

05,11

## Неоднородное магнитное состояние $\text{Ce}_2\text{Fe}_{17}$ по данным мессбауэровской спектроскопии

© С.П. Наумов<sup>1,2</sup>, В.В. Сериков<sup>1</sup>, Н.М. Клейнерман<sup>1</sup>, А.Г. Кучин<sup>1</sup>,  
Н.В. Мушников<sup>1,2</sup>, Ф.Г. Вагизов<sup>3</sup>

<sup>1</sup> Институт физики металлов им. М.Н. Михеева УрО РАН,  
Екатеринбург, Россия

<sup>2</sup> Уральский федеральный университет им. Б.Н. Ельцина,  
Екатеринбург, Россия

<sup>3</sup> Казанский (Приволжский) федеральный университет,  
Казань, Россия

E-mail: naumov\_sp@imp.uran.ru

(Поступила в Редакцию 14 февраля 2018 г.)

Проведен сравнительный анализ магнитных свойств и мессбауэровских спектров двух образцов соединения  $\text{Ce}_2\text{Fe}_{17}$ , приготовленных разными методами и демонстрирующих различное магнитное поведение. Предложена модель расшифровки спектров, в рамках которой хорошее описание мессбауэровских спектров образцов в разном магнитном состоянии получено суперпозицией восьми подспектров. Показано, что в образцах в ферромагнитном состоянии на локальном уровне присутствуют области с антиферромагнитным упорядочением. Относительное количество этих областей различается для разных образцов и увеличивается при приближении к температуре перехода из ферромагнитного в антиферромагнитное состояние.

Работа выполнена в рамках государственного задания ФАНО России (тема „Магнит“, № АААА-А18-118020290129-5).

DOI: 10.21883/0000000000

Интерес к исследованию магнитных свойств интерметаллического соединения  $\text{Ce}_2\text{Fe}_{17}$  обусловлен уникальной позицией, которую это соединение занимает в ряду интерметаллидов типа  $R_2\text{Fe}_{17}$ , где  $R$  — атом редкоземельного элемента. Для атомов  $R$  с частично заполненной  $f$ -электронной оболочкой в соединениях  $R_2\text{Fe}_{17}$  реализуется коллинеарная ферромагнитная структура с параллельной в случае легких  $R$  или антипараллельной (тяжелые  $R$ ) ориентацией магнитных моментов подрешеток  $R$  и  $\text{Fe}$  [1]. В  $\text{Ce}_2\text{Fe}_{17}$  при низкой температуре в результате конкуренции ферро- и антиферромагнитных взаимодействий тип магнитного упорядочения оказывается чувствительным к приложению внешнего давления [2,3], легированию [4] и даже к способу приготовления сплава [5]. Наличие спонтанных и индуцированных полей магнитных фазовых переходов [6], а также структурного перехода [7] делает  $\text{Ce}_2\text{Fe}_{17}$  привлекательным объектом для исследования магнитотепловых [8,9], магниторезистивных [10] и магнитообъемных эффектов [11], экранирования микроволнового излучения [12]. Возможной причиной аномального поведения  $\text{Ce}_2\text{Fe}_{17}$  является смешанное валентное состояние атома  $\text{Ce}$  [13] и его малый атомный радиус, вызывающий уменьшение объема элементарной ячейки по сравнению с другими соединениями  $R_2\text{Fe}_{17}$ .

$\text{Ce}_2\text{Fe}_{17}$  кристаллизуется в ромбоэдрическую структуру типа  $\text{Th}_2\text{Zn}_{17}$  (пространственная группа симметрии  $R\bar{3}m$ ). В решетке атомы  $\text{Ce}$  занимают позиции  $6c$ , а атомы  $\text{Fe}$  размещаются по четырём позициям —  $6c$ ,  $9d$ ,  $18f$ ,  $18h$ . Магнитные измерения, выполненные в

разных научных группах, зачастую дают противоречащие результаты. Так, в [14] по результатам измерения магнитных характеристик и мессбауэровских спектров были определены температуры перехода из ферромагнитного состояния в антиферромагнитное  $T_C \sim 70$  К и из антиферромагнитного состояния в парамагнитное  $T_N \sim 270$  К. В ранних нейтронографических экспериментах [11] были обнаружены свидетельства существования плоскостной неколлинеарной веерной структуры ниже  $T_C = 90$  К с углом раствора веера около  $40^\circ$  при температуре 4.2 К. Также было выяснено, что в диапазоне между  $T_C$  и  $T_N = 225$  К структура описывается как геликоидальный антиферромагнетик. В дальнейших работах [10,15,16] были также получены значения температуры  $T_N$  в диапазоне 205–225 К, однако по данным этих работ антиферромагнитное состояние сохраняется вплоть до температуры жидкого гелия. При этом была дополнительно определена температура перехода между различными геликоидальными состояниями  $T_1 = 125$  К. В то же время ферромагнитное низкотемпературное упорядочение со значениями  $T_C$  в интервале от 20 до 120 К было установлено разными авторами как с помощью магнитных измерений [17,18], так и в результате нейтронографических исследований [3]. Авторами работы [5] были выращены два монокристаллических образца  $\text{Ce}_2\text{Fe}_{17}$  с основным ферромагнитным и основным модифицированным геликоидальным спиновым состоянием. По данным магнитных и нейтронографических измерений в первом случае до 90 К в образце сохранялась коллинеарная ферромагнитная структура, а между 90 и

210 К существовала простая геликоидальная структура. Для образца с основным антиферромагнитным состоянием никаких свидетельств присутствия ферромагнитного порядка не наблюдалось вплоть до 5 К, а при  $T_1 = 125$  К с повышением температуры происходил переход из модифицированного в простое геликоидальное состояние.

