, что интерметаллид YFe_2 рентгеновски однофазен и изотипен кубической фазе Лавеса типа С15 с параметрами элементарной ячейки, равными $a = 7.34 \text{ \AA}$.

Замещение атомов железа атомами алюминия от $x = 0.05$ вплоть до концентрации $x = 0.2$ сопровождалось изменениями фазового состава сплава и появлением на дифракционных спектрах наряду с максимумами от кубической фазы типа С15 дифракционных максимумов, принадлежащих фазе, изотипной соединению RFe_3 .

Проведенные нами расчеты показали, что при этом параметр элементарной ячейки сплавов $Y(Fe_{1-x}Al_x)_2$, изотипных фазе С15, практически линейно возрастает от 7.34 до 7.41 \AA при увеличении концентрации алюминия в системе от $x = 0$ до 0.2. Попытки получить сплавы твердых растворов алюминия в YFe_2 с концентрациями, превышающими значение $x = 0.2$, не увенчались успехом. Вероятно, это обусловлено значительной разницей в величинах атомных радиусов железа и алюминия. Относительная разница их $\Delta R/R$ составляет 12.12%. Согласно одному из эмпирических правил Юма-Розери, для твердых растворов при таком значении $\Delta R/R$ растворимость легирующего элемента в твердом состоянии должна быть ограниченной.

Интерметаллид YFe_2 является ферромагнетиком с температурой Кюри $T_C = 540 \text{ К}$, а интерметаллид YAl_2 представляет собой парамагнетик. В соединении YFe_2 ось легкого намагничивания ориентирована вдоль

кристаллографического направления типа $\langle 111 \rangle$. В результате этого атомы железа, занимающие узлы в углах тетраэдров структуры С15, оказываются в двух магнитонезквивалентных позициях. Поэтому в мёссбауэровском спектре магнитоупорядоченного интерметаллида YFe_2 присутствуют два секстета с отношением площадей этих порционных спектров 3:1.

Измерения сверхтонких магнитных полей на ядрах железа в YFe_2 дали значения, равные $H_1 = 220$ и $H_2 = 210 \text{ кЭ}$, что хорошо согласуется с литературными данными [8].

На рис. 1 приведены два мёссбауэровских спектра, полученных на сплаве состава $x = 0.05$ при температурах 300 и 90К. Из рис. 1 видно, что при изменении температуры произошла существенная трансформация спектров.

Проведенная нами расшифровка спектров показала, что они представляют собой суперпозицию двух секстетов с отношением площадей, близким к 3:1. Кроме того, в спектре выявлен секстет, относящийся к фазе, изотипной интерметаллиду YFe_3 .

Известно [2], что в структуре фазы Лавеса типа С15 YFe_2 каждый атом железа окружен шестью атомами железа. При разбавлении соединения YFe_2 атомами алюминия есть определенная вероятность появления их в первой координационной сфере.

Статистические закономерности этого явления можно описать при помощи формулы $P_6^m = C_6 x_m (1-x)^{6-m}$. Здесь x — концентрация примеси в сплаве, P_m — вероятность обнаружить m атомов примеси на первой координационной сфере.

Для сплава состава $x = 0.05$ расчет по указанной выше формуле дал следующие значения: $P_0 = 73\%$, $P_1 = 23\%$ и $P_2 = 3\%$. Это означает, что наиболее ве-

