

**НАЦІОНАЛЬНА АКАДЕМІЯ НАУК УКРАЇНИ**  
**ФІЗИКО-ТЕХНІЧНИЙ ІНСТИТУТ НИЗЬКИХ ТЕМПЕРАТУР**  
**імені Б. І. Веркіна**

НАЦІОНАЛЬНА АКАДЕМІЯ НАУК УКРАЇНИ  
ФІЗИКО - ТЕХНІЧНИЙ ІНСТИТУТ НИЗЬКИХ ТЕМПЕРАТУР  
імені Б. І. Веркіна

Кваліфікаційна наукова праця на правах рукопису

**Кобзар (Журавльова) Ірина Павлівна**

УДК 538.915, 538.95

**ДИСЕРТАЦІЯ**

**«МАГНІТОПРУЖНІ ВЛАСТИВОСТІ ВУЗЬКОЗОННИХ СИСТЕМ  
НА ОСНОВІ  $4f$  – ТА  $3d$ – МЕТАЛІВ»**

104 – Фізика та астрономія

(01.04.07–фізика твердого тіла)

Природничі науки

Подається на здобуття наукового ступеня

кандидата фізико-математичних наук

Дисертація містить результати власних досліджень. Використання ідей,  
результатів і текстів інших авторів мають посилання на відповідне  
джерело \_\_\_\_\_

(підпис, ініціали та прізвище здобувача)

**Науковий керівник: Гречнєв Генадій Євгенович,**  
**доктор фізико-математичних наук,**  
**професор**

Харків 2018 р.

## АНОТАЦІЯ

**Кобзар (Журавльова) І. П. Магнітопружні властивості вузькозонних систем на основі 4f- та 3d- металів.** - – Кваліфікаційна наукова праця на правах рукопису.

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата фізико-математичних наук за спеціальністю 104 – фізика та астрономія (01.04.07 - фізика твердого тіла). - Фізико-технічний інститут низьких температур імені Б.І. Веркіна НАН України, Харків, 2018.

Дисертаційна робота присвячена дослідженню особливостей в магнітній сприйнятливості вузькозонних систем на основі 4f- та 3d- металів при прикладанні гідростатичного всебічного тиску. Вивчені залежності магнітних властивостей від температури, всебічного тиску, а також при зміні складу систем.

У **вступі** обґрунтовується актуальність обраної теми дисертації та її зв'язок із науковими програмами, визначено мету, завдання та методи досліджень. Сформульовано наукову новизну та практичне значення отриманих результатів, відзначено особистий внесок здобувача, представлені дані апробації результатів дисертації, а також вказано її структуру та обсяг.

У **першому розділі «Експериментальна техніка та методика вимірювань»** описано методику та основні конструкційні характеристики обладнання, яке використовувалось автором для експериментального вивчення магнітопружних властивостей. Для вимірювання температурних залежностей магнітної сприйнятливості використовувались магнітометр Фарадея, та SQUID- магнітометр, а для вимірювання магнітопружних властивостей було використано левітаційний метод та магнітометр маятникового типу.

**Другий розділ «Вплив тиску на магнітні властивості гадолінію»** присвячено експериментальному дослідженню впливу тиску на магнітні

властивості металу гадолінію. Проведені експериментальні та теоретичні дослідження впливу тиску на магнітні властивості та електронну структуру металу Gd, щоб продемонструвати характер магнітного упорядкування та взаємодію між локальними  $4f$  моментами. Парамагнітна сприйнятливість Gd була виміряна в інтервалі температур 295-365 K та при гідростатичному тиску до 0.16 ГПа, що дає значення парамагнітної температури Кюрі  $\Theta = 293$  K та її похідної від тиску,  $d\Theta/dP = -14.9 \pm 0.3$  K/ГПа. Використовуючи отримане значення  $d\Theta/dP$  була зроблена оцінка спонтанної зміни об'єму гадолінію, що виникає внаслідок феромагнітного упорядкування,  $\omega \approx 0.8\%$ . Ця оцінка розумно узгоджується з експериментальним значенням  $\omega \approx 0.5\%$ , яке отримане із вимірювання теплового розширення.

**Третій розділ «Особливості магнітних властивостей тетраборидів  $RB_4$  ( $R=Sm$  і  $Yb$ ). Ефекти тиску»** присвячений вивченню магнітних властивостей тетраборидів рідкісноземельних металів  $RB_4$  ( $R = Sm$  та  $Yb$ ), а також впливу тиску на їх магнітну сприйнятливість. Для експериментальних досліджень були використані полікристалічні зразки  $SmB_4$  та  $YbB_4$ . Досліджено температурну залежність та вплив тиску  $P$  до 2 кбар на магнітну сприйнятливість  $\chi$  тетраборидів  $SmB_4$  і  $YbB_4$ . Отримано результати, що свідчать про різний валентний стан рідкісноземельних іонів ( $Sm^{3+}$  і  $Yb^{2.8+}$ ) в досліджених тетраборидах, який визначає особливості їхніх магнітних властивостей. Зокрема, отримані значення баричної похідної сприйнятливості  $d \ln\chi/dP$  для тетраборидів самарія та ітербія складають  $-0.6$  і  $+2.7$  відповідно (в одиницях  $Mbar^{-1}$ ). Одним з важливих результатів роботи є підтвердження існування стану проміжної валентності іона ітербію  $\nu \sim 2.8$  в сполуці  $YbB_4$ , виходячи з величини і додатного знака ефекту тиску в сприйнятливості, що спостерігається. Цей висновок узгоджується з оцінкою валентності ітербію, яка витікає з аналізу температурної залежності сприйнятливості. Слід зазначити, що наведені в роботі значення валентності для іонів ітербію в

$\text{YbB}_4$  розумно узгоджуються з величиною відхилення параметрів кристалічної решітки цієї сполуки від поведінки уздовж  $R^{3+}\text{B}_4$  ряду. Аналіз поведінки магнітної сприйнятливості як функції температури в рамках закону Кюрі – Вейса встановив збереження валентного стану для  $\text{SmB}_4$ . Вплив тиску на магнітну сприйнятливості обох сполук продемонстрував домінуючий внесок парамагнетизму Ван-Флека в магнітну сприйнятливості сполуки  $\text{SmB}_4$ , а помітна додатна величина ефекту тиску на магнітну сприйнятливості, що спостерігається в  $\text{YbB}_4$  - є характерною для інтерметалічних сполук ітербію з проміжною валентністю.

У четвертому розділі «Ефекти гідростатичного тиску на магнітні властивості і електронну структуру сполук  $\text{RT}_4\text{Al}_8$  ( $R = \text{Sc}, \text{Y}, \text{La}, \text{Lu}; T = \text{Fe}, \text{Mn}, \text{Cr}$ )» представлені результати досліджень дії гідростатичного тиску на магнітні властивості сполук  $\text{RT}_4\text{Al}_8$ . Встановлено кореляцію між електронними станами цих систем та їх магнітними та магнітопружними властивостями. Наведені дані про особливості густини електронних станів  $N(E)$  в сполуках  $R\text{Fe}_4\text{Al}_8$  і їх еволюцію уздовж ряду  $T = \text{Fe}, \text{Mn}, \text{Cr}$  в цілому відображають поведінку магнітних властивостей даної системи. Отримані результати вказують на домінуючий внесок у магнітну сприйнятливості всього сімейства  $\text{RT}_4\text{Al}_8$  обмінно-поширеного спінового парамагнетизму. Так, магнітне впорядкування і сильне зменшення сприйнятливості парамагнітної фази з ростом температури, що спостерігається в сполуках  $R\text{Fe}_4\text{Al}_8$  згідно з експериментальних досліджень обумовлено гострим піком в  $N(E)$  з високою густиною станів поблизу рівня Фермі,  $N(E_F)$ . У сполуках  $\text{RMn}_4\text{Al}_8$  рівень Фермі розташований в мінімумі  $N(E)$ , що корелює зі зростанням сприйнятливості в області помірних температур, що спостерігалось експериментально, а наявність досить плоского максимуму  $N(E)$  в сполуках  $\text{RCr}_4\text{Al}_8$  визначає порівняно слабке зменшення їх сприйнятливостей зі зростанням температури. При цьому істотно менші значення  $N(E_F)$  в

сполуках з марганцем і хромом пояснюють відсутність в них магнітного впорядкування. У сполуках  $YFe_4Al_8$  і  $CeCr_4Al_8$  ефект тиску є помірно великим і характерним, як по знаку, так і за величиною для типових обмінно-посилених зонних парамагнетиків, а щодо  $YMn_4Al_8$  підвищена величина ефекту тиску представляється досить несподіваною.

**П'ятий розділ «Магнітооб'ємний ефект в обмінно-посиленому зонному парамагнетіку  $YCo_2$ »** присвячений вивченню магнітних властивостей обмінно-посиленого парамагнетика  $YCo_2$ , в якому спостерігався метамагнітний перехід системи колективізованих електронів в феромагнітну фазу в магнітних полях порядку 70 Тл. Дослідження магнітних властивостей зразка виявило присутність в ньому невеликої кількості магнітонних домішок, імовірно обумовлених випаданням вільного кобальту на поверхні зразка. Скоригована на домішковий внесок величина власної сприйнятливості зразка  $\chi$  визначалася з вимірюваної залежності сприйнятливості зразка від магнітного поля. Дослідження магнітної сприйнятливості  $YCo_2$  під тиском були проведені за допомогою магнітометра маятникового типу. Отримані з експерименту значення об'ємної похідної  $d\ln\chi/d\ln V$  узгоджуються із розрахунком в рамках теорії функціоналу густини, що підтверджує адекватність існуючих методів зонного підходу для опису магнетизму металічних систем, що близькі до феромагнітної нестабільності.

Отримані в роботі експериментальні значення магнітооб'ємного ефекту в  $YCo_2$  при кінцевих температурах можуть бути використаними при аналізі властивостей дворешіточних магнетиків для урахування у цих системах домінуючого вкладу в магнетизм, обумовленого взаємодіями між 3d-станами кобальта.

**Шостий розділ «Анізотропія магнітної сприйнятливості  $Fe_{1+y}Te$ . Вплив тиску на магнітні властивості сполук  $FeSe$  і  $FeTe$  »** присвячено дослідженню магнітних властивостей сімейства залізовмісних надпровідників

FeSe та FeTe. Магнітна сприйнятливість зразків вимірювалися при  $T=4.2\div 300$  К, використовуючи СКВІД-магнітометр. Для зразків FeSe, надпровідний перехід виявлений в діапазоні температур 6 - 8 К. Спостерігається значне зростання сприйнятливості FeSe в нормальному стані при підвищенні температури, а також її помітна анізотропія. Температурні залежності  $\chi(T)$  для монокристала FeTe ( $H||c$ ) демонструють чітку особливість в  $\chi(T)$  при  $T=70$  К, яку вважають пов'язаною з тим, що одночасно відбуваються структурний і магнітний перехід. Останній має антиферромагнітний тип впорядкування з унікальною біколінеарною страйп-структурою («double stripe»). Було встановлено, що при проміжній концентрації заліза у зразках  $Fe_{1+y}Te$ ,  $1+y=1.14$ , відбувається зміна знака анізотропії, при цьому її величина не змінюється. Таким чином встановлено, що саме зміна знака анізотропії відповідає за зміну напрямку вектора антиферромагнетизму у зразках  $Fe_{1+y}Te$  із площини  $ab$  до напрямку вздовж осі  $c$ . Дослідження магнітної сприйнятливості під тиском гелію до 2 кбар, що проводилися при фіксованих температурах 78 і 300 К, виявили великий ефект тиску на магнітну сприйнятливості FeSe та FeTe. Для з'ясування механізму експериментально спостережуваного сильного зросту магнітної сприйнятливості сполуки FeTe під тиском був проведений аналіз ефекту тиску, що виникає при відповідних змінах об'єму елементарної комірки й структурного параметру  $Z_X$ . Встановлено, що ефект зміни параметра  $Z_X$  з тиском є визначальним і пояснює отримане в експерименті велике додатне значення  $d \ln \chi / dP$ .

При аналізі експериментальних даних були використані результати існуючих розрахунків електронної структури і магнітних властивостей досліджених систем в рамках теорії функціоналу густини.

**Ключові слова:** магнітна сприйнятливості, обмінно-поислений парамагнетизм, магнітна анізотропія, магнітопружні властивості, рідкісноземельні вузькозонні системи, електронна структура.

## ABSTRACT

**Kobzar (Zhuravleva) I.P. Magnetoelastic properties of narrow-band systems based on 4*f* and 3*d* metals.** - Manuscript.

Thesis for a candidate's degree in physics and mathematics by speciality 01.04.07 - solid state physics. - B.I. Verkin Institute for Low Temperature Physics and Engineering, NAS of Ukraine, Kharkov, 2018.

The thesis is devoted to the investigation under hydrostatic pressure of the peculiarities of magnetic susceptibility for narrow-band metallic systems, which are based on 4*f*- and 3*d*-metals. The dependences of magnetic properties on temperature, total pressure, as well as changes in the composition of systems are studied.

The **introduction** substantiates the relevance of the chosen topic of the dissertation and its connection with the scientific programs, declares the purpose, tasks and methods of the research. The scientific novelty and practical value of the obtained results are formulated, the personal contribution of the applicant is noted, the data of approbation of the results of the dissertation are presented, as well as its structure and scope.

**The first chapter "Experimental technique and measurement techniques"** describes the methodology and basic structural characteristics of the equipment used by the author for the experimental study of magnetoelastic properties. To measure the temperature dependences of magnetic susceptibility, a Faraday magnetometer and a SQUID magnetometer were used, also the levitation method and the magnetometer of a pendulum type were used to measure magnetoelastic properties.

**The second chapter, "Pressure effect on the magnetic properties of gadolinium"**, is devoted to the experimental study of the influence of pressure on the magnetic properties of the gadolinium metal. Experimental and theoretical

studies of the influence of pressure on magnetic properties and the electronic structure of metal Gd were carried out to demonstrate the nature of magnetic ordering and interaction between localized  $4f$  moments. The paramagnetic susceptibility of Gd was measured in the temperature range 295-365 K and at a hydrostatic pressure up to 0.16 GPa, which has given the value of paramagnetic Curie temperature  $\Theta = 293$  K and its pressure derivative,  $d\Theta/dP = -14.9 \pm 0.3$  K/GPa. Using the obtained value  $d\Theta/dP$ , an estimate was made for the spontaneous variation of the gadolinium volume resulting from the ferromagnetic ordering,  $\omega \approx 0.8\%$ . This estimate is reasonably consistent with the experimental value  $\omega \approx 0.5\%$  obtained from the measurements of thermal expansion.

**The third chapter "Features of the magnetic properties of tetraborides  $RB_4$  ( $R=$  Sm and Yb). The effects of pressure"** is devoted to the study of magnetic properties of tetraborides of rare-earth metals  $RB_4$  ( $R=$  Sm and Yb), as well as the effect of pressure on their magnetic susceptibility. Polycrystalline samples  $SmB_4$  and  $YbB_4$  were used for experimental studies. The temperature dependence and the effect of pressure  $P$  up to 2 kbar on the magnetic susceptibility  $\chi$  of tetraborides  $SmB_4$  and  $YbB_4$  were studied. The results testify to the different valence states of rare-earth ions ( $Sm^{3+}$  and  $Yb^{2.8+}$ ) in the studied tetraborides, which determined the features of their magnetic properties. In particular, the derived values of the pressure derivative  $d \ln \chi / dP$  for the tetraborides of samarium and ytterbium are  $-0.6$  and  $+2.7$ , respectively (in units of  $Mbar^{-1}$ ). One of the important results of the work is the confirmation of existence of the intermediate valence state of the ytterbium ion,  $v \sim 2.8$ , in the  $YbB_4$  compound, based on the magnitude and positive sign of the effect of pressure on the observed susceptibility. This conclusion is consistent with the evaluation of the valence of ytterbium, which follows from the analysis of the temperature dependence of susceptibility. It should be noted that the valence values for the ytterbium ions in  $YbB_4$ , given in the paper, are reasonably consistent with the magnitude of the deviation of the crystal lattice



parameters of this compound from the behavior along the  $RB_4$  series. An analysis of the behavior of magnetic susceptibility as a function of temperature within the framework of the Curie-Weiss law has established the preservation of the valence state for  $SmB_4$ . The influence of pressure on the magnetic susceptibility of both compounds demonstrated the dominant contribution of Van-Fleck's paramagnetism to magnetic susceptibility of  $SmB_4$  compound, while the appreciable positive magnitude of the pressure effect on the magnetic susceptibility observed in  $YbB_4$  is characteristic of inter-metallic ytterbium compounds with intermediate valency.

**In the fourth chapter, "The effects of hydrostatic pressure on magnetic properties and the electronic structure of  $RT_4Al_8$  compounds ( $R = Sc, Y, La, Lu$ ;  $T = Fe, Mn, Cr$ )",** the results of studies of the action of hydrostatic pressure on the magnetic properties of  $RT_4Al_8$  compounds are presented. The correlations between the electronic states of these systems and their magnetic and magnetoelastic properties were established. The given data on the peculiarities of the density of electronic states  $N(E)$  in  $RFe_4Al_8$  compounds, and their evolution along the series  $T=Fe, Mn, Cr$  in general explained the behavior of magnetic properties of these systems. The obtained results indicate a dominant contribution to the magnetic susceptibility of  $RT_4Al_8$  family of the exchange-enhanced spin paramagnetism. Thus, the magnetic ordering and the strong decrease in the susceptibility of the paramagnetic phase with temperature rise, which were observed in  $RFe_4Al_8$  compounds according to experimental studies, are due to the sharp peak in  $N(E)$  with high states density near the Fermi level,  $N(E_F)$ . In  $RMn_4Al_8$  compounds, the Fermi level is located at a minimum of  $N(E)$ , which correlates with the observed experimentally increasing of susceptibility with temperature. The presence of a fairly flat maximum of  $N(E)$  in  $RCr_4Al_8$  compounds determines a relatively weak decrease in their susceptibility with increasing temperature. At the same time, substantially lower values of  $N(E_F)$  in compounds with manganese and chromium have explained the absence of magnetic ordering in

them. In  $\text{YFe}_4\text{Al}_8$  and  $\text{CeCr}_4\text{Al}_8$  compounds, the effect of pressure is moderately large and characteristic of both sign and size for typical exchange-enhanced itinerant paramagnetics, while the large magnitude of the pressure effect in  $\text{YMn}_4\text{Al}_8$  seems rather unexpected.

**The fifth chapter "Magnetovolume effect in the exchange-enhanced band paramagnetic  $\text{YCo}_2$ "** is devoted to the study of magnetic properties of exchange-enhanced paramagnet  $\text{YCo}_2$ , in which there was observed a metamagnetic transition of the itinerant electrons system to a ferromagnetic phase in magnetic fields of the order of 70 Tl. Investigation of the magnetic properties of the sample revealed the presence of a small amount of magnetic impurities in it, presumably caused by the deposition of free cobalt ions on the surface of sample. Adjusted for the impurity contribution, the value of its own susceptibility  $\chi$  of the sample was determined from the measured dependence of the sample susceptibility on the applied magnetic field. Investigation of the magnetic susceptibility of  $\text{YCo}_2$  under pressure was carried out using the pendulum type magnetometer. The values of the volume derivative  $\text{dln}\chi/\text{dln}V$  obtained from the experiment are consistent with the calculations within the framework of the density functional theory. This confirms the adequacy of existing methods of the band approach to describe the magnetism of metallic systems that are close to ferromagnetic instability. The experimental values of the magnetovolume effect, obtained in the work for  $\text{YCo}_2$  at the finite temperatures, can be used in analyzing the properties of two-sublattice  $R\text{Co}_2$  magnets to account for the dominant contribution to the magnetism in these systems of the interactions between the  $3d$ -states of cobalt.

**Sixth chapter "Anisotropy of magnetic susceptibility  $\text{Fe}_{1+y}\text{Te}$ . The effect of pressure on magnetic properties of  $\text{FeSe}$  and  $\text{FeTe}$  compounds"** is devoted to the study of magnetic properties of a family of iron-containing superconductors  $\text{FeSe}$  and  $\text{FeTe}$ . The magnetic susceptibility of the samples was measured at  $T = 4.2 \div 300$  K, using the SQUID magnetometer. For  $\text{FeSe}$  samples, the superconducting

transition was detected within the temperature range of 6 - 8 K. A significant increase of the susceptibility is found in the normal state of FeSe as the temperature rises, as well as its noticeable anisotropy. The temperature dependence  $\chi(T)$  for the FeTe single crystal ( $H||c$ ) shows a clear feature in  $\chi(T)$  at  $T= 70$  K, which is considered to be due to the simultaneous structural and magnetic transitions. The latter has an antiferromagnetic type of ordering with a unique bicollinear stripes structure (double stripe). It was found that with an intermediate concentration of excess iron in  $Fe_{1+y}Te$  samples,  $1 + y = 1.14$ , there is a change in the sign of anisotropy, while its value does not change. Thus, it was found that the change of the anisotropy sign corresponds to the change in the direction of the antiferromagnetism vector in the  $Fe_{1+y}Te$  samples from the plane  $ab$  to the direction along the  $c$  axis. Investigation of the magnetic susceptibility under pressure of helium up to 2 kbar, carried out at fixed temperatures of 78 and 300 K, revealed a large effect of pressure on the magnetic susceptibility of FeSe and FeTe. To find out the mechanism of the experimentally observed strong growth of the magnetic susceptibility of the FeTe compound under pressure, an analysis of the effect of pressure that occurs with the corresponding changes in the elemental cell volume and the structural parameter  $Z$  was carried out. It is established that the effect of changing  $Z$  parameter with pressure is decisive and explains the great positive value of  $d\ln\chi/dP$ , obtained in the experiment. In the analysis of experimental data, the results of existing calculations of the electronic structure and magnetic properties of the investigated systems in the framework of the density functional theory were used.

**Key words:** magnetic susceptibility, exchange-enhanced paramagnetism, magnetic anisotropy, magnetoelastic properties, rare-earth narrow-band system, electronic structure.

## СПИСОК ПУБЛІКАЦІЙ ЗДОБУВАЧА ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

*Наукові праці, в яких опубліковані основні наукові результати дисертації:*

1. Grechnev G.E. Electronic structure and magnetism of Fe-based superconductors / G.E. Grechnev, A.S. Panfilov, A.V. Fedorchenko, V.A. Desnenko, **I.P. Zhuravleva**, S.L. Gnatchenko, D.A. Chareev, O.S. Volkova, A.N. Vasiliev // УФЖ.-2012.- Vol. **57**. №. 2. -P. 171-176.

2. Grechnev G.E. Pressure effects on electronic structure and magnetic properties of the FeSe(Te) superconductors / G.E. Grechnev, A.S. Panfilov, V.A. Desnenko, A.V. Fedorchenko, **I.P. Zhuravleva**, S.L. Gnatchenko, V.V. Tsurkan, D.A. Chareev, E.S. Kozlyakova, O.S. Volkova, A.N. Vasiliev // Физика и техника ВЫСОКИХ ДАВЛЕНИЙ.- 2012.- Vol. **22**. №. 4. -P. 28-38.

3. Grechnev G.E. Effects of pressure on magnetic properties of gadolinium / G.E. Grechnev, A.V. Logosha, A.S. Panfilov, **I.P. Zhuravleva** // Physica B. -2012. - Vol. **407**. -P.4143-4147.

4. Grechnev G.E. Anisotropy of magnetic properties of  $\text{Fe}_{1+y}\text{Te}$  / G.E. Grechnev, A.S. Panfilov, A.V. Fedorchenko, A.A. Lyogenkaya, **I.P. Zhuravleva**, D.A. Chareev, A.N. Nekrasov, E.S. Mitrofanova, O.S. Volkova, A.N. Vasiliev, O. Eriksson // J. Phys.: Cond. Mat. - 2014. - Vol.**26**, №43. - P. 436003-1 — 436003-7.

5. Panfilov A.S. Specific features of the magnetic properties of RB<sub>4</sub> (R= Ce, Sm and Yb) tetraborides. Effects of pressure / A.S. Panfilov, G.E. Grechnev, **I.P. Zhuravleva**, A.V. Fedorchenko, V.B. Muratov // Low Temperature Physics. -2015. - Vol. **41**. №. 3. -P. 193-198.

6. **Zhuravleva I.P.** Electronic structure and magnetic properties of RT<sub>4</sub>Al<sub>8</sub> (R= Sc, Y, La, Lu; T= Fe, Mn, Cr) compounds. Hydrostatic pressure effects / **I.P. Zhuravleva**, G.E. Grechnev, A.S. Panfilov, A.A. Lyogenkaya, O.V. Kotlyar, A.V.

Fedorchenko, A. Feher // Low Temperature Physics. -2016. - Vol. **42**. №. 6. -P. 458-465.

7. **Журавлёва И.П.** Магнитообъёмный эффект в обменно-усиленном зонном парамагнетике  $YCo_2$ : теория и эксперимент / **И.П. Журавлёва**, Г.Е. Гречнев, А.С. Панфилов, А.А. Лёгенькая //Физика низких температур. -2017. - Том **43**, № - 5. -P. 748-753.

*Наукові праці, які засвідчують апробацію матеріалів дисертації:*

8. **Zhuravleva I.P** Pressure effect on magnetic properties of Gd and Gd[0.9]La[0.1] / **I.P. Zhuravleva**, A.V. Logosha // International Conference of Young Scientists “Low Temperature Physics” ICYS-LTP-2010, Ukraine, Kharkov, June 07-11, : book of abstract.- Ukraine, Kharkov, 2010, -P. 58.

9. Fedorchenko A.V. Magnetic and Superconducting Properties of New Iron-based Superconductors / A.V. Fedorchenko, **I.P. Zhuravleva**, V.V. Tsurkan, A.N. Vasiliev // 2<sup>nd</sup> International Conference of Young Scientists “Low Temperature Physics” ICYS-LTP-2011, Ukraine, Kharkov, June 06-10, : book of abstract.- Ukraine, Kharkov, 2011, -P. 42.

10. Panfilov A.S. Effects of pressure on magnetic properties of gadolinium / Panfilov A.S., Grechnev G.E., Logosha A.V., **Zhuravleva I.P.** // "Высокие давления - 2012" Украина, Судак, 23-27 сентября 2012: тезисы доклада.- Судак, 2012.- С. 104.

11. **Zhuravleva I.P.** Magnetic and superconducting properties of new iron-based superconductors / **Zhuravleva I.P.**, Fedorchenko A.V. , Chareev D.A., Kozljikova E.S. // "ЕВРИКА-2012"Украина, Львов, 19-22 апреля 2012: тезисы доклада.- Львов, 2012.- С. D72.

12. **Zhuravleva I.P.** Effects of pressure on electronic structure and magnetic properties of gadolinium / **Zhuravleva I.P.**, Logosha A.V. // "3<sup>rd</sup> International

Conference of Young Scientists “Low Temperature Physics” ICYS-LTP-2012, Ukraine, Kharkov, May 14-18, : book of abstract.- Ukraine, Kharkov, 2012, -P. 86.

13. **Zhuravleva I. P.** Magnetic susceptibility of rare-earth borides  $RB_4$  (R = Ce, Sm, Yb) / **Zhuravleva I. P.** , Fedorchenko A.V. , Panfilov A.S. // 4<sup>th</sup> International Conference of Young Scientists “Low Temperature Physics” ICYS-LTP-2013, Ukraine, Kharkov, June 03-07, 2013 : book of abstract.- Ukraine, Kharkov, 2013, -P. 36.

14. Fedorchenko A.V. Anisotropy of magnetic properties of  $Fe_{1+y}Te$  / Fedorchenko A.V., Lyogenkaya A.A., **Zhuravleva I.P.** , Panfilov A.S., Grechnev G.E., Chareev D.A., Mitrofanova E.S. // V International Conference for Young Scientists “Low Temperature Physics” ICYS-LTP-2014, Ukraine, Kharkov, June 02-06, 2014 : book of abstract.- Ukraine, Kharkov, 2014, -P. 59.

15. **Zhuravleva I.P.** Magnetic properties of  $RM_4Al_8$  compounds / **Zhuravleva I.P.**, Panfilov A.S., Lyogenkaya A.A., Fedorchenko A.V., Kotlyar O.V., Grechnev G.E.// "XII МК «Фізичні явища в твердих тілах»" Україна, Харків, 01-04 грудня 2015: тези доповідей. - Харків, 2015.- С. 76.

16. Lyogenkaya A.A. Electronic structure and peculiar magnetic properties of  $Fe_{1+y}Te$  compounds / Lyogenkaya A.A., Fedorchenko A.V., Logosha A.V., Panfilov A.S., **Zhuravleva I.P.** // VI International Conference for Young Scientists “Low Temperature Physics” ICYS-LTP-2015, Ukraine, Kharkov, June 02-05, 2015 : book of abstract.- Ukraine, Kharkov, 2015, -P. 34.