Для определения зависимости магнитного состояния от кристаллической структуры в работе [19] были проведены рентгенографические и нейтронографические эксперименты на серии образцов, полученных разными методами и обработанных по различным температурным режимам. Был сделан вывод, что основные изменения в магнитном состоянии связаны с изменениями объема элементарной ячейки и параметров решетки. В качестве причин наблюдаемых различий обсуждаются варианты отклонения кристаллической структуры от идеальной, а также смешанное валентное состояние атома Се. В то же время авторы работы [16] при объяснении магнитного поведения  $\text{Ce}_2\text{Fe}_{17}$  на основе теории зонного магнетизма делают упор на конкуренцию между антиферромагнитной и ферромагнитной модами без акцента на промежуточную валентность. При этом подчеркивается высокая чувствительность магнитного состояния, неразрывно связанного с электронными свойствами, к малым изменениям локальных объемов.

Исследования свойств  $\text{Ce}_2\text{Fe}_{17}$  на локальном уровне с помощью эффекта Мессбауэра проводились в ряде работ. Однако даже по своему виду спектры, представленные в разных работах [14, 20–23], существенно отличаются, по-видимому, вследствие различного магнитного состояния образцов. Попытки количественно описать спектры в этих работах оказались не очень удачными из-за сложности самих спектров и предложенных для расшифровки математических моделей. Несмотря на то, что ни в одной из работ в приведенных изображениях не показаны разностные спектры, различия между экспериментальными спектрами и их описанием определяются визуально.

Безусловную сложность представляет моделирование мессбауэровских спектров соединений  $R_2\text{Fe}_{17}$  с анизотропией типа „легкая плоскость“, а также с неколлинеарными магнитными структурами. Основой для всех моделей являлся учет дипольного вклада в сверхтонкие поля в соответствии с расчетами, проведенными для  $\text{Y}_2\text{Fe}_{17}$  [24]. Установлено, что для соединений с анизотропией типа „легкая плоскость“ из-за несовпадения направления намагниченности и направления градиента электрического поля спектральные вклады от атомов Fe в неэквивалентных структурных позициях  $9d$ ,  $18f$ ,  $18h$  расщепляются на два с соотношением интенсивностей 2:1, если направление намагниченности совпадает с одной из основных кристаллографических осей в плоскости. В этом случае проводят разложение спектров на 7 подспектров. В работе [25] анализ мессбауэровских спектров проводили на основе построения распределений вероятностей сверхтонких полей, восстановленных из спектров в предположении линейной

корреляции изомерного и квадрупольного сдвигов со сверхтонким полем. Однако такое приближение не позволяет однозначно охарактеризовать сортность атомов в первой координационной сфере зондового атома Fe и симметрию его окружения.

Ранее нами [26] был успешно апробирован способ описания спектров материалов со сложной магнитной структурой с помощью так называемых двухъядерных распределений вероятностей сверхтонких полей. Методика построения таких распределений детально описана в [27]. Такой подход позволяет восстановить два распределения сверхтонких параметров, каждое из которых характеризуется своей линейной корреляцией и относится к определенной структурной составляющей. Так удалось разделить вклады от антиферромагнитной и ферромагнитной компонент структуры, обладающих квадрупольными сдвигами разного знака. Оказалось, что в состояниях, которые на основании данных магнитометрических и морфологических методов описывались как однофазные в магнитном отношении, присутствовали вклады от обеих магнитных фаз. В данной работе с целью уточнения природы магнитных фазовых переходов в соединении  $\text{Ce}_2\text{Fe}_{17}$  проведен анализ результатов описания мессбауэровских спектров с помощью суперпозиции ряда подспектров на примере двух образцов, полученных разными методами и обладающих различными магнитными свойствами.

## 1. Образцы и методика эксперимента

Сплавы для исследования были выплавлены из химически чистых компонентов в атмосфере аргона в индукционной печи в полулевитационном медном тигле (образец 1) и в тигле из  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (образец 2). Для достижения равновесного состояния слитки были отожжены при температуре  $1000^\circ\text{C}$  в течение 8 h (образец 1) и 300 h (образец 2). По данным рентгеновского фазового анализа в обоих образцах основная фаза имела структуру типа  $\text{Th}_2\text{Zn}_{17}$ , а количество посторонних фаз не превышало 3%. Параметры решетки основной фазы в образце 1 составили:  $a = 849.0$  pm,  $c = 1240.8$  pm. Образец 2 характеризовался чуть увеличенными параметрами:  $a = 849.5$  pm,  $c = 1241.5$  pm.

Измерения намагниченности образцов проведены с использованием СКВИД-магнитометра MPMS5 XL (Quantum Design Inc.) в интервале температур 2–250 К. Мессбауэровские измерения были проведены на коммерческом спектрометре фирмы Wissel (Germany), работающем в режиме постоянного ускорения. Источником служил  $\text{Co-57}$  активностью 35 mCi в матрице Rh (ЗАО РИТВЕРЦ, Санкт-Петербург). Образцы представляли собой порошок мелкого помола, равномерно разложенный и закрепленный на липкой ленте. Для измерений при низких температурах ленту зажимали между двумя тонкими бериллиевыми фольгами и закрепляли на холодном пальце проточного гелиевого криостата

CFICEV-MOSS, ICE Oxford, UK. Мессбауровские спектры были получены при различных температурах в диапазоне от 4.2 К до 300 К. Температуру образца поддерживали с точностью  $\pm 0.2$  К с помощью температурного контроллера 32В, Cryo-Con, USA. Калибровку шкалы скоростей производили по спектру  $\alpha$ -Fe и оксида железа  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, величины изомерного сдвига определяли относительно центра тяжести спектра  $\alpha$ -Fe. Математическую обработку спектров проводили с помощью программного пакета SpectrRelax [28].

## 2. Экспериментальные результаты и их обсуждение

На рис. 1 приведены температурные зависимости намагниченности в поле  $H = 50$  Ое для двух исследованных образцов. По форме кривые близки к температурным зависимостям восприимчивости образцов 1 и 4, представленным в [19]. В основном состоянии оба образца обладают спонтанной намагниченностью. В то же время последовательность фазовых превращений, происходящих при повышении температуры, существенно различается. Образец 1 начинает переходить в антиферромагнитное состояние уже при температуре  $T_C = 22$  К. Небольшие аномалии на температурной зависимости намагниченности при  $T_{i1} = 75$  К и  $T_{i2} = 109$  К свидетельствуют о магнитных фазовых переходах между различными геликоидальными состояниями. Значительно более высокая температура перехода из ферромагнитного в антиферромагнитное состояние  $T_C = 94$  К наблюдается в образце 2. Температуры перехода в парамагнитное состояние  $T_N$  для обоих образцов оказываются близкими.

