

ps.

INIS-uf--4154 Ro 7800920

COMITETUL-DE STAT PENTRU ENERGIA NUCLEARA
INSTITUTUL DE FIZICA ATOMICA
BUCURESTI

MIRCEA MORARIU

CONTRIBUTII LA STUDIUL PROPRIETATILOR MAGNETICE
ALE COMPUSILOR INTERMETALICI PAMINT-RAR FIER

(REZUMATUL TEZEI DE DOCTORAT)

CONDUCATOR STIINTIFIC
Prof. Dr. Danila Barb

BUCURESTI
1976

COMITETUL DE STAT PENTRU ENERGIA NUCLEARA

INSTITUTUL DE FIZICA ATOMICA

Către,

Vă aducem la cunoștință că în ziua de _____
ora _____, în sala _____

va avea loc susținerea publică a tezei de doctorat, pentru obținerea titlului de doctor în fizică, intitulată
"CONTRIBUTII LA STUDIUL PROPRIETATILOR MAGNETICE ALE COMPUSILOR INTERMETALICI PAMINT RAR-FIER" a tovarășului Mircea Gh.Morariu.

Președinte : Prof.F.Ciorăscu, Director General ICEFIZ,
București

Conducător
științific : Prof.dr.Dănilă Barb

Membri : Acad.prof.dr.doc. I.Ursu - Președinte CNST
Prof.dr. Al.Nicula - Universitatea Cluj
Dr.ing.Emil Burzo - IFA, Sef laborator.

În conformitate cu instrucțiunile Ministerului Educației și Invățămîntului, cu privire la acordarea titlurilor științifice, vă trimitem alăturat rezumatul tezei de doctorat, cu rugămintea de a ne comunica în scris (în două exemplare) observațiile Dvs. pe adresa Institutului (Biroul Invățămînt), pînă la data de

Vă rugăm să participați la susținerea publică a tezei de doctorat.

DIRECTOR,

CUPRINSUL TEZEI

INTRODUCERE

Cap.I. INTERACȚIUNI MAGNETICE ÎN COMPUȘII PĂMÎNTURILOR - RARE CU ELEMENTELE DE TRANZIȚIE 3d.

- I.1. Interacțiuni magnetice între atomii elementelor de tranziție 3d.
- I.2. Interacțiuni magnetice între atomii de pămint-rar.
- I.3. Interacțiuni magnetice între atomii de pămint-rar element de tranziție 3d.
- I.4. Cuplaje magnetice în compușii păminturilor-rare
- I.5. Modelul Néel al ferimagnetismului.
- I.6. Proprietăți magnetice ale compușilor pămintu-rilor-rare cu elementele de tranziție 3d.

Cap.II. METODICA EXPERIMENTALĂ

- II.1. Spectrometria Mössbauer.
- II.2. Tehnica experimentală.
- II.3. Prelucrarea rezultatelor (programul de calcul)

Cap.III. REZULTATELE EXPERIMENTALE ȘI ANALIZA LOR.

- III.1. Prepararea probelor și determinări structurale.
- III.2. Studiul compușilor intermetalici Y_xFe_y .
- III.3. Studiul compușilor intermetalici pămint-rar fier, RFe_2 .
- III.4. Studiul compușilor intermetalici pseudo-binari.

Cap.IV. CONCLUZII

BIBLIOGRAFIE

INTRODUCERE

Analiza comportării magnetice a compuşilor elementelor pământurilor-rare (R) cu metalele de tranziție 3d (T) a luat în ultimii ani o mare dezvoltare [1]. Acest interes este justificat prin aria mare de probleme experimentale și teoretice ce apar ca rezultat al cercetărilor, cât și aplicațiile în tehnică ale acestor aliaje.

Dintre sistemele de interes se remarcă în special compuşii pământurilor-rare cu fierul și cobaltul. Astfel compuşii de tip RCo_5 și $R_2(Fe_{1-x}Co_x)_{17}$ sînt cunoscuți prin performanțele lor remarcabile ca magneți permanenți (valori mari pentru $(BH)_{max}$). Compușii RFe_2 prezintă magnetostricțiuni foarte mari, fiind utilizați ca traductori magnetostrictivi, etc. De exemplu, compusul intermetalic $TbFe_2$ are o valoare a magnetostricțiunii la temperatura camerei, cu circa trei ordine de mărime mai ridicată decît a fierului metalic. În ultimul timp s-a evidențiat faptul că sistemele de tip RT_2 absorb puternic hidrogenul, ceea ce conduce la utilizări în stocarea acestui gaz de mare importanță în energetica viitorului.

Studiul sistematic al acestor compuşii, înțelegerea interacțiunilor magnetice complexe care apar, verificarea ipotezelor teoretice asupra comportării diferiților parametri și ale legilor de variație ale acestora cu temperatura, concentrația, prezența impurităților, etc., constituie un pas înainte în înțelegerea comportării lor magnetice.

Dacă în cazul elementelor R putem considera electronii 4f bine localizați, nu același lucru îl putem afirma despre pătura 3d a elementelor de tranziție din grupa fierului. S-a evidențiat astfel că, odată cu creșterea concentrației melare a lui R din compus, contribuția magnetică a metalelor T (T = Fe, Co, Ni) scade [1].

Efectul Mössbauer reprezintă un instrument important de analiză [2] a interacțiunilor magnetice, evidențiind informații ce nu se pot obține decît pe această cale și care corelate cu rezultatele altor studii clasice pot completa tabloul.

cunoștințelor despre aceste sisteme.

În lucrarea de față sînt prezentate rezultatele studiilor de efect Mös sbauer și magnetice, într-un larg domeniu de temperatură, asupra următoarelor sisteme :

- compuși intermetalici Y_xFe_y (YFe_2, YFe_3, Y_6Fe_{23} și Y_2Fe_{17}) ;
- compuși intermetalici de tip fază Laves RFe_2 ($R = Gd, Tb, Dy, Ho, Er$ și Tm);
- compuși pseudobinari $(Gd_xY_{1-x})Fe_2$ ($x = 0,0; 0,2; 0,26; 0,39; 0,5; 0,58; 0,79$ și $1,0$);
- compuși pseudobinari $Dy(Fe_xNi_{1-x})_3$ ($x = 0,0; 0,2; 0,4; 0,6$ și $0,8$).

În ultimul caz măsurătorile de efect Mös sbauer au fost efectuate pe izotopul Ni^{61} .

Scopul lucrării este de a studia interacțiunile magnetice care apar în acești compuși, stît în cazul cînd una din componente nu are moment magnetic (de ex., Y), cît și în cazul în care ambele componente au moment magnetic. În acest ultim caz interacțiunile magnetice sînt mai complexe.

Prin analiza unor sisteme pseudobinare ne-am propus să urmărim în mod sistematic atît influența pe care o au elementele magnetice R asupra interacțiunilor de schimb în sistem, cît și a comportării magnetice a elementelor de tranziție 3d.

Primul capitol este dedicat analizei interacțiunilor magnetice în compuși intermetalici pămînt-rar element de tranziție 3d. Comportarea magnetică a acestor compuși este determinată de trei tipuri de interacțiuni : R - R, R - T și T - T. Sînt analizate modelele care își propun să justifice aceste tipuri de interacțiuni magnetice. Se trece în revistă modelul fenomenologic a lui Néel, iar în încheierea capitolului sînt descrise proprietățile magnetice ale compușilor intermetalici pămînt-rar fier.

Capitolul al doilea se ocupă de tehnica experimentală utilizată, metoda de lucru și modalitățile de prelucrare a datelor experimentale. Aspecte generale asupra spectroscopiei Mös sbauer, parametri care intervin și posibilitățile utilizării în studiul magnetismului sînt urmate de descrierea spectrom-

trului Mössbauer utilizat, cuptorul pentru prepararea probelor, calibrarea instalației și programul de calcul MIMI.

Capitolul III redă rezultatele experimentale și analiza lor. Compușii au fost studiați într-un larg domeniu de temperatură, de la cea a azotului lichid până la punctul Curie. Sînt prezentate spectrele Mössbauer și rezultatele măsurătorilor magnetice. Este analizată aplicabilitatea modelului de bandă, a modelului localizat precum și cea a modelului Néel. În cazul compușilor pseudobinari din seria $(Gd_{1-x}Y_x)Fe_2$ este ridicată diagrama reorientării de spin.

Ultimul capitol sintetizează concluziile studiului, în același timp prezentînd și unele considerații legate de importanța tehnică a rezultatelor obținute.

I. INTERACȚIUNI MAGNETICE ÎN COMPUSII PĂMÎNTURILOR-RARE CU ELEMENTELE DE TRANZIȚIE 3d.

Pentru a studia în detaliu interacțiunile magnetice în compușii intermetalici R_xT_y se analizează trei mecanisme de ordonare magnetică în care comportarea magnetică este determinată de interacțiunile :

- a) R - R
- b) T - T
- c) T - T , R - T și R - R

I.1. Interacțiuni magnetice între atomii elementelor de tranziție 3d.