17. **Zhuravleva I.P.** Electronic structure and magnetic properties  $RT_4Al_8$  compounds (R =Sc, Y, La, Lu; T=Fe, Mn, Cr). Hydrostatic pressure effect / **Zhuravleva I.P.**, Lyogenkaya A.A., Panfilov A.S., Grechnev G.E., Fedorchenko A.V., Kotlyar O.V., Feher A. // "Сучасні проблеми фізики металів і металічних систем", Україна, Київ, 25-27 травня 2016: тези доповідей .- Київ, 2016.- С. 72.

18. **Zhuravleva I.P.** Hydrostatic pressure effect. Electronic structure and magnetic properties  $RM_4Al_8$  compounds (R =Sc, Y, La, Lu; T=Fe, Mn, Cr) /

**Zhuravleva I.P.**, Lyogenkaya A.A., Panfilov A.S., Grechnev G.E., Fedorchenko A.V., Kotlyar O.V., Feher A. // " VII International Conference for Young Scientists "Low Temperature Physics" - ICYS LTP 2016, Ukraine, Kharkov, June 06-10, 2016 : book of abstract.- Ukraine, Kharkov, 2016, -P. 67.

19. **Zhuravleva I.P.** Magneto - volume effect in exchange-enhance paramagnet  $YCo_2$  / **Zhuravleva I.P.**, Lyogenkaya A.A., Grechnev G.E., Panfilov A.S.// VIII International Conference for Professionals and Young Scientists "Low Temperature Physics" - ICPYS LTP 2017, Ukraine, Kharkov, May 29 - June 02, 2017 : book of abstract.- Kharkov, 2017, -P. 90.

## ЗМІСТ

СПИСОК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ.....	5
ВСТУП.....	6
<b>РОЗДІЛ 1. ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ТЕХНІКА І МЕТОДИКА</b>	
<b>ВИМІРЮВАНЬ.....</b>	<b>13</b>
1.1. Левітаційний метод .....	14
1.1.1. Принцип роботи.....	14
1.1.2. Вимірювальна апаратура .....	16
1.1.3. Підготовка зразків .....	20
1.2. Маятниковий магнітометр.....	21
1.2.1. Вимірювальна апаратура.....	21
1.2.2. Принцип роботи .....	24
1.2.3. Підготовка зразків.....	27
<b>РОЗДІЛ 2. ВПЛИВ ТИСКУ НА МАГНІТНІ ВЛАСТИВОСТІ</b>	
<b>ГАДОЛІНІЮ.....</b>	<b>29</b>
2.1. Вступ.....	29
2.2. Експериментальні результати .....	32
2.3. Результати розрахунків .....	34
2.4. Обговорення .....	37
2.5. Висновок .....	44
<b>РОЗДІЛ 3. ОСОБЛИВОСТІ МАГНІТНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ</b>	
<b>ТЕТРАБОРИДІВ <math>RV_4</math> (<math>R = Sm, Yb</math>). ЕФЕКТИ ТИСКУ.....</b>	<b>45</b>
3.1. Вступ.....	45
3.2. Деталі експерименту і їх результати для сполук $SmV_4$ , $YbV_4$ та їх	



обговорення.....	47
3.3. Висновок.....	55
РОЗДІЛ 4. ДІЯ ГІДРОСТАТИЧНОГО ТИСКУ НА МАГНІТНІ ВЛАСТИВОСТІ І ЕЛЕКТРОННУ СТРУКТУРУ СПОЛУК $RT_4Al_8$ ( $R = Sc,$ $Y, La, Lu; T = Fe, Mn, Cr$ ).....	
	57
4.1. Вступ .....	57
4.2. Деталі експерименту і результати.....	59
4.3. Результати розрахунку електронної структури та магнітної сприйнятливості сполук $RT_4Al_8$ .....	64
4.4. Обговорення отриманих результатів.....	71
4.5. Висновки .....	80
РОЗДІЛ 5. МАГНІТООБ'ЄМНИЙ ЕФЕКТ У ОБМІННО-ПОСИЛЕНОМУ ЗОННОМУ ПАРАМАГНЕТИКУ $YCo_2$ .....	
	81
5.1. Вступ .....	81
5.2. Результати розрахунку електронної структури та магнітної сприйнятливості сполуки $YCo_2$ .....	82
5.3. Деталі експерименту і результати.....	87
5.4. Обговорення результатів і висновок .....	90
РОЗДІЛ 6. АНІЗОТРОПІЯ МАГНІТНОЇ СПРИЙНЯТЛИВОСТІ $Fe_{1+y}Te$ . ВПЛИВ ТИСКУ НА ЕЛЕКТРОННУ СТРУКТУРУ І МАГНІТНІ ВЛАСТИВОСТІ НАДПРОВІДНИКІВ $FeSe(Te)$ .....	
	94
6.1. Магнітні властивості $FeSe$ та $FeTe$ .....	94
6.2. Експериментальне дослідження анізотропії сполуки $Fe_{1+y}Te$ .....	97
6.3. Експериментальне дослідження впливу тиску на магнітну сприйнятливість сполук $FeSe$ та $FeTe$ .....	100

6.4.Обчислювальні результати.....	104
6.5. Обговорення.....	105
ВИСНОВКИ.....	114
ПЕРЕЛІК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ.....	116
ДОДАТОК А. СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ.....	139

## СПИСОК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ

SQUID – надпровідний квантовий інтерферометр (Superconducting QUantum Interference Device)

РЗМ – рідкісноземельні метали

$\chi_P$  – магнітна сприйнятливність Паулі

CW – закон Кюрі-Вейса

$T_C$  – температура Кюрі

$\Theta$  – парамагнітна температура Кюрі

C – константа Кюрі

$T_N$  – температура Неєля

$\mu_{\text{eff}}$  – ефективний магнітний момент

АФМ – антиферомагнітний перехід

ФМ – феромагнітний перехід

H – напруженість магнітного поля

ГЦУ – гексагональна щільна упаковка

DFT – теорія функціонала густини (Density Functional Theory)

$N(E_F)$  – густини електронних станів на рівні Фермі

FP-LMTO – метод лінеаризованих МТ орбіталей з повним потенціалом (Full-Potential Linear Muffin-Tin Orbital)

LSDA – локальне наближення спінової густини (Local Spin Density Approximation)

## ВСТУП

Актуальність теми. Застосування високих тисків є унікальним і найбільш потужним методом у фізиці твердого тіла для вивчення природи фізичних властивостей матеріалів і, зокрема, їх взаємозв'язку з електронною будовою речовини. Магнітні властивості металів тісно пов'язані з їх електронною структурою, тому їх вимір під тиском найбільш підходить для металевих систем, в яких міжатомна відстань є фундаментальним параметром і визначає основні характеристики енергетичного спектра електронів провідності. Також в магнетизмі металевих систем важливу роль відіграють обмінно-кореляційні взаємодії, а їх теоретичний опис являє собою складну задачу у фізиці твердого тіла. Для того щоб побудувати теоретичну модель зонного магнетизму, корисно експериментально вивчити властивості цих взаємодій за допомогою магнітооб'ємних ефектів.

Інтерес до детальних досліджень магнітопружних характеристик, а також електронних енергетичних спектрів вузькозонних систем на основі  $4f$ - і  $3d$ - металів, обумовлений цільовими властивостями та перспективами використання цих сполук у сучасних технологіях.

Використані нами методи експериментального дослідження магнітопружних властивостей дозволяють проводити вимірювання у строго гідростатичних умовах, що є необхідними для отримання надійних результатів. Типова похибка вимірювань магнітної сприйнятливості при всебічному тиску складає 0.05%, що є досить високим показником.

Недавнє відкриття нового класу високотемпературних надпровідників (ВТНП) на основі заліза відродило інтерес до однієї з найінтригуючих фізичних проблем сучасності - побудові теорії високотемпературної надпровідності. Відкриття надпровідності в сполуках заліза стимулювало

інтенсивні дослідження різних властивостей цих матеріалів. Воно спростувало уявлення, яке панувало більш ніж 20 років, що високотемпературна надпровідність є винятковою властивістю купратів. Більш того, надпровідними виявилися сполуки заліза - елемента, який зазвичай породжує сильний магнетизм, тобто явище, яке вважають антагоністичним надпровідності. Тому особливий інтерес представляє з'ясування умов і механізмів співіснування магнетизму і надпровідності.

З'ясування механізмів, які реалізуються на мікроскопічному рівні і визначають магнітні та електричні властивості анізотропних шаруватих сполук перехідних металів є актуальним. Особливий інтерес представляє встановлення кореляцій між особливостями магнітних властивостей цих систем і їх електронною структурою.

Усе вище сказане дає загальне уявлення про основні проблеми, розглянуті в дисертаційній роботі, і свідчить про актуальність даного напрямку досліджень, як у фундаментальному, так і в прикладному аспектах.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами. Дисертаційна робота підготовлена й виконана у відділі магнітних і пружних властивостей твердих тіл Фізико-технічного інституту низьких температур ім. Б. І. Веркіна НАН України в рамках тематичного плану інституту, затвердженого Президією НАН України по наступних темах: «Функціональні властивості новітніх надпровідникових сполук і металовмісних спін та зарядово-впорядкованих структур» (номер державної реєстрації 0117U002294, термін виконання 2017-2021 рр.), «Спектроскопічні, транспортні, магнітні та пружні властивості новітніх низьковимірних структур та надпровідних сполук» (номер державної реєстрації 0112U002635, термін виконання 2012-2016 рр.), «Взаємозв'язок магнітних і надпровідних станів у шаруватих сполуках, що

містять іони магнітних перехідних і рідкісноземельних металів» (номер державної реєстрації 0112U003553, термін виконання 2012-2013 рр.), «Квантові електронні явища в нових провідних системах» (номер державної реєстрації 0110U000945, термін виконання 2007-2011 рр.)

Мета й завдання дослідження. Основною метою дисертаційної роботи є встановлення механізму магнітних та магнітопружних властивостей вузькозонних систем на основі  $4f$ - і  $3d$ - металів і з'ясування впливу гідростатичного тиску на особливості електронних енергетичних спектрів та магнітні властивості цих систем.

Для досягнення поставленої мети в дисертаційній роботі вирішувалися наступні завдання:

— Вдосконалення та пристосування існуючих методів вимірювання магнітних характеристик для експериментального дослідження магнітних та магнітопружних властивостей вузькозонних систем на основі  $4f$ - і  $3d$ - металів;

— Встановлення особливостей магнітної сприйнятливості при впливі температури та гідростатичного тиску на них в широкому інтервалі температур;

— Для встановлення кореляцій між магнітними та магнітопружними властивостями та особливостями електронної структури проведено аналіз літературних даних розрахунків електронної структури в рамках теорії функціоналу густини (DFT) цих систем.

Об'єкти дослідження — магнітні та магнітопружні властивості вузькозонних систем на основі  $4f$ - і  $3d$ - металів та встановлення кореляції цих виявлених властивостей із змінами електронної структури, спираючись на

літературні розрахунки в рамках теорії функціоналу густини (DFT) досліджуваних систем.

Предмет досліджень — особливості й аномалії в поведінці магнітної сприйнятливості під впливом температур та гідростатичного тиску металевого гадолінію, залізовмісних ВТНП FeTe та FeSe, тетраборидів рідкісноземельних металів із спільною формулою  $RB_4$  ( $R=Sm, Yb$ ), сполук  $RT_4Al_8$  ( $R=Sc, Y, La, Lu$ ;  $T=Fe, Mn, Cr$ ) та метамагнітної сполуки  $YCo_2$ .

Методи дослідження. При проведенні експериментальних досліджень температурних залежностей магнітної сприйнятливості у роботі використовувалися SQUID магнітометр, та магнітометр Фарадея. Для вимірювання магнітопружних властивостей у роботі використовувалися магнітометр на основі левітаційного методу і магнітометр маятникового типу. Обидва методи дозволяють проводити прецизійні вимірювання магнітних властивостей під впливом всебічного тиску. При цьому оптимальна похибка вимірювань складає 0.05%. Аналіз отриманих результатів проводився на основі існуючих розрахунків електронної структури досліджуваних сполук в рамках теорії функціоналу густини - сучасного методу обчислювальної фізики твердого тіла.

Наукова новизна отриманих результатів. Серед пріоритетних результатів, отриманих у дисертаційній роботі, можна виділити нижченаведені, які виносяться на захист і мають фундаментальний характер:

1) Продемонстровано новий метод визначення залежності температури Кюрі від об'єму, шляхом експериментального вивчення впливу гідростатичного тиску на магнітну сприйнятливості гадолінію в парамагнітній фазі.

2) Встановлено збереження валентного стану іона  $\text{Sm}^{3+}$  під тиском для сполуки  $\text{SmB}_4$ . Виявлено великий додатній ефект тиску на магнітну сприйнятливість сполуки  $\text{YbB}_4$  з проміжною валентністю  $\text{Yb}^{2.8+}$ .

3) Встановлені великі значення ефекту тиску на магнітну сприйнятливість в системах  $\text{RMn}_4\text{Al}_8$  і  $\text{RCr}_4\text{Al}_8$ , які корелюють зі зміною електронної структури під тиском.

4) Виявлено великий магнітооб'ємний ефект для сполуки  $\text{YCo}_2$ , що зумовлений значним обмінним посиленням спінового парамагнетизму.

5) Експериментально виявлено великий додатній ефект тиску на магнітну сприйнятливість сполук  $\text{FeTe}$  і  $\text{FeSe}$  в області низьких температур, що обумовлений зміною внутрішнього структурного параметра  $Z$  під тиском.

6) Встановлено, що зміна знака анізотропії магнітної сприйнятливості в монокристалах  $\text{Fe}_{1+y}\text{Te}$  відповідає зміні орієнтації вектора антиферомагнетизму із осьового до площинного положення при зміні в зразках концентрації надлишкового заліза.

Встановлені експериментальні результати на зазначених об'єктах були отримані вперше.

Практичне значення отриманих результатів. У даній дисертаційній роботі доведено ефективність використання методу дослідження ефекта тиску на температуру Кюрі феромагнетиків шляхом вимірювань залежності від тиску їхньої магнітної сприйнятливості в парамагнітному стані.

Проведені в роботі експериментальні дослідження магнітних і магнітопружних властивостей вузькозонних систем на основі 4f- і 3d- металів і залізовмісних надпровідників дозволяють прогнозувати зміни важливих магнітних характеристик при впливі всебічного тиску.



Результати досліджень прояву та співіснування магнітних і надпровідних властивостей ВТНП сполук на основі заліза є перспективними в мікроелектроніці та спінтроніці.

Особистий внесок автора. У дисертації узагальнюються результати досліджень, виконаних автором у співавторстві. Аналіз результатів і написання статей відбувалися спільно. Особистий внесок автора складається в проведенні експериментів, ретельному аналізі всіх отриманих експериментальних даних з використанням існуючих літературних даних розрахунків електронної структури для наведених систем.

Таким чином особистий внесок дисертанта є визначальним.

Апробація результатів дисертації. Матеріали й результати дисертаційної роботи доповідалися на наукових конференціях і симпозиумах: 1st, 2nd, 3d, 4th, 5th, 6th, 7th і 8th International Conference for Young Scientists “Low temperature Physics” (Ukraine, Kharkiv, 2010, 2011, 2012, 2013, 2014, 2015, 2016, 2017);

International conference of students and young researchers in theoretical and experimental physics Heureka-2012 (Ukraine, Lviv, 2012);

міжнародній науковій конференції “Высокие давления. Фундаментальные и прикладные аспекты” (Україна, Крим, Судак, 2012);

12-й міжнародній конференції “Фізичні явища у твердих тілах” Україна, Харків, 2015);

“Сучасні проблеми фізики металів і металічних систем” в рамках науково-навчальної сесії, присвяченої 70-річчю від дня заснування ІМФ ім. Г.В. Курдюмова НАН України (Україна, Київ, 2016);

Публікації. Основні результати, що ввійшли в дисертацію, опубліковані в 19 наукових працях [1-19], серед них 7 статей [1-7] у провідних фахових наукових журналах України й закордонних періодичних виданнях, що входять до наукометричної бази SCOPUS, та у 12 тезах доповідей [8-19] у збірках праць міжнародних наукових конференцій.

Структура і об'єм дисертації. Дисертація складається з анотації, вступу, шести розділів, висновків та списку використаних джерел зі 172 найменувань. Повний обсяг роботи складає 137 сторінок. У роботі наведено 40 рисунків та 15 таблиць.

## **РОЗДІЛ 1. ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ТЕХНІКА І МЕТОДИКА ВИМІРЮВАНЬ.**

Для вивчення природи фізичних властивостей матеріалів і, зокрема, їх взаємозв'язку з електронною будовою речовини, унікальним і найбільш потужним методом у фізиці твердого тіла є застосування високих тисків. Так як магнітні властивості металів тісно пов'язані з їх електронною структурою, вимір сприйнятливості під тиском є найбільш ефективним для металевих систем, в яких міжатомна відстань є фундаментальним параметром і визначає основні характеристики енергетичного спектра електронів провідності. Також в магнетизмі металевих систем важливу роль відіграють обмінно-кореляційні взаємодії, а їх теоретичний опис являє собою складну задачу у фізиці твердого тіла [20, 21, 23]. Для того, щоб побудувати теоретичну модель зонного магнетизму, корисно експериментально вивчити властивості цих взаємодій за допомогою магнітооб'ємних ефектів. Розвиток досліджень магнітних властивостей під тиском почався з вивчення ферромагнітних об'єктів через відносну простоту вимірювань їх магнітних характеристик (див., наприклад, огляд Коувела [24]). На сьогоднішній день способи визначення магнітооб'ємних характеристик слабкомагнітних речовин базуються на наступних методах: 1) силових, 2) індукційних, 3) магнітострикційних, і 4) непрямих.

Принцип роботи силових методів заснований на вимірюванні сили, що діє на зразок в неоднорідному магнітному полі. Прикладом методу є ваги Фарадея (в тому числі маятникового типу).

Індукційні методи реалізуються на використанні явища електромагнітної індукції і містять а) магнітометри з вібруючим зразком (або приймальною котушкою); б) мости взаємної індуктивності на змінному струмі; в) SQUID -

магнітометри; г) балістичний метод реєстрації зміни магнітного потоку через вимірвальну котушку при внесенні в (або видаленні з) неї зразка.

Методи, які ґрунтуються на явищі магніострикції – зміні об'єму (і форми) зразка при внесенні його в зовнішнє магнітне поле, називаються магніострикційними методами. В них величина ефекту визначається залежністю магнітного моменту від об'єму.

Непрямі методи засновані на зв'язку намагніченості з конкретним фізичним явищем, наприклад ЕПР, ЯМР та інші.

### 1.1. Левітаційний метод.

Левітаційний метод полягає у визначенні магнітних характеристик за допомогою підвішування зразка неоднорідним магнітним полем.

**1.1.1. Принцип роботи.** Реалізація режиму левітації в неоднорідному магнітному полі [41] можлива при виконанні умови компенсації ваги зразка магнітними силами

$$mg = V\chi H \frac{\partial H}{\partial z}, \text{ або } \rho g = \chi_v H \frac{\partial H}{\partial z}, \quad (1.1)$$

де  $g$  – прискорення сили тяжіння;  $m$ ,  $V$  і  $\rho$  – маса, об'єм і густина зразка, відповідно;  $H$  і  $\partial H/\partial z$  – величина магнітного поля і вертикальна складова його градієнту;  $\chi_v$  – об'ємна сприйнятливості зразка, яка дорівнює  $\chi_v = \chi_g \cdot \rho$ , де  $\chi_g$  – питома магнітна сприйнятливості зразка.

Процедура вимірювання полягає в наступному. Задається струм через електромагніт  $I$ . Розподіл величини магнітної сили  $F_z$  уздовж осі електромагніту  $z$ , що використовується в якості джерела магнітного поля, має вигляд, зображений на рис. 1.1; причому максимум сили знаходиться поблизу краю полюсів. При величині  $I_2$  зразок виявляється в точці  $z_2$  (див.

рис. 1.1), оскільки його вага скомпенсований магнітної силою саме в цій точці (так як зразок знаходиться всередині вузької вертикальної трубки, то його бічні зміщення, щодо яких рівновага зразка нестійка, обмежуються). Зі зменшенням струму до  $I_1$  зразок переміститься в точку  $z_1$  і, нарешті, при деякому струмі  $I_0$  - далі іменованому ток зриву, умова (1.1) перестане виконуватися і відбувається зрив зразка в точці  $z_0$  з максимальним для цього струму значенням  $(H\partial H/\partial z)_{max}$ . Таким чином, вимір цим методом вимагає лише фіксації значення  $I_0$ . Відповідне йому максимальне значення  $(H\partial H/\partial z)_{max}$  знаходиться з калібрувальної залежності цієї величини від  $I$ , яка визначалася вимірами струмів зриву для зразків з відомою сприйнятливостю. Щоб дослідити вплив тиску на магнітну сприйнятливість, нам потрібне середовище, яке передає тиск. Даний метод був вперше реалізований Свечкар'ювим і Панфіловим в 1965 році [25] при дослідженні ефектів тиску на сприйнятливості марганцю і скандію. Спочатку, середовищем яке передає тиск використовувалися різні рідини (зокрема, спирти і вода) [26, 27], що обмежувало можливість застосування методу областю кімнатних температур. Даний недолік вдалося усунути шляхом заміни рідин газоподібним гелієм [28, 29]. Через те, що зразок підвішується в деякому середовищі (в нашому випадку в середовищі газоподібного гелію) з густиною  $\rho_0$  і об'ємною сприйнятливостю  $\chi_{v0}$ , то аналогічна (1.1) умова має вигляд:

$$g(\rho - \rho_0) = (\chi_v - \chi_{v0})H \frac{\partial H}{\partial z}. \quad (1.2)$$

Виходячи із рівняння (1,2), саме значення сприйнятливості знаходимо так:

$$\chi_v = g(\rho - \rho_0) \left( H \frac{\partial H}{\partial z} \right)^{-1} + \chi_{v0}. \quad (1.3)$$

Значення величини  $\rho(P, T)$  - береться з даних про стисливість даного зразка  $k$ , яка визначає густину зразка під тиском виразом  $\rho(P) = \rho(0)(1 + k P)$ . Значення  $\rho_0(P, T)$  взято з робіт [30], [31] з вимірювання під тиском густини середовища (в нашому випадку гелію), а залежність сприйнятливості середовища від тиску виражається в такий спосіб:  $\chi_{v0}(P, T) = \chi_{g0} \cdot \rho_0(P, T)$ , де  $\chi_{g0}$ - питома магнітна сприйнятливості середовища.

**1.1.2. Вимірювальна апаратура.** Використовувана вимірювальна апаратура містить: а) камеру високого тиску, яка виготовлена з немагнітного матеріалу, б) джерело магнітного поля, в) криогенну систему і г) генератор високого тиску. Схема вимірювальної камери і її розташування відносно

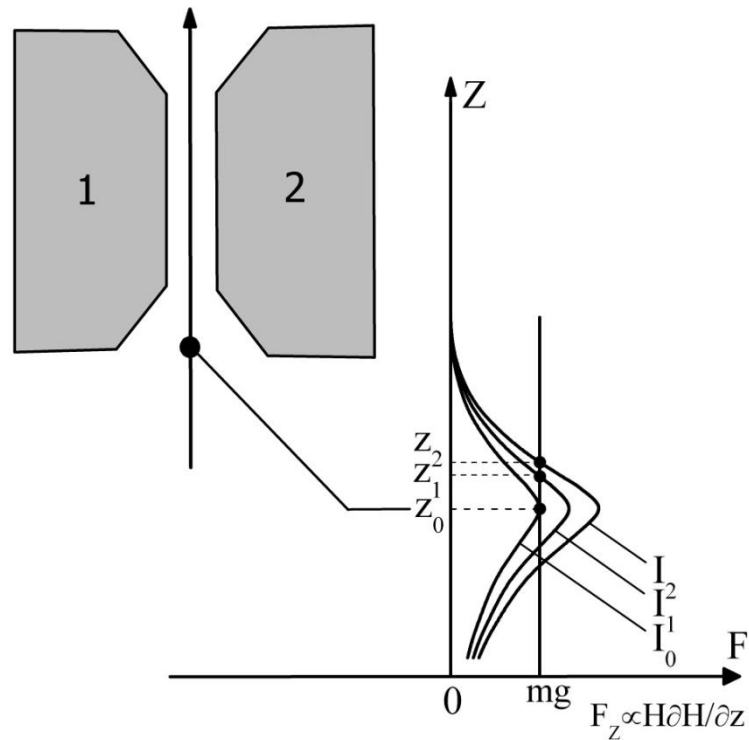


Рис. 1.1. Схематичний розподіл магнітної сили  $F_z \propto H \partial H / \partial z$  уздовж вертикальної осі  $z$  електромагніту (1,2) при деяких токах через електромагніт  $I_0 < I_1 < I_2$ . • вказує на положення зразка при різних токах.

електромагніту наведені на рис. 1.2. Камера високого тиску має циліндричний корпус 5 який виготовлений з термообробленої берилієвої бронзи (БрБ2) і має зовнішній і внутрішній діаметр 7 і 3 мм, відповідно, і довжину 125 мм. Камера з'єднується з капіляром (на малюнку не вказано), що йде до генератора високого газового тиску, за допомогою стягуючої гайки 4 з правою-лівою різьбою і перехідника 1. До перехідника 1 припаяний шток 7, що має циліндричну порожнину для зразка. На малюнку 1.2 (б) зображена нижня частина штока і нижня частина вимірювальної камери. Реєстрація випадання зразка з області підвішування 8 здійснюється котушкою 10, намотаною проводом ПЕЛШО-0,1 (15-20 витків) на каркасі 9 з ізолятора (тефлон), який кріпиться до штоку 7 за допомогою нарізного сполучення. Зразок рухається всередині робочого каналу в штоку 7 і його продовженні в каркасі 9. Провід котушки виводиться з області високого тиску через поздовжній боковий паз в штоку 7, осьовий отвір в перехідник 1, підвідний капіляр тиску і електровводи високого тиску стандартного типу (див. Наприклад, [32]), розташовані поза кріостатом.

В процесі вимірювання момент зриву зразка і його попадання в катушку реєструється по зміні її резонансних властивостей на частоті  $\sim 5$  МГц за допомогою моста змінного струму, вихідний сигнал з якого після детектування спостерігається на осцилографі. Як джерело магнітного поля використовується класичний електромагніт, типу електромагніта С.П. Капіці, з кінчними полюсними наконечниками діаметром  $\sim 50$  мм, зазор між якими становить  $\sim 15$  мм, і максимальною напруженістю магнітного поля  $\sim 10$  кЕ.

Кріогенна система являє собою металевий кріостат звичайної конструкції, всередині якого розміщується вимірювальна камера високого тиску з підводящим тиск капіляром.

Якщо вимірювання проводяться в низькотемпературному діапазоні, то застосовується метод "жорсткої" термостабілізації за допомогою заливки однієї з криогенних рідин - водню або азоту - у внутрішню порожнину криостата. Положення криостата з камерою високого тиску відносно магніта вибирається так, щоб дно порожнини, в якій переміщається зразок, знаходилося приблизно на 3-5 мм нижче точки  $z_0$ , що відповідає максимуму розподілу  $F_z$  електромагніта (див. Рис. 1.1). Піч 2 розташовується в безпосередній близькості від вимірювальної камери (рис. 1.2) і забезпечує термостатування пристрою, яке необхідне через зміни теплових режимів при варіаціях тиску в ході вимірювання. Контроль температури проводили за допомогою диференціальної термопари мідь-константан, яка розміщується зовні камери високого тиску в області близькою до положення зразка. Роль генератора високого тиску виконує компресор мембранного типу [33], призначений для вивчення властивостей газів. Його принцип роботи полягає в підвищенні тиску газу шляхом його стиснення в замкнутому об'ємі за допомогою гідравлічного тиску масла, що подається на мембрану зі спеціальної масло стійкої гуми, що розділяє рідину і газ.

Початкові тиск і об'єм газу складають  $\sim 0.15$  кбар і  $\sim 0.5$  л, відповідно. Максимальний тиск газу, що створюється даними компресором, досягає 2 кбар. Вимірювання тиску з точністю 0.01 кбар здійснювалося за допомогою резистивного датчика з манганінового дроту, для калібрування якого використовувався зразковий манометр поршневого типу.

Основним джерелом похибки вимірювань сприйнятливості левітаційним методом є похибка у визначенні величини струму зриву ( $i$ , отже,  $H\partial H/\partial z$ ). Для поліпшення відтворюваності струму зриву поверхню робочого каналу ретельно полірують до дзеркальної чистоти.