Более низкая величина  $T_C$  для образца с меньшими параметрами решетки качественно соответствует установленному ранее уменьшению  $T_C$  при приложении гидростатического давления [2,3]. Однако в количественных оценках наблюдается значительное расхождение. Действительно, согласно [3], Ce<sub>2</sub>Fe<sub>17</sub> при низкой температуре характеризуется коэффициентом объемной сжимаемости  $\kappa = -V^{-1}(dV/dP) = 2.4 \text{ Mbar}^{-1}$ . Различие объемов элементарных ячеек образцов 1 и 2 составляет  $dV/V = -1.56 \cdot 10^{-3}$ , что соответствует эффективному внешнему давлению 0.65 kbar. Учитывая, что влияние давления на температуру перехода характеризуется величиной  $dT_C/dP = -24 \text{ K/kbar}$  [3], различие между образцами в объемах элементарной ячейки дает вклад в изменение  $T_C$  всего лишь около 15 К, что значительно меньше экспериментально наблюдаемого расхождения в 72 К. Следовательно, основное различие значений  $T_C$  разных образцов связано с другими факторами: вакансиями, дефектами решетки, атомами внедрения и замещения.

На основании температурных зависимостей намагниченности были выбраны температуры для измерения спектров ядерного гамма-резонанса. При 300 К оба образца находятся в парамагнитном состоянии, а при

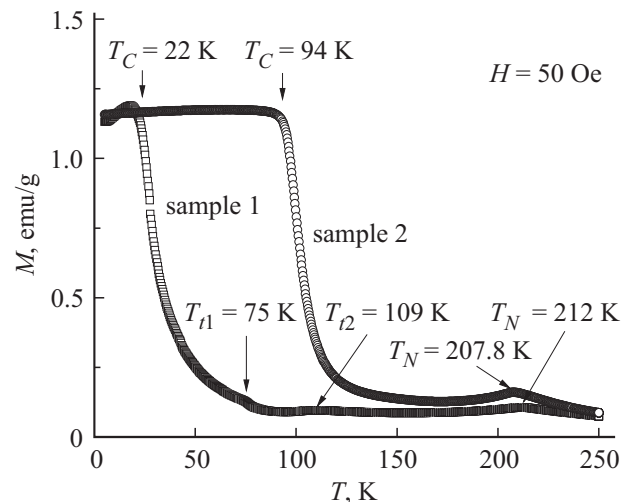


Рис. 1. Температурные зависимости намагниченности для двух образцов в магнитном поле  $H = 50$  Ое.

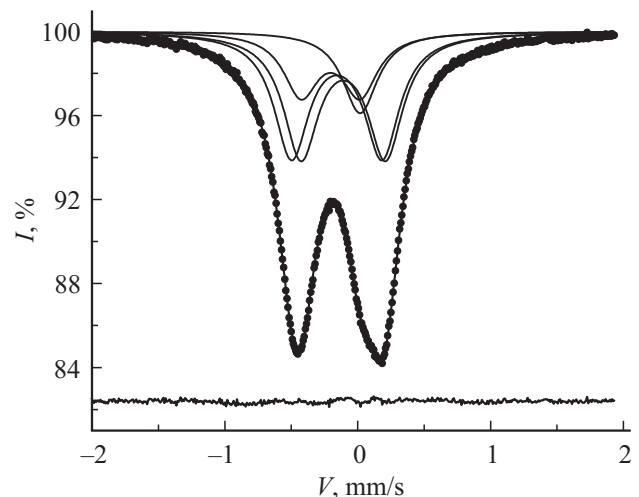
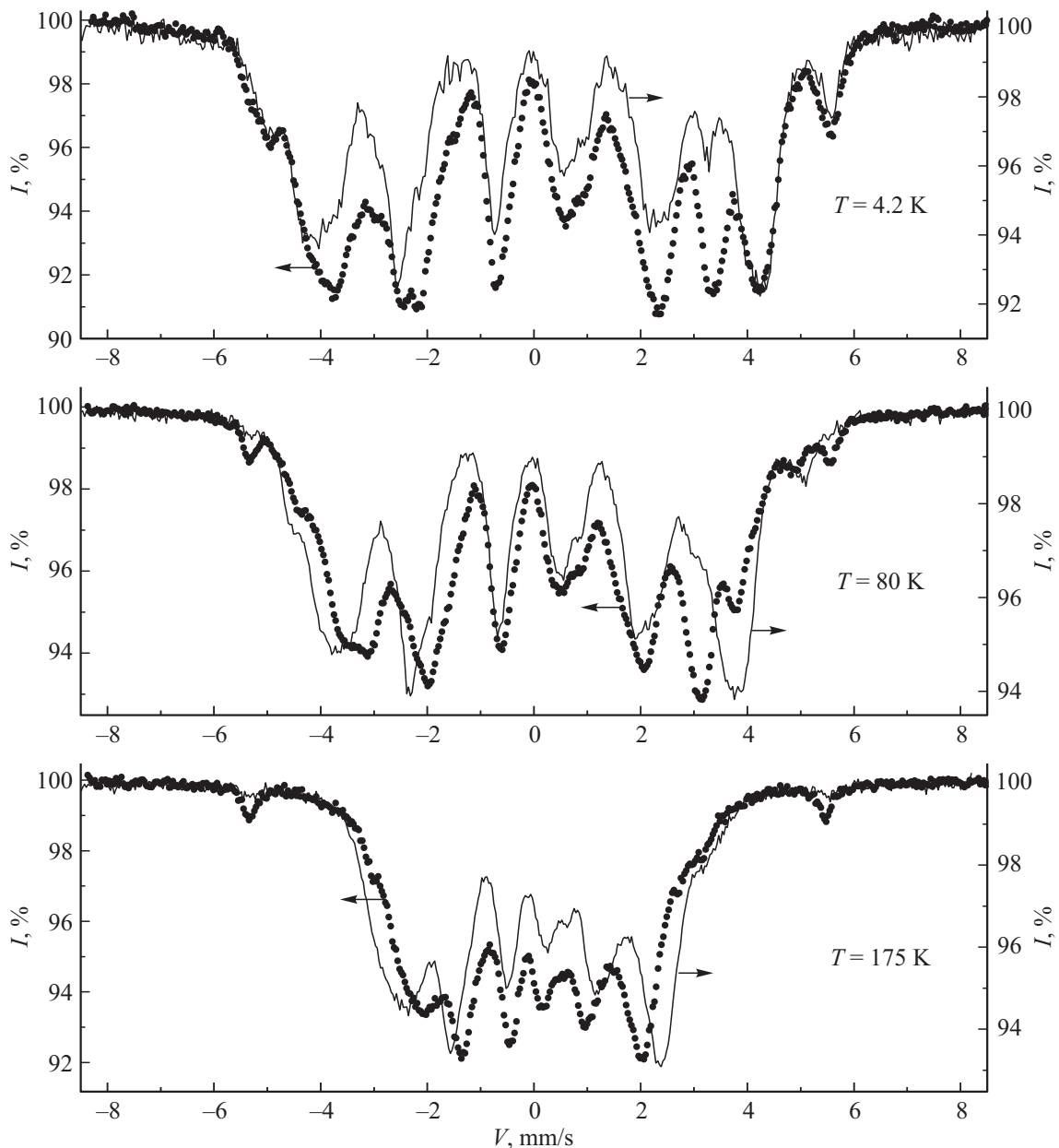