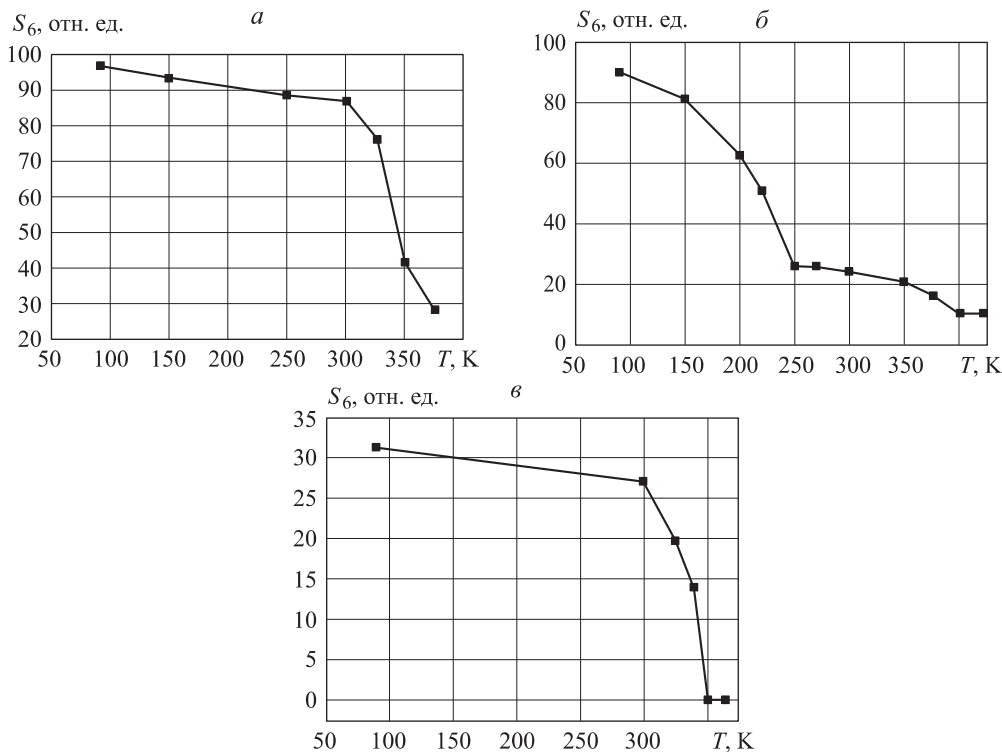


Рис. 3. Температурные зависимости площадей секстетов ко всей интегральной площади спектра при $x = 0.1$ (а), 0.15 (б), 0.2 (в)

роятными случаями в сплаве состава $x = 0.05$ должны быть следующие: либо в первой координационной сфере вообще нет атомов алюминия (вероятность 73%), либо есть только один атом алюминия (вероятность 23%). Вероятность обнаружить два атома составляет 3%, а вероятность обнаружить четыре или более атомов укладывается в 1%.

Отсюда легко заметить, что при статистической погрешности мёссбауэровского эксперимента $\sim 3-4\%$ достаточно использовать суперпозицию двух парциальных спектров в форме секстетов. Один из них отвечает локальным окружениям с отсутствием атомов алюминия в первой координационной сфере ($m = 0$), а другой — с одним атомом алюминия в первой координационной сфере ($m = 1$).

Анализ полученных результатов мёссбауэровских экспериментов показал, что в сплаве состава $x = 0.05$ в фазе С15 реализуется однородное локальное распределение атомов примеси, отвечающее статистическим закономерностям.

Следующие серии температурных мёссбауэровских измерений были проведены на образцах сплавов составов (по x): 0.10; 0.15 и 0.20 при различных температурах в пределах от 90 до 375 К (рис. 2).

Видно, что при температуре 90 К спектр весьма сложен. Расчеты, выполненные с использованием модели биномиального распределения, показали, что интегральный спектр можно разложить на три парциальных спектра, демонстрирующих зеемановское расщепление на три секстета.

При обработке мёссбауэровских спектров были получены данные о соотношении интенсивностей парциальных спектров, которые в пределах точности эксперимента согласуются с данными, полученными в результате модельных расчетов. Это указывает на то, что и в сплавах составов $0.1 \leq x \leq 0.2$ реализуется однородное статистическое распределение атомов примеси алюминия.