З цієї ж мети виготовляють зразок у вигляді сфери і вибирають співвідношення між його діаметром (1 мм) і діаметром каналу (1.3 мм). Таким чином ми зводимо до мінімуму невизначеність положення зразка в горизонтальній площині. Для запобігання зсуву осі камери від початкового положення при додатку тиска остання фіксується щодо внутрішнього каналу

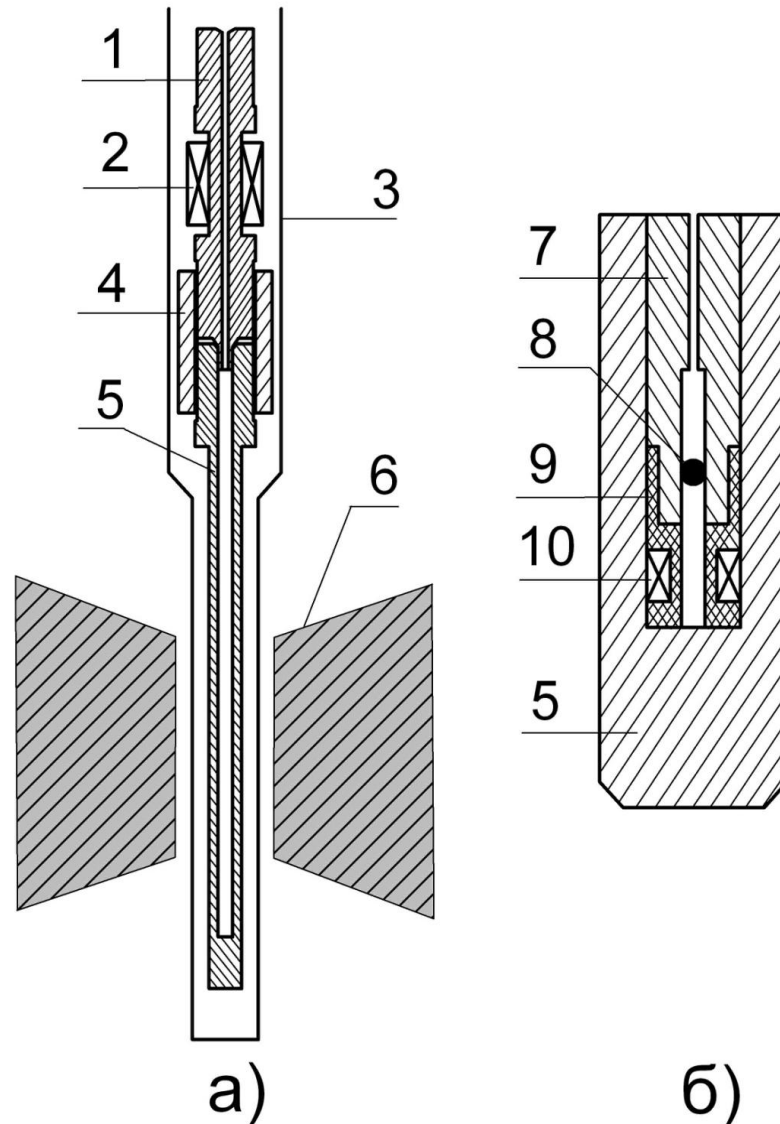


Рис. 1.2. Схема левітаційного пристрою (а) і нижньої частини камери високого тиску (б). 1 - перехідник; 2 - піч; 3 - внутрішня стінка антискрипостата; 4 - стягуюча гайка; 5 - корпус камери; 6 - полюса електромагніту; 7 - тримач зразка; 8 - зразок; 9 - каркас; 10 - котушка реєстрації зриву зразка.

кріостату (рис. 1.2 (а)) за допомогою жорстких напрямних пружних. Щоб усунути ефект "прилипання" зразка до стінок каналу проводиться легке механічне простукування камери. В результаті, струм зриву відтворюється з точністю  $\sim 0.02\%$ . Ще одним джерелом помилок є похибка у визначенні густини середовища, що передає тиск. При використанні в якості останньої газоподібного гелію з відомою залежністю густини від тиску [30] типова величина відповідного вкладу не перевищує  $\sim 0.01\%$ . При визначенні струму зриву  $I_0$  зразка в заданих умовах спочатку встановлюється режим левітації зразка шляхом пропускання через електромагніт досить великого струму. Потім здійснюється наближена оцінка  $I_0$  при помірній швидкості зменшення струму. Нарешті, остаточне значення  $I_0$  уточнюється в процесі повільного зменшення струму при підході до знайденої оцінки. Характерний час вимірювання однієї точки складає близько 5 хвилин (час релаксації теплового режиму при зміні тиску на  $\sim 0.5$  кбар становив кілька хвилин). Основні характеристики методу наведені в таблиці 1.2.

Таблиця 1.1

Основні характеристики левітаційного методу.

Діапазон робочих температур, К	20÷350
Максимальне магнітне поле в робочій точці, кЕ	10
Нижня границя вимірюваної сприйнятливості, е.м.о./Г	$1 \cdot 10^{-5}$
Оптимальна похибка вимірювань, %	0.05

### 1.1.3. Приготування зразків.

Для приготування зразків у вигляді сфери діаметром  $\sim 1$  мм з вихідних заготовок зразка вирізувався електроіскровим методом куб з розміром ребра близько 1.3 мм.

Подальша їх обробка здійснювалася за допомогою пристрою, використаного в роботі [34], з метою надання їм сферичної форми. Під дією струменя стиснутого повітря, яка створювалася компресором в 5 атм зразок рухається в круговому каналі і третью об його внутрішні поверхні, покриті абразивом. Тим самим гострі кути сточуються і ми добиваємося форми кулі з ексцентриситетом  $\leq 1\%$ . Широкі можливості левітаційного методу підтверджені в роботі [35] по систематичному дослідженню ефектів тиску в *d*-металах, їх сплавах і сполуках.

## **1.2. Маятниковий магнітометр.**

У роботах [36], [37], [38] наведені одні з перших прикладів застосування магнітометра маятникового типу для вимірювання ефектів тиску з використанням автономної камери високого тиску. Через велику масу камери, в порівнянні з масою вимірюваного зразка, що в ній розміщується, похибка вимірювань зростає. При дослідженні слабомагнітних матеріалів даний недолік стає особливо помітним. Для виключення даного недоліку передбачається розміщувати вимірювальний механізм безпосередньо в камері високого тиску, проте таке рішення є досить складною в технічному плані задачею. В якості середовища необхідно використовувати рідину або газ, а це в свою чергу, суттєво обмежує доступну для вимірювань область температур і тисків.

**1.2.1 Вимірювальна апаратура.** Відмінною особливістю використовуваного нами магнітометра для вимірювання ефектів тиску, який детально описаний в роботах [39] [40], є розміщення маятникового механізму безпосередньо в камері високого тиску. Це зроблено для того, щоб виключити внесок камери і пов'язані з нею похибки в вимірюваний сигнал. Основна частина пристрою - маятникові ваги з вертикальною віссю (див.

Рис.1.3). У них є виготовлений з мідного дроту шток 4 діаметром 0.8 мм і довжиною 150 мм. Його верхній кінець, за допомогою перехідника 19 (виконаний з немагнітного матеріалу), покоїться на двох голках 18, які задають площину хитання маятника. У перехіднику 19 є два отвори, в які щільно вмонтовані корундові підп'ятники 21 конічної форми. А до нижнього кінця штока кріпиться компенсаційна котушка 6, в яку і поміщається вимірюваний зразок. Для детектування відхилення маятника від початкового положення, в його нижній частині, в обоймі 9 з ізолятора розташовані дві плоскі нерухомі котушки 12 з однаковими параметрами (50 витків дроту з міді діаметром 0,07 мм типу ПЕЛШО-0,07, зовнішній діаметр обмотки 5 мм і ширина 1 мм), в поєднанні з мідною пелюсткою 8 ( $5 \times 5 \times 0,1$  мм), прикріпленим до компенсаційної котушки так, щоб його площина була в зазорі 0,5 мм між котушками 12. Дані котушки утворюють плечі змінного струму на резонансній частоті  $\sim 3$  МГц, розбаланс якого пропорційний відхилення пелюстки (і, отже, котушки зі зразком) від свого середнього положення. Сигнал відхилення від кожної котушки подається на електронний пристрій автоматичної компенсації, що представляє собою диференційний підсилювач постійного струму, вихідна напруга якого подається на компенсуючу котушку 6. Таким чином і здійснюється режим автоматичної компенсації відхилень маятника від початкового положення при включенні магнітного поля. Мірою магнітного моменту зразка при заданому полі є величина струму через котушку компенсації, який створює магнітний момент котушки, що відрізняється по знаку від моменту зразка. Котушка компенсації намотана на каркасі прямокутного перетину  $2.5 \times 10$  мм і шириною 3 мм, виготовленого з мідної фольги товщиною 0.05 мм, і містить близько 200 витків мідного дроту діаметром 0.05 мм типу ПЕВ-0.05. Виводи від котушки проходять уздовж штока 4 до мідним перехідникам 15, розташованим в обоймі 17 з ізолятора на рухомій частині магнітометра. Їх електричне

з'єднання з аналогічними перехідниками 13 на нерухомій обоймі 14 в голівці 1 здійснюється за допомогою пружин 16 довжиною близько 15 мм і діаметром 1 мм, що містять близько 30 витків мідного дроту діаметром 0,08 мм. До перехідника 13 під'єднані дроти, що йдуть від катушок 12 датчика відхилення маятника. Вся конструкція маятникових ваг змонтована в трубці 5 з немагнітної сталі 12X18Н9Т діаметром 6 мм і товщиною стінки 0,3 мм, яка припаяна до голівки 1. Остання використовується для замикання камери високого тиску з допомогою ущільнення конічної форми і притискного гвинта 2. у нижній частині трубки 5 розташовані два вікна 7, через які зразок вставляється в катушку 6. Такі ж вікна вгорі трубки зроблені для зручності монтажу електричних ланцюгів при складанні пристрою. Корпус 3 камери, виготовлений з термообробленого сплаву Cu-Be (2 мас.% Be), має внутрішній діаметр 6 мм, зовнішній 24 мм і висоту близько 280 мм. При вимірах в нікзотемпературном діапазоні камера розміщується в криостаті з пальцем і жорстко фіксується в ньому за допомогою пружинних фіксаторів. Виводи всіх електричних ланцюгів з камери високого тиску здійснюється через осьовий отвір головки 1, далі - через капіляр, що підводить тиск і електровводи високого тиску звичайного типу (див. [31]). Високий тиск в діапазоні 0.15 - 2 кбар створюється за допомогою компресора мембранного типу [32], в якому газоподібний гелій виступає в ролі робочого середовища. Величина тиску вимірюється манганіновим манометром [31] з точністю не гірше 2%. Джерелом магнітного поля (до 20 кЕ) є електромагніт з діаметром ярма 280 мм і звичайними наконечниками типу усіченого конуса з кінцевим діаметром 100 мм і зазором між ними 40 мм. Розташування зразка і компенсаційної катушки ваг доводиться збоку межполюсного простору біля краю полюсів в області максимального

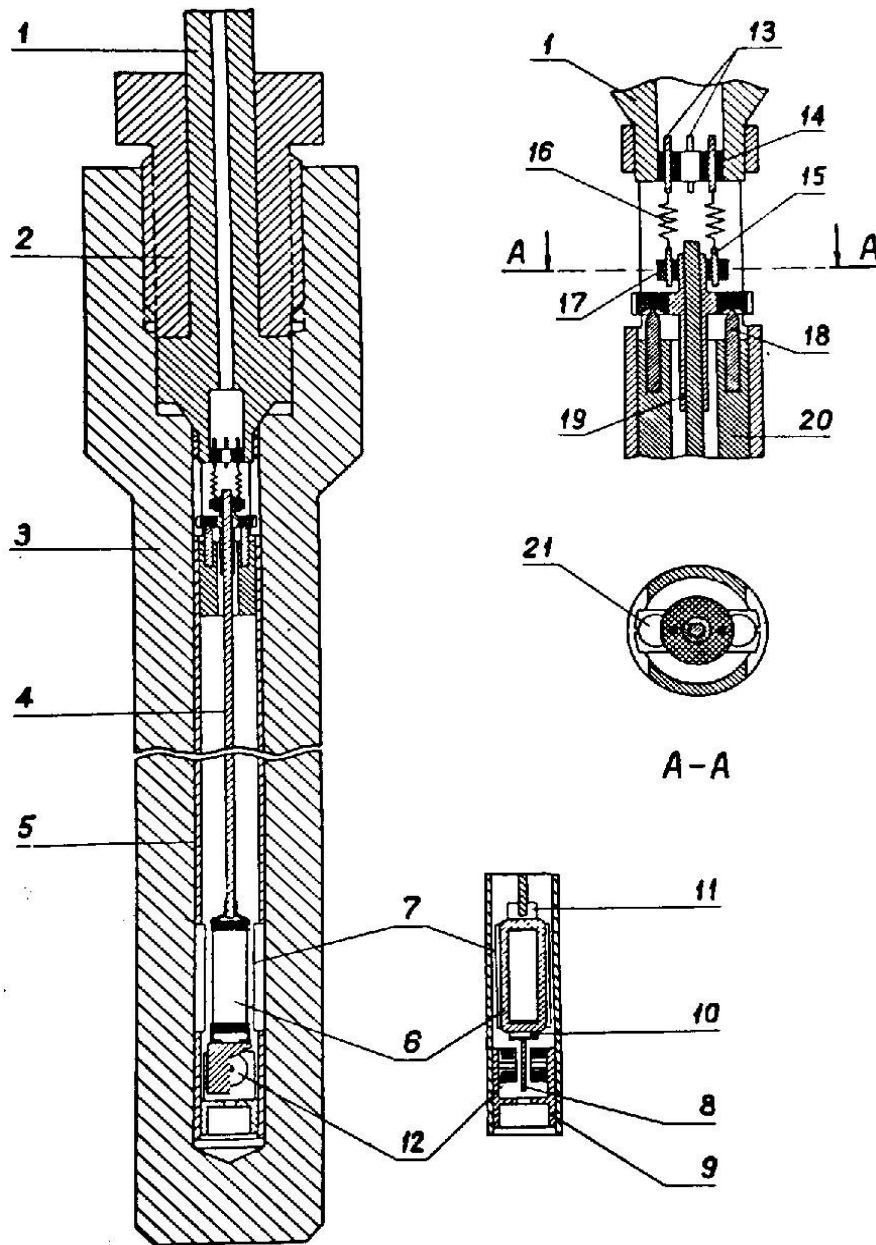


Рис. 1.3. Маятникові ваги і камера високого тиску: 1 - головка; 2 – гвинт притискання; 3 - корпус камери; 4 - шток; 5 - корпус ваг; 6 - компенсаційна котушка; 7 - вікна; 8 - пелюстка датчика відхилення; 9 - обойма; 10,11 - перехідні скоби; 12 - котушки датчика відхилення; 13,15 - електричні перехідники; 14,17 - обойми; 16 - пружинні струмопідводи; 18 - голки; 19 - перехідник; 20 - опора; 21 – підп'ятники.

градієнта поля ( $H\partial H/\partial y$ ) (приблизно 65 мм від осьової лінії електромагніту).

**1.2.2. Принцип роботи.** При заданих в місці розташування зразка (робочій точці) значення поля електромагніту  $H$  і його градієнта ( $H\partial H/\partial y$ ) умова рівноваги ваг визначається співвідношенням.

$$nIS \frac{\partial H}{\partial y} = \chi H \frac{\partial H}{\partial y} + \alpha Mg + \beta K. \quad (1.4)$$

Тут  $I$  - струм через котушку компенсації,  $n$  - число її витків,  $S$  - площа їх перетину,  $\chi$  - магнітна сприйнятливість зразка,  $Mg$  - загальна вага механічної системи із зразком,  $K$  - пружність токопідводящих проводів (пружин),  $\alpha$  і  $\beta$  - параметри, що характеризують ступінь відхилення механічної системи від положення рівноваги. Як видно з (1.4), вихідний сигнал у вигляді струму компенсації визначається сумою вкладів від магнітного моменту зразка і механічного моменту рухомий системи. Для поділу досить зіставити дані двох вимірювань в різних магнітних полях: в слабкому полі  $I_1$ , де переважає механічний момент системи, і в великому полі  $I_2$ , де домінує магнітний момент зразка. В результаті для визначення сприйнятливості має місце такий вираз :

$$\chi = A(I_2 - BI_1), \quad (1.5)$$

де коефіцієнти

$$A = nS \frac{\partial H_2}{\partial y} \left/ \left( H_2 \frac{\partial H_2}{\partial y} - H_1 \frac{\partial H_1}{\partial y} \right) \right., \quad (1.6)$$

$$B = \frac{\partial H_1}{\partial y} \left/ \frac{\partial H_2}{\partial y} \right. . \quad (1.7)$$

є постійними магнітометра для відповідних двох обраних режимів вимірювання. Їх величина і залежність від тиску знаходяться виміром сигналу магнітометра без зразка. Залежність від тиску коефіцієнтів  $A$  і  $B$  в (1.5) визначається виміром сприйнятливості зразків з відомою величиною ефекту тиску в їх сприйнятливості. Варто відзначити, значення сприйнятливості  $\chi$ , що визначається виразом (1.5) поряд з внеском від зразка  $\chi_{\text{sample}}$  в загальному випадку містить також вклади від механічної системи  $\chi_{\text{coil}}$  (в основному матеріалу котушки  $b$ ) і середовища, що передає тиск, в нашому випадку-газоподібного гелію  $\chi_{\text{He}}$ :

$$\chi = \chi_{\text{sample}} + \chi_{\text{coil}} - \chi_{\text{He}}. \quad (1.8)$$

Так як механічна система виготовлена з слабомагнітної міді, то внеском  $\chi_{\text{coil}}$  в вираженні 1.8 можна знехтувати. Внесок газоподібного гелію визначається наступним виразом:

$$\chi_{\text{He}} = (V_{\text{coil}} + V_{\text{sample}}) \chi_{\text{He}}^V, \quad (1.9)$$

де  $V_{\text{coil}}$ —об'єм катушки, а  $V_{\text{sample}}$  – об'єм зразка,  $\chi_{\text{He}}^V$  – сприйнятливість одиниці об'єму гелію. Через сильну залежність від тиску  $P$ , необхідно враховувати цей внесок, який описується виразом:

$$\chi_{\text{He}}(P) = \rho_{\text{He}}(P) \chi_{\text{He}}^g. \quad (1.10)$$

З огляду на вирази (1.5), (1.8), (1.9) і (1.10) сприйнятливості зразка в заданих умовах експерименту визначається співвідношенням:

$$\chi_{\text{sample}} = A(I_2 - BI_1) + \rho_{\text{He}}(P) \chi_{\text{He}}^g (V_{\text{coil}} + V_{\text{sample}}). \quad (1.11)$$



Величина щільності газоподібного гелію при різних тисках і температурах взяті з робіт [41], [42]. Питома сприйнятливість гелію не залежить від температури і тиску, і прийнята рівною значенню

е.м.о./г [43]. Значення  $\chi_{\text{coil}} = 0.060 \text{ см}^3$ , яке використовується в рівнянні (1.11) було отримано при вимірюванні сигналу під тиском від магнітометра без зразка. Величина обсягу вимірюваного зразка  $V_{\text{sample}}$  обчислюється виходячи з його щільності і маси. Як видно з (1.7), параметр  $B$  є відношенням градієнтів поля для двох режимів вимірювань, яке слабо залежить від координат  $i$ , в силу цього, від тиску. З виразу (1.11) помітно, що параметр  $A$  залежить від тиску. Його поведінка під тиском обумовлена можливими

Таблиця 1.2

Основні технічні характеристики маятникового магнітометра.

Діапазон робочих температур, К	20÷300
Робоче магнітне поле, кЭ	~ 10–15
Чутливість методу, е.м.о.	$2 \cdot 10^{-9}$
Відносна похибка вимірювання, %	0.05
Діапазон тиску, кбар	0–2
Робочий об'єм котушки, мм <sup>3</sup>	$2.4 \times 4.0 \times 10$

змінами положення робочої точки, незначною зміною площі перетину компенсаційної катушки і її орієнтації і характеризується лінійним зменшенням  $A$  з ростом тиску зі швидкістю близько 0.2% кбар, що враховується при розрахунку по (1.5) значень сприйнятливості при заданому тиску.

Зазвичай вимірювання проводяться в режимі фіксованої температури, щоб усунути вклади в сприйнятливості, пов'язані зі зміною температури в ході поетапного додавання або зняття газового тиску. Для термостатирования використовується рідкий водень або азот, при вимірах, відповідних температур близько 20 і 78 К.

### 1.2.3. Підготовка зразків.

Досліджуваний зразок приклеюється до внутрішньої поверхні П-образної пружинної скоби, виконаної зі сплаву Cu-Be товщиною 0.05 мм, яка разом із зразком вставляється в компенсаційну котушку. Робочий об'єм котушки  $2.4 \times 4.0 \times 10$  мм. Оптимальна маса зразка  $m$  визначається величиною його питомої сприйнятливості  $\chi_g$  і вибирається такий, щоб значення  $\chi_{\text{sample}} = m \cdot \chi_g$  дорівнювало  $(3 - 5) \cdot 10^{-6}$  е.м.о.. При виконанні цієї умови відносна похибка вимірювань сприйнятливості під тиском становить  $\sim 0.05\%$ . При більш низьких значеннях сприйнятливості вона зростає і визначається абсолютною похибкою вимірювання сприйнятливості, що дорівнює приблизно  $2 \cdot 10^{-9}$  е.м.о..

Для атестації магнітних властивостей зразків, досліджується залежність магнітної сприйнятливості від температури. З цією метою використовувався магнітометр Фарадея, тому що він є найбільш традиційним методом дослідження магнітної сприйнятливості слабомагнітних речовин. Даний метод заснований на вимірюванні сили, що діє на зразок в неоднорідному магнітному полі. Основні характеристики установки наведені в таблиці 1.3.

Таблиця 1.3.

Основні технічні характеристики магнітометру Фарадея.

Діапазон робочих температур, К	4.2÷350
Магнітне поле в робочій точці (макс.), кЕ	±10
Діапазон вимірюваних сприйнятливостей, е.м.о.	(1÷1000) ~10 <sup>-7</sup>
Лінійний розмір зразка (макс.), мм	5
Чутливість методу, е.м.о.	~10 <sup>-9</sup>

Для дослідження магнітних властивостей речовин у широких інтервалах магнітних полів і робочих температур використовувався SQUID-магнітометр.

Технічні характеристики якого наведені в таблиці 1.4.

Таблиця 1.4.

Основні технічні характеристики SQUID-магнітометра.

Діапазон робочих температур, К	4.2÷320
Точність підтримки температури, К	±0,05
Магнітне поле соленоїда (макс.), кЕ	±50
Об'єм гелієвої ємності, л	18
Об'єм азотної ємності, л	8
Лінійний розмір зразка (макс.), мм	5
Чутливість магнітометра за магнітним моментом, е.м.о.	~10 <sup>-6</sup>

## РОЗДІЛ 2. ВПЛИВ ТИСКУ НА МАГНІТНІ ВЛАСТИВОСТІ ГАДОЛІНІЮ.

Експериментальні та теоретичні дослідження впливу тиску на магнітні властивості і електронну структуру металевого гадолінію були проведені з метою уточнення характеру магнітного впорядкування і взаємодії між локалізованими  $4f$ -моментами. За даними вимірів статичної парамагнітної сприйнятливості Gd в інтервалі температур 295 - 365K і при гідростатичному тиску до 0.16 ГПа визначені значення парамагнітної температури Кюрі  $\Theta$  і її похідної по тиску. На підставі результатів *ab initio* розрахунків електронної структури із роботи [3], була проаналізована в рамках наближення середнього поля експериментальна поведінка  $\Theta$  при гідростатичному тиску разом з літературними даними про ефекти всебічного тиску.

### 2.1. Вступ

Серед важких рідкісноземельних металів (від Gd до Tm) Gd є єдиним металом, який відчуває феромагнітне (ФМ) впорядкування при порівняно високій температурі,  $T_C = 293$  K і залишається феромагнітним до температури рідкого гелію [45, 46, 47, 48]. Згідно з правилом Хунда Gd має наполовину заповнену  $4f$  - оболонку ( $S = 7/2$ ,  $L = 0$ ) і, відповідно, тільки спіновий локалізований магнітний момент. У зв'язку з цим гадоліній часто розглядають як зручний модельний об'єкт, в якому локалізовані  $4f$  спінові моменти знаходяться в оточенні делокалізованих  $5d$  і  $6s$  електронів. При цьому передбачається, що  $4f$  моменти Gd упорядковуються в ФМ основний стан за допомогою непрямой обмінної взаємодії РККУ-типу [45]. Передбачається, що магнітна анізотропія Gd є малою внаслідок наявності чисто спінового моменту ( $7\mu_B$ ) і сферичного розподілу заряду  $4f$  оболонки.

Це було підтверджено експериментальними дослідженнями магнетизму монокристалічного Gd, в яких не було виявлено анізотропії температури Кюрі-Вейса [45, 47]. При цьому, однак, досить дивно, що в ГЦУ Gd легка вісь низькотемпературної намагніченості відхилена на кут близько  $20^\circ$  від осі, що є переважною орієнтацією намагніченості (див. [49] і посилання в ній). Було запропоновано [49], що магнітна анізотропія, яка спостерігається в Gd визначається анізотропним внеском електронів провідності, який сильно залежить від співвідношення  $c/a$ . Крім того, величина  $c/a$  визначає також сильну і немонотонну поведінку парамагнітної температури Кюрі нормованої на фактор де Жена, яку було емпірично визначено для важких рідкісноземельних елементів і їх сплавів [50]. Щоб з'ясувати особливості магнітного впорядкування в Gd і характер взаємодії між локалізованими  $4f$  моментами, були проведені експериментальні дослідження впливу тиску на магнітні властивості гадолінію (див., наприклад, [51] і посилання в ній). З ростом тиску в гадолінії відбувається ряд структурних переходів в послідовності ГЦУ (HCP)  $\rightarrow$  Sm-тип (ромбоедрична)  $\rightarrow$  Подвійна гексагональна щільно упакована (DHCP)  $\rightarrow$  Кубічна гранецентрирована (FCC), при цьому перший перехід «ГЦУ  $\rightarrow$  Sm-тип» відбувається при тиску близько 2.5 ГПа [52]. Для тиску нижче структурних переходів, температура Кюрі Gd монотонно зменшується зі збільшенням тиску з швидкістю в діапазоні  $dT_C/dP = - (10.6 \div 17.2)$  К /ГПа [51]. У всіх випадках значення  $dT_C/dP$  визначалося зміщенням під тиском особливостей в температурних залежностях різних властивостей в точці переходу (питомий опір, намагніченість,  $ac$  сприйнятливність і т.п.). Методи мали різну точність, яка викликала значний розкид експериментальних даних. Інше можливе джерело помилок - відхилення від гідростатичних умов. Важлива роль однорідності напруження показана в дослідженнях впливів одноосьових тисків на  $T_C$ . Ці ефекти виявилися сильно анізотропними і найбільш вираженими при

одноосьовому тиску уздовж осі  $c$  [53, 54]. Це тісно корелює з анізотропним характером спонтанної магнітострикції за даними досліджень теплового розширення Gd в ФМ стані [46]. Нещодавно були проведені вимірювання намагніченості Gd при високому тиску до 15 ГПа за допомогою мініатюрного алмазного осередку типу ковадла (DAC), розміщеного в SQUID-магнітометрі [55]. Було встановлено, що значення  $T_C$  зменшується зі швидкістю  $dT_C/dP = -12.2$  К/ГПа, що в основному узгоджується з попередніми повідомленнями. Але головним результатом роботи [55] є спостереження зникнення ФМ сигналу в Gd при тисках вище 6 ГПа. Імовірно це можна пояснити появою спіральної антиферомагнітної (ГАФМ) фази внаслідок структурних змін під тиском. Це припущення підтверджується результатами експериментів в збагачених гадолінієм сплавах Gd-Y [56] і Gd-Ho [57], де фаза ГАФМ була виявлена під дією гідростатичного і одноосьового тиску, відповідно. Таким чином, атомний обсяг елементарної комірки і співвідношення  $c/a$  грають важливу роль при визначенні магнітних властивостей Gd, а також всіх важких рідкісноземельних металів [58]. Хоча ряд пов'язаних з цим робіт вже зроблено, необхідні подальші детальні експериментальні та теоретичні дослідження впливу високого тиску на магнітні властивості і фазові переходи в гадолінії (і інших рідкісноземельних елементів) для кращого розуміння механізмів магнітного впорядкування і перебудови електронної структури, характер і масштаби яких до сих пір не ясні. У даній роботі основна увага зосереджена на уточненні експериментальної залежності  $T_C$  від строго гідростатичного тиску газоподібного гелію. На відміну від раніше використовуваних методів, ми використовували нову процедуру, засновану на вимірі впливу тиску на статичну магнітну сприйнятливість гадолінію в парамагнітному стані при температурах вище  $T_C$ .

## 2.2. Експериментальні результати

Для дослідження використовувався полікристалічний зразок гадолінію чистотою 99,9%. Температурна залежність його магнітної сприйнятливості  $\chi(T)$  вимірювалася методом Фарадея в інтервалі температур 295 - 365 К в магнітному полі  $H = 0.1$  Тл. Ця залежність при  $T \geq 320$  К описується законом Кюрі-Вейса (суцільна пряма лінія на рис. 2.1). Відповідні значення парамагнітної температури Кюрі і ефективного магнітного моменту складають  $\Theta = 295$  К і  $\mu_{\text{eff}} = 8.18 \pm 0.1 \mu_B$  в згоді з літературними даними.