Рис. 2. Экспериментальный спектр образца 2, полученный при температуре  $T = 300$  К. Сплошные линии — парциальные вклады от четырех неэквивалентных позиций атомов железа.

175 К — в антиферромагнитном. При температуре 4.2 К образцы характеризуются ферромагнитным упорядочением с примерно одинаковой величиной магнитного момента. При 80 К образец 2 остается в ферромагнитном состоянии, в то время как в образце 1 уже реализуется геликоидальное антиферромагнитное упорядочение.

Мессбауровские спектры образцов 1 и 2, измеренные при температуре 300 К (в парамагнитном состоянии), полностью совпадают по сверхтонким параметрам, что позволяет говорить об идентичности кристаллической структуры обоих образцов. На рис. 2 в качестве примера приведен спектр образца 2. Разложение спектров свидетельствует о наличии четырех дублетов, соответствующих неэквивалентным положениям атомов железа в кристаллической решетке, неоднородность кристаллической решетки приводит к небольшому уширению



**Рис. 3.** Спектры образцов 1 (точки) и 2 (сплошные линии), полученные при различных температурах.

подспектров: ширина линий составляет  $0.32 \text{ mm/s}$ , по сравнению с шириной линии чистого  $\alpha\text{-Fe}$   $0.23 \text{ mm/s}$ , полученной при калибровке.

На рис. 3 показаны мессбауэровские спектры, измеренные при температурах 4.2, 80 и 175 К. Наложение попарно спектров от двух образцов позволяет качественно оценить отличия в их структуре. Спектры, измеренные при температуре 175 К, практически идентичны по форме, хотя и несколько отличаются по ширине. При этом, судя по результатам магнитных измерений, оба образца находятся в одинаковом антиферромагнитном состоянии. А вот спектры, измеренные при 80 К, существенно отличаются по форме и соотношению интенсивностей отдельных линий. Учитывая, что при этой температуре

образцы находятся в разных магнитных состояниях, можно заключить, что метод мессбауэровской спектроскопии чувствителен к изменению магнитного состояния в  $\text{Ce}_2\text{Fe}_{17}$ . Небольшое уменьшение ширины спектра для антиферромагнитного состояния объяснимо с учетом имеющихся в литературе примеров уменьшения среднего сверхтонкого поля при переходе из ферромагнитного в антиферромагнитное состояние (см., например, [25]). Существенная разница в относительных интенсивностях отдельных линий спектров говорит о различии взаимной ориентации магнитных моментов в образцах. При температуре 4.2 К спектры демонстрируют также большое различие в интенсивностях и форме отдельных линий, хотя оба образца находятся в ферромагнитном

состоянии. Ширины спектров при этом совпадают, и даже совпадают интенсивности отдельно разрешаемых внешних линий, которые, как было показано в предыдущих исследованиях [24], относятся к атомам Fe в позициях 6с.