Aceste interacțiuni magnetice sînt cele mai puternice în sistemele considerate. Există în prezent o varietate de modele [3] ce își propun să justifice atât comportarea magnetică a elementelor de tranziție 3d, cît și a interacțiunilor magnetice între acestea.

Stoner [4] și Wohlfahrt [5] au considerat momentele magnetice ale elementelor de tranziție complet itinerante. Modelul

momentelor localizate pleacă de la hamiltonianul de interacțiune Heisenberg. Deoarece cele două modele nu pot explica satisfăcător multe din rezultatele experimentale, au fost elaborate noi modele [6-10] în care s-a încercat să se utilizeze rezultatele atât ale modelului de bandă, cât și ale modelului momentelor localizate.

Acest tip de interacțiune magnetică poate fi studiat în compușii în care R nu are moment magnetic (de ex., Y_xR_y).

I.2. Interacțiuni magnetice între atomii de pământ-rar.

Aceste interacțiuni sînt cele mai slabe și au loc prin intermediul schimbului indirect cu electronii de conducție și pot fi descrise în modelul RKKY [11-13].

Fenomenologic interacțiunea magnetică R - R poate fi descrisă ca un cuplaj paralel al momentelor cinetice \vec{J}_R ;

$$\mathcal{H} \sim J(r)(\vec{J}_n^R \cdot \vec{J}_m^R)$$

Acest tip de interacțiune poate fi studiat mai ales în compușii intermetalici în care T nu are moment magnetic (de ex., R_xAl_y).

I.3. Interacțiuni magnetice între atomii de pământ-rar element de tranziție 3d.

Interacțiunile magnetice între atomii de pământ-rar metal de tranziție 3d (R - T) sînt intermediare ca ordin de mărime între interacțiunile T - T și R - R. Interacțiunile R - T sînt indirecte și au loc prin intermediul electronilor de conducție, deci pot fi descrise satisfăcător cu modelul RKKY.

Fenomenologic interacțiunea magnetică R - T poate fi descrisă ca un cuplaj paralel sau antiparalel al momentelor cinetice \vec{J}_T și \vec{J}_R :

$$\mathcal{H} \sim J(r)(\vec{J}_R \cdot \vec{J}_T)$$

I.4. Cuplaje magnetice în compuşii pământurilor-rare.

Momentele magnetice $2n$ (ce sînt esenţial de spin) şi momentele magnetice R sînt întotdeauna antiparalele orientate. Deoarece interacţiunile magnetice între aceste momente sînt complexe, pare util să se analizeze comportarea magnetică folosind modele mai simple, rezultat al aproximaţiei cîmpului molecular.

I.5. Modelul Néel al ferimagnetismului.

Deoarece majoritatea compuşilor analizaţi în cadrul lucrării sînt ferimagnetici, modelul Néel [14] îşi găseşte aplicabilitate în acest caz. Acest model descrie cu succes comportarea magnetică a izolatoarelor ferimagnetice, unde momentele magnetice sînt bine localizate.

I.6. Proprietăţile magnetice ale compuşilor intermetalici pământ-rar fier.

Deoarece majoritatea studiilor de efect Mössbauer au utilizat izotopul Fe^{57} şi ţinînd seama de scopul acestei lucrări, ne vom referi în continuare la compuşii intermetalici pământ-rar fier.

Diagramele de stare evidenţiază în cazul acestor sisteme prezenţa a patru compuşii intermetalici : RFe_2 , RFe_3 , R_6Fe_{23} şi R_2Fe_{17} [1, 15-17].

Compuşii RFe_2 au o structură cubică de tip fază Laves [17]. Deşi în compuşii RFe_2 toţi atomii de fier sînt situaţi în poziţiile cristalografice $3m$, datorită faptului că axa de uşoară magnetizare este determinată numai de cîmpul electric cristalin care acţionează asupra atomilor R , atomii de fier nu mai sînt echivalenţi din punct de vedere magnetic. Axa de uşoară magnetizare poate fi dirijată după direcţia $[111]$ şi atunci există două poziţii pentru atomii de fier, neechivalente în raportul 3:1 ($TbFe_2$, $ErFe_2$, $TaFe_2$ şi YFe_2) sau după direcţia $[001]$ şi atunci cele patru poziţii ale atomilor de fier din tetraedru

sint toate echivalente (DyFe_2 și HoFe_2) sau după direcția $[011]$ și atunci există din nou două poziții pentru atomii de fier neechivalente în raportul 2:2 (GdFe_2).

Compușii intermetalici din seria Y_xFe_y sint feromagnetici, comportarea magnetică fiind determinată de către subrețeaua de fier, ytriu neavind moment magnetic.

II. METODICA EXPERIMENTALĂ

II.1. Spectroscopia Mössbauer.

Efectul Mössbauer a devenit un instrument indispensabil în cele mai diverse domenii ale științei și tehnicii moderne. Rezoluția efectului Mössbauer este mult mai bună decît în aproape toate metodele spectrometrice, deoarece se pot măsura variații relative ale energiei mai mici decît $\Gamma_{\text{nat}}/E_\gamma$ care, de exemplu, pentru cazul Fe^{57} este de ordinul $\sim 10^{-13}$.

Informațiile ce se pot obține din măsurători de rezonanță nucleară gama se referă în principal la : interacțiunile hiperfine (care cuprind trei parametri de natură atomică — densitatea de sarcină s la nucleu, gradientul de cîmp electric și cîmpul magnetic efectiv la nucleul Mössbauer — și trei parametri nucleari — variația relativă a razei nucleare, momentul nuclear cuadrupolar și momentul magnetic dipolar), lărgimea liniei de rezonanță și fracțiunea fără recul. Informații suplimentare pot fi obținute din analiza intensităților liniilor de structură hiperfină.

II.2. Tehnica experimentală.

II.2.1. Descrierea spectrometrului Mössbauer.

Spectrometrul Mössbauer utilizat pentru efectuarea măsurătorilor este de tip AME-2, Elscint. Acumularea datelor experimentale se face pe un analizor multicanal AMC de tip DIDAC-4000, cu o memorie de 4000 canale. Rezoluția de viteză a spectrometru-

lui Mössbauer este mai bună decât 0,2% din viteza maximă.

Temperatura variabilă a probei (absorbantului) se obține cu ajutorul unui criostat MC-3 pentru intervalul de temperatură între 80 - 500°K și a unui cuptor MF-2A pentru intervalul de temperatură între temperatura camerei și 1000°K.

Sursa utilizată a constat din fier în matrice de cupru și a fost menținută la temperatura camerei.

II.2.2. Cuptorul pentru prepararea probelor.

Pentru prepararea probelor s-a utilizat un cuptor cu arc, alimentat la circa 100 A, cu posibilitatea de vidare la 10^{-1} - 10^{-2} mm col.Hg și introducerea unui gaz inert.

II.2.3. Calibrarea spectrometrului Mössbauer.

Calibrarea spectrometrului Mössbauer a fost făcută cu etalon de fier metalic de grosime 12μ . Eroarea lanțului de măsură în evaluarea parametrilor Mössbauer este de maximum $\pm 0,02$ mm/sec.

II.3. Prelucrarea rezultatelor (programul de calcul).

Spectrele Mössbauer obținute au fost prelucrate cu ajutorul unui program de fitare MIMI scris în limbaj FORTRAN [18]. Acest program de calcul poate analiza spectrele Mössbauer experimentale pentru linii lorentziene, utilizând metoda celor mai mici pătrate. Metoda de rezolvare se bazează pe minimalizarea unei funcții neliniare de abateri absolute pentru a optimiza iterativ parametri unei descrieri teoretice a spectrelor experimentale. Este posibilă prelucrarea spectrelor Mössbauer cu maximum 512 canale, pentru 64 linii de rezonanță cuprinzând interacțiuni hiperfine magnetice, electrice sau linii singulare.

Pentru prelucrarea spectrelor Mössbauer de etalonare se utilizează un program de calcul ETAL 1 folosind pentru exprimarea dependenței număr de canale — viteza, un polinom de gradul trei a căror coeficienți sînt determinați și introduși în pro-

gramul MIMI.

III. REZULTATELE EXPERIMENTALE SI ANALIZA LOR.

III.1. Prepararea probelor și determinări structurale.

Pentru prepararea probelor s-a utilizat fier metalic lingou de puritate 99,9999% și metale pământuri-rare (Gd,Tb,Dy, Ho,Er,Tm) și Y cu puritatea de 99,9%.

Probele obținute prin topire în cuptorul cu arc au fost cântărite și apoi introduse în tuburi de cuarț închise, vidate în prealabil la 10^{-5} mm col.Hg și tratate timp de 1-2 săptămâni la temperaturi între +800 - 900°C.

Difracția de raze X a arătat existența unei singure faze în toate probele.

III.2. Studiul compușilor intermetalici Y_xFe_y .

Deoarece Y nu are moment magnetic, studiul proprietăților magnetice ale compușilor Y_xFe_y prezintă anumite avantaje comparativ cu situația când partenerul Fe în compus este magnetic. Există patru compuși intermetalici în sistemul ytriu-fier: YFe_2 , YFe_3 , Y_6Fe_{23} și Y_2Fe_{17} .