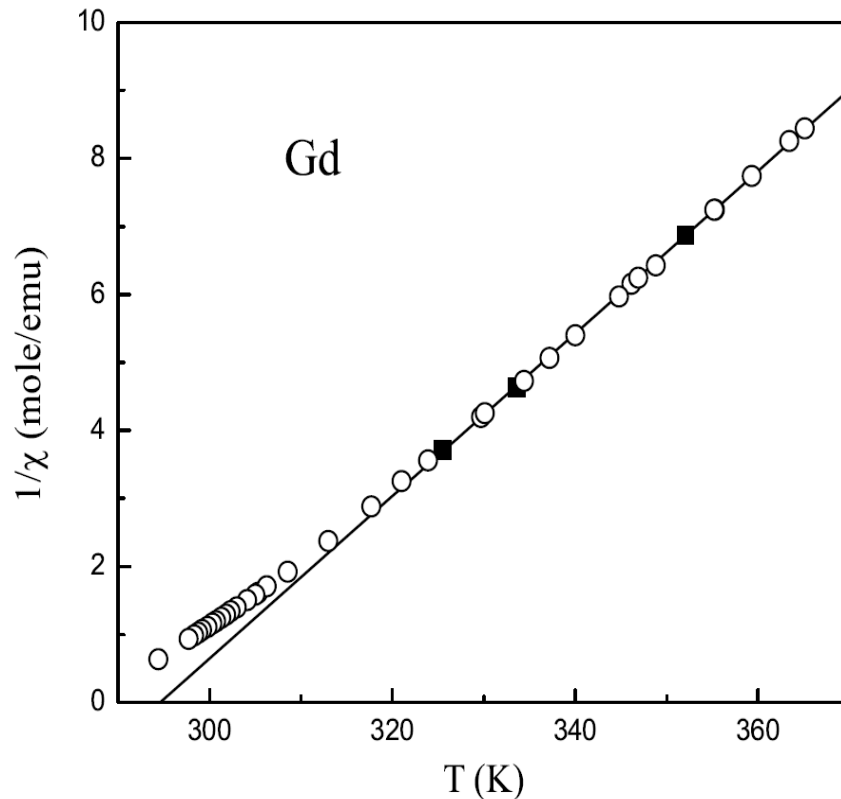


Рис. 2.1. Температурна залежність зворотної магнітної сприйнятливості для Gd, виміряної методом Фарадея (○). Дані, отримані за допомогою методу левітації при атмосферному тиску представлені суцільними квадратами (■). Закон Кюрі-Вейса позначений суцільною лінією.

Таблиця 2.1

Магнітна сприйнятливість  $\chi$  ( $10^{-3}$  е.м.о./ моль) і її похідна по тиску  $d \ln \chi / dP$  ( $10^{-2}$  ГПа $^{-1}$ ) для Gd при різних температурах.

T (K)	$\chi$	$d \ln \chi / dP$
325.5	269.1	$-47.5 \pm 1.5$
333.5	215.7	$-38.5 \pm 1.5$
352.1	145.5	$-28.0 \pm 1.5$

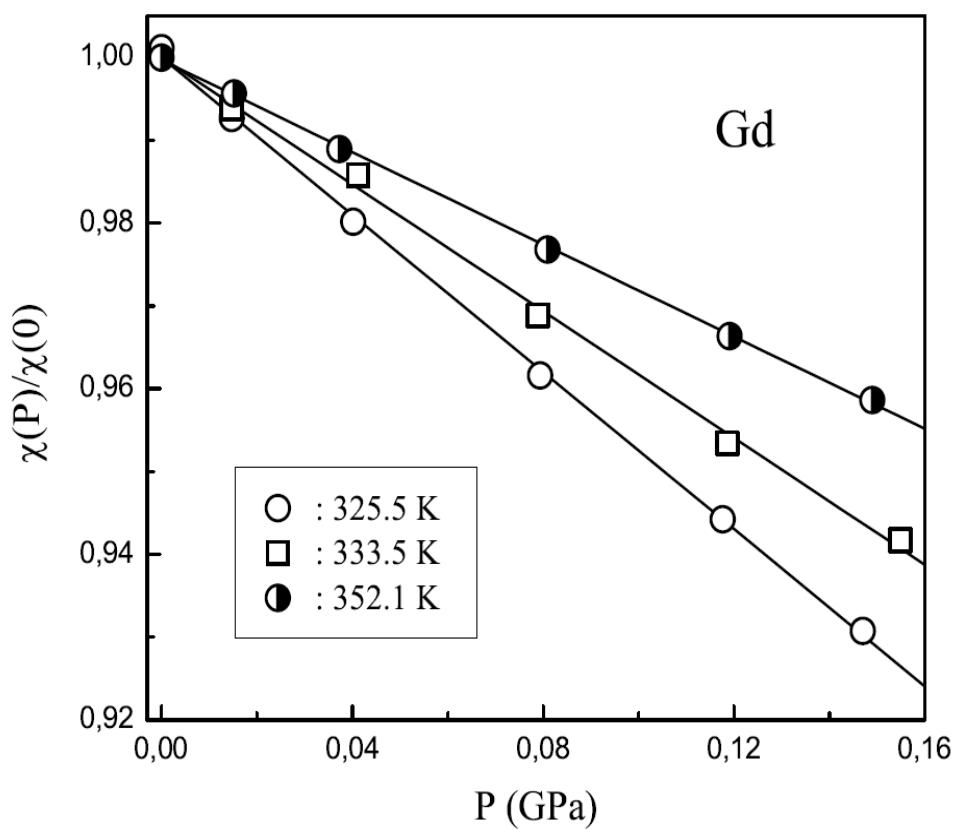


Рис. 2.2. Залежність магнітної сприйнятливості від тиску Gd при різних температурах, нормована на значення при тиску  $P = 0$ .



Вимірювання  $\chi$  (P) проводилися під тиском газоподібного гелію P до 0.16 ГПа при фіксованих температурах,  $T = 325.5, 333.5$  і  $352.1$  К, за допомогою магнітометра левітаційного типу [29, 30], використовуючи сферичний зразок близько 1 мм в діаметрі. Відносні помилки магнітних вимірів під тиском не перевищували 0.1% для використаних значень магнітного поля, близьких до  $H \sim 0.1$  Тл. Поле створювалося за допомогою звичайного (НЕ надпровідного) соленоїда з геометричними параметрами, аналогічними надпровідній котушці, використовуваної в роботах [29, 30]. Експериментальні залежності  $\chi$  (P), представлені на рис. 2.2, виявляються лінійними і визначають значення похідної  $d \ln \chi / dP$ , що наведена в табл. 2.1.

### 2.3 Результати розрахунків.

Для аналізу отриманих експериментальних результатів у дисертації використовувалися данні існуючих розрахунків електронної структури гадолінію [3].

Завдяки добре локалізованого характеру  $4f$ -електронів, гадоліній розглядається як хороша тестова система для різних реалізацій методів теорії функціонала густини (DFT) для рідкісноземельних матеріалів. За останні два десятиліття електронна структура та властивості основного стану гадолінію інтенсивно досліджувалися різними теоретичними групами, які використовували різні DFT методи і підходи (дивись, наприклад, роботи [60, 61, 62, 63, 64, 65, 66, 67, 68, 69, 70]). З самого початку, для опису  $4f$ -електронів був вибір вважати їх або валентними, або остовими. Перший підхід є розумним, оскільки сім зайнятих  $4f$  станів лежать нижче енергії Фермі ( $E_F$ ), а незайняті  $4f$ -стани з протилежним спіном розташовуються вище  $E_F$ , в той час опис  $4f$ -електронів як остовних заснована на локалізованому характері цих електронів. У ряді розрахунків в рамках DFT методу показано,

що основний ФМ стан може бути отримано для НСР гадолінію, якщо  $4f$ -електрони розглядаються як остовні [61, 62, 64, 65, 66, 66], тоді як АФМ основний стан було передвіщено, якщо  $4f$ -електрони вважати валентними (див. [60, 63, 64, 65, 66, 67, 70] і посилання в них). Нещодавно було показано, що ФМ основний стан Gd може бути отримано для валентних  $4f$  - станів з використанням або LDA + U підходу [65, 68, 69], або методу SIC-LSDA [58]. В обох підходах  $4f$ -стани зі спіном вгору опускаються на 10 еВ нижче енергії Фермі, в той час як  $4f$  -стани зі спіном вниз зрушені вище  $E_F$ , зменшуючи вклад  $4f$  -стану в щільність електронних станів (DOS)  $N(E)$  при  $E_F$ . Для аналізу експериментальних даних по ефектах тиску, були використані розрахунки з перших принципів залежно від об'єму електронної структури і магнітних властивостей Gd і еталонного тривалентного Lu [3]. В основному стані обидва метали мають гексагональну щільно упаковану (НСР) структуру. Для цих розрахунків був використаний метод повного потенціалу з релятивістськими поправками в рамках лінійної комбінації «маффін-тін» орбіталей (FP-ЛМТО, код RSPt [71, 72, 73]), а також ЛМТО метод в наближенні атомних сфер (код ЛМТО-ASA див. роботи [77, 75, 76, 77]). Обмінно-кореляційний потенціал визначався в наближенні локальної спінової густини (LSDA) теорії функціонала густини (DFT) [78]. У розрахунках FP-ЛМТО базовий набір для Gd і Lu включав  $6s$ ,  $6p$ ,  $5d$  і  $5p$ -орбіталі, при цьому  $5p$ -стану розглядалися як псевдовалентні, тобто зонні. В обох FP-ЛМТО і ЛМТО-ASA підходах,  $4f$ -стани трактувалися повністю релятивістськи як спин-поляризовані стани відкритих остовів, які дають внесок в загальну спінову щільність, але не гібридизуються з електронами провідності. Використання підходу відкритого остова виправдовується успішним описом з його допомогою ФМ стану [61, 62, 64, 70] і поверхні Фермі НСР гадолінію [61]. Розрахована густина електронних станів зі спіном вгору і зі спіном вниз

для ФМ стану гадолінію для теоретичного рівноважного об'єму представлені на рис. 2.4.

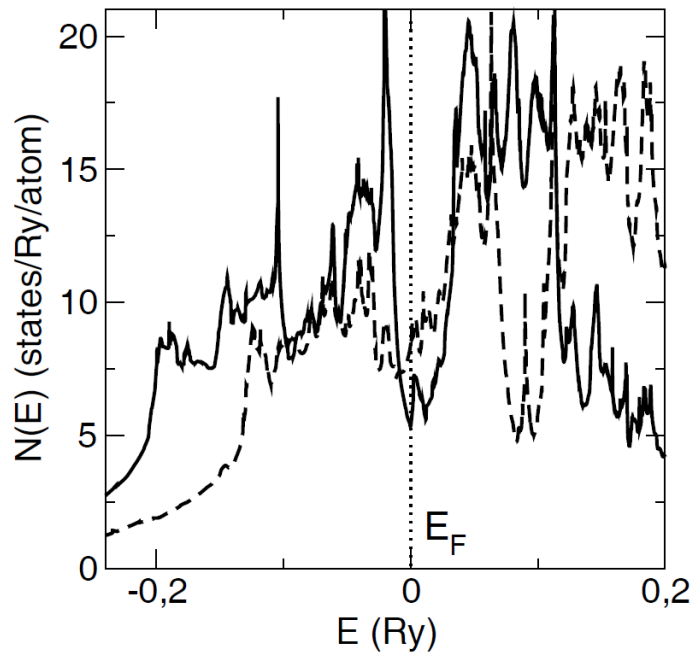


Рис. 2.4. Розрахована густина електронних станів спін-вгору (суцільна лінія) і спін-вниз (пунктирна лінія) електронних станів ФМ Gd. Рівень Фермі розміщується в нулі і відзначений вертикальною пунктирною лінією.

Результати розрахунків із роботи [3] для об'ємних і магнітних властивостей Gd наведені в таблиці 2.2. Для ФМ стану гадолінію індукований магнітний момент *spd*-електронів провідності виявляється рівним  $\approx 0.67\mu_B$ , на додаток до  $7.0 \mu_B / \text{Gd}$  від наполовину заповненої *4f*-оболонки. Таким чином, отримане теоретичне значення узгоджується з магнітним моментом гадолінію, що спостерігався експериментально ( $7.63\mu_B/\text{Gd}$  [61]). Були також проведені розрахунки повних енергій в залежності від атомного об'єму  $E(V)$  з експериментальним значенням *c/a* співвідношенням ( $c/a = 1.59$ ). Розрахунки проводилися для ФМ і спрощеної спін-виродженої парамагнітної (PM) фази гадолінію. Розрахунки повної енергії підтвердили стабілізацію ФМ стану, з різницею енергій  $\Delta E = E_{\text{PM}} - E_{\text{FM}} \approx 4$  (мРідб / атом) між ФМ і ПМ основними станами. Ця різниця енергій має

розумний порядок величини, який можна порівняти з експериментальним значенням температури Кюрі (293 К). Відповідно, розрахункова величина модуля всебічного стиснення ( $B \simeq 46$  ГПа) дещо перевищує його експериментальні значення ( $B = 37.9 \div 41.3$  ГПа [61]). Це, ймовірно, пов'язано з відомою тенденцією переоцінки зв'язку в LSDA підході [71, 72].

#### 2.4. Обговорення.

Виходячи із закону Кюрі-Вейса для поведінки  $\chi$  (Т), величина  $d \ln \chi / dP$  визначається, головним чином, залежністю від тиску парамагнітної температури Кюрі  $\Theta$ :

$$\frac{d \ln \chi}{dP} = \frac{d \ln C}{dP} + \frac{1}{T - \Theta} \frac{d\Theta}{dP} \cong \frac{\chi}{C} \frac{d\Theta}{dP}. \quad (2.1)$$

Постійна Кюрі  $C$  виявилася близькою до її значенням для вільного іона  $Gd^{3+}$  із конфігурацією  $f^7$  і незалежною від тиску до 2 кбар в межах похибки експерименту. Відповідно до формули (2.1), значення похідної  $\Theta$  по тиску визначається нахилом лінійної апроксимації залежності  $d \ln \chi / dP$  від  $\chi$  на рис. 2.3. Отримана величина похідної,  $d\Theta/dP = -14.9 \pm 0.3$  К / ГПа, виявилася в прекрасній згоді з найбільш надійними даними для полікристалічного зразка гадолінію з роботи [47],  $dT_C/dP = -14.8 \pm 0.2$  К / ГПа. За допомогою експериментального значення об'ємного модуля  $B=39 \pm 1$  ГПа для Gd [59] отримуємо похідну за об'ємом,  $d \ln \Theta / d \ln V = 1.97 \pm 0.08$ . В рамках теорії середнього поля (див. [77, 75, 78, 79] і посилання в них) температура Кюрі рідкоземельних металів може бути оцінена як:

$$K_B T_C = \frac{1}{3} \chi_d^{eff} J_{4f5d}^2 (g_J - 1)^2 J(J + 1). \quad (2.2)$$

де  $\chi_{\text{eff}}$  - ефективна сприйнятливність  $d$ -зони,  $g_J$  - фактор Ланде,  $J_{4f5d}$  - локальний  $4f$  -  $5d$  обмінний інтеграл:

$$J_{4f5d} = \int g(\rho(r)) \phi_{4f}(r)^2 \phi_{5d}(r)^2 dr, \quad (2.3)$$

Тут  $\phi_{4f}(r)$  і  $\phi_{5d}(r)$  є парціальними хвильовими функціями, і  $g(\rho(r))$  - функціонал від електронної густини [78]. Необхідно відзначити, що для деяких ФМ рідкісноземельних систем рівняння (2.2) дає розумні значення температури Кюрі (наприклад, для сполук  $R\text{Co}_2$  [75]).

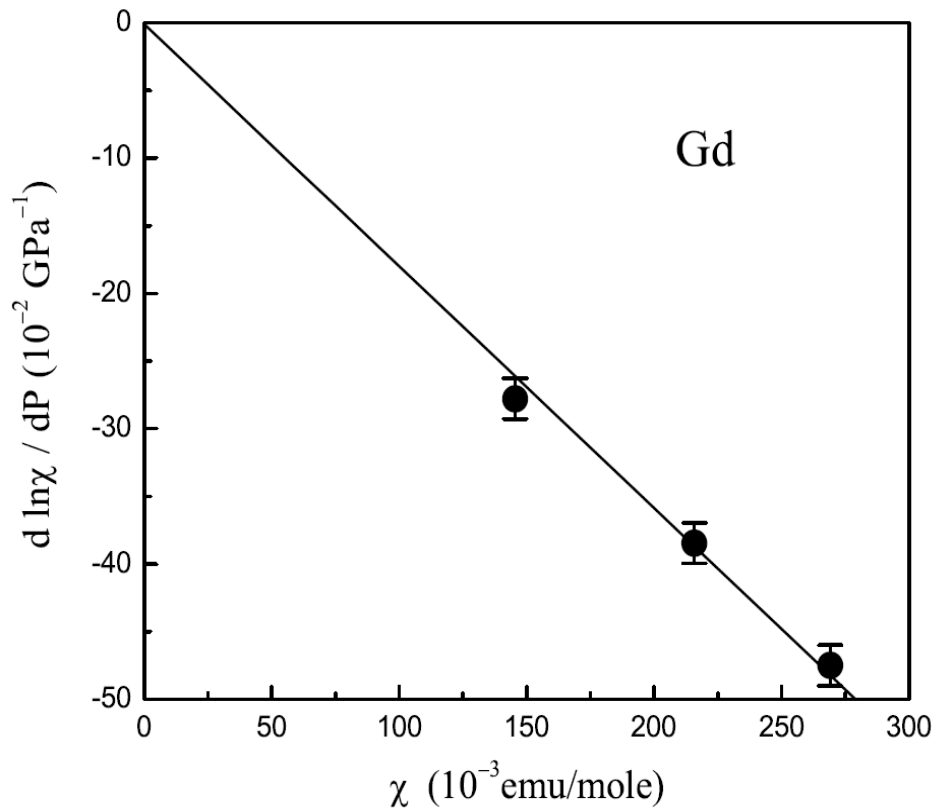


Рис. 2.3 Залежність похідної по тиску магнітної сприйнятливості при різних температурах.

Таблиця 2.2

Властивості ГЩУ Gd розраховані для ФМ і ПМ фаз з експериментальним значенням співвідношенням  $c/a = 1.59$ .  $V$  - рівноважний атомний об'єм,  $B$ - об'ємний модуль, локальний магнітний момент  $M$  і різниці енергій  $\Delta E$  по відношенню ФМ до основного стану.

стан/метод	$V$ ,(атом.од.3)	$B$ (ГПа)	$M$ ( $\mu_B$ )	$\Delta E$ (Ридб)
ФМ, FP-LMTO	209.8	46.2	7.68	0
ПМ, FP-LMTO	208.3	45.7	–	+0.004
ФМ, ASA	210.6	45.5	7.66	0
ФМ, експеримент	220.2 [43]	39 [56]	7.63 [45]	–

В роботі [3] використовували рівняння (2.2), щоб визначити, чи є ця теорія середнього поля придатною для опису експериментальних даних про вплив тиску на  $T_C$  в гадолінію. Для того, щоб оцінити величину ефективної сприйнятливості  $d$ -станів в рівнянні (2.2), були виконані першопринципні розрахунки обмінно-посиленої спінової сприйнятливості парамагнітного гадолінію і еталонного металу лютецію. Парамагнітні сприйнятливості і їх залежність від об'єму були обчислені в рамках модифікованого методу FP-LMTO [72], в якому облік зовнішнього магнітного поля  $H$  здійснювався включенням в FP-LMTO гамільтониан оператора Зеємана  $H(2s+1)$ .

Ефективна сприйнятливість  $d$ -станів, що входить у вираз (2.2), може бути визначена наступним чином (див. [75].):

$$\chi_d^{eff} \cong \frac{2m_d}{J_{4f5d}m_{4f}}. \quad (2.4)$$

Таблиця 2.3.

Похідні по тиску магнітних властивостей Gd. Розрахунок проводився для ПМ стану, посилення на метал Lu, і ФМ стану з  $4f$ -момент оболонки рівним  $1\mu_B$ , у відповідному порядку.

Розрахунок	Gd (ПМ)	Lu	Gd (ФМ, $M_{4f} = 1\mu_B$ )
$d\ln\chi_{spin}/dP$ , Мбар <sup>-1</sup>	-7.3	-7.1	-7.0
$d\ln J_{4f5d}/dP$ , Мбар <sup>-1</sup>	1.3	-	1.3
$d\ln T_C/dP$ , Мбар <sup>-1</sup>	-4.7	-4.5	-4.4
Експеримент			
$d\ln\Theta/dP$ , Мбар <sup>-1</sup>	-5.05 ± 0.10 (наші результати)		
$d\ln T_C/dP$ , Мбар <sup>-1</sup>	-4.78 ± 0.07 (монокристал) [44]		
$\ln T_C/dP$ , Мбар <sup>-1</sup>	-5.05 ± 0.07 (полікристал) [44]		

Для того, щоб оцінити ефективну сприйнятливість  $d$ -станів Gd, крім спрощеного парамагнітного підходу була також використана процедура, вперше запропонована в роботі [75] для сполук  $R\text{Co}_2$ . Вона включала самоузгоджені розрахунки індукованого магнітного моменту  $m_d$  спін-поляризованих зонних  $d$ -станів Gd зі зменшеним спіновим моментом  $4f$ -оболонки  $m_{4f} = 1\mu_B$ . Розрахункова залежність  $m_d$  від об'єму виявляється лінійною в безпосередній близькості до його експериментального значення, як це можна бачити на рис. 2.5. Відповідно до формули (2.2), залежність температури Кюрі  $T_C$  від всьобічного тиску може бути представлена у вигляді:

$$\frac{d\ln T_C}{dP} \cong 2 \frac{d\ln J_{4f5d}}{dP} + \frac{d\ln \chi_{spin}}{dP}. \quad (2.5)$$

Аналогічним чином може бути описана залежність  $T_C$  від одновісного тиску:

$$\frac{d \ln T_C}{dP_C} \cong 2 \frac{d \ln J_{4f5d}}{dP_C} + \frac{d \ln \chi_{spin}}{dP_C}. \quad (2.6)$$

Підставляючи в рівняння (2.5) розрахункові похідних  $J_{4f5d}$  і  $\chi_{spin}$  по тиску з

Таблиця 2.4

Похідні по одноосьовому тиску магнітних властивостей Gd. Розрахунок проводилися для ПМ стану, посилення на метал Lu, і ФМ стану з 4f-момент оболонки рівним  $1\mu_B$ , у відповідному порядку.

	Gd (ПМ)	Lu	Gd (ФМ, $M_{4f} = 1\mu_B$ )
$d \ln \chi_{spin} / dP_C$ , Мбар <sup>-1</sup>	-2.7	-13.4	-5.4
$d \ln J_{4f5d} / dP_C$ , Мбар <sup>-1</sup>	0.46	-	0.46
$d \ln T_{theor} / dP_C$ , Мбар <sup>-1</sup>	-1.7	-12.5	-4.5

таблиці 2.3, отримуємо теоретичні оцінки  $d \ln T_C / dP$  для Gd, які також наведені в таблиці 2.3. Примітно, що всі три використаних підходи в оцінці  $\chi_{eff}$  дають близькі значення похідних  $T_C$  по тиску, які знаходяться в згоді з отриманим нами експериментальним значенням  $d \ln \Theta / dP = -5.05 \pm 0.10$  Мбар<sup>-1</sup>, а також з літературними даними (таблиця 2.3). Слід зазначити, однак, що підхід середнього поля (2.2) дає занадто високі значення температури Кюрі для всіх розрахованих сприйнятливостей  $\chi_{spin}$  (близько 1000 К, порівняно з експериментальним значенням 293 К для Gd). Таким чином, сприйнятливості і обмінні параметри, розраховані для парамагнітних фаз Gd і еталонного Lu, не можуть забезпечити реалістичне значення температури в рамках теорії середнього поля (2.2).



Виявляється, що отримане значення похідної парамагнітної температури Кюрі Gd по тиску може бути використано для оцінки спонтанної зміни об'єму при магнітному впорядкуванні,  $\Delta V / V \equiv \omega_m$ , яке пов'язане з усередненим квадратом молярного магнітного моменту  $M^2$  (Т) (див. [80] і посилання в ній):

$$\omega_m(T) = \frac{c}{B} \langle M^2(T) \rangle \quad (2.7)$$

Тут  $c$  - модуль об'ємного стиснення, і  $B$  - константа магнітопружного зв'язку.

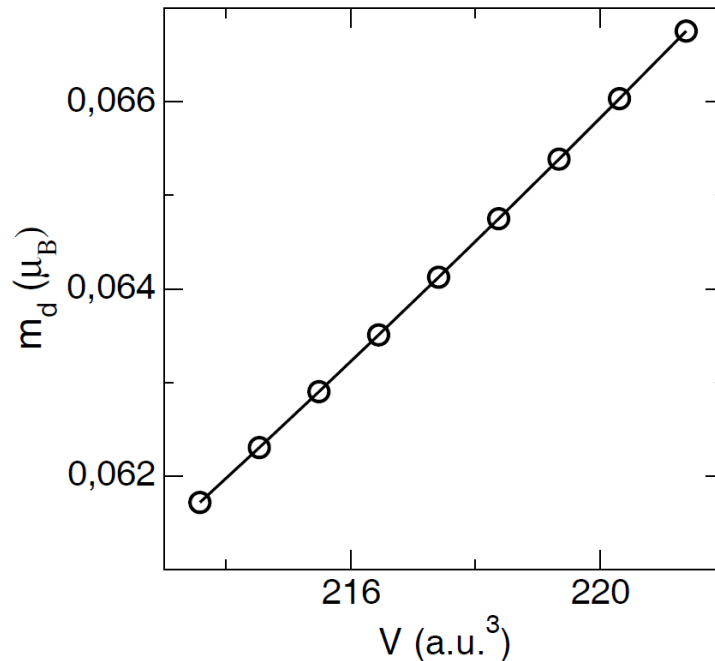


Рис. 2.5. Розрахований індукований магнітний момент  $m_d$  як функція атомного об'єму  $V$  для ФМ Gd зі зменшеною  $4f$ -оболонкою з спіновим моментом  $m_{4f} = 1\mu_B$ .

Остання може бути визначена для ПМ стану Gd за допомогою феноменологічного співвідношення [59]:

$$\frac{c}{B} = -\frac{1}{2\chi V} \frac{d \ln \chi}{dP}, \quad (2.8)$$

де  $\chi$  і  $V$  - молярна сприйнятливість і об'єм, відповідно. З рівняння (2.2) випливає:

$$\frac{1}{\chi} \frac{d \ln \chi}{dP} = -\frac{1}{C} \frac{d\Theta}{dP}. \quad (2.9)$$

Використовуючи експериментальні значення  $d\Theta/dP = -14.9 \text{ К / ГПа}$ , константи Кюрі  $C = 8.36 \text{ К} \cdot \text{е.м.о. / моль}$  і  $V = 19.9 \text{ см}^3$ , отримуємо оцінку  $c/B$  рівну

$$\frac{c}{B} = -\frac{1}{2VC} \frac{d\Theta}{dP} = (4.4 \pm 0.3) \cdot 10^{-12} (\text{моль/е.м.о.})^2 \quad (2.10.)$$

Підстановка в рівняння (2.7) отриманої оцінки  $c/B$  і експериментального значення молярного магнітного моменту Gd при  $T \rightarrow 0 \text{ К}$ ,  $M(0) = 4.2 \cdot 10^4 \text{ е.м.о. / моль}$  ( $7.63 \mu_B$  на атом Gd [48]), дає для величини зміни об'єму при магнітному переході оцінку  $\omega_m(0)=0.8\%$ . Ця оцінка розумно узгоджується з експериментальним значенням  $\omega_m(0)=0.5\%$ , яке випливає з вимірів теплового розширення для Gd [43]. Можна відзначити, що незважаючи на спрощене трактування парамагнітного стану гадолінію, обчислена різниця рівноважних атомних об'ємів для ФМ і ПМ станів  $((V_{\text{FM}} - V_{\text{PM}}) / V_{\text{FM}} = 0.7\%$ , дивись таблицю 2.3.) Також виявилася в якісній згоді з експериментальним значенням магнітооб'ємного ефекту. Звертаючись до розрахунків ефектів одноосного тиску в  $\Theta$  для гадолінію за формулою (2.6), відзначимо, що отримані значення похідних  $d \ln T_C / dP_C$  досить погано узгоджуються з експериментальними даними (див таблицю 2.4). Єдиний задовільний результат був отриманий з використанням ефективної сприйнятливості  $d$ -зони, яка була оцінена відповідно до рівняння (2.4) з розрахунків індукованого магнітного моменту  $md$  зі зменшеною спіноюю поляризацією  $4f$ -оболонки ( $m_{4f} = 1\mu_B$ ).