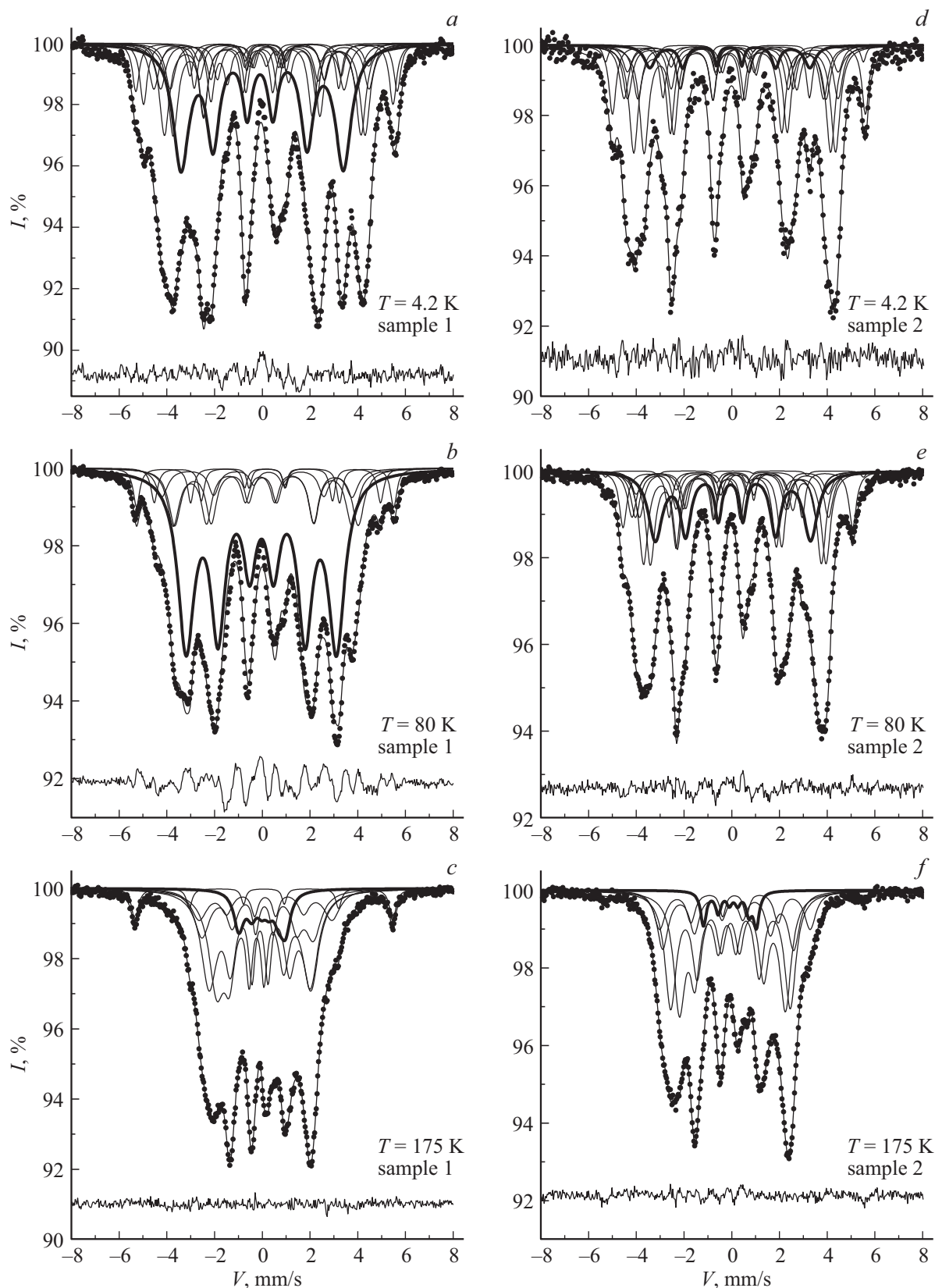
Для описания наблюдаемых изменений мы разложили спектры на парциальные спектральные вклады. На первом этапе мы исходили из того, что магнитное состояние обоих образцов при 4.2 К и образца 2 при 80 К близко к коллинеарному ферромагнитному с ориентацией намагниченности вдоль одного из основных кристаллографических направлений. Тогда мессбауэровский спектр можно описать с помощью 7 подспектров (6с, 9d<sub>6</sub>, 9d<sub>3</sub>, 18f<sub>12</sub>, 18f<sub>6</sub>, 18h<sub>12</sub>, 18h<sub>6</sub>), как это делалось в предшествующих работах [20,23]. Здесь и далее буквенная нумерация соответствует неэквивалентным позициям железа, а нижний индекс обозначает кратность соответствующей позиции в элементарной ячейке. Последовательность подспектров дана в порядке уменьшения величины их сверхтонкого поля [24]. При этом мы наложили связи не только на относительные интенсивности вкладов, но и на изомерные сдвиги, которые должны быть равными для каждой пары подспектров, соответствующих отдельным типам позиций. Кроме того, на основании предварительного анализа спектров с помощью построения двухядерных распределений сверхтонких полей мы установили, что знаки квадратурного сдвига для каждой пары подспектров различаются. Возможное отклонение магнитной структуры от коллинеарной (веерное или геликоидальное распределение магнитных моментов атомов железа) было учтено за счет уширения линий, описывающих парциальные вклады. Данное уширение для всех позиций, кроме гантельной позиции 6с, было принято одинаковым. Однако в этой модели не удалось достичь удовлетворительного описания экспериментального спектра. Разностный спектр показал присутствие дополнительного вклада с меньшим значением сверхтонкого поля. После введения в расчет 8-го подспектра с линиями, независимыми по ширине от остальных подспектров, мы получили хорошее совпадение расчетной модели с экспериментом (см. рис. 4, а, d, e). На рисунке дополнительный вклад показан жирной сплошной линией. В соответствии с симметрией решетки этот вклад не может быть связан с отдельной неэквивалентной позицией для атомов железа.

Сравнение спектров двух образцов при 4.2 К (рис. 4, а, d) показало, что ширины линии подспектра с максимальным значением сверхтонкого поля, связанного с позицией 6с, оказались одинаковыми для обоих образцов и близкими к значению для парамагнитного состояния: порядка 0.35 mm/s (здесь и далее под шириной линии подспектра в магнитоупорядоченном состоянии понимается ширина первой линии зеемановского секстета). Такой результат говорит о том, что при 4.2 К в ферромагнитном состоянии неоднородность в распределении направлений магнитных моментов атомов