Compusul intermetalic YFe_2 este feromagnetic și prezintă la temperaturi joase un spectru Mössbauer format din doi sexteți cu raportul intensităților liniilor de 3:1. Axa de ușoară magnetizare este orientată după direcția [111] [19,20].

Pe măsura creșterii temperaturii valorile cîmpurilor magnetice hiperfine pentru cei doi sexteți se micșorează și în apropierea temperaturii Curie (T_C) spectrul este format doar dintr-un singur dublet cuadripolar. În figura 1 am reprezentat variația termică a cîmpurilor magnetice hiperfine pentru cele două subrețele, precum și a despicării cuadripolare.

Prin compararea rezultatelor de efect Mössbauer cu cele obținute din măsurători magnetice [19], putem remarca două aspecte importante ale comportamentului magnetic a atomilor de Fe

in compusul intermetalic YFe_2 :

- caracterul localizat reflectat de variația termică a magnetizării și susceptibilității magnetice;
- caracterul de bandă reflectat de sensibilitatea benzii 3d față de conținutul de ytriu. Această comportare este justificată considerind modelul lui Friedel și col. [6] și anume localizarea în modelul de bandă sau modelul propus de Stearns [8-10] care presupune că cea mai mare parte a electronilor 3d sînt localizați, interacțiunile între aceștia efectuindu-se printr-un număr redus de electroni 3d itineranți,

Conform celor trei poziții cristalografice neechivalente pentru atomii de fier, spectrul Mössbauer pentru compusul intermetalic YFe_3 ar fi compus din trei sexteți. Existența unui spectru mai complex [21] la temperaturi joase, face să presupunem prezența unei faze de Y_6Fe_{23} în compus. Totuși se poate determina temperatura Curie de $T_C = 536^\circ K$ în bună concordanță cu valoarea de $538^\circ K$ obținută de Gubbens și col. [22]. Peste temperatura Curie, YFe_3 prezintă un spectru de desplicare cuadrupolară.

În compusul Y_6Fe_{23} atomii de fier ocupă patru poziții cristalografice neechivalente, iar spectrele Mössbauer obținute au fost interpretate ca fiind compuse din patru sexteți [23]. Peste temperatura Curie determinată ($T_C = 478^\circ K$) spectrul Mössbauer este format dintr-un dublet cuadrupolar. Utilizînd parametrul de rețea $a = 12,078 \text{ \AA}$ s-au calculat distanțele între atomii și s-a arătat că valorile cîmpurilor magnetice hiperfine corespunzătoare celor patru poziții sînt invers proporționale cu aceste distanțe.

Compusul intermetalic Y_2Fe_{17} cu structura cristalină hexagonală de tip Th_2Ni_{17} are atomii de fier așezați în patru poziții cristalografice neechivalente f:j:g:k = 2:6:3:6. Spectrele Mössbauer au fost interpretate ca fiind formate din 4 sexteți [24] (Fig.2).

Este interesant să comparăm variația termică a momentului magnetic mediu al atomului de fier determinată din măsurători magnetice, $\bar{\mu}_{Fe}$ cu cea obținută din valoarea cîmpului mag-

netic hiperfin mediu $H_{nm} = \sum n_i H_{ni} / \sum n_i$ unde n_i este numărul atomilor din rețea avind cîmpul magnetic hiperfin H_{ni} . După cum rezultă din figura 3 în cazul compusului Y_6Fe_{23} , H_{nm} este proporțional cu μ_{Fe} și anume $H_{nm} \approx (150 \pm 5) \mu_{Fe}$, unde H_{nm} este dat în kOe, iar μ_{Fe} în magnetoni Bohr.

III.3. Studiul compuşilor intermetalici pămînt-rar fier, RFe_2 .

Măsurătorile prin efect Mössbauer asupra compuşilor intermetalici de fază Laves RFe_2 ($R = Gd + Tm$ și Y) au fost efectuate într-un larg domeniu de temperatură, respectiv între $78^\circ K$ ($4,2^\circ K$) și temperatura Curie [19,20,25]. La temperaturi joase $T < T_C$ compuşii prezintă spectre Mössbauer cu desplicare magnetică hiperfină (seşteți) cu unul ($DyFe_2, HoFe_2$) (Fig.4) sau doi seşteți ($GdFe_2, TbFe_2, ErFe_2, TmFe_2, YFe_2$) (Fig. 5 și 6).

Probele de $GdFe_2$ studiate de noi prezintă spectre Mössbauer mai complicate, în concordanță cu cele obținute de Bowden și col. [26], cit și de van der Velden și col. [27]. Acestea pot fi interpretate ca fiind formate din seşteți hiperfini cu raportul intensităților liniilor de 1:1, ceea ce corespunde axei [011] pentru direcția de ușoară magnetizare. Punctul Curie determinat din măsurători de efect Mössbauer este $T_C = 793 \pm 10^\circ K$.

Compușii intermetalici $TbFe_2, ErFe_2$ și $TmFe_2$ prezintă spectre Mössbauer formate din cîte doi seşteți cu raportul intensităților liniilor de 3:1. Aceasta indică direcția [111] pentru axa de ușoară magnetizare. În figura 7 prezentăm variația termică a cîmpurilor magnetice hiperfine și a desplicărilor cuadrupolare în cazul $ErFe_2$.

Compușii intermetalici $DyFe_2$ și $HoFe_2$ prezintă spectre Mössbauer asemănătoare și formate dintr-un singur seşteț. În acest caz direcția [001] este axa de ușoară magnetizare.

Este interesant de analizat în ce măsură modelul Néel [14] poate fi aplicat pentru descrierea proprietăților magnetice ale sistemelor feromagnetice metalice. Folosind aproximația cîmpului molecular discutată în I.5., am calculat variația

termică a magnetizării spontane a subrețelelor de pământ-rar și fier, utilizând datele de magnetizare [28]. Pentru aceasta am folosit valorile N_{1j} deduse atât din măsurători de saturație (prin fitarea datelor experimentale de magnetizare spontană), cât și din studii paramagnetice. Calculele pentru $GdFe_2$ și $DyFe_2$ sînt într-un acord bun cu datele experimentale.

Și în cazul compușilor intermetalici RFe_2 se găsește o valoare de $\sim (150 \pm 5) kOe \cdot \mu_B^{-1}$, pentru raportul între valoarea medie a cîmpului magnetic hiperfin și momentul magnetic mediu pe atom de fier.

Atomii de fier prezintă în acești compuși intermetalici trăsături descrise atât de modelul de bandă cât și de modelul localizat. Comportarea localizată este sugerată de liniaritatea între momentul fierului și cîmpul magnetic hiperfin. În același timp variația termică a susceptibilității reciproce se supune legii Néel [28]. Caracterul de bandă este reflectat de sensibilitatea momentului magnetic al fierului față de conținutul de pământ-rar. Cu cât crește conținutul de pământ-rar, cu atât descrește momentul magnetic al fierului. Este de așteptat ca electronii de conducție cedați de pământul-rar să umple treptat pătura 3d magnetică a fierului [28,29]. Toate aceste caracteristici pot fi considerate în cadrul modelelor magnetice existente [6-10].

III.4. Studiul compușilor intermetalici pseudobinari.

III.4.1. Compuși din seria $(Gd_{1-x}Y_x)Fe_2$.

Studiile de efect Mössbauer efectuate pe compuși pseudobinari $(R'_xR''_{1-x})Fe_2$ unde R' și R'' sînt elemente de pământ-rar ce nu au starea S, au arătat că direcția de ușoară magnetizare este dependentă de temperatură și compoziție.

Este interesant să studiem și compuși în care ionul de pământ-rar este în starea S (de ex., Gd) sau un element de pământ-rar fără moment magnetic (de ex., La, Lu) sau Y. În acest caz este de așteptat ca direcția de ușoară magnetizare să fie d

determinată numai de anizotropia subrețelei de fier sau de anizotropia interacțiunilor de schimb.

Subrețeaua de gadolinu are magnetizarea orientată anti paralel față de cea a atomilor de fier. Substituirea gadoliniului cu ytriu modifică mărimea relativă a magnetizării celor două subrețele. Măsurătorile magnetice pe sistemul $(Gd_xY_{1-x})Fe_2$ au fost făcute atât în domeniul de ordonare, cât și în cel paramagnetic [30,31] și au pus în evidență prezența unor curbe caracteristice ordonării ferimagnetice.

Folosind datele magnetice am analizat dependența de compoziție a interacțiunilor magnetice în sistemul $(Gd_xY_{1-x})Fe_2$. Odată cu creșterea concentrației în Gd, interacțiunile magnetice între atomi de Gd, cât și între cei de Fe descresc, în timp ce între cele două subrețele ele cresc monoton.

Așa cum am arătat în paragraful precedent spectrul Mössbauer pentru $GdFe_2$ poate fi descompus în doi sexteți [25] cu raportul intensităților liniilor 1:1, ceea ce indică faptul că axa de ușoară magnetizare este în direcția [011]. Spectrele Mössbauer pentru YFe_2 sînt formate din doi sexteți în raportul intensităților liniilor 3:1, în care caz direcția de ușoară magnetizare este în lungul axei [111].