## 2.5. Висновок.

Запропоновано на прикладі гадолінію новий метод визначення залежності температури Кюрі від тиску, заснований на вимірюванні впливу тиску на магнітну сприйнятливість гадолінію в його парамагнітному стані. Розрахунки з перших принципів спінової сприйнятливості і обмінних інтегралів були використані в рамках підходу середнього поля (2.2) для оцінки  $T_C$  Gd і її залежності від всебічного і одновісьового тиску. Цим способом отримано розумний опис величини ефекту всебічного тиску. Отримані експериментальні дані разом з результатами першопринципових розрахунків вказують на переважну участь зонних  $5d$ -електронів в непрямій обмінній взаємодії в феромагнітному Gd. Таким чином, магнітне впорядкування і особливості магнітних властивостей Gd навряд чи можуть бути пояснені в рамках простої схеми RKKY взаємодії. Проте, підхід середнього поля (2.2) приводить до завищених значень  $T_C$  і поганого опису ефектів одновісьового тиску. Ця розбіжність особливо очевидна, коли в розрахунках  $\chi_{\text{spin}}$  передбачається наявність вище  $T_C$  тільки немагнітних вироджених по спіну станів (Gd (ПМ) і Gd (Lu), див. Табл. 2.4), а виявилось, що там знаходяться неупорядковані локальні моменти. Також очевидно, що у визначенні магнітних властивостей важких рідкоземельних систем з ФМ упорядкуванням, зокрема - гадолінію, важливу роль відіграють спінові флуктуації, які повинні бути прийняті до уваги. Дослідження магнітооб'ємних ефектів може бути застосоване в подальших дослідженнях в якості корисного інструменту для ідентифікації ієрархії обмінних взаємодій і ефектів безладу в магнітних системах. Проте, потрібні більш виважені розрахунки сприйнятливості для важких рідкісноземельних об'єктів, які б брали до уваги наявність нерегульованих локальних магнітних моментів (DLM) при температурах вище магнітного переходу.

## РОЗДІЛ 3. ОСОБЛИВОСТІ МАГНІТНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ ТЕТРАБОРИДІВ $RB_4$ ( $R = Sm, Yb$ ). ЕФЕКТИ ТИСКУ.

### 3.1. Вступ.

Тетрабориди рідкісноземельних металів  $RB_4$  є ізоструктурні сполуки з тетрагональною кристалічною решіткою типу  $UB_4$  (просторова група  $P4/mbm$  [81]). Більшість з них є антиферромагнетиками з температурами Нееля  $T_N = 7 \div 44$  К, за винятком ферромагнетика  $PrB_4$  (температура Кюрі  $T_C = 25$  К) і сполук  $CeB_4$  і  $YbB_4$ , для яких характерний парамагнітний основний стан [81, 82, 83, 84]. Екзотичною особливістю тетраборидів важких рідкісноземельних металів ( $R = Tb \div Tm$ ) є наявність східцеподібних плато в їх намагніченості, як функції магнітного поля [85, 86, 87, 88, 89, 90, 91], характерних для специфічної димерної структури, топологічно еквівалентної решітці Shastry-Sutherland [92]. Велике розмаїття типів магнітного впорядкування в поєднанні з супутніми структурними переходами [93, 94, 95, 96] обумовлює широке коло експериментальних і теоретичних досліджень цього сімейства тетраборидів. У той же час залишаються набагато менш вивченими магнітні властивості тетраборидів  $RB_4$  з  $R = Ce, Sm$  і  $Yb$ , які проявляють ознаки нестійкості  $4f$ -оболонки. Однією з таких ознак є відхилення параметрів кристалічної решітки від їх монотонної поведінки уздовж лантаноїдного ряду для ізоструктурних сполук  $RB_4$ , в яких рідкісноземельні іони знаходяться в тривалентному стані.

Як видно из рис. 3.1, ці відхилення найбільш виразно проявляються для тетраборидів церію і ітербію, тоді як у разі самарію дані про параметри решітки є неоднозначними і вимагають уточнення. Оскільки об'єм  $R$ -іона тісно пов'язаний з його валентністю, можна припускати, що в сполуках  $CeB_4$ ,  $SmB_4$  і  $YbB_4$  має місце відхилення валентності  $R$ -іонів від значення  $3+$  і може

реалізуватися стан проміжної валентності. Найбільшу чутливість до валентного стану  $R$ -іона в рідкісноземельних сполуках виявляють їх магнітні властивості.

При цьому ефективним індикатором проміжної валентності виявляється велике значення ефектів тиску на магнітну сприйнятливість, яке спостерігається, наприклад, в сполуках церію, самарію і ітербію [99, 100, 101]. Основне завдання даної роботи полягає в детальному дослідженні і аналізі магнітної сприйнятливості і її поведінки під тиском в тетраборидах

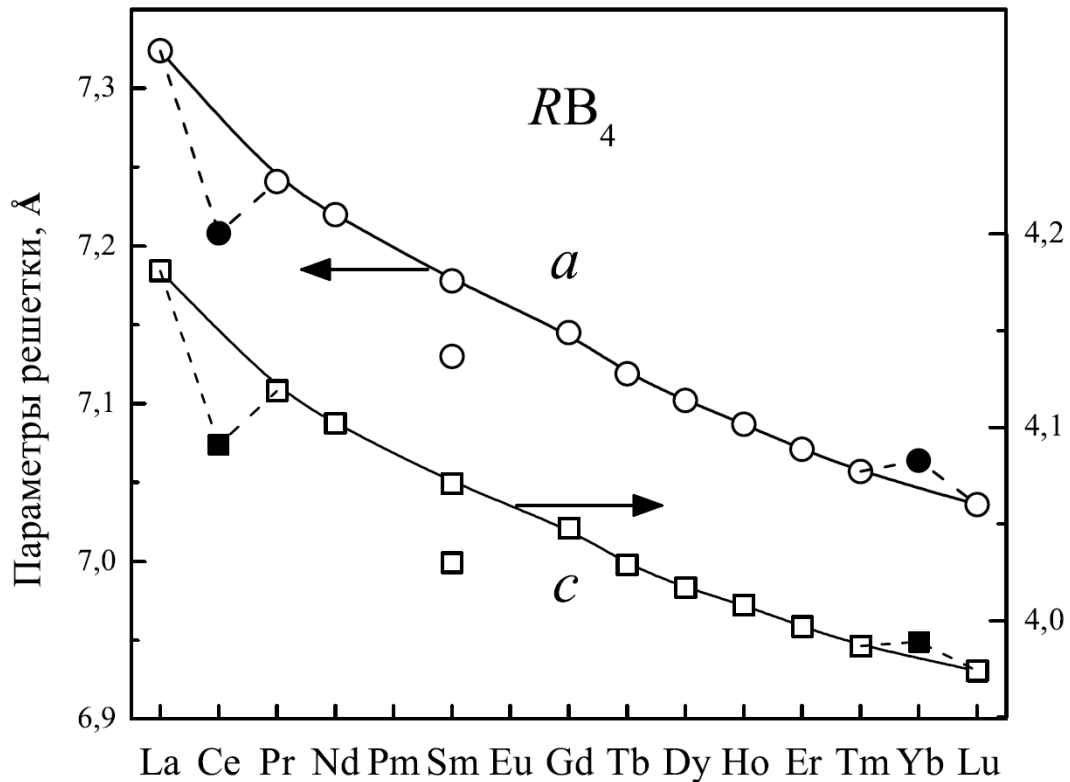


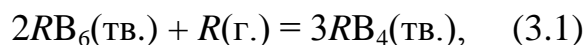
Рис. 3.1. Експериментальні значення параметрів кристалічної решітки в сполуках  $RB_4$  для  $R = \text{La-Lu}$  з роботи [97]. Суцільна лінія з'єднує дані для тетраборидів, в яких  $R$ -іон знаходиться в трьохвалентном стані. Більш низькі значення параметрів для  $\text{SmB}_4$  взяті з роботи [98].

$\text{SmB}_4$  і  $\text{YbB}_4$  з метою з'ясування природи магнетизму і валентного стану  $R$ -

іона в цих сполуках, отримані дані доповнені літературними даними теоретичних розрахунків в рамках наближення локальної спінової густини (LSDA) для цих сполук.

### **3.2. Деталі експерименту, результати для сполук SmB<sub>4</sub>, YbB<sub>4</sub> і їх обговорення.**

Зразки отримані із інституту проблем матеріалознавства у Києві. При синтезі тетраборидів  $RB_4$  ( $R = \text{Sm}, \text{Yb}$ ) в якості вихідних продуктів використовувалися їх гексабориди і чисті самарій і ітербій. Процес проводився при температурах порядку 800-1000°C з урахуванням високих значень пружності пари цих металів у вакуумі і термодинамічної активності молекул газу по реакції



де символи (тв.) і (г.) позначають відповідно тверду і газоподібну фазу реагентів. Приготування здійснювалося в кілька стадій до досягнення маси кінцевого продукту, близькою до розрахункової. Завершальний гомогенізований віджиг при температурі 1300-1350°C дозволив отримати однофазні зразки тетраборидів у вигляді дрібнозернистого порошку. Проведений рентгеноструктурний аналіз підтвердив тетрагональний тип кристалічної структури зі значеннями параметрів решітки близькими до відомих з літератури даних. Температурна залежність магнітної сприйнятливості зразків вимірювалася в інтервалі  $T = 4.2 \div 300$  К з використанням надпровідного квантового інтерференційного пристрою (SQUID) в магнітному полі 0.05 Тл. Зразки готувалися заповненням вихідним порошком капсули з алюмінієвої фольги і мали форму циліндра діаметром близько 3 мм і приблизно такої ж висоти. Відповідний внесок фольги в сприйнятливість враховувався, виходячи із слабкого і незалежного від

температури парамагнетизму алюмінію з  $\chi = 0.7 \times 10^{-6}$  е.м.о./г. Вимірювання магнітної сприйнятливості зразків в умовах тиску газоподібного гелію Р до 2 кбар були виконані при фіксованих температурах 78 і 300 К за допомогою маятникового магнітометра, розміщеного безпосередньо всередині камери високого тиску [29]. В цьому випадку капсула з алюмінієвої фольги, заповнена порошком досліджуваного тетрабориду, мала форму паралелепіпеда з розмірами близько  $2.4 \times 4 \times 10$  мм<sup>3</sup>. Виміри проводилися в магнітному полі 1.7 Тл і їх відносна похибка не перевищувала 0.05% з урахуванням вкладу матеріала капсули. Температурна залежність власної магнітної сприйнятливості SmB<sub>4</sub>, отримана корекцією вимірюваних даних на величину невеликого низькотемпературного вкладу домішок (~ 1%) вільних іонів Sm<sup>3+</sup>, що представлені на рис. 3.2. Максимум, що спостерігається в  $\chi(T)$  при T<sub>N</sub> = 23 К, відповідний температурі антиферромагнітного переходу, задовільно узгоджується з наведеною в літературі величиною T<sub>N</sub> = 25 К [102] і 26 К [85]. В цілому, загальний вид залежності  $\chi(T)$  також близький до відомих літературних даних [102, 85] Як відомо [103], особливості магнітних властивостей самарію і його сполук пов'язані з тим, що у іонів Sm<sup>3+</sup> (а також Eu<sup>3+</sup>) найближчі збудженні мультиплети відокремлені від мультиплета основного стану іона порівняно невеликим енергетичним інтервалом, що призводить до помітного парамагнітного вкладу в їх сприйнятливості,  $\chi_{vv}$ , розглянутому вперше Ван Флеком і Франком [107]. Зокрема, для іонів Sm<sup>3+</sup> оцінка цього вкладу за формулою, наведеною в [108], становить:

$$\chi_{vv} = N_A \frac{2\mu_B^2(L+1)S}{3(J+1)\Delta} \cong 0,68 \times 10^{-3} \text{ е.м.о./моль} \quad (3.2)$$

де N<sub>A</sub> - число Авогадро,  $\mu_B$  - магнетон Бора, L, S і J - квантові числа орбітального, спинового і повного моментів,  $\Delta$  - різниця енергій основного <sup>6</sup>H<sub>5/2</sub> і збудженого <sup>6</sup>H<sub>7/2</sub> мультиплетів іона Sm<sup>3+</sup>, що дорівнює 1100 см<sup>-1</sup> [106].

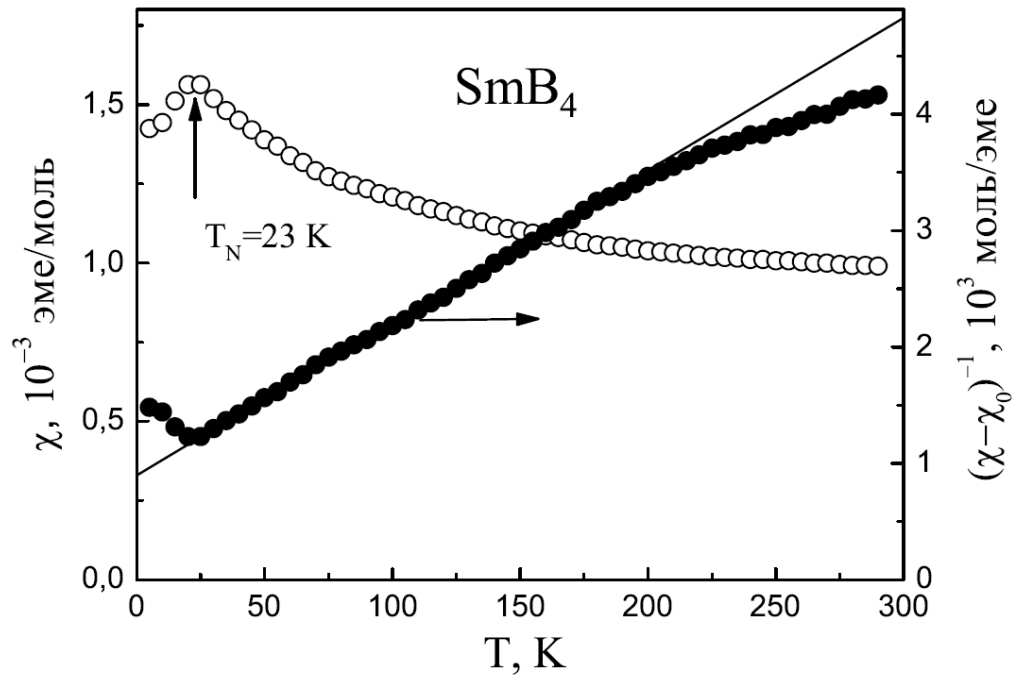


Рис. 3.2. Температурна залежність магнітної сприйнятливості  $\text{SmB}_4$  та її апроксимація законом Кюрі–Вейса (суцільна пряма лінія, див. текст).

Іншим проявом малості параметра  $\Delta$  є поява вже при кімнатній температурі помітного вкладу більш магнітних станів збудженого мультиплету. З урахуванням вищесказаного магнітна сприйнятливості  $\text{SmB}_4$  може бути наближено представлена в вигляді:

$$\chi(T) \cong \chi_0 + \frac{C_0}{T - \Theta} + \frac{8C_1}{6T} \exp(-\Delta/kT) \quad (3.3)$$

де  $\chi_0$ ,  $C_0$  і  $\Theta$  - параметри закону Кюрі–Вейса, що описують внесок в сприйнятливості основного стану іона  $\text{Sm}^{3+}$ ,  $C_1$  - константа Кюрі збудженого стану, коефіцієнт  $(8/6)$  - відношення кратності  $2J + 1$  збудженого і основного мультиплетів. Як видно з рис. 3.2, для  $T_N \leq T \leq 200$  К температурна залежність сприйнятливості добре описується першими двома членами в



правій частині (3.3) при значеннях параметрів:  $\chi_0 = 0.75 \times 10^{-3}$  е.м.о./ моль,  $\Theta = -70$  К і  $C_0 = 0.0763$  К · е.м.о. / моль (пряма лінія на рис. 3.2). Знайдена величина  $C_0$  відповідає значенню ефективного магнітного моменту іона  $\text{Sm}^{3+}$  в основному стані  $\mu_{\text{eff}} = 0.78$   $\mu_{\text{B}}$ . Наведені результати близькі до аналогічних даних роботи [98], що були отримані для монокристалічного зразка  $\text{SmB}_4$ :  $\chi_0 = 0.84 \times 10^{-3}$  е.м.о. / моль,  $\Theta = -103$  К і  $\mu_{\text{eff}} = 0.82$   $\mu_{\text{B}}$ . Як видно з рис. 3.2, при  $T \geq 200$  К в температурній залежності сприйнятливості вже починає проявлятися внесок збудженого мультиплета. Виходячи з наближеної оцінки величини цього внеску для  $T = 300$  К, знаходимо значення  $C_1 = 1.2 \pm 0.1$  К · е.м.о. / моль, що збігається в межах експериментальної похибки з величиною  $\approx 1.115$  К · е.м.о. / моль з роботи [98]. Відповідна величина ефективного моменту для першого збудженого мультиплета іона  $\text{Sm}^{3+}$  становить близько 3  $\mu_{\text{B}}$ . Розумна згода наведених вище значень параметрів, що описують температурну залежність магнітної сприйнятливості  $\text{SmB}_4$  на рис. 3.2, з аналогічними літературними даними для монокристалічної сполуки [98], дозволяє сподіватися на достатньо гарну якість використаного в роботі полікристалічного зразка. Відзначимо також, що знайдена величина  $\chi_0$  практично збігається з наведеною в (3.2) оцінкою  $\chi_{\text{VV}}$ , що свідчить про домінуючий внесок парамагнетизму Ван-Флека в магнітну сприйнятливості сполуки  $\text{SmB}_4$ . На відміну від тетрабориду самарію, в сполуці  $\text{YbB}_4$  внесок Ван-Флека практично відсутній і його магнетизм визначається відносно великим значенням ефективного моменту іонів ітербію, який для  $\text{Yb}^{3+}$  дорівнює  $\mu_{\text{eff}} = 4.54$   $\mu_{\text{B}}$ . Температурна залежність магнітної сприйнятливості  $\text{YbB}_4$  приведена на рис. 3.3. Як видно, поведінку  $\chi(T)$  для нашого полікристалічного зразка збігається з даними роботи [85], отриманими теж на полікристалах. У той же час в області низьких температур обидва ці результату помітно відрізняються від усереднених даних роботи [102] для монокристалічного зразка. Імовірно, ця відмінність обумовлена присутністю

в обох полікристалічних зразках домішкового вкладу вільних іонів  $\text{Yb}^{3+}$  в кількості близько 1,5 ат.%. Однією з важливих особливостей сполуки  $\text{YbV}_4$  є сильна анізотропія його магнітної сприйнятливості при відсутності магнітного впорядкування аж до найнижчих температур експерименту [102]. Аналогічна анізотропія спостерігається в парамагнітній фазі спорідненої сполуки  $\text{TmV}_4$  [86] і обумовлена ефектами кристалічного поля.

У разі сильної анізотропії спроба аналізу температурної залежності сприйнятливості в полікристалічному зразку (рис. 3.3) в рамках закону Кюрі-Вейса призводить до некоректних значень його параметрів. Тому нижче ми зупинимося на результатах такого аналізу даних для монокристалічного зразка  $\text{YbV}_4$  з роботи [102] для компоненти сприйнятливості  $\chi \parallel (\text{H} \parallel \text{c})$ , яка є домінуючою в області низьких і помірних температур. Виходячи з експериментальних даних роботи [105], для  $70 \leq T \leq 350$  К залежність  $\chi \parallel (T)$  можна описати у вигляді  $\chi \parallel (T) = C / (T - \Theta)$  при значенні параметрів  $C = 2,05$  К · е.м.о. / моль і  $\Theta = -140$  К. Із значення константи Кюрі  $C$  випливає величина ефективного магнітного моменту  $\mu_{\text{eff}} = 4.05 \mu_B$ , що виявляється істотно нижче його значення для тривалентного іона ітербію ( $4.54 \mu_B$ ). Цей факт, поряд із помітним відхиленням параметрів решітки в  $\text{YbV}_4$  від їх поведінки уздовж ряду  $R^{3+}\text{V}_4$  (рис. 3.1), вказує на стан проміжної валентності іона ітербію в розглянутому тетрабориді внаслідок флуктуацій між станами іона з конфігураціями  $4f^{13}5d$  ( $\text{Yb}^{3+}$ ) і  $4f^{14}$  ( $\text{Yb}^{2+}$ ). Оскільки для стану  $\text{Yb}^{2+}$  магнітний момент іона дорівнює нулю, магнетизм сполуки визначається відносним часом перебування іона в стані  $\text{Yb}^{3+}$ , тобто його заселеністю  $n$ . Величина  $n$  знаходиться зі співвідношення  $C = nC_0$  ( $C_0$  - константа Кюрі для іона  $\text{Yb}^{3+}$ ) дорівнює  $n = 0.8$ . Таким чином, оцінена валентність іона ітербію в  $\text{YbV}_4$  відповідає  $\text{Yb}^{2.8+}$ .

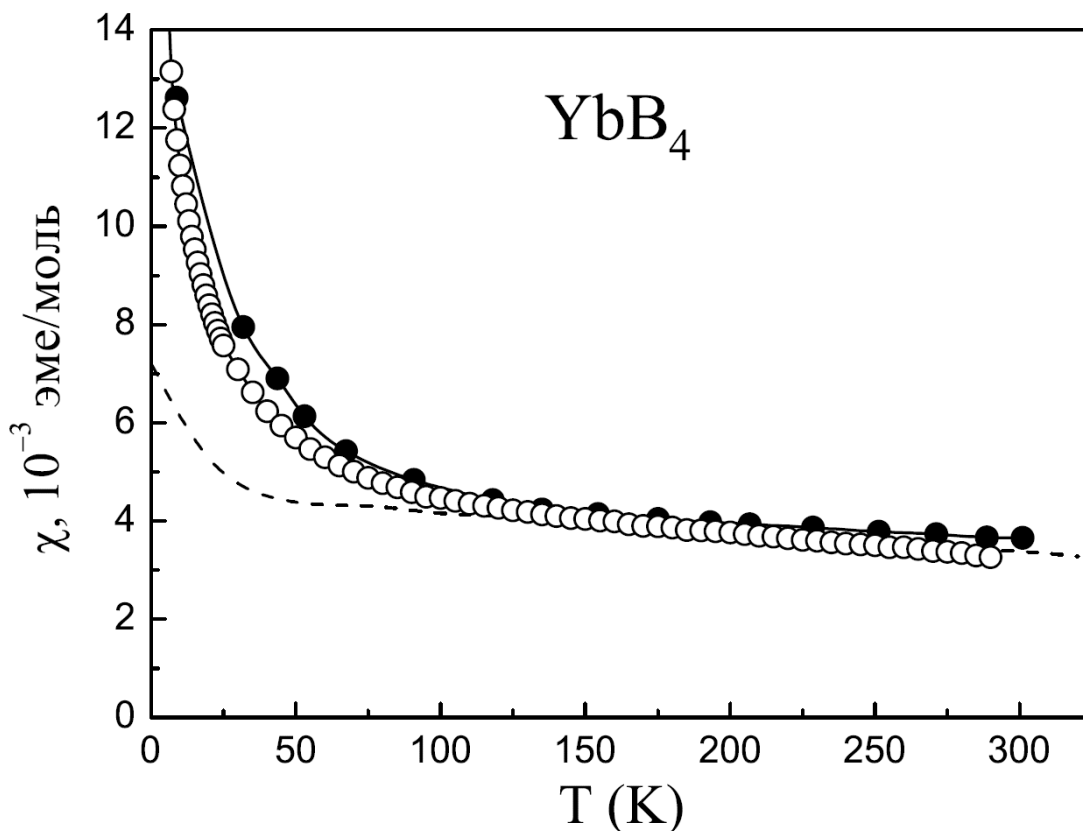


Рис. 3.3. Температурна залежність магнітної сприйнятливості  $\text{YbB}_4$ :  $\circ$  - наші дані,  $\bullet$  - дані роботи [85], пунктирна лінія - усереднені дані для монокристалічного зразка з роботи [102].

Звернемося тепер до розгляду впливу тиску на магнітну сприйнятливість досліджуваних сполук  $\text{SmB}_4$  і  $\text{YbB}_4$ . Представлені на рис. 3.4 типові експериментальні залежності сприйнятливості від тиску демонструють масштаб і знак ефекту, а також його лінійний, в межах експериментальної похибки, характер. Відповідні значення похідних магнітної сприйнятливості по тиску,  $d \ln \chi / dP$ , в сполуках  $\text{SmB}_4$  і  $\text{YbB}_4$  при  $T = 78$  і  $300$  К, наведені табл. 3.1 і свідчать про слабку залежність величини ефектів тиску від температури.

Ефект тиску, що спостерігається в магнітній сприйнятливості  $\text{SmB}_4$  визначається, головним чином, залежністю від тиску парамагнетизму Ван-

Флека, оскільки цей внесок в сприйнятливість є домінуючим, тобто  $d \ln \chi / dP = d \ln \chi_{VV} / dP$ . Згідно (3.2), величина  $\chi_{VV}$  визначається параметром  $\Delta$ , який, в свою чергу, тісно пов'язаний з константою екранування заряду ядра  $\sigma$  [108]:

$$\Delta \propto (Z - \sigma)^4 \quad (3.4)$$

В результаті, з урахуванням (3.2) і (3.4), знаходимо баричну похідну для константи екранування, що дорівнює:

$$\frac{d \ln \sigma}{dP} = \frac{d \ln \chi}{dP} \frac{Z - \sigma}{4\sigma} = -(0.15 \pm 0.05) \quad (3.5)$$

де були використані значення  $Z = 62$ ,  $\sigma = 33$  [108] і середнє значення  $d \ln \chi / dP = -0.7 \pm 0.3 \text{ Мбар}^{-1}$  для  $\text{SmB}_4$  з табл. 3.1. Отриманий результат свідчить про невелике ослаблення екранування заряду ядра при прикладанні всебічного тиску. Помітна додатня величина ефекту тиску на магнітну сприйнятливість, яка спостерігається в  $\text{YbB}_4$  (табл. 3.1), характерна для інтерметалічних сполук ітербію з проміжною валентністю [99, 100], що дозволяє віднести розглянутий тетраборід до цього класу сполук. Кількісною характеристикою впливу тиску в таких системах є барична похідна валентності  $\nu$  іона ітербію,  $d\nu / dP$ . Оскільки для  $\text{YbB}_4$  ефект тиску на магнітну сприйнятливість слабо залежить від температури (див. Табл. 3.1), можна вважати, що його значення визначається, головним чином, зміною заселення  $\text{Yb}^{3+}$  стану  $n$ , тобто справедливо співвідношення  $d \ln \chi / dP \approx d \ln n / dP$ . З урахуванням значень  $d \ln \chi / dP = 2.7 \text{ Мбар}^{-1}$  і  $n = 0.8$ , а також співвідношення  $\nu \equiv n + 2$ , отримуємо

$$\frac{d\nu}{dP} = 2.1 \pm 0.3 \text{ Мбар}^{-1} \quad (3.6)$$

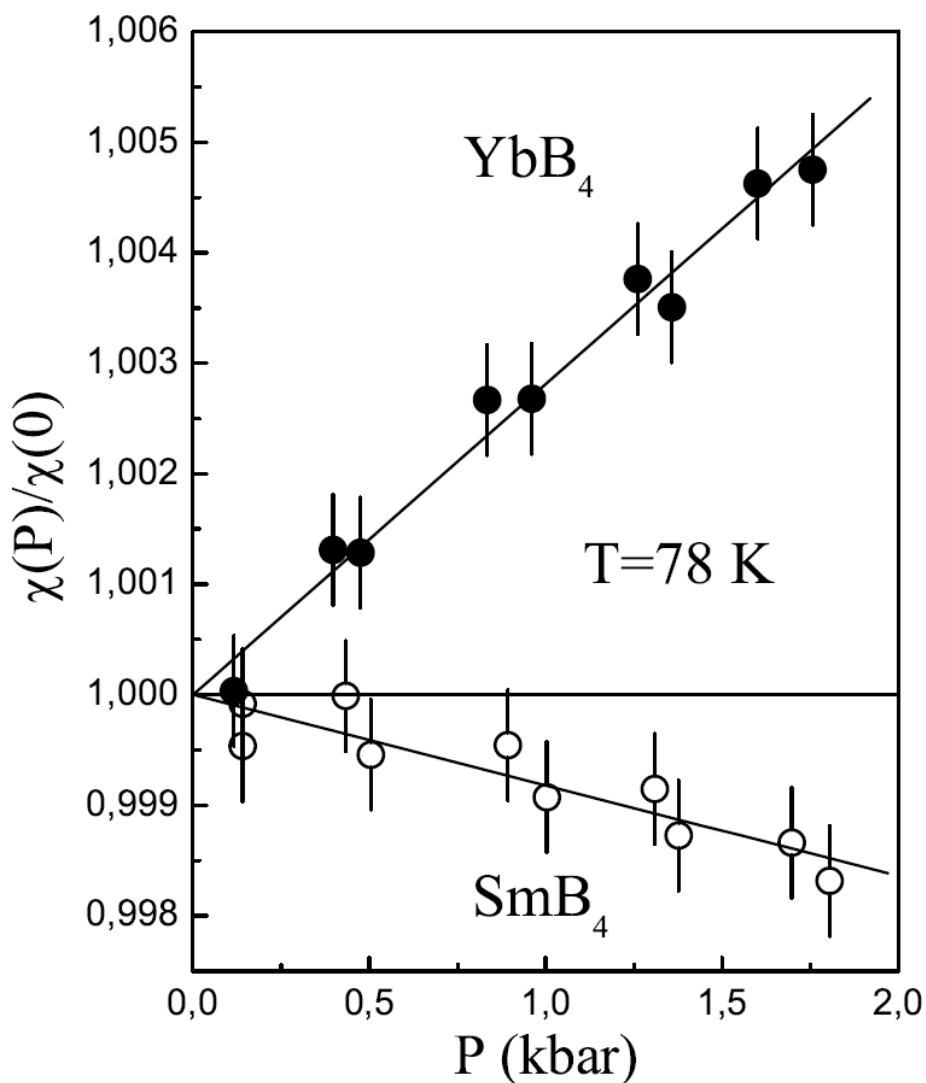


Рис. 3.4. Залежність від тиску магнітної сприйнятливості SmB<sub>4</sub> и YbB<sub>4</sub> при T = 78 K.