По мере повышения температуры величина сверх-

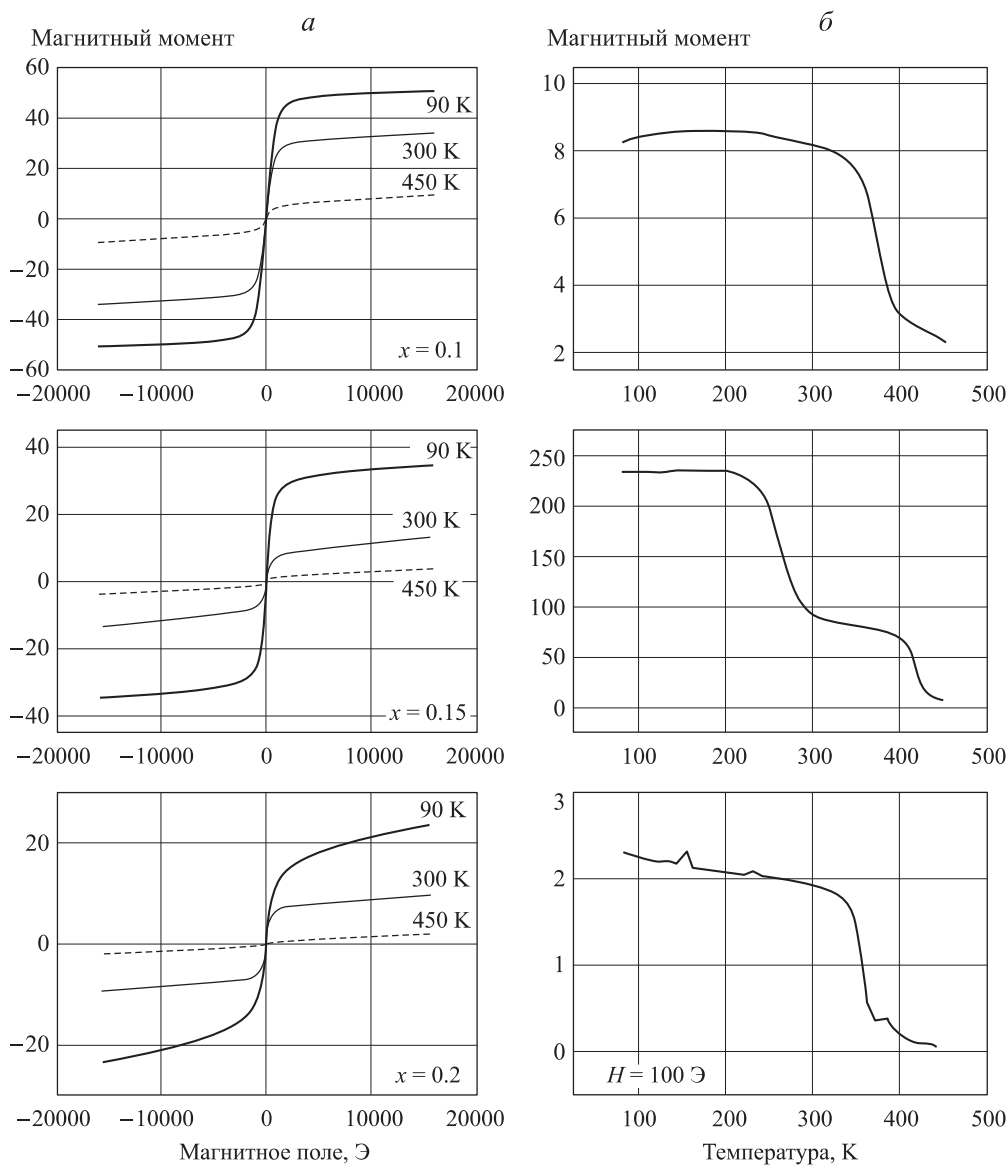


Рис. 4. а — Полевые зависимости намагниченности насыщения для образцов $x = 0.1$, 0.15 и 0.2 при температурах 80, 300 и 450 К. б — Зависимости магнитных моментов от температуры

тонких полей уменьшается, а часть секстетов трансформируется в дублеты.

Используя результаты мёссбауэровских измерений, мы рассчитали величины отношений площадей секстетов ко всей интегральной площади спектра при различных температурах. На рис. 3 приведены кривые температурных зависимостей этих отношений для сплавов составов $x = 0.1, 0.15$ и 0.2 .

Поскольку парциальные спектры в форме секстетов характеризуют магнитоупорядоченное состояние сплавов, то легко понять, что исчезновение секстетов связано с переходом сплавов в парамагнитное состояние.

Температурные мёссбауэровские измерения сплавов состава $x = 0.2$ показали, что даже при 90 К спектр представляет собой парамагнитный дублет. Однако при внимательном анализе фона спектра удалось выявить наличие парциальных спектров в форме секстетов, характерных для фазы YFe_3 . При повышении температуры выше 350 К от этих секстетов не остается и следа.

В принципе подавляющее большинство структурных типов интерметаллических соединений элементов с $3d$ -переходными являются политипами и могут легко преобразовываться друг в друга путем направленного смещения вдоль плотноупакованных слоев с гексагональной симметрией.

В работе [2] показано, что в кристалло-структурном плане интерметаллические соединения YFe_2 и YFe_3 родственны друг другу в отношении координации атомов. Они могут быть представлены как плотные упаковки единичных структурных блоков, являющихся по существу структурами соединений RCo_5 .

Планы построения структурных типов фаз Лавеса C14 и C15, а также фаз YFe_3 одинаковы. Они представляют собой многослойные структуры, которые могут быть получены путем различного чередования слоев. Если чередовать двойной слой А, являющийся элементарной ячейкой гексагональной фазы RCo_5 в последовательности АВАВАВ... АВ, то возникает гексагональная фаза Лавеса типа C14. Если чередовать их в следующем порядке: АВСАВСАВС... АВС..., то возникает кубическая фаза Лавеса типа C15. Если же последовательность чередования таких слоев будет ААВВААВВА... или ААВВССВВААСС..., то возникает либо гексагональная, либо ромбоэдрическая структура интерметаллида YFe_3 .

Полевые зависимости намагниченности насыщения для образцов $x = 0.1, 0.15$ и 0.2 были измерены при температурах 80, 300 и 450 К. (рис. 4, а).