Desigur este interesant de studiat diagrama de schimbare a orientării spinilor în funcție de compoziție și temperatură. Astfel, pe măsură ce se înlocuiește ytriu cu gadoliniul are loc o schimbare a axei de ușoară magnetizare de la direcția [111] la direcția [011] (Fig.8).

Din variația termică a cîmpurilor magnetice hiperfine rezultă că la temperaturi înalte ($T > T_1$) cei doi sexteți colapsează într-unul singur, iar peste temperatura Curie structura magnetică hiperfină dispăre.

În compuşii pseudobinari studiați deoarece gadoliniul are moment magnetic, anizotropia magnetică este determinată de o competiție între anizotropia magnetică a subrețelei de fier și aceea datorată interacțiunilor de schimb J_{Gd-Fe} și J_{Gd-Gd} . Contribuția anizotropiei magnetice datorită interacțiunii de schimb variază mai rapid cu temperatura decît cea datorită subrețelei

de fier. Astfel, odată cu creșterea temperaturii, regiunea de compoziție unde axa de ușoară magnetizare este [111] este mai mare (Fig.8).

În dependența de compoziție a cîmpurilor magnetice hiperfine se observă un salt brusc la o compoziție dată. Acest salt a fost observat și din studiile prin NMR pe același sistem [32]. Această comportare este atribuită schimbării polarizării electronilor de conducție 4s la compoziția unde are loc compensarea magnetizărilor subrețelelor de fier și gadolinu ($x_c \approx 0,43$ la $4,2^\circ\text{K}$). Contribuția electronilor de conducție 4s la densitatea de sarcină la nucleu este mică, dar suficientă pentru a reflecta acest salt.

Cîmpul magnetic hiperfin pe momentul unitar în sistemul $(\text{Gd}_x\text{Y}_{1-x})\text{Fe}_2$ este $\sim (145 \pm 3) \text{ kOe} \cdot \mu_B^{-1}$, pentru toate compozițiile.

Comportarea magnetică a fierului în compuși intermetalici pseudobinari $(\text{Gd}_x\text{Y}_{1-x})\text{Fe}_2$ ar putea fi considerată pe baza modelului propus de Stearns [9], care presupune că cea mai mare parte a electronilor d se găsesc într-o bandă îngustă și numai o mică parte sînt electroni itineranți. Eroarea experimentală nu ne permite să estimăm precis numărul de electroni d itineranți, dar din măsurători magnetice se poate estima că circa 10% ar fi electroni d itineranți [31].

Deplasările izomerice δ pentru o temperatură dată nu depind de compoziție.

III.4.2. Compuși din seria $\text{Dy}(\text{Fe}_x\text{Ni}_{1-x})_3$.

Interesul prezentat de compuși pseudobinari $\text{Dy}(\text{Fe}_x\text{Ni}_{1-x})_3$ rezidă în faptul că permite studiul prin rezonanță nucleară gama pe toți cei trei izotopi ai atomilor constituenți.

Ca o dezvoltare a studiilor precedente [33,34] ne-am propus să analizăm dependența de compoziție a cîmpurilor magnetice hiperfine la nucleul Ni^{61} .

Măsurătorile de efect Mös sbauer pe sistemul $\text{Dy}(\text{Fe}_x\text{Ni}_{1-x})_3$ pe Ni^{61} au fost efectuate la temperatura de $4,2^\circ\text{K}$.

Cîmpul magnetic hiperfin la nucleul Ni^{61} crește pe măsură ce atomul de Ni este înlocuit prin fier (Fig.9).

Odată cu înlocuirea Ni cu Fe cîmpul magnetic hiperfin la nucleul de Ni^{61} depășește valoarea cîmpului magnetic hiperfin în Ni metalic, peste concentrația $x \approx 0,3$. Acest lucru se datorește influenței vecinătății Fe. La $x = 0,8$ valoarea cîmpului magnetic hiperfin este ~ 110 kOe.

Completînd imaginea variației cîmpului magnetic hiperfin la nucleul de Ni^{61} cu cea la nucleul Fe^{57} [33,34] observăm că atomii de fier introduși în rețea contribuie în mod esențial la cîmpul magnetic hiperfin la nucleu. Importanța vecinătății atomilor elementelor de tranziție asupra cîmpului magnetic hiperfin a fost evidențiată prin studii de efect Mössbauer pe nucleul Fe^{57} în compuși $Dy(Fe_xNi_{1-x})_2$ [35] și $Dy(Fe_xNi_{1-x})_3$ [33]. Rezultatele experimentale confirmă că valoarea cîmpului magnetic hiperfin în sistemele de mai sus depinde în principal de vecinătatea imediată a atomilor de Fe sau Ni care au structuri de bandă asemănătoare.

IV. CONCLUZII

În lucrarea de față au fost studiați sistematic compușii intermetalici $(Gd + Tm)Fe_2; Y_xFe_y (YFe_2, YFe_3, Y_6Fe_{23}, Y_2Fe_{17})$, cît și compușii intermetalici pseudo-binari $(Gd_xY_{1-x})Fe_2$ și $Dy(Fe_xNi_{1-x})_3$ în scopul de a obține informații asupra comportării lor magnetice. Interesul manifestat de studiul acestor sisteme rezidă în aplicațiile tehnice deosebite, ca aliaje magnetostrictive sau materiale pentru magneți permanenți. Rezultatele studiilor au fost corelate cu datele obținute prin măsurători magnetice, în vederea întregirii imaginii privind comportarea acestor compuși.

Rezumînd rezultatele studiilor cuprinse în lucrare, putem trage următoarele concluzii :

1. În vederea prelucrării datelor experimentale s-a elaborat un program de calcul care permite analiza spectrelor

Mössbauer considerind interacțiuni hiperfine magnetice, electrice sau linii singulare. Acest program calculează și tablează valorile câmpurilor magnetice hiperfine, despicările cuadrupolare, deplasările izomerice, lărgimile liniilor de rezonanță, efectele și raportul arilor sextetilor.

2. Câmpul magnetic hiperfin H_n la nucleul Fe^{57} depinde de poziția pe care o ocupă atomul în rețea, fiind sensibil la interacțiunile magnetice cu atomii vecini. Valorile H_n cresc odată cu creșterea numărului de atomi de fier în prima sferă de coordinație, cât și cu scăderea distanțelor interatomice între aceștia.

3. Studiul compuşilor Y_xFe_y evidențiază o proporționalitate între valorile medii ale câmpului magnetic hiperfin la nucleul Fe^{57} și momentul magnetic mediu al atomilor de fier $\bar{H}_n / \bar{\mu}_{Fe} \approx 150 \text{ kOe} \cdot \mu_B^{-1}$. Studiul comparativ al dependenței de temperatură a valorilor \bar{H}_n și $\bar{\mu}_{Fe}$ evidențiază că aceasta relație este valabilă în întreg domeniul de ordonare magnetică ($T < T_C$).

4. Comportarea menționată mai sus a fost observată și în compuşii RFe_2 . Folosind aproximația câmpului molecular am calculat dependența de temperatură a magnetizărilor, folosind valorile interacțiunilor magnetice calculate atât pentru $T < T_C$, cât și $T > T_C$. Dependența de temperatură a magnetizării subrețelei de fier descrie corect variația cu temperatura a câmpurilor magnetice hiperfine la nucleul Fe^{57} .

5. Câmpurile magnetice hiperfine medii la nucleul Fe^{57} în compuşii RFe_2 depind de partenerul pământ-rar în compus. Acestea variază aproximativ liniar cu factorul de Gennes $(g_J - 1)^2 J(J+1)$.

6. În scopul de a analiza influența interacțiunilor magnetice asupra valorilor câmpurilor magnetice hiperfine, am analizat comportarea compuşilor pseudobinari $(Gd_xY_{1-x})Fe_2$, unde interacțiunile magnetice sînt modificate ca urmare a substituției gadoliniului prin ytriu.

Similar cu compuşii RFe_2 se evidențiază o dependență liniară a câmpului magnetic hiperfin mediu de câmpul de schimb

acționând asupra subrețelei fierului $H_n/H_{ex} = (0,78 \cdot 10^{-2})$.

7. Din analiza spectrelor Mössbauer la compuşii $(Gd_x Y_{1-x})Fe_2$ s-a trasat diagrama reorientării de spin. Se evidențiază o schimbare a direcției de ușoară magnetizare de la axa [111] la [011], pe măsură ce compoziția sau temperatura este modificată. Tranziția între cele două direcții are loc într-un domeniu limitat de temperatură și compoziție. Se justifică această comportare considerând contribuția anisotropiei subrețelei de fier și respectiv cea a anisotropiei interacțiunilor magnetice la anisotropia totală a sistemului.

8. Se analizează și justifică saltul observat în dependența de compoziție a cîmpului magnetic hiperfin mediu la nucleul de Fe^{57} , corespunzător temperaturii de compensație. Se conchide că acest salt apare ca urmare a schimbării de semn a polarizării electronilor de conducție.