Знайдений в YbB<sub>4</sub> масштаб величини  $dv/dP$  і її знак є типовим для всього сімейства сполук з проміжною валентністю, включаючи не тільки сполуки ітербію [99, 108], але також сполуки самарію [100, 108, 109] і церію [107, 110]. Це відображає загальну закономірність зростання валентності РЗМ іона в таких сполуках при прикладанні високого тиску внаслідок часткової делокалізації 4f-електронів і їх переходу в зону провідності.

Таблиця 3.1.

Значення похідних магнітної сприйнятливості по тиску,  $d \ln \chi / dP$ , в сполуках  $\text{SmB}_4$  і  $\text{YbB}_4$  при  $T = 78$  і  $300$  К.

$T, \text{K}$	$d \ln \chi / dP, \text{Мбар}^{-1}$	
	$\text{SmB}_4$	$\text{YbB}_4$
78	$-0.8 \pm 0.3$	$+2.7 \pm 0.3$
300	$-0.6 \pm 0.3$	$+2.5 \pm 0.3$

### 3.3. Висновок

Проведені в роботі експериментальні дослідження магнітних властивостей тетраборидов самарію і ітербію дозволили уточнити валентний стан РЗМ іонів і пов'язані з ним особливості поведінки магнітної сприйнятливості цих сполук як функції температури і всебічного тиску. У сполуці  $\text{SmB}_4$  відзначається задовільний опис експериментальної залежності магнітної сприйнятливості від температури в рамках уявлень про тривалентний стан іона самарію і домінуючому вкладі парамагнетизму Ван-Флека. Стійкість  $4f$ -оболонки іона  $\text{Sm}^{3+}$  підтверджується малим значенням спостережуваного ефекта тиску.

Одним з важливих результатів роботи є підтвердження існування стану проміжної валентності іона ітербію в сполуці  $\text{YbB}_4$ , виходячи з величини і додатного знака ефекту тиску на магнітну сприйнятливість. Цей висновок узгоджується з оцінкою валентності ітербію  $\nu \sim 2.8$ , яка витікає з аналізу літературних даних про температурну залежність сприйнятливості.

Слід зазначити, що наведені в роботі значення валентності для іона ітербію в  $\text{YbV}_4$  розумно узгоджуються з величиною відхилення параметрів кристалічної решітки цієї сполуки від його поведінки уздовж  $\text{R}^{3+}\text{V}_4$  ряду (рис. 3.1). У той же час для  $\text{SmV}_4$ , де іон самарію вважається тривалентним, значення параметрів решітки з роботи [98], представлені на рис. 3.1 і передбачають помітно більш високі значення валентності, виявляються, мабуть, помилковими.

## РОЗДІЛ 4. ДІЯ ГІДРОСТАТИЧНОГО ТИСКУ НА МАГНІТНІ ВЛАСТИВОСТІ І ЕЛЕКТРОННУ СТРУКТУРУ СПОЛУК $RT_4Al_8$ ( $R = Sc, Y, La, Lu; T = Fe, Mn, Cr$ )

### 4.1. Вступ.

Сполуки  $RT_4Al_8$  ( $R$ - рідкісноземельний елемент,  $T = Fe, Mn, Cr$ ) кристалізуються в тетрагональну кристалічну структуру типу  $ThMn_{12}$  (рис. 4.1) і володіють великим різноманіттям магнітних властивостей [111, 112, 113, 114, 115]. Це різноманіття найбільш яскраво проявляється в сполуках з  $T=Fe$ , де при зниженні температури підгрітка заліза впорядковується при 100 - 150 К, в той час як в  $R$ -підгрітках магнітне впорядкування відбувається при 10 - 30 К [113]. При цьому обидва переходи в більшості випадків є антиферомагнітними (АФМ) і характеризуються складною магнітною структурою [116, 117, 118, 119]. Наявність двох магнітних підсистем дає можливість вивчати ієрархію  $Fe-Fe$ ,  $R-R$  і  $R-Fe$  обмінних взаємодій, що представляється безсумнівно цікавим, як для фундаментальної фізики магнітних явищ, так і для створення жорстких магнітних матеріалів з високим вмістом заліза [115].

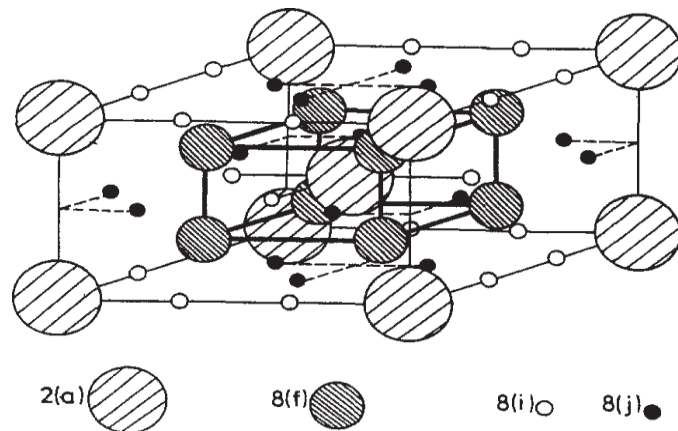


Рис. 4.1. Структура типу  $ThMn_{12}$ , в якій кристалізуються сполуки  $RT_4Al_8$ : атоми  $R$  займають положення 2 (a), атоми  $T$  - 8 (f), а атоми  $Al$  займають два типи положень - 8 (i) і 8 (j).



Зауважимо, що властивості сполук  $RT_4Al_8$  з немагнітними  $R$  елементами групи лантану ( $R = Sc, Y, La, Lu$ ) визначаються переважно підсистемами  $3d$ -металу. Слабка залежність магнітних властивостей від  $R$  елемента найбільш наочно виражена в сполуках  $RFe_4Al_8$ , що пояснюється домінуючим внеском в їх магнетизм  $3d$ -станів атомів заліза. В цьому випадку загальний вигляд температурної залежності магнітної сприйнятливості,  $\chi(T)$ , має чітко виражений максимум поблизу температури магнітного впорядкування, і її поведінка в парамагнітній області не підкоряється закону Кюрі-Вейса. Ще однією особливістю сімейства  $RFe_4Al_8$  є виявлення слідів надпровідникової фази в сполуках  $ScFe_4Al_8$  ( $T_c = 6$  K),  $YFe_4Al_8$  ( $T_c = 6$  K) і  $LuFe_4Al_8$  ( $T_c \sim 24$  K) при дослідженні температурної залежності їх поверхневого опору і теплоємності [120, 121], а також в  $YbFe_4Al_8$  за даними намагніченості [122]. І хоча не існує загальноприйнятої точки зору з цього питання [123], подальше його дослідження може виявитися корисним для вивчення зв'язку надпровідності з магнітним станом даного типу сполук. Необхідно відзначити помітний розкид існуючих літературних даних про магнітні властивості сполук  $RFe_4Al_8$ , що може бути обумовлено відмінностями технології приготування зразків і високою чутливістю їх характеристик до відхилень від стехіометрії. Більш однозначні відомості про магнітні властивості отримані для сполук  $RMn_4Al_8$  з немагнітними  $R$  елементами [124, 125]. У цій системі не відзначається магнітного впорядкування, а максимумами в залежності  $\chi(T)$ , які спостерігаються при високих температурах (200-400 K) обумовлені, очевидно, характером зонної структури. Особливістю сполуки  $RMn_4Al_8$  є помітний прояв в їх магнетизмі ефектів хімічного тиску, що підтверджується аномально високою залежністю магнітної сприйнятливості  $LaMn_4Al_8$  від зовнішнього тиску [124]. Облік цього чинника є досить важливим при порівнянні властивостей системи  $RMn_4Al_8$  і, можливо, всього сімейства сполук  $RT_4Al_8$ . На жаль, практично повністю відсутні відомості про

магнетизм сполук  $RCr_4Al_8$ , для яких відомі лише дані про залежність  $\chi(T)$  для  $LuCr_4Al_8$  в обмеженому інтервалі температур [114]. В цілому слід зазначити, що природа магнітних властивостей сімейства  $RT_4Al_8$  до теперішнього часу вивчена слабо. Це пов'язано, зокрема, і з відсутністю детальних теоретичних розрахунків електронної структури цих сполук, за винятком двох робіт [119, 126], присвячених магніто-впорядкованому стану сполук  $YFe_4Al_8$  і  $LuFe_4Al_8$ . У даній роботі проведено дослідження особливостей електронної структури і магнітних властивостей сполук  $RT_4Al_8$  з немагнітними елементами  $R = Sc, Y, La$  і  $Lu$ , їх еволюції в ряду 3d-металів  $T = Cr, Mn, Fe$ , а також їх залежності від міжатомної відстані. Експериментальні дослідження залежності магнітної сприйнятливості від температури і всебічного тиску проведені для деяких представницьких сполук цього ряду. Для розглянутого сімейства в рамках наближення функціоналу електронної густини виконані систематичні розрахунки електронної структури і парамагнітної сприйнятливості, включаючи їх залежність від об'єму елементарної комірки.

#### 4.2. Деталі експерименту і результати.

Вимірювання температурної залежності магнітної сприйнятливості полікристалічних зразків  $YFe_4Al_8$  і  $YMn_4Al_8$  проводилися в інтервалі температур 4-300 К з використанням СКВІД-магнітометра. Наведені на рис. 4.2 залежності  $\chi(T)$  для  $YFe_4Al_8$  разом з прикладами літературних даних для  $ScFe_4Al_8$  [127] і  $LuFe_4Al_8$  [112] мають схожий вигляд і характеризуються максимумом при температурі близько 100 К, що ототожнюється з температурою Нееля  $T_N$ . Положення максимуму залежить від величини магнітного поля і для зручності порівняння наведені дані відповідають приблизно однаковій величині поля близько 20 кЕ. Близький характер поведінки  $\chi(T)$  в сполуках  $RFe_4Al_8$  (рис. 4.2) і його слабка залежність від  $R$ -елемента передбачає домінуючу роль підсистеми заліза в магнетизмі даного

сімейства. Відзначимо, що в парамагнітному стані ( $T > T_N$ ) магнітна сприйнятливість згаданих сполук лише в грубому наближенні підпорядковується закону Кюрі-Вейса, проявляючи більш сильне падіння з ростом температури. На відміну від сімейства  $RFe_4Al_8$ , сполуки  $RMn_4Al_8$  за відсутності магнітного впорядкування аж до найнижчих температур характеризуються приблизно на порядок величини меншим парамагнетизмом з істотно немонотонною температурною залежністю магнітної сприйнятливості. На рис. 4.3 (а) наведені експериментальні залежності  $\chi(T)$

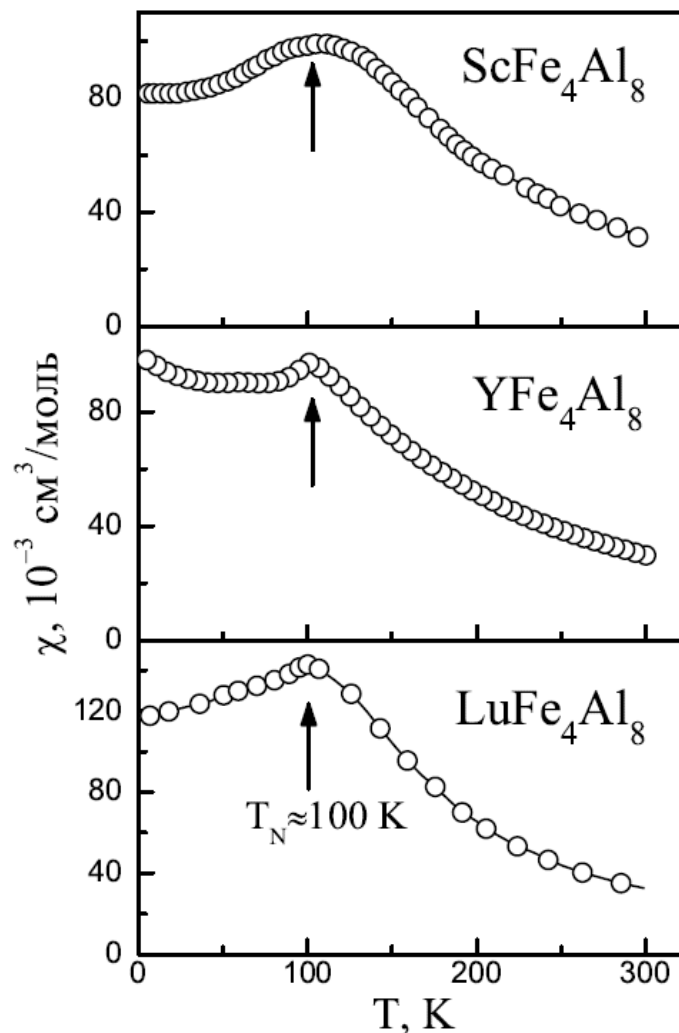


Рис. 4.2. Температурна залежність магнітної сприйнятливості для  $YFe_4Al_8$  (дана робота) і для  $ScFe_4Al_8$  і  $LuFe_4Al_8$  з робіт [127] і [112], відповідно.

для сполук  $\text{LaMn}_4\text{Al}_8$  і  $\text{YMn}_4\text{Al}_8$ , виміряні в магнітному полі 10 кЕ, з роботи [124] і наші дані для  $\text{YMn}_4\text{Al}_8$ , виміряні в полі 0,2 кЕ. Аналогічні залежності  $\chi(T)$  притаманні також сполукам  $\text{ScMn}_4\text{Al}_8$  і  $\text{LuMn}_4\text{Al}_8$  [125].

Судячи з наявних даних, для всіх згаданих сполук при низьких температурах спостерігається істотне зростання їх сприйнятливості, причиною якого прийнято вважати наявність в зразках невеликої кількості вільних іонів марганцю [124, 125]. Передбачається, що відповідний внесок в сприйнятливості має вигляд  $C/T$ , де домішкову константу Кюрі  $C$  можна визначити, представивши низькотемпературні дані по магнітній сприйнятливості як функцію зворотної температури. Зокрема, для нашого зразка  $\text{YMn}_4\text{Al}_8$  отримана оцінка  $C = 0.06 \text{ К}\cdot\text{см}^3/\text{моль}$ , виходячи з якої кількість домішкових іонів марганцю в зразку не перевищує 0,4%, якщо прийняти для їх магнітного моменту значення  $\sim 5,9 \mu_B$ . Віднімаючи знайдений домішковий внесок з вимірюваних значень сприйнятливості, знаходимо справжню температурну залежність  $\chi(T)$  для нашого зразка  $\text{YMn}_4\text{Al}_8$ , що представлена на рис. 4.3 (а) пунктирною лінією і близьку до даних [114]. Що стосується сімейства  $R\text{Cr}_4\text{Al}_8$  з немагнітними  $R$ -елементами, інформація про його магнітні властивості практично відсутня і представлена лише даними для сполуки  $\text{LuCr}_4\text{Al}_8$  [117] в невеликому інтервалі температур (рис. 4.3 (б)). Наші дослідження цієї системи обмежилися вивченням наявного в нашому розпорядженні полікристалічного зразка  $\text{CeCr}_4\text{Al}_8$ . Залежність його магнітної сприйнятливості від температури, виміряна за допомогою магнітометра Фарадея в полі 2 кЕ, наведена на рис. 4.3 (б). Вона виявляється близькою до аналогічних даних для  $\text{LuCr}_4\text{Al}_8$ , як за характером, так і величиною ефекту, що передбачає малий вклад іонів церію в магнетизм  $\text{CeCr}_4\text{Al}_8$ . Як буде аргументовано нижче, іон церію в даній сполуці дійсно є немагнітним, оскільки знаходиться в валентному стані  $\text{Ce}^{4+}$ .

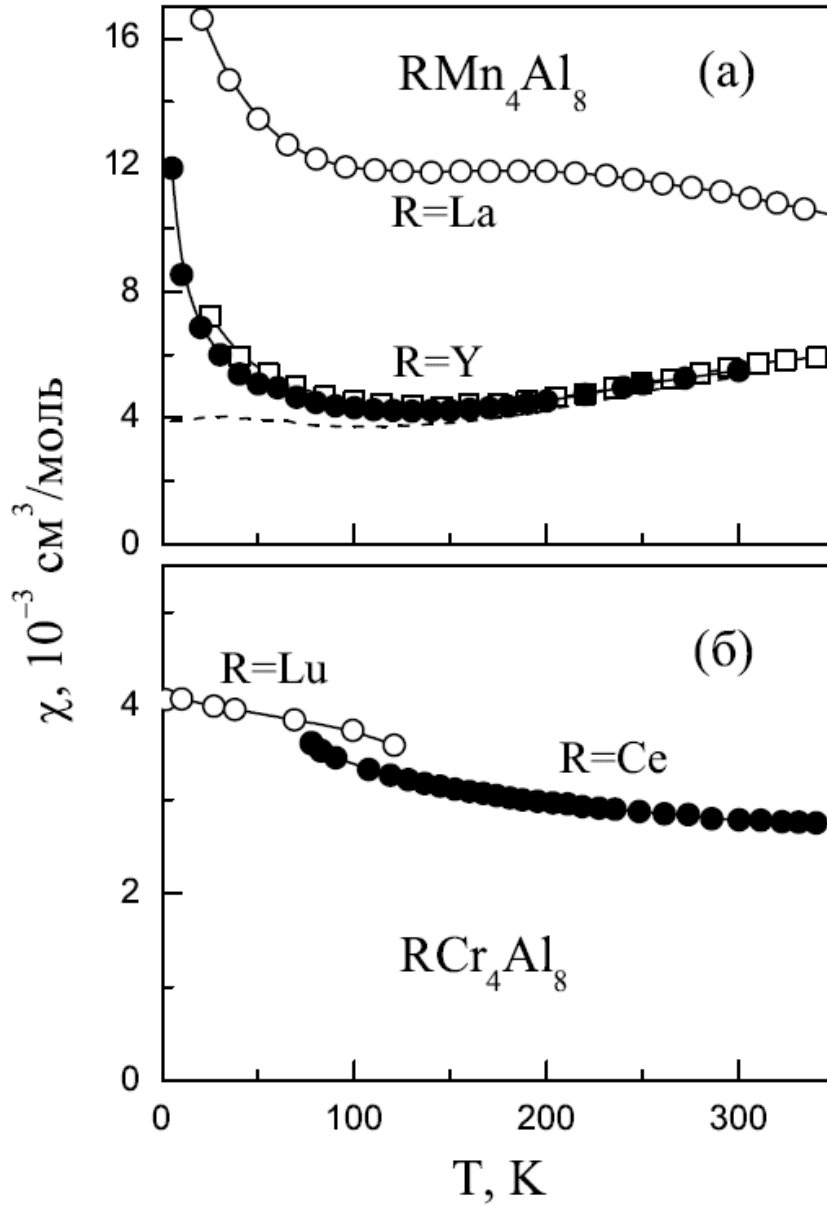


Рис. 4.3 Температурні залежності магнітної сприйнятливості для  $\text{LaMn}_4\text{Al}_8$  ( $\circ$ ) і  $\text{YMn}_4\text{Al}_8$  ( $\square$ ) з роботи [124]. ( $\bullet$ ) - Дані для  $\text{YMn}_4\text{Al}_8$  (справжня робота); пунктирна лінія - скоректовані дані за вирахуванням домішкового низько-температурного вкладу (див. текст для деталей) (а). ( $\circ$ ) - Дані для  $\text{LuCr}_4\text{Al}_8$  з роботи [114], ( $\bullet$ ) - дані цієї роботи для  $\text{CeCr}_4\text{Al}_8$  (б).

Однією з основних задач даної роботи було вивчення впливу гідростатичного тиску на магнітну сприйнятливість розглянутих сполук.

Дослідження сприйнятливості під тиском були проведені для зразків

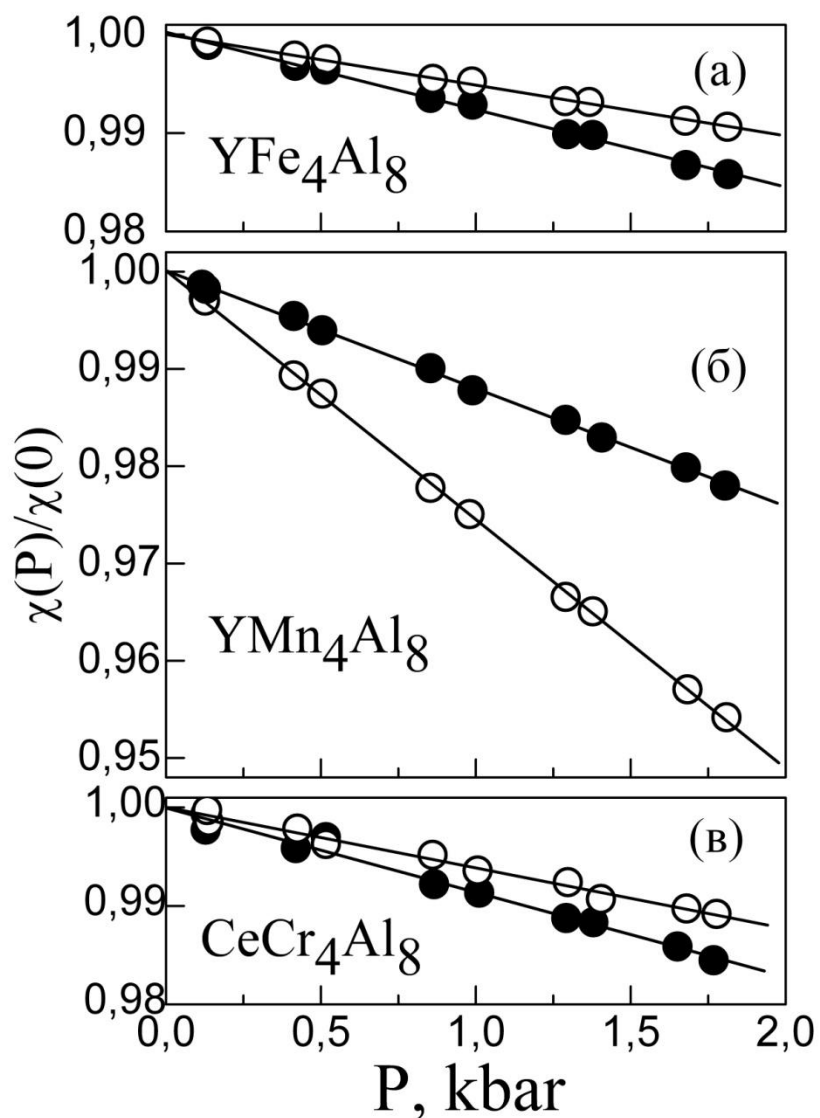


Рис. 4.4. Експериментальні залежності магнітної сприйнятливості деяких сполук  $\text{RT}_4\text{Al}_8$  від тиску, нормовані на величину сприйнятливості при  $P = 0$ . Точки  $\circ$  і  $\bullet$  відповідають температурам 300 К і 78 К.

$\text{YFe}_4\text{Al}_8$ ,  $\text{YMn}_4\text{Al}_8$  і  $\text{CeCr}_4\text{Al}_8$  за допомогою магнітометра маятникового типу. Вимірювання під тиском  $P$  до 2 кбар були виконані при фіксованих температурах 78, 150 і 300 К в магнітному полі 15 - 17 кЕ. Відносна похибка вимірювань не перевищувала 0,1%.

На рис. 4.4 представлені типові експериментальні залежності  $\chi(P)$ , нормовані на величину магнітної сприйнятливості при нульовому тиску. Як видно, в межах помилок вимірювань і використовуваного діапазону тисків, величина ефекту є лінійною функцією від тиску  $P$ . Відповідні значення похідних сприйнятливості по тиску -  $d\ln\chi / dP \equiv (\Delta\chi/\chi)/\Delta P$  - наведені в табл. 4.1 разом з початковими значеннями сприйнятливості. Для сполуки  $\text{YMn}_4\text{Al}_8$  в таблиці наведені також скориговані на домішковий внесок власні значення сприйнятливості,  $\chi_0 = \chi - C/T$ , і її барична похідна, яка визначається як  $d\ln\chi_0/dP = (\chi / \chi_0) d\ln\chi / dP$  в припущенні незалежності домішкового вкладу від тиску. Як видно з рис. 4.4 і табл. 4.1, в сполуках  $\text{YFe}_4\text{Al}_8$  і  $\text{CeCr}_4\text{Al}_8$  ефект тиску є помірно великим і характерним, як по знаку, так і за величиною для типових обмінно-посилених зонних парамагнетиків (див., наприклад, [73]).

Що стосується сполуки  $\text{YMn}_4\text{Al}_8$ , підвищена величина ефекту тиску, яка спостерігається для нього, представляється досить несподіваною і вимагає детального аналізу.

### **4.3. Розрахунки електронної структури та магнітної сприйнятливості сполук $\text{RT}_4\text{Al}_8$ .**

Сімейство  $\text{RT}_4\text{Al}_8$  має об'ємно-центровану тетрагональну кристалічну структуру, яка відноситься до просторової групі симетрії  $I4 / mmm$  [115]. Розрахунки електронної структури проводилися з використанням модифікованого релятивістського методу LMTO з повним потенціалом (FP-

LMTO, реалізація RSPt [73, 71, 129]) і методу лінеаризованих приєднаних плоских хвиль з повним потенціалом (FP-LAPW, реалізація Elk [130]).

Таблиця 4.1

Експериментальні значення магнітної сприйнятливості  $\chi$  ( $10^{-3}$  е.м.о./моль) і її баричні похідні  $d \ln \chi / dP$  (Мбар $^{-1}$ ) в зсполуках  $RT_4Al_8$  разом з відповідними значеннями цих величин для  $YMn_4Al_8$  з урахуванням їх корекції на домішковий внесок,  $\chi_0$  і  $d \ln \chi_0 / dP$  (дивись текст для деталей).

Величина	T, K	YFe4Al8	YMn4Al8	CeCr4Al8
$\chi$	78	90,8	4,49	3,63
	150	67,6		
	300	28,9	5,50	2,69
$-d \ln \chi / dP$	78	$4,8 \pm 0,3$	$12,1 \pm 1$	$8,6 \pm 1$
	150	$7,8 \pm 0,4$		
	300	$5,1 \pm 0,2$	$25,6 \pm 1$	$6,2 \pm 1$
$\chi_0$	78		3,74	
	300		5,30	
$-d \ln \chi_0 / dP$	78		$14,5 \pm 1$	
	300		$26,5 \pm 1$	

Обмінно-кореляційний потенціал враховувався як в рамках наближення локальної густини (LDA) [78], так і в наближенні узагальненого градієнта (GGA) [131] теорії функціонала густини (DFT). Для розрахунків електронних



структур сполук  $RT_4Al_8$  використовувалися розкладання по сферичним гармонікам базисних хвильових функцій всередині "muffin-tin" сфер зі збереженням значень головного  $n$  і орбітального  $l$  квантових чисел, відповідних зовнішнім електронним оболонкам атомів. В процесі проведення самоузгоджених розрахунків кристалічного потенціалу, стани іонного остову обчислювалися окремо на кожній ітерації, тобто наближення "замороженого остова" не використовувалося. Це дозволило істотно підвищити точність і надійність розрахунків. В рамках використовуваних методів FP-LMTO і FP-LAPW з повним потенціалом ніякі обмеження не накладалися на щільність заряду або потенціал, що особливо важливо для анізотропних шаруватих структур досліджуваних сполук. На рис. 4.5, 4.6 і 4.7 представлені розраховані густини електронних станів  $N(E)$  в парамагнітній (ПМ) фазі, які дають уявлення про еволюцію електронної структури сполук  $RT_4Al_8$  при зміні заповнення в ряду  $T = Cr \rightarrow Mn \rightarrow Fe$ . Попередньо обчислені значення густини станів сполук  $RT_4Al_8$  на рівні Фермі і їх похідних за об'ємом наведені в табл. 4.2. Відзначимо, що домінуючий внесок в  $N(E_F)$  дають  $d$ -стани  $3d$ -металу.