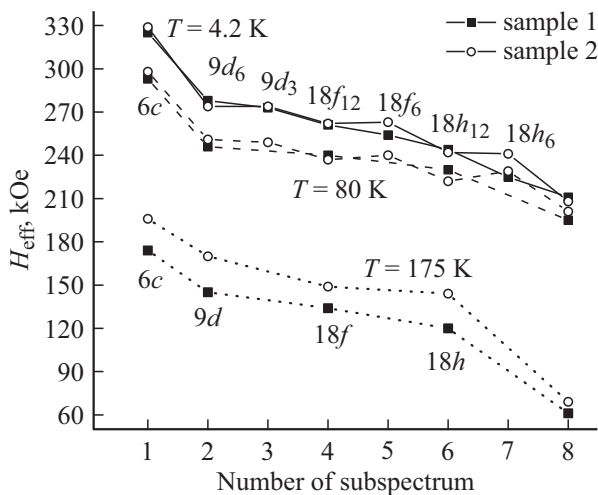
в позиции 6с в обоих образцах незначительна. Ширины линий остальных основных спектральных вкладов составили ~ 0.46 mm/s. Ширина линий дополнительного 8-го вклада оказалась равной 0.6 mm/s. Но, если в образце 2 вклад от дополнительного подспектра в спектре при 4.2 К мал и составляет всего 5.3%, то в образце 1 он достигает 30%. При этом оказалось, что именно дополнительный вклад отвечает за резкое увеличение интенсивности линии, которая по положению находится между 5-ой и 6-ой линиями суммарного спектра (см. рис. 4, а, d). И именно этот подспектр становится наиболее интенсивным (до 60%) в спектре образца 1 в антиферромагнитном состоянии при 80 К (рис. 4, b). Описание спектра для этого состояния оказалось наименее удовлетворительным в предложенной модели. Это может быть объяснено сложной магнитной структурой, так как, судя по температурной зависимости намагниченности (рис. 1), вблизи температуры 80 К в образце 1 наблюдаются дополнительные переходы. Такие переходы наблюдали и в ранних работах и объясняли сосуществованием различных геликоидальных структур.

Для описания спектров в антиферромагнитном состоянии с простой геликоидальной магнитной структурой при 175 К в качестве основных вкладов мы использовали четыре нерасщепленных уширенных подспектра, соответствующих четырем кристаллографически неэквивалентным типам позиций атомов Fe. При этом, считая, что изменение направления магнитных моментов атомов Fe от плоскости к плоскости происходит одинаково для всех типов позиций, мы присвоили этим спектральным вкладом одинаковую ширину. Она оказалась равной 0.6 и 0.7 mm/s для образцов 2 и 1 соответственно. Тем не менее разностный спектр показал, что для спектров, измеренных при 175 К, присутствует еще один дополнительный вклад с величиной сверхтонкого поля  $H \sim 60-70$  kOe и интенсивностью 5.1 и 7.4% для образцов 2 и 1 соответственно. Этот вклад, как и дополнительный 8-ой подспектр в разложении спектров в ферромагнитном состоянии, не может быть связан с отдельной неэквивалентной позицией атомов Fe.

На рис. 5 приведены полученные из мессбауэровских спектров значения сверхтонких полей отдельных спектральных вкладов для обоих образцов при температурах 4.2, 80 и 175 К. Видно, что значения сверхтонких полей в спектрах образцов, измеренных при  $T = 4.2$  К, практически совпадают. Для большей наглядности точки, соответствующие величинам сверхтонкого поля подспектров при каждой температуре в рамках отдельного спектра, соединены линиями. Значения сверхтонких полей подспектров при  $T = 80$  К демонстрируют такое же поведение, как и при 4.2 К, но их величины несколько меньше. Интересным фактом является то, что, несмотря на различие в магнитном состоянии, значения сверхтонких полей для подспектров, полученные из спектров образцов при 80 К, также практически совпадают. И безусловно важным является результат, что величина сверхтонкого поля дополнительного вклада в



**Рис. 4.** Описание мессбауэровских спектров образца 1 (*a, b, c*) и образца 2 (*d, e, f*) при различных температурах. Жирной сплошной линией выделен подспектр с наименьшим значением величины сверхтонкого поля.



**Рис. 5.** Полученные из мессбауэровских спектров образцов 1 и 2 величины сверхтонких полей подспектров, описывающих различные позиций атомов Fe в решетке, а также дополнительный вклад (подспектр 8), при различных температурах.

спектры для обоих образцов изменяется незначительно при изменении температуры от 4.2 до 80 К.

При температуре 175 К в состоянии геликоидального антиферромагнетика значения сверхтонких полей для 4 подспектров, соответствующих различным кристаллографическим позициям железа, существенно уменьшаются, но относительное изменение  $H_{\text{eff}}$  при переходе между подспектрами для каждого образца качественно не изменяется по сравнению с низкотемпературным поведением. В то же время происходит резкое уменьшение сверхтонкого поля для дополнительного подспектра (на рис. 5 он обозначен восьмым). Учитывая, что интенсивность этого дополнительного вклада также резко убывает, можно заключить, что механизм его возникновения коренным образом отличается от механизма появления других вкладов в спектре.

Ранее для образца  $\text{Ce}_2\text{Fe}_{17}$  с антиферромагнитным основным состоянием при температуре ниже  $T_i = 118$  К с помощью высокоэнергетичной рентгеновской дифракции были обнаружены сверхструктурные рефлексы, связанные с удвоением параметра элементарной ячейки вдоль оси  $c$  при сохранении пространственной группы симметрии  $R\bar{3}m$  [7]. Структурный фазовый переход является переходом второго рода, связанным со сдвигом отдельных атомов в решетке, и может быть обусловлен следующими причинами. Атомы железа в позициях  $18f$  формируют гексагональные слои. В центре гексагона находится либо атом Ce, либо пара („гантель“) атомов Fe в позиции  $6c$ . Сверху и снизу расположены гексагональные слои железа в позициях  $9d$  и  $18h$ . Вследствие чередования атомов Ce и „гантельной“ пары Fe атомная плоскость с гексагонами ионов Fe в позициях  $9d$  и  $18h$  может оказаться слегка гофрированной, а сами гексагоны слегка расширены или сжаты, если напротив

них в соседней атомной плоскости расположены ион Ce или „гантельная“ пара Fe соответственно [29]. Благодаря гофрированности атомной плоскости с позициями  $18h$  и  $9d$  локально изменяются межатомные Fe–Fe расстояния. Изменение расстояний Fe–Fe может вызвать локальную смену знака обменного взаимодействия из-за близости межатомных расстояний Fe–Fe в соединениях  $R_2\text{Fe}_{17}$  к критическому значению для смены этого знака. В результате, вблизи позиции  $18h$  и  $9d$  могут образоваться локальные области с типом магнитного упорядочения, отличным от реализующегося в образце в целом [7].