9. S-a studiat dependența de temperatură a cîmpurilor magnetice hiperfine la nucleul Fe^{57} în compuşii $(Gd_x Y_{1-x})Fe_2$. Se conchide că scăderea valorilor lui H_n , cît și a temperaturii Curie se datorește scăderii interacțiunilor magnetice, ca urmare a substituirii gadoliniului prin ytriu. Aceeași concluzie se obține și din analiza dependenței de temperatură a valorilor cîmpurilor magnetice hiperfine reduse $h(x,T) = H_n(x,T)/H_n(x,0) - H_n(x=1,T)/H_n(x=1,0)$.

10. Comportarea magnetică a atomilor de fier este justificată într-un model în care cea mai mare parte a electronilor 3d sînt dispuși într-o bandă îngustă astfel încît aceștia pot fi considerați localizați, interacțiunile magnetice între acești atomi avînd loc prin intermediul unei fracțiuni (< 5%) de electroni 3d itineranți.

11. Pe fundamentul interacțiunilor magnetice între atomii de fier, magnetostricțiunea și anisotropia ridicată a ionilor de pămînt-rar care nu sînt în starea S este menținută și la temperatura camerei. Astfel compuşii RFe_2 sînt caracterizați prin valori ridicate ale magnetostricțiunii, a anisotropiei magnetocristaline și valori ridicate ale magnetizării. Aceste caracteristici conduc la aplicații în tehnică : traductori magnetostric-

tivi, traductori de înaltă putere, magneti permanenți, etc.

12. S-a studiat pentru prima dată valoarea câmpului magnetic hiperfin la nucleul de Ni^{61} în compuşii intermetalici de tip $R(T_xFe_{1-x})_3$. Pentru aceasta s-au folosit tehnici de lucru speciale, împuşă deosebită de dificultăţile de preparare a surselor, cât şi de timpul de înjumătăţire a izotopului părinte al Ni^{61} .

13. Valorile câmpurilor magnetice hiperfine la nucleul Ni^{61} au fost măsurate la $4,2^{\circ}K$ în funcţie de compoziţie, pentru compusul intermetalic $Dy(Fe_xNi_{1-x})_3$. Odată cu creşterea conţinutului în fier câmpul magnetic hiperfin creşte de la valoarea ~ 23 kOe ($x = 0$) la ~ 110 kOe ($x = 0,8$). Această comportare reflectă creşterea interacţiunilor magnetice, rezultat al substituirii nichelului prin fier în prima sferă de coordinaţie. Valorile H_N la nucleul de Ni^{61} pentru concentraţia $x > 0,3$ depăşeşte pe cea determinată în nichelul metalic.

14. Momentul magnetic mediu al atomilor de nichel, cât şi câmpurile magnetice hiperfine la nucleul de Ni^{61} sînt mult mai sensibile la interacţiunile magnetice, ca în cazul atomilor de fier. Această comportare evidenţiază un caracter mai puţin localizat al momentelor nichelului, comportare ce poate fi justificată într-un model ce consideră momente localizate într-un model de bandă.

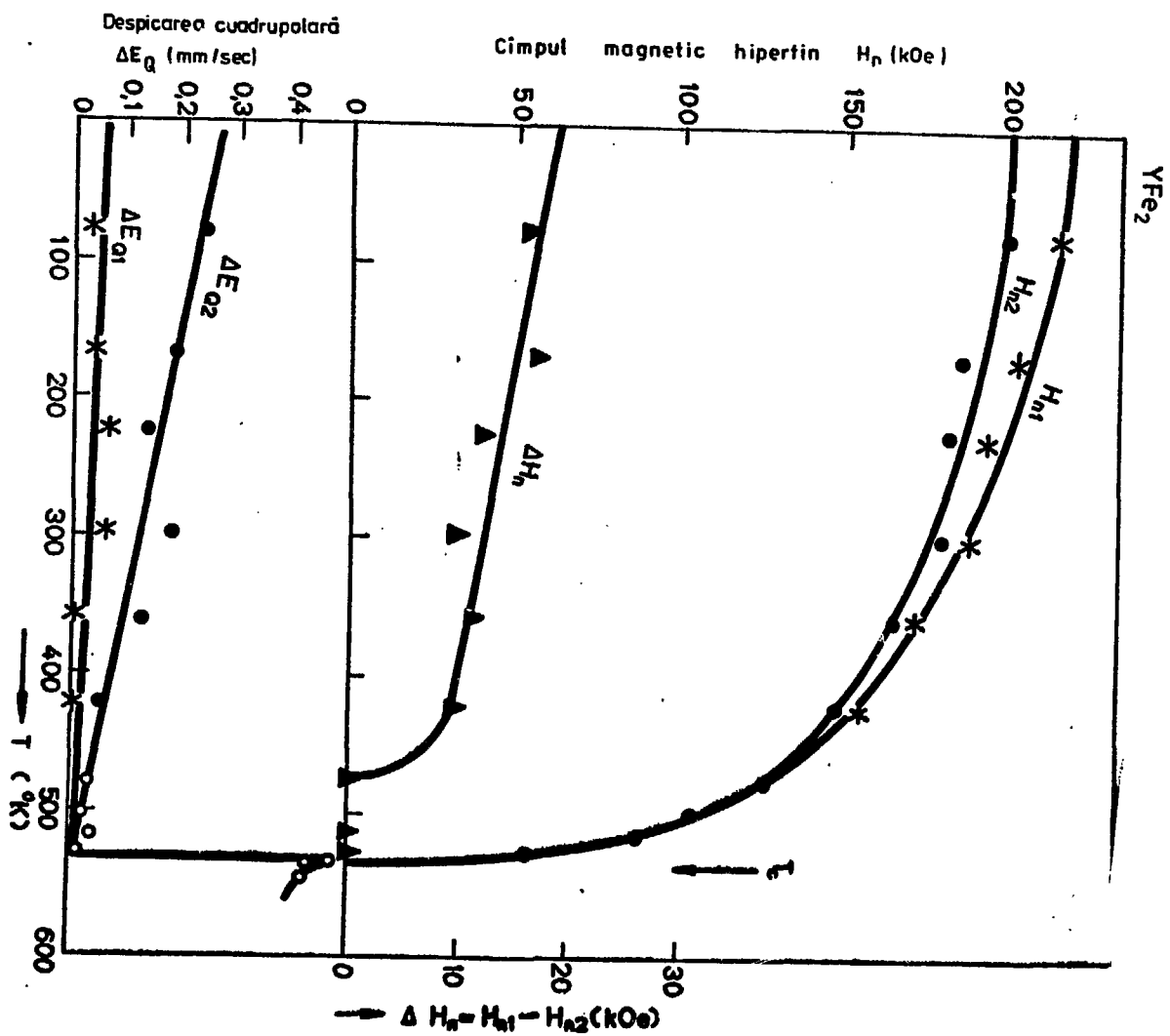
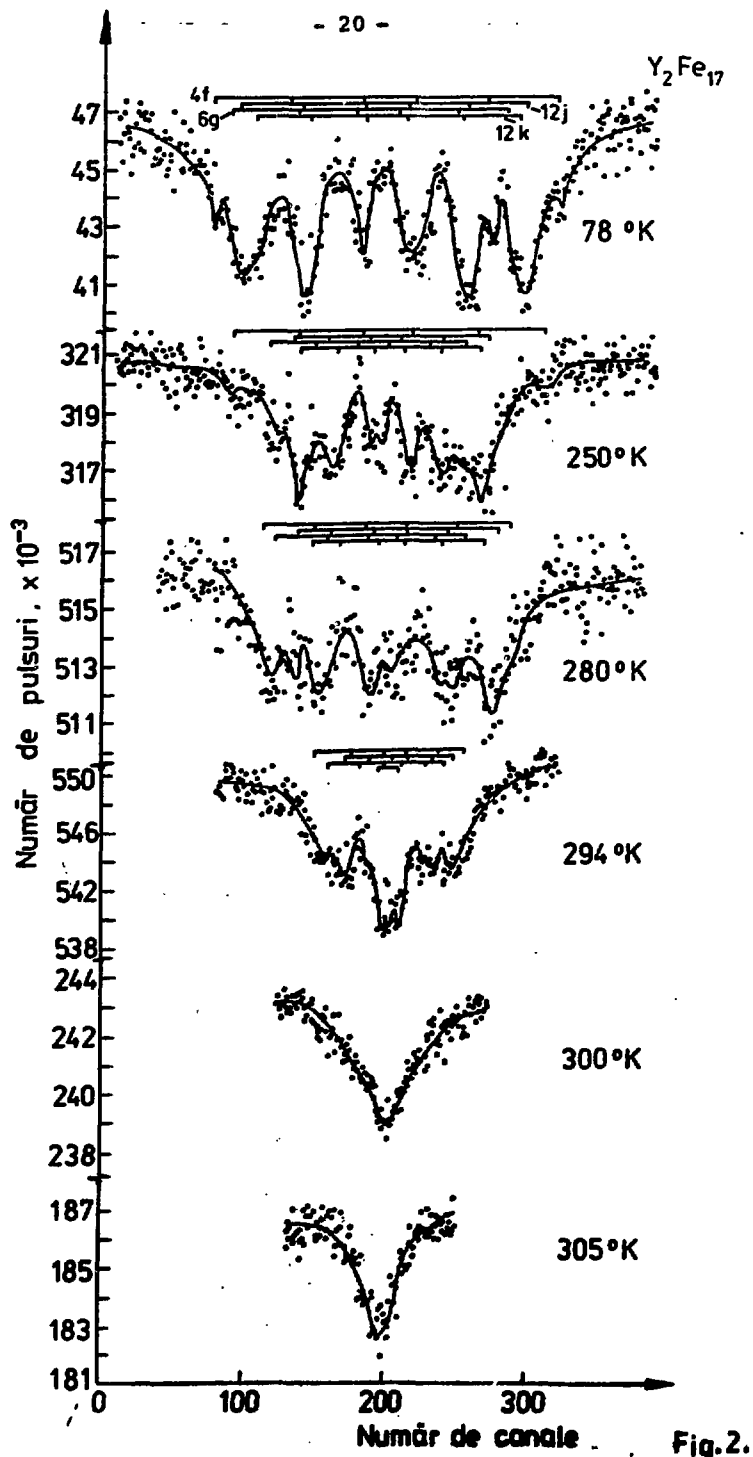