Як видно з рис. 4.5, для ПМ фази сполук  $RFe_4Al_8$  рівень Фермі розташований на крутій ділянці залежності  $N(E)$ , де густина станів швидко зростає з енергією в самій безпосередній близькості ( $\sim 0.01$  eV) від гострого піка густини електронних станів. Густина станів ізоелектронних сполук  $RFe_4Al_8$  вельми схожі, і відрізняються незначними деталями. З метою аналізу магніто-пружних властивостей сполук  $RT_4Al_8$  були проведені розрахунки об'ємної залежності повної електронної енергії,  $E_{tot}(V)$ , в наближенні узагальненого градієнта GGA [131], яке забезпечує найбільш адекватний опис структурних і пружних властивостей металевих систем (див. [71]). Модулі

всєбічного стиснення  $B$  в досліджуваних сполуках були розраховані шляхом параметризації  $E_{\text{tot}}(V)$  з використанням рівняння Мурнагана:

$$E_{\text{tot}}(V) = E_0 + \frac{BV_0}{B'} \left( \frac{(V_0/V)^{B'}}{B'-1} + \frac{V}{V_0} - \frac{B'}{B-1} \right) \quad (4.1)$$

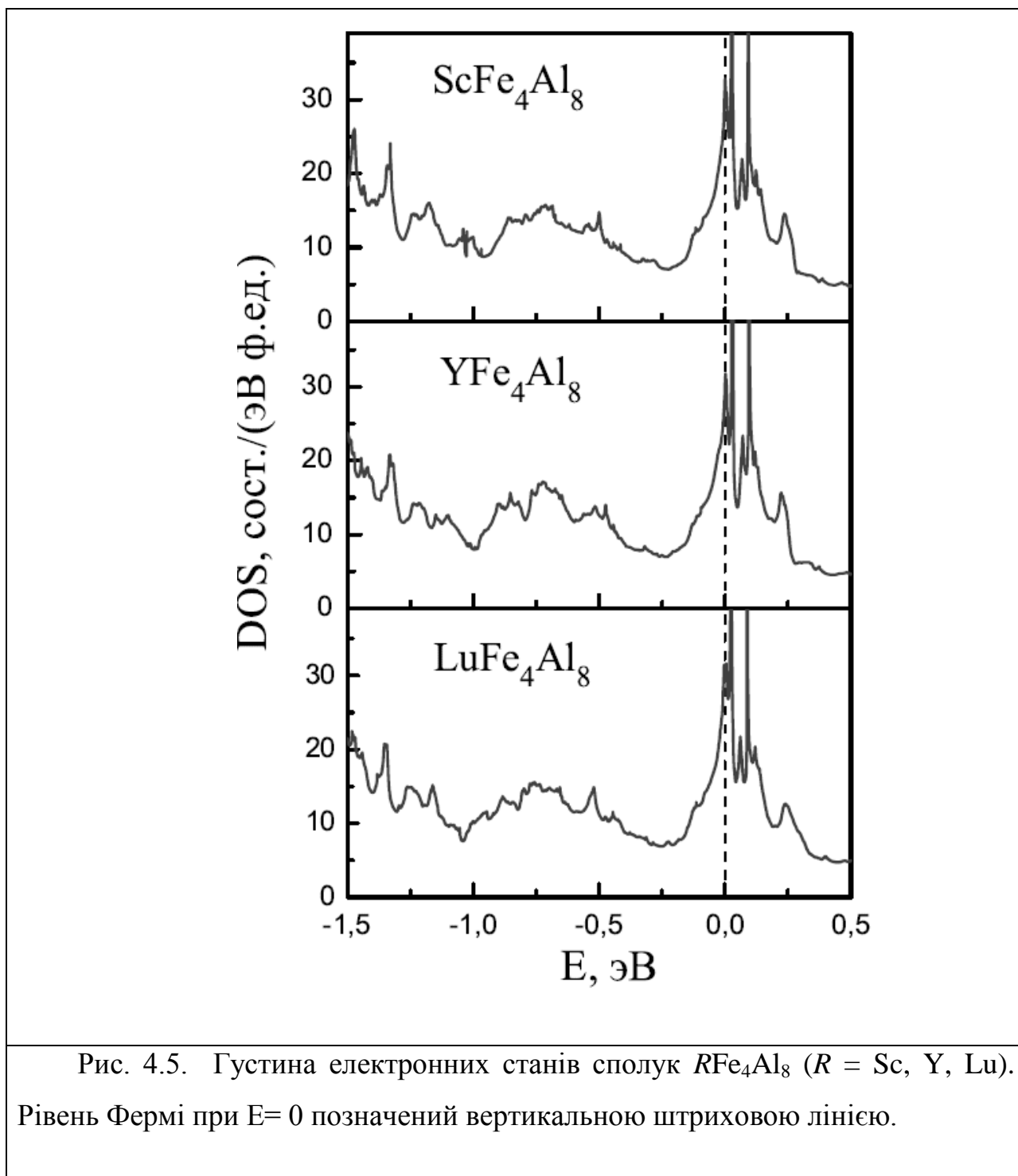
де  $B = B(V_0)$ . Рівняння Мурнагана засноване на припущенні, що похідна модуля всєбічного стиснення  $B$  по тиску,  $B'$ , є константою. Результати розрахунків пружних модулів  $B$  сполук  $RT_4Al_8$  представлені в табл. 4.2, і виявилися близькі до 1,4 Мбар. Необхідно відзначити, що в літературі відсутні дані про пружні модулі систем  $RT_4Al_8$ . У даній роботі були також проведені розрахунки спінполяризованої електронної структури ряду сполук  $RMn_4Al_8$  і  $RCr_4Al_8$  в зовнішньому магнітному полі  $H$  методом FP-LMTO, згідно [73]. При цьому вплив зовнішнього магнітного поля на електронну структуру парамагнітної фази враховувався самоузгодженим чином, в рамках локального наближення спінової густини LSDA [78] шляхом включення в гамільтоніан FP-LMTO оператора Зеємана:

$$\hat{H}_Z = \mu_B B (2\hat{s} + \hat{l}) \quad (4.2)$$

де  $\hat{s}$  – оператор спіну і  $\hat{l}$  – оператор орбітального кутового моменту.

Обчислені в зовнішньому полі  $H$  індуковані спіновий і орбітальний магнітні моменти дозволили отримати відповідні компоненти магнітної сприйнятливості,  $\chi_{\text{spin}}$  і  $\chi_{\text{orb}}$ , шляхом диференціювання по полю індукованих намагніченностей. Відзначимо, що для систем  $RMn_4Al_8$  і  $RCr_4Al_8$  спінові вклади в сприйнятливість  $\chi_{\text{spin}}$  приблизно на порядок перевершують орбітальні  $\chi_{\text{orb}}$ . Результати розрахунків магнітних сприйнятливостей сполук  $RMn_4Al_8$  і  $RCr_4Al_8$  і їх похідних за об'ємом представлені в табл. 4.3 і 4.4,

відповідно. В цілому, розраховані залежності магнітних сприйнятливостей сполук  $R\text{Mn}_4\text{Al}_8$  і  $R\text{Cr}_4\text{Al}_8$  від об'єму наведені на рис. 4.8 і 4.9.



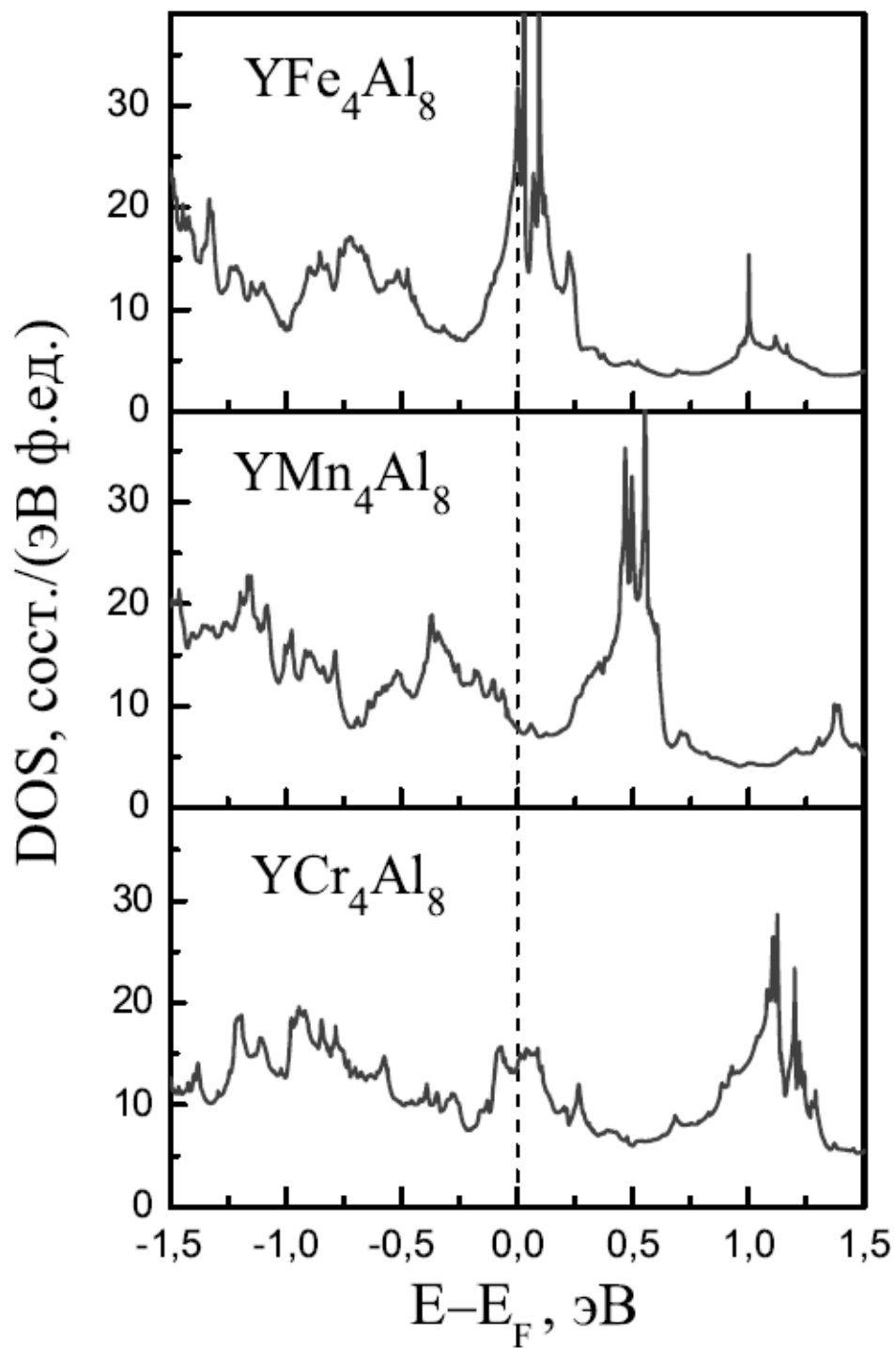


Рис. 4.6. Густина електронних станів  $N(E)$  сполук  $\text{YT}_4\text{Al}_8$  ( $T = \text{Cr}, \text{Mn}, \text{Fe}$ ).

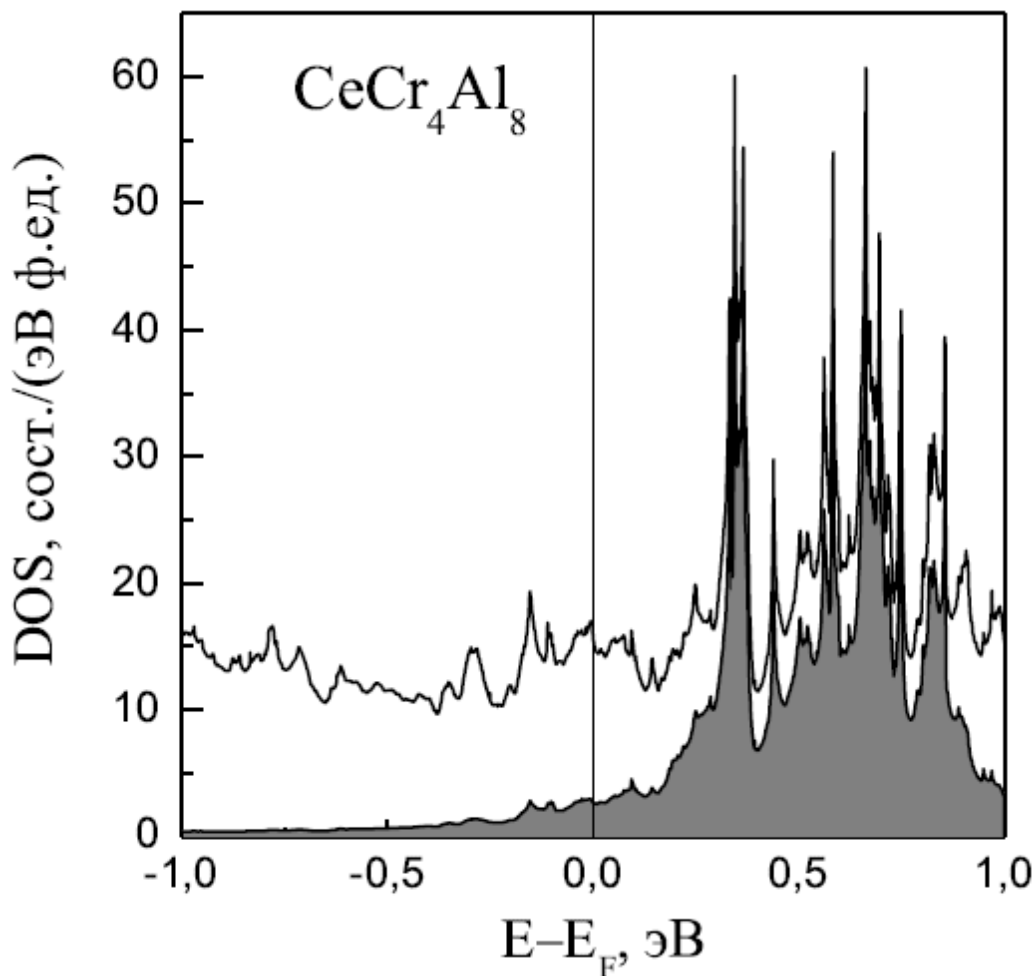


Рис. 4.7. Густина електронних станів сполуки  $\text{CeCr}_4\text{Al}_8$ . Парціальний вклад  $4f$ -стану церію відзначений затемненою областю.

Необхідно відзначити, що для сполук  $\text{RFe}_4\text{Al}_8$  спін-поляризовані розрахунки в зовнішньому полі виявилися нестійкими. Внаслідок великих значень  $N(E_F)$  і близькості цих систем до феромагнітного стану не вдалося отримати парамагнітний відгук на зовнішнє магнітне поле, і самоузгоджені розрахунки спін поляризованої електронної структури дали значення моменту на атомі заліза близько  $1.3 \mu_B$ .

Таблиця 4.2

Розрахункові значення густини електронних станів на рівні Фермі  $N(E_F)$  (стан.(eВ·форм. од.)<sup>-1</sup>), її об'ємної похідною  $d \ln N(E_F) / d \ln V$ , і модуля всебічного стиснення  $B$  (Мбар) для ряду сполук  $RT_4Al_8$ .

Сполуки	$N(E_F)$	$d \ln N(E_F)/d \ln V$	$B$
$YFe_4Al_8$	27.2	2.24	1.41
$LuFe_4Al_8$	27.1	2.30	1.45
$ScMn_4Al_8$	7.6	1.50	1.49
$YMn_4Al_8$	7.8	1.48	1.45
$LaMn_4Al_8$	8.7	1.38	1.40
$LuMn_4Al_8$	7.8	1.56	1.46
$YCr_4Al_8$	13.8	1.40	1.36
$LuCr_4Al_8$	13.5	1.57	1.37
$LaCr_4Al_8$	16.6	1.50	1.30
$CeCr_4Al_8$	16.2	0.95	1.39

#### 4.4. Обговорення отриманих результатів.

Насамперед відзначимо, що наведені на рис. 4.5 дані про особливості густини електронних станів  $N(E)$  в сполуках  $RFe_4Al_8$  і їх еволюцію уздовж ряду  $T = Fe, Mn, Cr$  на прикладі сполук  $YT_4Al_8$  (рис. 4.6) в цілому відображають поведінку магнітних властивостей даної системи. Так, магнітне впорядкування і сильне зменшення сприйнятливості парамагнітної фази з

ростом температури, що спостерігається в сполуках  $RFe_4Al_8$  обумовлено гострим піком в  $N(E)$  з високою щільністю станів поблизу рівня Фермі,  $N(E_F)$ .

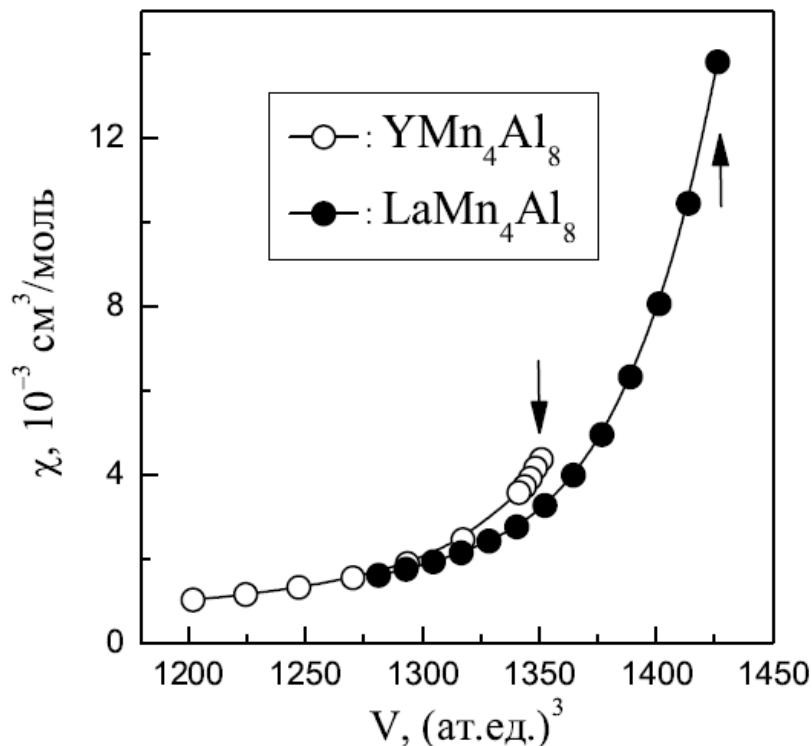


Рис. 4.8. Розрахункові залежності магнітної сприйнятливості сполук  $RMn_4Al_8$  від об'єму елементарної комірки. Стрілками відзначені експериментальні значення об'єму при нормальних умовах.

У сполуках  $RMn_4Al_8$  рівень Фермі розташований в мінімумі  $N(E)$ , що корелює зі зростанням сприйнятливості в області помірних температур, що спостерігалось експериментально, а наявність досить плоского максимуму  $N(E)$  в сполуках  $RCr_4Al_8$  визначає порівняно слабе зменшення їх сприйнятливостей зі зростанням температури. При цьому істотно менші значення  $N(E_F)$  в сполуках з марганцем і хромом пояснюють відсутність в них магнітного впорядкування.

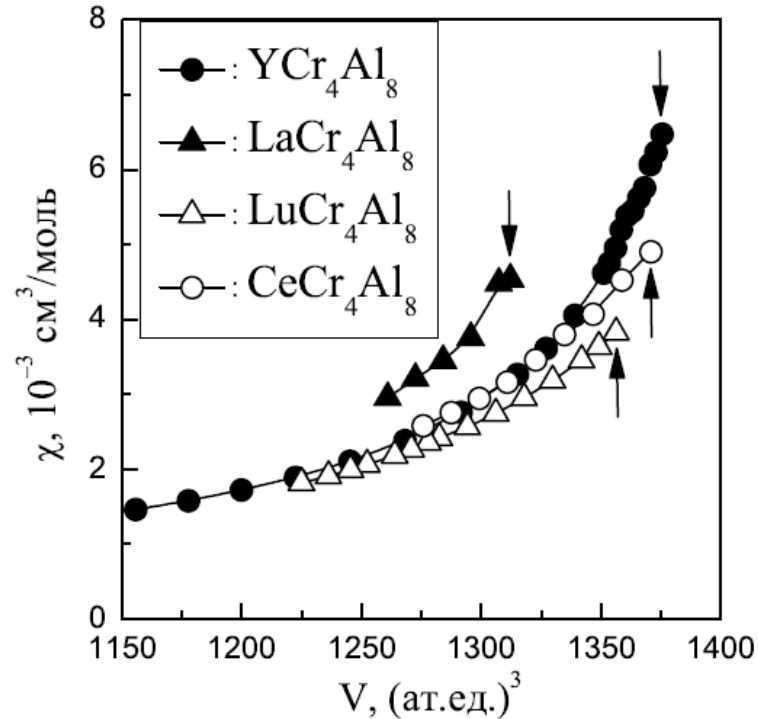


Рис. 4.9. Розрахункові залежності магнітної сприйнятливості сполук  $\text{RCr}_4\text{Al}_8$  від об'єму елементарної комірки. Стрілками відзначені експериментальні значення об'єму при нормальних умовах.

Розраховані для сполук  $\text{RT}_4\text{Al}_8$  значення густини електронних станів на рівні Фермі  $N(E_F)$  (див. Табл. 4.2), можна було порівняти з наявними експериментальними даними про коефіцієнти електронної теплоємності  $\gamma_{\text{exp}}$ , що є представленими в табл. 4.5. При цьому відмінність  $\gamma_{\text{calc}}$  і  $\gamma_{\text{exp}}$  зазвичай пояснюють перенормуванням ефективних мас одноелектронного спектру внаслідок електрон-фононної взаємодії,

$$\gamma_{\text{exp}} = (1 + \lambda)\gamma_{\text{theor}} \quad (4.3)$$

що дає можливість визначити параметр перенормировки  $\lambda$  (див. табл. 4.5).



Таблиця 4.3

Розрахункові і експериментальні значення магнітної сприйнятливості  $\chi$  ( $10^{-3}$  е.м.о. / моль) і її об'ємної похідної  $d \ln\chi / d \ln V$  при  $T = 78$  К для сполук  $RMn_4Al_8$  (дані експерименту скориговані з урахуванням домішкового вкладу еного вільними іонами марганцю і незалежного від тиску).

	$ScMn_4Al_8$	$YMn_4Al_8$	$LaMn_4Al_8$	$LuMn_4Al_8$
Теория				
$\chi$	2.1	4.35	13.8	3.1
$d \ln\chi/d \ln V$	13	26	33	18
Експеримент				
$\chi(T \rightarrow 0 \text{ K})$	$\sim 2.5$ [124]	4	$\sim 12$ [124]	$\sim 3.5$ [125]
$d \ln\chi/d \ln V$	–	$20 \pm 2$	$\sim 55$ [124]	–

Таблиця 4.4

Розрахункові і експериментальні значення магнітної сприйнятливості  $\chi$  ( $10^{-3}$  е.м.о. / моль) і її об'ємної похідної  $d \ln\chi / d \ln V$  при  $T = 78$  К для сполук  $RCr_4Al_8$ .

	$YCr_4Al_8$	$LaCr_4Al_8$	$LuCr_4Al_8$	$CeCr_4Al_8$
Теория				
$\chi$	6,5	4,5	3.8	4.9
$d \ln\chi/d \ln V$	20	$\sim 15$	16.5	11
Експеримент				
$\chi(T \rightarrow 0 \text{ K})$	–	–	4.1 [114]	$\sim 4.5$
$d \ln\chi/d \ln V$	–	–	–	12

Для сполук  $\text{YFe}_4\text{Al}_8$  і  $\text{LuFe}_4\text{Al}_8$  значення  $\gamma_{\text{calc}}$ , що наведені в табл. 4.5 відповідають густині електронних станів на рівні Фермі для антиферомагнітної фази, які були розраховані в роботі [126]. Відповідні експериментальні значення  $\gamma_{\text{exp}}$  в табл. 4.5 також отримані для АФМ стану систем  $\text{YFe}_4\text{Al}_8$  і  $\text{LuFe}_4\text{Al}_8$  в області низьких температур. Згідно (6.5), відповідний параметр перенормування ефективних мас одноелектронного спектру для цих сполук становить  $\lambda = 1$ , що якісно узгоджується зі спостереженням надпровідності в  $\text{LuFe}_4\text{Al}_8$  і  $\text{YFe}_4\text{Al}_8$  [120, 121]. Слід, однак, враховувати внесок в  $\lambda$  і спин-флуктуаційного додатку  $\lambda_{\text{sf}}$ ,  $\lambda = \lambda_{\text{el-ph}} + \lambda_{\text{sf}}$ , який може бути досить великим для систем з високим значенням  $N(E_F)$  [73]. В силу цього оцінка електрон-фононного перенормування  $\lambda_{\text{el-ph}}$  залишається невизначеною, як і питання про прояв надпровідності в сполуках  $\text{RFe}_4\text{Al}_8$ . Зауважимо також, що аномально високі значення  $\gamma_{\text{exp}}$ , які спостерігаються в деяких сполуках, наприклад, в  $\text{LaMn}_4\text{Al}_8$ , можуть бути обумовлені як спин-флуктуаційним механізмом, так і можливою присутністю в досліджених

Таблиця 4.5

Розрахункові і експериментальні значення коефіцієнта електронної теплоємності  $\gamma$  (в одиницях мДж / моль  $\cdot$  К<sup>2</sup>) і параметра  $\lambda = \gamma_{\text{exp}} / \gamma_{\text{calc}} - 1$  для ряду сполук  $\text{RT}_4\text{Al}_8$ .

Соединение	$\gamma_{\text{calc}}$	$\gamma_{\text{exp}}$	$\lambda$
$\text{YFe}_4\text{Al}_8$	34 [129]	60 [134]	0.8
$\text{LuFe}_4\text{Al}_8$	33 [129]	75 [123]	1.3
$\text{YMn}_4\text{Al}_8$	18.4	95 [135], 83 [136]	4.2; 3.5
$\text{LaMn}_4\text{Al}_8$	20.5	265 [136]	12
$\text{YCr}_4\text{Al}_8$	32.5	220 [124]	5.8
$\text{LaCr}_4\text{Al}_8$	39.1	58 [134]	0.5
$\text{CeCr}_4\text{Al}_8$	38.2	62 [134], 180 [137]	0.6; 4.7

зразках магнітних домішок і структурних дефектів.

Самоузгоджені FP-LMTO-LSDA розрахунки спин-поляризованої електронної структури в зовнішньому магнітному полі дали значення магнітної сприйнятливості в системах  $\text{RMn}_4\text{Al}_8$  і  $\text{RCr}_4\text{Al}_8$ , яке добре узгоджується з експериментальними даними (див. Табл. 4.3 і 4.4). Такий метод розрахунку  $\chi$  забезпечує коректний облік неоднорідного розподілу спінової густини в елементарній комірці та ефектів обмінно-кореляційної взаємодії (див. [73]), що істотно покращує згоду обчисленої сприйнятливості з експериментом. Згідно з проведеними розрахунками, визначальним внеском в магнітну сприйнятливість сполук  $\text{RT}_4\text{Al}_8$  є обмінно-посилений парамагнетизм спіну  $\chi_{\text{spin}}$ .

Таблиця 4.6

Розрахункові значення параметрів  $\chi_{\text{P}}$  та  $\chi_{\text{spin}}$  ( $10^{-3}$  е.м.о./моль), константи молекулярного поля  $\alpha$  ( $10^{-3}$  моль /  $\text{см}^3$ ) і фактора Стонера  $S$  в сполуках  $\text{RT}_4\text{Al}_8$  (для  $\text{YFe}_4\text{Al}_8$  оцінка  $\alpha$  отримана з критерію Стонера для магнітного впорядкування в вираженні (4.4),  $\alpha \cdot \chi_{\text{P}} \geq 1$ ).