Результаты проведенных нами измерений температурных зависимостей намагниченности насыщения в магнитном поле 100 Э представлены в графических зависимостях величин магнитных моментов M от температуры (рис. 4, б). Отчетливо видно, что на кривых $M(T)$ имеются две характерные температурные области, вблизи которых идет резкое уменьшение величины M . Ход этих кривых подобен ходу кривых на рис. 3. В обоих случаях эти аномалии обусловлены

магнитными фазовыми переходами в YFe_2 (типа C15) и YFe_3 из ферромагнитного в парамагнитное состояние.

Концентрационные зависимости температур Кюри T_C для сплавов $Y(Fe_{1-x}Al_x)_2$ и YFe_3 приведены на рис. 5. Видно, что в обоих случаях эти зависимости практически линейны.

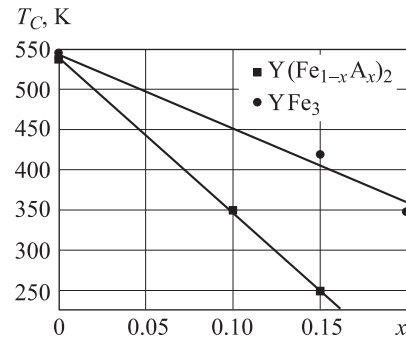


Рис. 5. Концентрационные зависимости температур Кюри T_C для сплавов $Y(Fe_{1-x}Al_x)_2$ и YFe_3

Заключение

В квазибинарной системе $Y(Fe_{1-x}Al_x)_2$ в области концентраций $0 \leq x \leq 0.2$ синтезированы сплавы, представляющие собой однородные твердые растворы атомов алюминия в $3d$ -подрешетке, и определены их кристаллоструктурные параметры. Методами температурных магнитных и мёссбауэровских измерений в этих сплавах обнаружены магнитные фазовые переходы типа «порядок–беспорядок».

В заключение считаем своим приятным долгом выразить благодарность Н.Б. Кольчугиной за помощь в изготовлении образцов и Н.С. Попову за помощь в проведении магнитных измерений.

Список литературы

1. Тейлор К. Интерметаллические соединения редкоземельных металлов. М., 1974.
2. Илюшин А.С. Основы структурной физики редкоземельных интерметаллических соединений. М., 2005.
3. Белов К.П. Магнитрострикционные явления и их приложения. М., 1987.
4. Физика и химия редкоземельных элементов: Справочник. М., 1982.
5. Pyushin A.S. // J. of Guandong Non-Ferrous Metals. 2005. **15**, № 2–3. Р. 74.
6. Илюшин А.С., Никанорова И.А., Цвященко А.В. и др. // Вестн. Моск. ун-та. Физ. Астрон. 2004. № 2. С. 51.
7. Лавес Ф. Факторы, определяющие кристаллическую структуру // Интерметаллические соединения. М., 1970. С. 139.
8. Kirchmayr H.R, Burzo E. // Landolt–Börnstein Numerical Data and Functional Relationships in Science and Technology. New Series. Vol. III/19D2, H.P.J. Wijn, 1990.

X-ray, Mössbauer and magnetic research of alloys system $Y(\text{Fe}_{1-x}\text{Al}_x)_2$ **E. V. Solodov^{1,a}, A. A. Opalenko¹, A. I. Firov¹, A. S. Ilyushin¹, Z. S. Umhaeva²**¹*Department of Solid State Physics, Faculty of Physics, M. V. Lomonosov Moscow State University, Moscow 119991, Russia.*²*Faculty of Physics, Chechen State University, Grozny 364907, Chechen Republic, Russia.*
E-mail: ^asolodov@phys.msu.ru.

In this work structure and magnetic phase transitions in the quasibinary system $Y(\text{Fe}_{1-x}\text{Al}_x)_2$ were investigated by Mössbauer spectroscopy, X-ray diffractometry and magnetic measurement of polycrystals.

Keywords: magnetic phase transition, Mössbauer spectra, Laves phases, rare earth alloys.

PACS: 61.10.Nz, 76.80.+y.

Received 20 December 2010.

English version: *Moscow University Physics Bulletin* 3(2011).

Сведения об авторах

1. Солодов Евгений Викторович — инженер; тел (495) 939-23-91, e-mail: solodov@phys.msu.ru.
2. Опаленко Анатолий Архипович — докт. физ.-мат. наук, вед. науч. сотр.; тел.: (495) 939-23-91, e-mail: tellur125@mail.ru.
3. Фиров Александр Иванович — вед. электроник; тел.: (495) 939-23-91.
4. Илюшин Александр Сергеевич — докт. физ.-мат. наук, профессор, зав. кафедрой; тел.: (495) 939-23-87.
5. Умхаева Зарган Сайпутдиновна — канд. физ.-мат. наук, профессор, зав. кафедрой молекулярной физики; тел.: (963) 585-55-23.