Fig. 1.



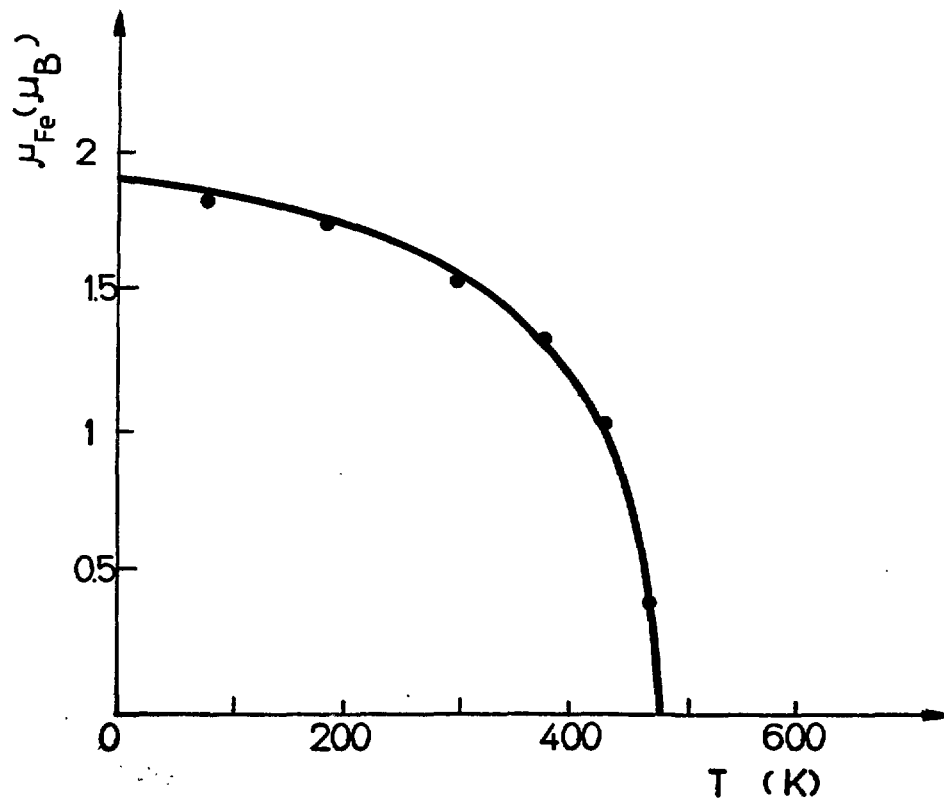


Fig. 3.

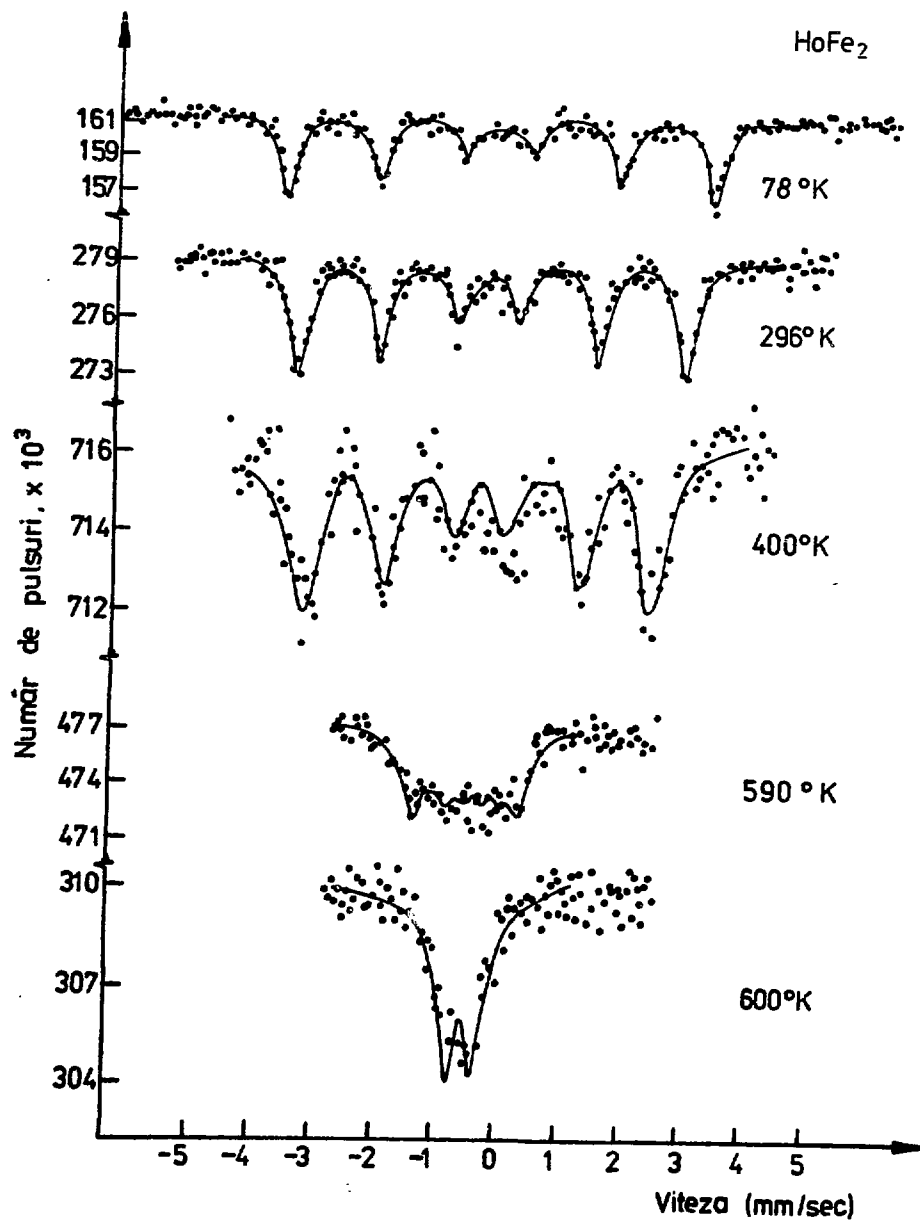


Fig.4.