В рамках предложенной модели будем считать, что существование в спектрах дополнительного вклада с меньшим, чем для основной структуры, сверхтонким полем можно связать с локальными искажениями структуры и формированием областей с антиферромагнитным порядком. Подтверждением того, что эти области являются зародышами антиферромагнитной структуры, служит динамика изменения интенсивности подспектров при изменении температуры. В обоих образцах в ферромагнитном состоянии вблизи температуры  $T_C$  перехода в антиферромагнитную фазу ( $T_C = 22$  К для образца 1 и  $T_C = 94$  К для образца 2) наблюдается близкое по величине (30 и 20%) количество атомов железа, определяющих параметры данного дополнительного подспектра. По-видимому, локальный антиферромагнитный порядок легко разрушается магнитным полем, и поэтому он не проявляется в измерениях намагниченности в магнитном поле.

Предложенный подход позволяет объяснить два дополнительно наблюдаемых на эксперименте эффекта. Как видно из рис. 5, при 175 К сверхтонкое поле для 8-го дополнительного подспектра резко уменьшается, так же как и его интенсивность. Это может быть связано с исчезновением структурных искажений с повышением температуры, которое происходит постепенно путем фазового перехода второго рода [7]. Внешнее давление, наоборот, должно усиливать межатомные взаимодействия, стабилизировать структурные искажения решетки и вместе с этим усиливать антиферромагнитные взаимодействия. Действительно, как показано в [30], для образца с антиферромагнитным основным состоянием температура начала структурного перехода  $T_i$  возрастает более чем на 40 К при увеличении давления от 0 до 1.2 GPa, а критическое поле метамагнитного перехода возрастает от 1 до 15 Т.

Сосуществование двух типов магнитных структур на локальном уровне уже было продемонстрировано нами в работе [26], где такая модель для соединений с кубической структурой типа  $\text{NaZn}_{13}$  объяснялась присутствием в структуре областей с измененной в пределах когерентной связи симметрией. В тех областях, которые претерпевали сжатие, расстояния между атомами локально становились меньше критического значения для антиферромагнетизма и происходила переориентация магнитных моментов. В отличие от [26], где структура описывалась

с помощью икосаэдров с близкой к кубической симметрии локального окружения, в  $\text{Ce}_2\text{Fe}_{17}$  существуют четыре типа позиций для атомов с магнитными моментами, лежащими в плоскости. В силу особенностей низкотемпературных структурных искажений решетки обнаруженный нами дополнительный вклад может быть связан с расщеплением позиции  $18f$  на  $18f$  и  $18g$  [7] либо позиции  $18h$  [29]. В работе [20] уже делалась попытка объяснить наличие или отсутствие в спектрах четко разрешенной линии между 5-ой и 6-ой линиями, которое продемонстрировано в работах разных авторов, разницей между ориентацией магнитного момента атомов в позиции  $18h$  вдоль оси  $a$  ( $[100]$ ) или  $b$  ( $[120]$ ) в базисной плоскости. Но ни в одной из представленных работ не наблюдалась линия такой интенсивности, как в случае образца 1 при  $T = 4.2$  К в нашем исследовании. Кроме того, авторы [20] определили значения квадрупольного сдвига для позиций  $18h_{12}$  и  $18h_6$  как  $-0.7$  и  $+0.4$   $\text{mm/s}$  и из сравнения с результатами для соединений с другими редкоземельными атомами сделали вывод, что для данного соединения легкой осью в плоскости является ось  $a$ . Однако в этой работе спектры соединений с Ce и Dy или Gd существенно отличаются, хотя для этих соединений определены одинаковые значения квадрупольных сдвигов. В наших расчетах, несмотря на присутствие такой выраженной линии, значения квадрупольного сдвига не совпадают с данными работы [20]. Следовательно, мы можем говорить лишь о возможных значительных изменениях в симметрии именно этих типов окружений. Отличительной особенностью атомов в них является то, что в их собственной плоскости нет ни атомов церия, ни „гантельных“ позиций, но соседство с соседней плоскостью, в которой чередуются позиции церия и „гантели“, может приводит к их локальному смещению относительно самой плоскости.

Таким образом, для описания магнитной структуры  $\text{Ce}_2\text{Fe}_{17}$  на локальном уровне необходимо допустить сосуществование областей с разным типом магнитного упорядочения. Количество таких областей в образцах, приготовленных разными способами, и степень искажения структуры могут сильно отличаться от образца к образцу, тем самым оказывая влияние на температуру перехода соединения из одного магнитного состояния в другое. Для более точного описания свойств отдельных областей построения сложной магнитной диаграммы необходимы дополнительные детальные температурные исследования.

### 3. Заключение

Интерметаллид  $\text{Ce}_2\text{Fe}_{17}$  демонстрирует необычную последовательность магнитных фазовых переходов при изменении температуры. Значения температур переходов и даже тип низкотемпературного магнитного упорядочения варьируются по результатам разных исследований. В данной работе мы провели сравнительный анализ

магнитных свойств и мессбауэровских спектров двух образцов соединения  $\text{Ce}_2\text{Fe}_{17}$ , приготовленных двумя разными методами. Образцы имеют слегка различающиеся параметры решетки и существенно различающиеся значения температуры перехода из ферромагнитного в антиферромагнитное состояние.

Мессбауэровские спектры образцов, измеренные при комнатной температуре, практически идентичны. Это свидетельствует об одинаковом состоянии кристаллической структуры и об отсутствии заметного количества примеси посторонних атомов в образцах, приготовленных разными способами. Количественные оценки с использованием данных по влиянию давления на температуры магнитных фазовых переходов позволяют заключить, что основное различие свойств исследуемых образцов связано не с различием их параметров решетки, а с наличием структурных дефектов, вакансий и т.д.