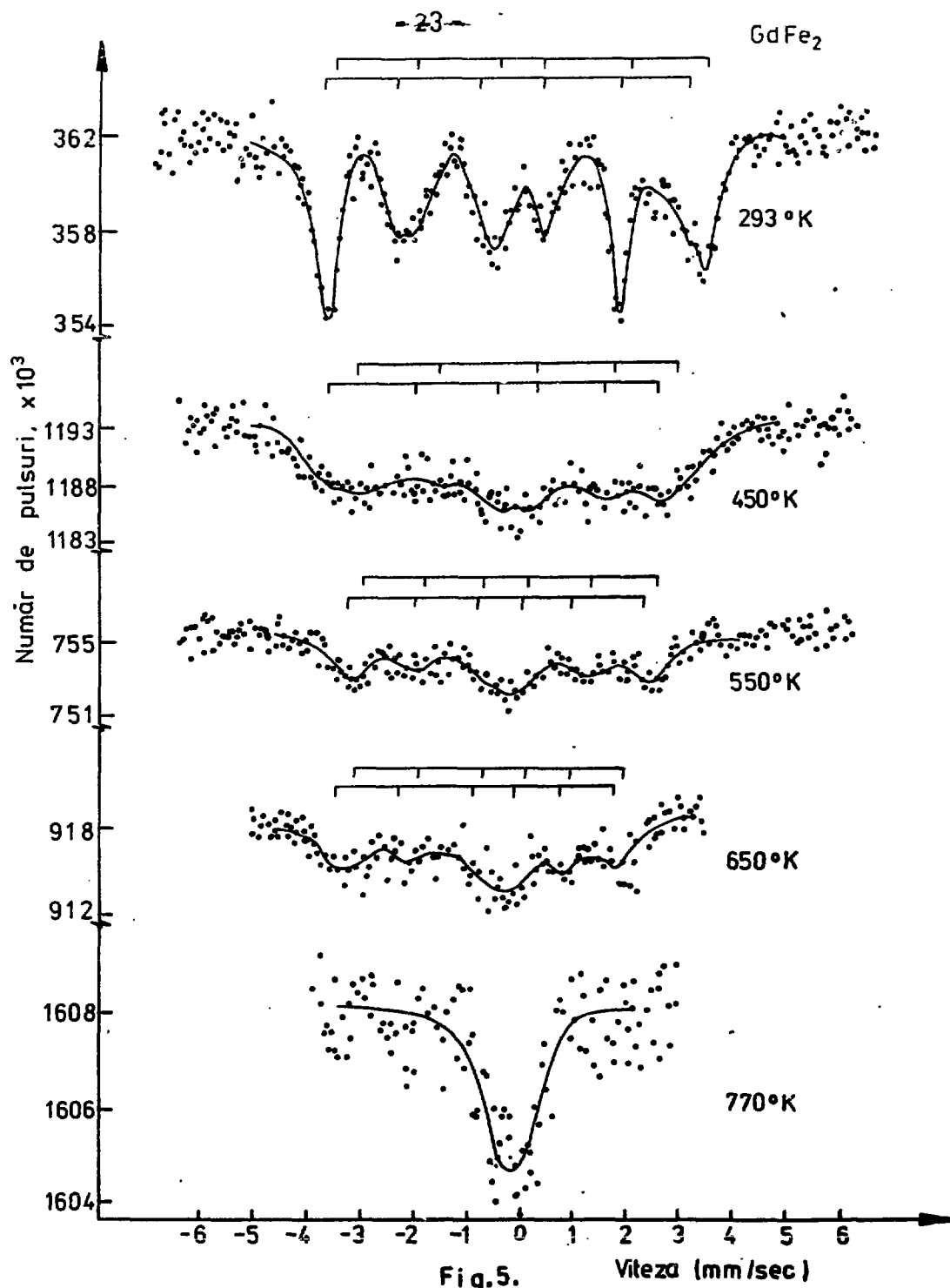


Fig.5.

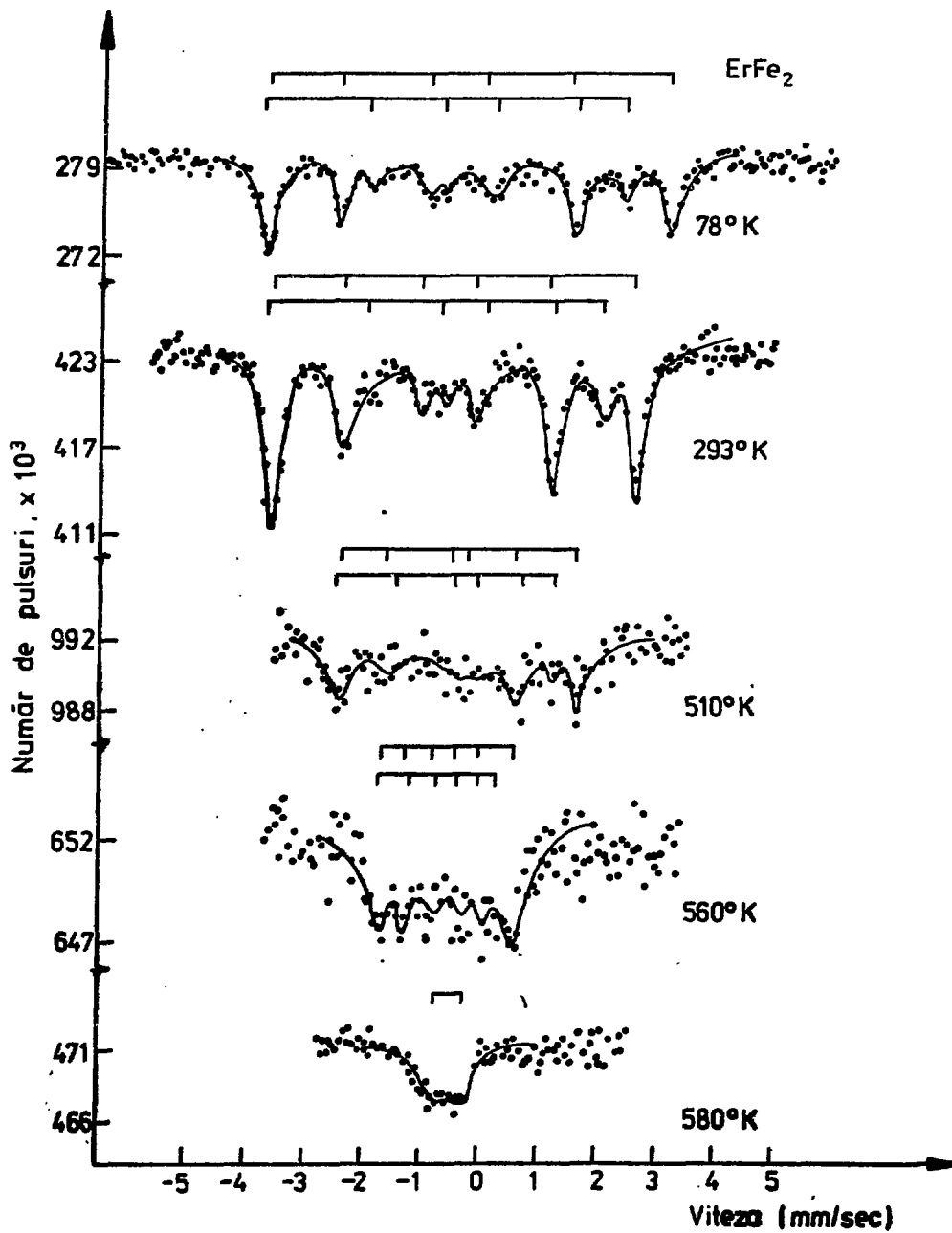


Fig.6.

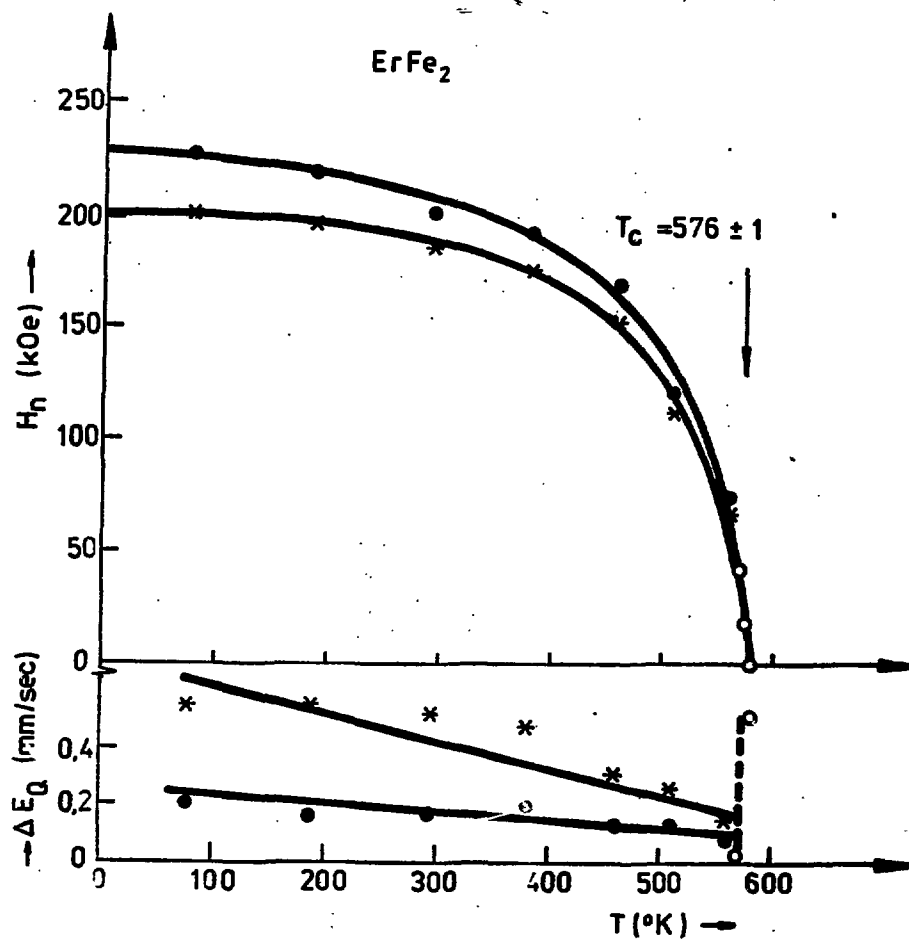


Fig.7.