Анализ мессбауэровских спектров в магнитоупорядоченном состоянии выполнен с учетом имеющейся структурной информации о неэквивалентных позициях железа в решетке. Установлено, что для адекватного описания мессбауэровских спектров обоих образцов при различных температурах в разном магнитном состоянии необходимо рассматривать суперпозицию восьми подспектров. В модели, предложенной для описания спектров, показано, что в ферромагнитных образцах на локальном уровне существуют области с антиферромагнитным упорядочением. Относительное количество атомов железа в таких областях различается для разных образцов и сильно зависит от температуры, увеличиваясь при приближении к температуре перехода из ферромагнитного в антиферромагнитное состояние. Наличие локальных областей с различным типом магнитного упорядочения может быть обусловлено структурным фазовым переходом второго рода, в результате которого атомы железа в позициях  $18h$  и  $9d$  испытывают локальные смещения при понижении температуры.

### Список литературы

- [1] I.S. Tereshina, S.A. Nikitin, K.P. Skokov, T. Palewski, V.V. Zubenko, I.V. Telegina, V.N. Verbitsky, A.A. Salamova. *J. Alloys Comp.* **350**, 264 (2003).
- [2] I. Medvedeva, Z. Arnold, A. Kuchin, J. Kamarad. *J. Appl. Phys.* **86**, 6295 (1999).
- [3] O. Prohnenko, C. Ritter, Z. Arnold, O. Isnard, J. Kamarad, A. Pirogov, A. Teplykh, A. Kuchin. *J. Appl. Phys.* **92**, 385 (2002).
- [4] А.Е. Теплых, А.Н. Пирогов, А.Г. Кучин. *ФТТ* **52**, 5, 866 (2010).
- [5] Y. Makihara, Y. Uwatoko, H. Matsuoka, M. Kosaka, H. Fucuda, H. Fujii. *J. Magn. Magn. Mater.* **272–276**, 551 (2004).
- [6] F. Ishikawa, T. Goto, H. Fujii. *Physica B* **329–333**, 657 (2003).
- [7] A. Kreyssig, S. Chang, Y. Janssen, J.W. Kim, S. Nandi, J.Q. Yan, L. Tan, R.J. McQueeney, P.C. Canfield, A.I. Goldman. *Phys. Rev. B* **76**, 054421 (2007).
- [8] W. Iwasieczko, A.G. Kuchin. *J. Alloys Comp.* **563**, 130 (2013).



- [9] P. Álvarez-Alonso, P. Gorria, G. Cuello, I.P. Orench, J.L. Sánchez Llamazares, V. Franco, M. Reiffers, J.A. Blanco. *J. Phys.: Conf. ser.* **549**, 012019 (2014).
- [10] Y. Janssen, H. Fujii, T. Ekino, K. Izawa, T. Suzuki, T. Fujita, F.R. de Boer. *Phys. Rev. B* **56**, 13716 (1997).
- [11] D. Givord, R. Lemaire. *IEEE Trans. Magn. Magn.* **10**, 2, 109 (1974).
- [12] J. Xiong, S. Pan. *J. Electron. Mater.* **46**, 6333 (2017).
- [13] J.M.D. Coey, J.E.M. Allan, A.A. Minakov, Yu.V. Bugaslavsky. *J. Appl. Phys.* **73**, 5430 (1993).
- [14] K.H.J. Buschow, J.S. van Wieringen. *Phys. Status Solidi* **42**, 231 (1970).
- [15] R. Plumier, M. Sougi. *Proceedings ICM-73* **3**, 487 (1974).
- [16] Y. Janssen, S. Chang, A. Kreyszig, A. Kracher, Y. Mozharivskij, S. Misra, P.C. Canfield. *Phys. Rev. B* **76**, 054420 (2007).
- [17] А.Г. Кучин, А.С. Ермоленко, В.И. Храбров. *ФММ* **86**, 3, 74 (1998).
- [18] А.Г. Кучин, В.И. Храбров, А.С. Ермоленко, Е.В. Белозеров, Г.М. Макарова. *ФММ* **90**, 2, 35 (2000).
- [19] R.A. Teplykh, A.N. Pirogov, A.G. Kuchin, A.E. Teplykh. *Physica B* **350**, 99 (2004).
- [20] Bo-Ping Hu, Hong-Shuo Li, Hong Sun, J.M.D. Coey. *J. Phys.: Condens. Matter.* **3**, 3983 (1991).
- [21] D.P. Middleton, S.R. Mishra, J. Long Gary, O.A. Pringle, Z. Hu, W. Yelon, F. Grandjean, K.H.J. Buschow. *J. Appl. Phys.* **78**, 5568 (1995).
- [22] S.R. Mishra, J. Long Gary, O.A. Pringle, D.P. Middleton, Z. Hu, W. Yelon, F. Grandjean, K.H.J. Buschow. *J. Appl. Phys.* **79**, 3145 (1996).
- [23] D. Hautot, J. Long Gary, F. Grandjean, O. Isnard. *Phys. Rev. B* **62**, 11731 (2000).
- [24] W. Steiner, R. Haferl. *Phys. Status Solidi A* **42**, 739 (1977).
- [25] В.В. Сериков, В.И. Воронин, Н.М. Клейнерман, А.Г. Кучин. *ФММ* **94**, 2, 59 (2002).
- [26] A.V. Vershinin, V.V. Serikov, N.M. Kleinerman, V.S. Gaviko, N.V. Mushnikov. *J. Alloys Comp.* **621**, 274 (2015).
- [27] В.С. Русаков. Мессбауэровская спектроскопия локально неоднородных систем. Алматы (2000). 437 с.
- [28] M.E. Matsnev, V.S. Rusakov. *AIP Conf. Proc.* **1489**, 178 (2012).
- [29] A.V. Lukoyanov, Yu.V. Knyazev, Yu.I. Kuz'min, A.G. Kuchin. *Eur. Phys. J. B* **90**, 243 (2017).
- [30] K. Koyama, H. Fujii, T. Goto, H. Fukuda, Y. Janssen. *Physica B* **294–295**, 168 (2001).

*Редактор К.В. Емцев*