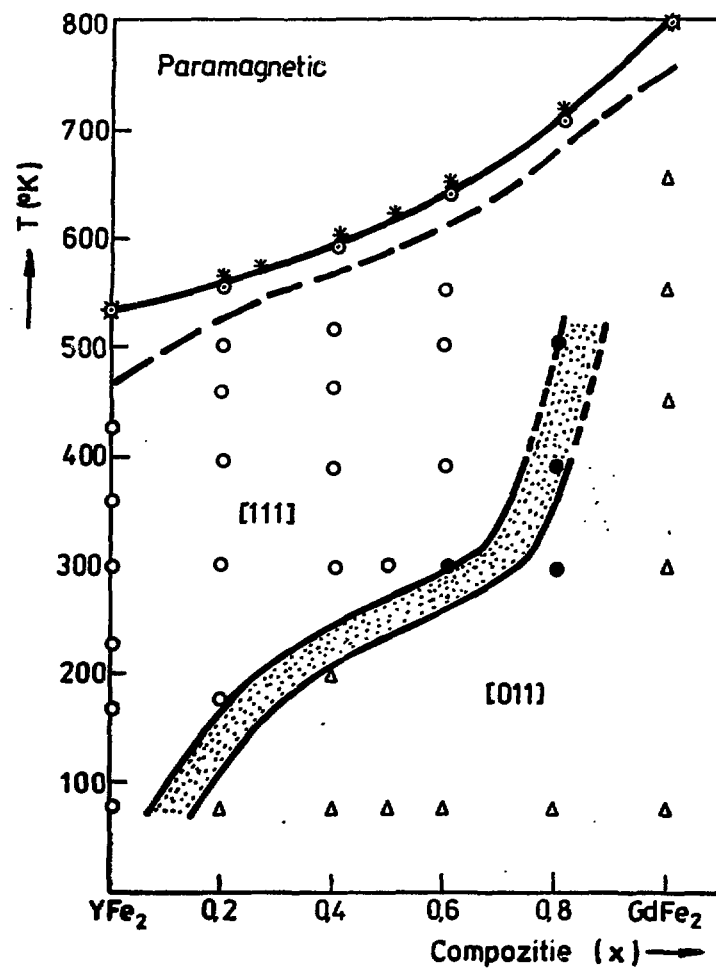


Fig.8.

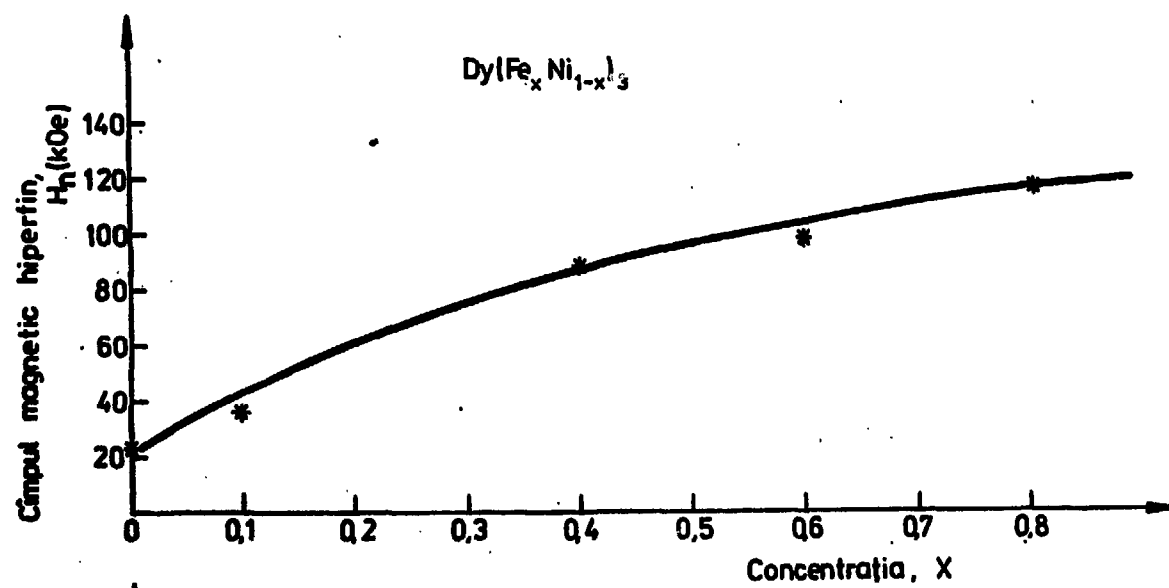


Fig.9.

B I B L I O G R A F I E

- [1] E. BURZO, Stud. Cercet. Fiz., 25, 425 (1973)
- [2] D. BARB, "Efectul Mössbauer și aplicațiile sale" ed. Academiei RSR, 1972
- [3] W. HERRING in "Magnetism" ed G.T. Rado și H. Suhl (Academic Press, New York, 1966), vol. 4.
- [4] E.C. STONER, Phil. Mag., 15, 1018 (1933); Proc. Roy. Soc. A, 165, 372 (1938); idem 169, 339 (1938); J. Phys. Radium, 12, 372 (1953)
- [5] E.P. WOHLFAHRT, Rev. Mod. Phys., 25, 211 (1953)
- [6] J. FRIEDEL, G. LEMAN, S. OLSZEWSKI, J. Appl. Phys., 32, 3258 (1961)
- [7] J. FRIEDEL, J. Phys. Radium, 23, 501 (1962)
- [8] M.B. STEARNS, Phys. Rev. B, 4, 4069 și 4081 (1971)
- [9] M.B. STEARNS, Phys. Rev. B, 6, 3326 (1972)
- [10] M.B. STEARNS, Phys. Rev. B, 8, 4383 (1973)
- [11] M. RUDERMAN, CH. KITTEL, Phys. Rev., 96, 99 (1954)
- [12] T. KASUYA, Progr. Theoret. Phys., 16, 45 (1956)
- [13] K. YOSIDA, Phys. Rev., 106, 893 (1957)
- [14] L. NÉEL, Ann. de Phys. (Paris), 3, 137 (1948)
- [15] J.H. WERNICK, S. GELLER, Trans. AIME, 218, 866 (1960)
- [16] K.H.J. BUSCHOW, Phys. Stat. Sol., 7, 199 (1971)
- [17] F. LAVES, "Crystal Structure and Atomic Size" in Theory of Alloy Phases, ASM, 1956
- [18] D.P. LAZAR, M. MORARIU, Preprint IFA, SR-17-1976, 12p.
- [19] D. BARB, E. BURZO, M. MORARIU, Comp. Rend. B, 227, 131 (1973)
- [20] D. BARB, E. BURZO, M. MORARIU, Proc. 5th Int. Conf. Mössbauer Spectrometry, Bratislava, Czechoslovakia, vol. 1, p. 37, 1973
- [21] M. MORARIU, Sol. State Comm., 15, 1313 (1974)
- [22] P.C.M. GUBBENS, J.H.F. van APeldoorn, A.M. van der KRAAN, K.H.J. BUSCHOW, J. Phys. F, 4, 921 (1974)
- [23] M. MORARIU, E. BURZO, D. BARB, Phys. Stat. Sol. (b), 61, K55 (1974)
- [24] M. MORARIU, E. BURZO, D. BARB, Proc. Conf. Int. Magnetism, Moscow USSR, vol. 4, p. 491, 1973
- [25] D. BARB, E. BURZO, M. MORARIU, J. de Phys. C6, 609 (1974)
- [26] G.J. BOWDEN, D. St. P. BUNBURY, A.P. CHIMARAS, R.E. SWYDER, J. Phys. C1, 1376 (1968)

- [27] J.N.J. van der VELDEN, A.M. van der KRAAN, P.G.M. GUBBENS, K.H.J. BUSCHOW, Proc. Int. Conf. on Mössbauer Spectroscopy, Cracovia, Polonia, 1975, p. 181
- [28] E. BURZO, Z. angew. Phys., 32, 127 (1971)
- [29] E. BURZO, F. GIVORD, Comp. Rend. B, 271, 1159 (1970)
- [30] K.H.J. BUSCHOW, R.P. van STAPELE, J. Appl. Phys., 41, 4066 (1970)
- [31] E. BURZO, Sol. State Comm., 20, 565 (1976)
- [32] S.A. NIKITIN, V.A. VASILKOVSKI, N.M. KOVTIN, A.K. KUPRIANOV, V.S. OSTROVSKI, JETP, 68, 577 (1975)
- [33] S.K. ARIF, D.S.P. BUNBURY, Phys. Stat. Sol. (a), 33, 91 (1976)
- [34] G. CRECELIUS, H. MALETTA, Proc. Int. Conf. on Mössbauer Spectroscopy, Cracovia, Polonia, vol. 1, p. 149, 1975
- [35] E. BURZO, M. BODEA, D. BARB, Proc. 18th AMPERE Cong., vol. 1, ed. P.S. Allen, E.R. Andrew & C.A. Bates, North Holland Publ. Co. Amsterdam, Olanda, 1976; E. BURZO, M. BODEA, D. BARB, Comp. Rend. B 280, 345 (1975)