Сполука	$\chi_{\text{P}}$	$\chi_{\text{spin}}$	$\alpha$	$S$
$\text{YFe}_4\text{Al}_8$	0,880	–	$\geq 1, 1$	–
$\text{YMn}_4\text{Al}_8$	0,252	4,04	3,72	16
$\text{LaMn}_4\text{Al}_8$	0,282	13,3	3,47	47
$\text{YCr}_4\text{Al}_8$	0,446	6,16	2,08	14
$\text{LaCr}_4\text{Al}_8$	0,537	4,30	1,63	8
$\text{CeCr}_4\text{Al}_8$	0,524	3,87	1,65	7,4

Наближена оцінка параметрів, що характеризують цей внесок, може бути отримана в рамках моделі Стонера:

$$\chi_{spin} = \frac{\chi_P}{1 - \alpha\chi_P} \equiv S\chi_P \quad (4.4)$$

де  $\chi_P = \mu_B^2 N(E_F)$  - магнітна сприйнятливість Паулі,  $\alpha = J/2\mu_B^2$  - константа молекулярного поля,  $J$  - обмінний інтеграл,  $S$  - фактор Стонера. Типові значення параметрів виразу (4.4), оцінені для деяких сполук  $RT_4Al_8$  з використанням розрахункових значень  $\chi_P$  і  $\chi_{spin}$ , наведені в таблиці 4.6. Порівняння розрахункових значень  $\chi_{spin}$  (табл. 4.6) з теоретичними значеннями повної сприйнятливості,  $\chi = \chi_{spin} + \chi_{orb}$  (табл. 4.3 і 4.4), показує, що в досліджених системах  $RMn_4Al_8$  і  $RCr_4Al_8$  орбітальний внесок Ван-Флека,  $\chi_{orb}$ , доходить до 10% від повної сприйнятливості і повинен враховуватися при кількісному аналізі експериментальних даних. Відзначимо, що розрахований для  $CeCr_4Al_8$  внесок  $\chi_{orb}$  становить близько 20% від повної сприйнятливості і визначається, в основному, електронними станами атома церію, де  $4f$ -електрон передбачається делокалізованим зважаючи на його сильну гібридизацію з валентними  $d$ -станами і бере участь в хімічному зв'язку (див. рис. 4.7). На користь прийнятого припущення свідчить добре узгодження з експериментом розрахункових значень параметрів решітки і магнітної сприйнятливості сполуки  $CeCr_4Al_8$ . З використанням модуля об'ємного стиснення  $V = 1.4$  Мбар, перелічені в об'ємні похідні експериментальні баричні залежності  $\chi$  для систем  $RMn_4Al_8$  і  $RCr_4Al_8$  наведені в табл. 4.3 і 4.4 разом з теоретичними значеннями  $d \ln \chi / d \ln V$ , відповідними залежностями на рис. 4.8 і 4.9. Як видно з таблиць, розрахункові значення  $d \ln \chi / d \ln V$  добре узгоджуються з даними експериментальних досліджень магнітної сприйнятливості під тиском. Крім того, для найбільш вивченої системи  $RMn_4Al_8$  дані розрахунку корелюють із залежністю магнітної сприйнятливості в ряду  $R = Sc, Y, La, Lu$  від об'єму елементарної комірки при нормальних умовах (рис. 4.10), яка в логарифмічних координатах виявляється

близькою до лінійної і визначається похідною  $d \ln \chi / d \ln V \sim 20$ . Отримана оцінка ефекту хімічного тиску є близькою до розрахункових і експериментальних значень об'ємної похідної  $d \ln \chi / d \ln V$  в цьому ряду (див. табл. 4.3), що вказує на суттєву роль міжатомної відстані в магнетизмі сполук  $RMn_4Al_8$ .

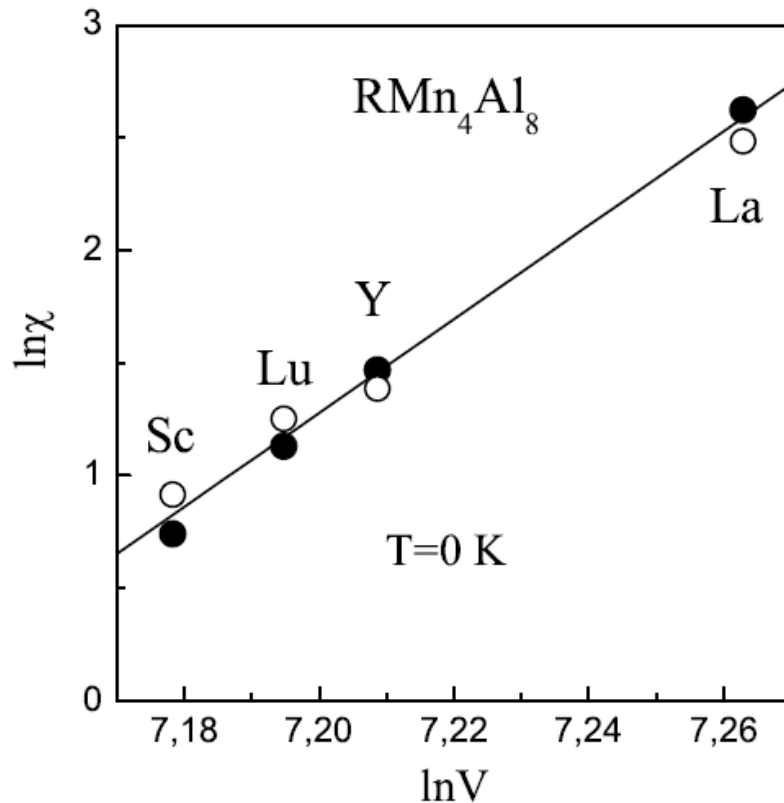


Рис. 4.10. Експериментальні (○) і розрахункові (●) значення магнітної сприйнятливості сполук  $RMn_4Al_8$ , як функція об'єму елементарної комірки з логарифмічною шкалою ( $\chi$  в одиницях  $10^{-3}$  е.м.о. / моль,  $V$  в (ат. од)<sup>3</sup>)

В рамках моделі Стонера (4.4), в системах з домінуючим внеском у сприйнятливість спінового парамагнетизму величина магнітооб'ємного ефекту визначається виразом:

$$\frac{d \ln \chi}{d \ln V} \cong \frac{d \ln \chi_P}{d \ln V} + \alpha \chi \left( \frac{d \ln \alpha}{d \ln V} + \frac{d \ln \chi_P}{d \ln V} \right), \quad (4.5)$$

яке придатне для опису температурної залежності магнітооб'ємного ефекту, що визначається, головним чином, залежністю  $\chi(T)$ . Підстановка в (4.5) експериментальних значень  $d \ln \chi / d \ln V$  при  $T = 300$  К для  $Y\text{Mn}_4\text{Al}_8$  ( $\sim 37$ , ця робота) і для  $\text{LaMn}_4\text{Al}_8$  ( $\sim 55$  [124]), а також розрахункового значення  $d \ln \chi_P / d \ln V \equiv d \ln N(E_F) / d \ln V = 1.5$  дозволяє оцінити величину об'ємної похідної константи молекулярного поля  $\alpha$  в сполуках  $\text{RMn}_4\text{Al}_8$ , що лежить в межах:

$$\frac{d \ln \alpha}{d \ln V} = 0 \div 0.3 \quad (4.6)$$

Близьке значення похідної,  $d \ln \alpha / d \ln V \sim 0.4$ , випливає з (4.5) і для  $\text{CeCr}_4\text{Al}_8$  при використанні відповідних експериментальних даних при  $T=78$  К. Відзначимо, що для  $\text{CeCr}_4\text{Al}_8$  розрахункове значення об'ємної похідної  $\chi$  виявилось приблизно в 1.5 рази менше відповідних похідних для інших сполук  $\text{RCr}_4\text{Al}_8$  (табл. 4.4). Здається, це пов'язано з 4-х валентним станом іона церію в  $\text{CeCr}_4\text{Al}_8$  і відмінністю в заповненні зони провідності в порівнянні з системами  $\text{RCr}_4\text{Al}_8$ , де іони Y, La і Lu тривалентні. Наведені вище дані про відносно слабку залежність від об'єму величини  $\alpha$  в сполуках  $\text{RMn}_4\text{Al}_8$  і  $\text{RCr}_4\text{Al}_8$  разюче контрастують з типовими значеннями  $d \ln \alpha / d \ln V \equiv d \ln J / d \ln V = - (0.7 \div 1.5)$  для сильних зонних парамагнетиків [39, 136] і з значеннями:

$$\frac{d \ln \alpha}{d \ln V} \cong -2 \quad (4.7)$$

для сполуки  $Y\text{Fe}_4\text{Al}_8$ , що випливає з (4.5) з використанням відповідних експериментальних значень  $d \ln \chi / d \ln V$  при  $T = 300$  К і розрахункових значень  $d \ln \chi_P / d \ln V = 2.24$  і  $\alpha = 1.1 \cdot 10^3$  моль/см<sup>3</sup>. Одна з можливих причин такого різної і важко пояснюваної поведінки обмінної взаємодії у розглянутих однотипних сполуках – це обмежена придатність використаної тут моделі Стонера в системах з дуже неоднорідною електронною густиною.

Ця неоднорідність, зокрема, характерна для квазіодновимірних еквідистантно розташованих ланцюжків атомів  $3d$ -металу в структурі сполук  $RT_4Al_8$  [125], в яких відстань між цими атомами вздовж кристалічної осі  $c$  значно менше відстані між сусідами в перпендикулярних напрямках. Слід, однак, зауважити, що модель Стонера досить розумно описує поведінку ваного ефекту тиску при зміні температури, що експериментально спостерігається, яке згідно (4.5) визначається залежністю  $\chi(T)$ .

#### 4.5. Висновки.

В даній роботі вперше проведено систематичні розрахунки електронної структури і магнітних властивостей сімейства  $RT_4Al_8$ , де  $R$  – немагнітні елементи Sc, Y, La, Lu і  $T = Fe, Mn, Cr$ . У рамках методів DFT розраховані електронний спектр та магнітна сприйнятливість сполук у парамагнітній фазі та їх поведінка при варіаціях параметрів решітки. Отримані результати вказують на домінуючий внесок у магнітну сприйнятливість всього сімейства  $RT_4Al_8$  обмінно-посиленого спінового парамагнетизму і аномально велику величину магнітооб'ємного ефекту,  $d \ln \chi / d \ln V$ , в системах  $RMn_4Al_8$  і  $RCr_4Al_8$ . Розрахункові значення розумно узгоджуються з експериментальними даними по магнітній сприйнятливості та її залежності від тиску, що підтверджує адекватність DFT методу для опису магнетизму складних інтерметалічних сполук  $3d$ -металів. Для уточнення магнітних характеристик сімейства  $RT_4Al_8$  і природи великого магнітооб'ємного ефекту в сполуках з марганцем і хромом, імовірно обумовленого незвичайною залежністю параметра  $J$  від об'єму, необхідні подальші детальні експериментальні дослідження на високоякісних монокристалічних зразках, поряд з розвитком теоретичних підходів опису магнітних властивостей при кінцевих температурах.

## РОЗДІЛ 5. МАГНІТООБ'ЄМНИЙ ЕФЕКТ В ОБМІННО-ПОСИЛЕНОМУ ЗОННОМУ ПАРАМАГНЕТИКУ $YCo_2$ .

### 5.1. Вступ.

Інтерметалічні сполуки  $RCo_2$  характеризуються великою різноманітністю магнітних властивостей [137, 138, 139, 140], які тісно пов'язані з особливостями їх електронної структури та ієрархією  $R-R$ ,  $Co-Co$  і  $R-Co$  обмінних взаємодій [141]. Властивості сполук з немагнітними елементами  $R = Y, Lu$  визначаються переважно підсистемою кобальту, детальне вивчення яких є важливим для аналізу властивостей всього сімейства  $RCo_2$ . Сполука  $YCo_2$  відома як обмінно-посилений парамагнетик Паулі, в якому експериментально спостерігався метамагнітний перехід системи колективізованих електронів в феромагнітну фазу в магнітних полях порядку 70 Тл [137]. Для цієї сполуки також характерні сильна температурна залежність магнітної сприйнятливості  $\chi(T)$  з максимумом при  $T = 230$  К [137, 139], а також великий магнітострикційний ефект [137, 140]. Близькість сполуки до феромагнітної нестійкості проявляється в сильній чутливості його магнітних властивостей до легування [140, 142, 143] і впливу високого тиску [144, 145]. Відзначимо також експериментальне виявлення феромагнітного упорядкування в приповерхневих шарах (111) монокристалу  $YCo_2$  [146]. У даній роботі з метою розгляду можливості кількісного опису величини магнітооб'ємного ефекту в рамках зонного підходу проведені детальні розрахунки електронної структури і парамагнітної сприйнятливості  $YCo_2$ , включаючи їх залежність від об'єму елементарної комірки, використовуючи наближення функціоналу електронної густини (DFT). Отримані теоретичні результати доповнені даними експериментального дослідження впливу на магнітну сприйнятливість високого гідростатичного тиску.



## 5.2. Деталі розрахунків електронної структури та магнітної сприйнятливості сполуки $\text{YCo}_2$ .

Сполука  $\text{YCo}_2$  має кристалічну структуру типу *C15* (кубічна фаза Лавеса). Розрахунки електронної структури проводилися з використанням модифікованого релятивістського методу LMTO з повним потенціалом (FP-LMTO, реалізація RSPt [73, 71, 129]) і методу лінеаризованих приєднаних плоских хвиль з повним потенціалом (FP-LAPW, реалізація Elk [130]). Обмінно-кореляційний потенціал враховувався в рамках наближення локальної густини (LSDA) [78] теорії функціонала густини (DFT). Для розрахунків електронної структури сполуки  $\text{YCo}_2$  використовувалися розкладання по сферичним гармонікам базисних хвильових функцій всередині "muffin-tin" сфер зі збереженням значень головного  $n$  і орбітального  $l$  квантових чисел, відповідних зовнішнім електронним оболонкам атомів Y і Co. Розраховане в рамках методу FP-LMTO-LSDA значення об'ємного модуля пружності для  $\text{YCo}_2$  становить  $B_{\text{theor}} = 1.40$  Мбар, що знаходиться в розумній згоді з експериментальними даними,  $B_{\text{exp}} = 1.15$  Мбар [145], з огляду на відому тенденцію завищення значень  $B$ , що обчислюються в рамках наближення DFT-LSDA [71]. Повна ( $N(E)$ ) і парціальні густини електронних станів (DOS)  $\text{YCo}_2$  в околиці енергії Фермі  $E_F$  представлені на рис. 5.1. Суттєвою особливістю електронного спектра сполуки  $\text{YCo}_2$  є сильна гібридизація  $3d$ -станів Co і  $4d$ -станів Y, при цьому рівень Фермі знаходиться поблизу локального мінімуму  $N(E)$ , трохи вище вузького і високого піку DOS, в якому домінують  $d$ - стани кобальту. Врахуванні в магнітному полі  $H$  індуковані магнітні моменти дозволили отримати відповідні компоненти магнітної сприйнятливості,  $\chi_{\text{spin}}$  і  $\chi_{\text{orb}}$ , шляхом диференціювання по полю індукованих намагніченостей. Розрахункові залежності спіну, орбітальної і повної магнітної

сприйнятливості сполуки  $\text{YCo}_2$  від параметра кубічної кристалічної решітки представлені на рис. 5.2 і показують домінуючу роль в магнетизмі спінового вкладу. Необхідно зауважити, що для систем з великим обмінним посиленням спінового парамагнетизму спін-поляризовані FP-LMTO-LSDA розрахунки в зовнішньому полі стають нестійкими. Це обумовлено неминучими варіаціями кристалічного потенціалу в процесі самоузгодження, коли даний процес може вийти за межі парамагнітного відгуку на зовнішнє поле і зійтися до локального мінімуму повної енергії для спонтанного значення магнітного моменту. З метою оцінки спінової сприйнятливості систем, близьких до феромагнітних, може бути використана схема розрахунків спін-поляризованої зонної структури з фіксованими спінами (FSM) [73, 129, 78]. В рамках цієї схеми в ході самоузгоджених розрахунків обчислюється залежність повної енергії від величини фіксованих моментів,  $E(M)$ , а магнітна сприйнятливість може бути потім знайдена [147] як:

$$\chi = \partial M / \partial H = 1 / (\partial^2 E / \partial M^2), \quad (5.1)$$

Стационарні рішення в схемі FSM відповідають локальним мінімумам на кривих  $E(M)$ , причому, якщо мінімум зустрічається при кінцевому  $M$ , то є феромагнітний основний стан, а якщо мінімум має місце при  $M = 0$ , то система має парамагнітний основний стан. FSM-метод був використаний нами в рамках формалізму FP-LAPW, реалізація Elk [130]. Було встановлено, що розрахунки за схемою FSM є більш стабільними при наближенні системи до магнітної нестійкості в порівнянні з FP-LMTO-LSDA розрахунками в малому зовнішнім магнітному полі. Відзначимо, однак, що наявні реалізації FSM в принципі не дозволяють отримати або оцінити парамагнітний внесок  $\chi_{\text{orb}}$ .

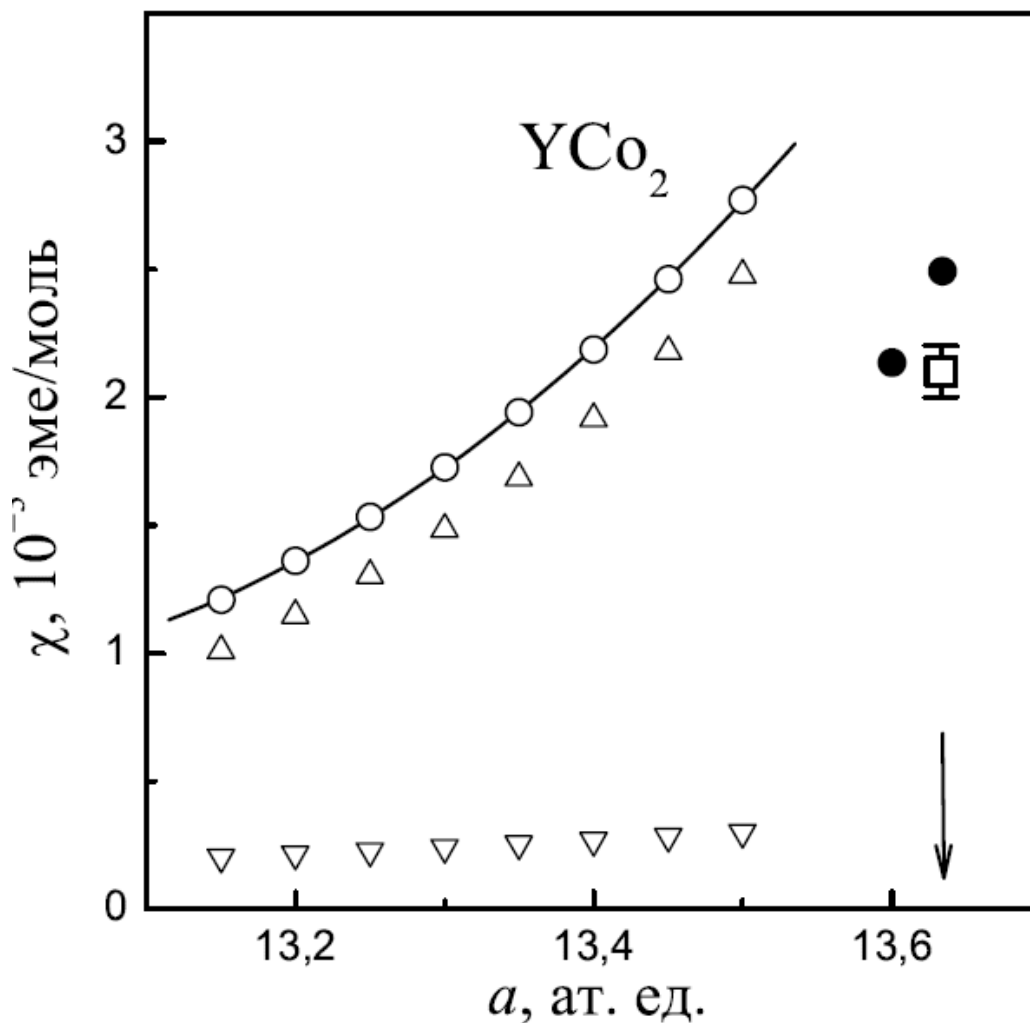


Рис. 5.2 Розрахункові залежності спінової (▲), орбітальної (▼) і повної магнітної сприйнятливості (○, суцільна лінія - методом FP-LMTO; ● - методом FSM) сполуки  $YCo_2$  від параметра кристалічної решітки. □ - експериментальне значення сприйнятливості. Стрілкою відзначено експериментальне значення параметра решітки.

Проте, обчислення  $\chi$  в рамках схеми FSM представляється корисним інструментом для доповнення та верифікації FP-LMTO- LSDA розрахунків в зовнішньому магнітному полі. Результати розрахунку магнітної

сприйнятливості  $YCo_2$  методом FSM в околиці експериментального значення параметра решітки представлені на рис. 5.2 разом з експериментальним значенням  $\chi$ . Відповідні розрахункові залежності об'ємної похідної магнітної сприйнятливості  $d \ln \chi / d \ln V$  наведені на рис. 5.3.

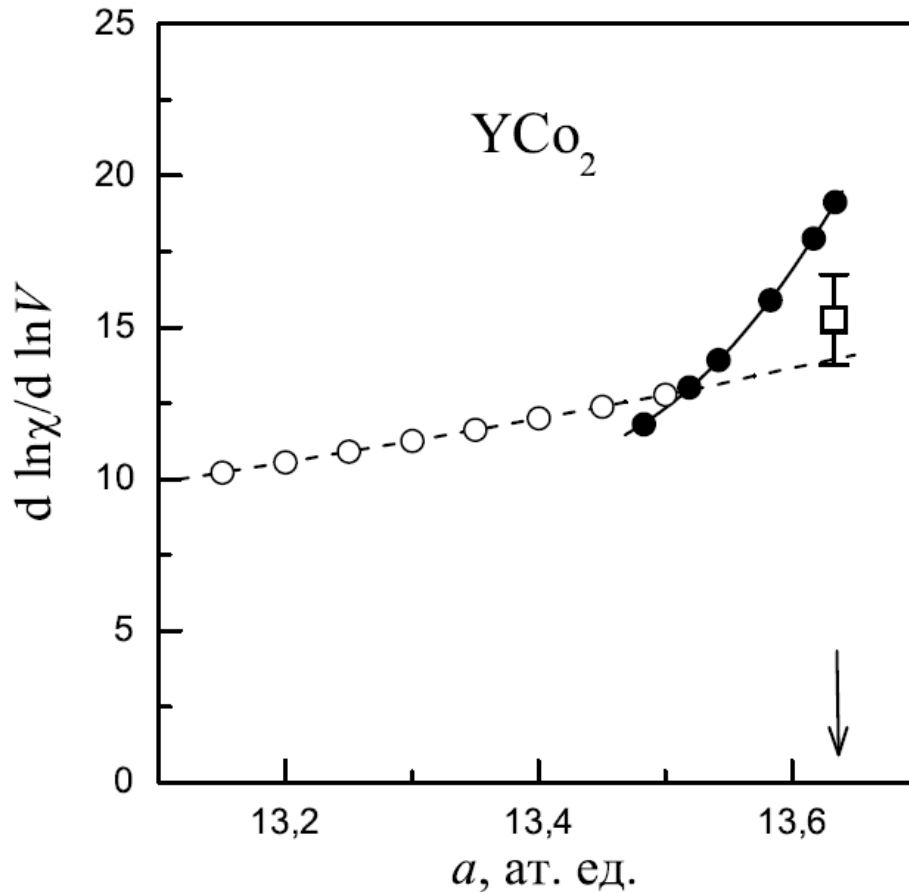


Рис. 5.3. Залежність об'ємної похідної магнітної сприйнятливості  $d \ln \chi / d \ln V$  в сполуці  $YCo_2$  від параметра кристалічної решітки. Наведено результати розрахунків методом FP-LMTO - ( $\circ$ , пунктирна лінія) і методом FSM ( $\bullet$ , суцільна лінія).  $\square$  - експериментальне значення  $d \ln \chi / d \ln V$ . Стрілкою позначено експериментальне значення параметра решітки.

### 5.3. Деталі експерименту і результати.

В нашому розпорядженні був полікристалічний зразок сполуки  $\text{YCo}_2$ . Структурний аналіз методом рентгенівської дифракції показав, що домінуючою фазою є фаза Лавеса  $C15$ . Подальше дослідження магнітних властивостей зразка за допомогою магнітометра маятникового типу [40] виявило присутність в ньому невеликої кількості магнітовпорядкованих домішок, імовірно обумовлених випаданням вільного кобальту на поверхні зразка. Скоригована на домішковий внесок величина власної сприйнятливості зразка  $\chi$  визначалася з вимірюваної залежності сприйнятливості зразка  $\chi_{\text{meas}}$  від магнітного поля в рамках співвідношення:

$$\chi_{\text{meas}}(H) = \chi + m / H, \quad (5.2)$$

де  $m$  - магнітний момент домішкової фази. В області великих полів, коли величина  $m$  досягає свого насичення, ця залежність є лінійною функцією від  $1/H$  і її екстраполяція  $1/H \rightarrow 0$  дає шукане значення  $\chi$ .

Отримані таким способом оцінки  $\chi$  за даними вимірів в полях до 17 кЕ при  $T = 78, 153$  і  $300$  К наведені в табл. 5.1 і на рис. 5.4 разом з типовою для якісного зразка  $\text{YCo}_2$  температурної залежністю магнітної сприйнятливості з роботи [142]. Гарна згода отриманих результатів з літературними даними свідчить про досить високу якість нашого зразка, в якому кількість домішкової магнітної фази за нашими оцінками складає кілька сотих відсотка. Дослідження магнітної сприйнятливості  $\text{YCo}_2$  під тиском були проведені за допомогою згаданого вище магнітометра маятникового типу.

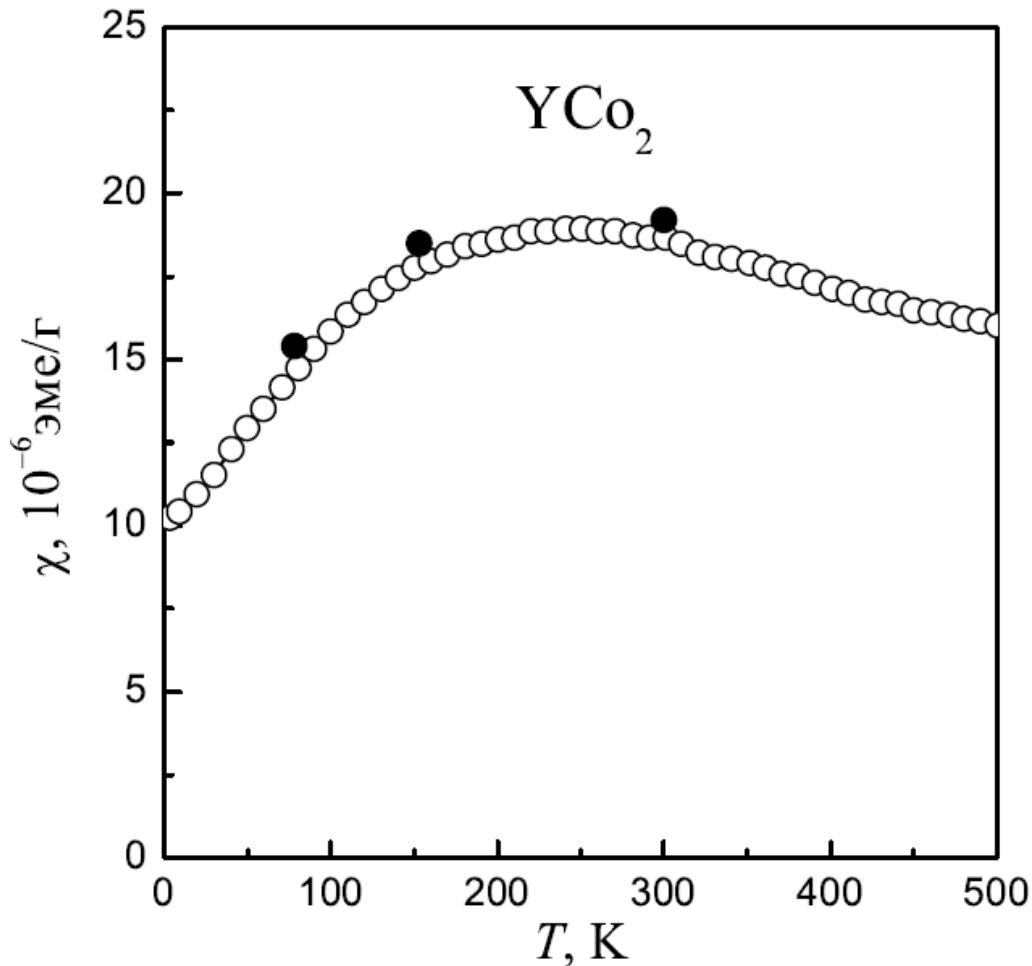


Рис. 6.4. Температурна залежність магнітної сприйнятливості сполуки  $YCo_2$ . ○ - з роботи [142]; ● - дані цієї роботи при нульовому тиску з урахуванням домішкового вкладу (див. Текст для деталей).

Вимірюваний зразок містився всередині невеликої компенсаційної котушки, розташованої на нижньому кінці стрижня маятника. Тоді при включенні магнітного поля величина струму через котушку, при якій магнітометр повертається в своє початкове положення, є мірою магнітного моменту зразка. Для вимірювання ефектів тиску механічна частина магнітометри розташовується безпосередньо всередині циліндричної немагнітної барокамери, яка, в свою чергу, поміщена в кріостат. Вимірювання під тиском

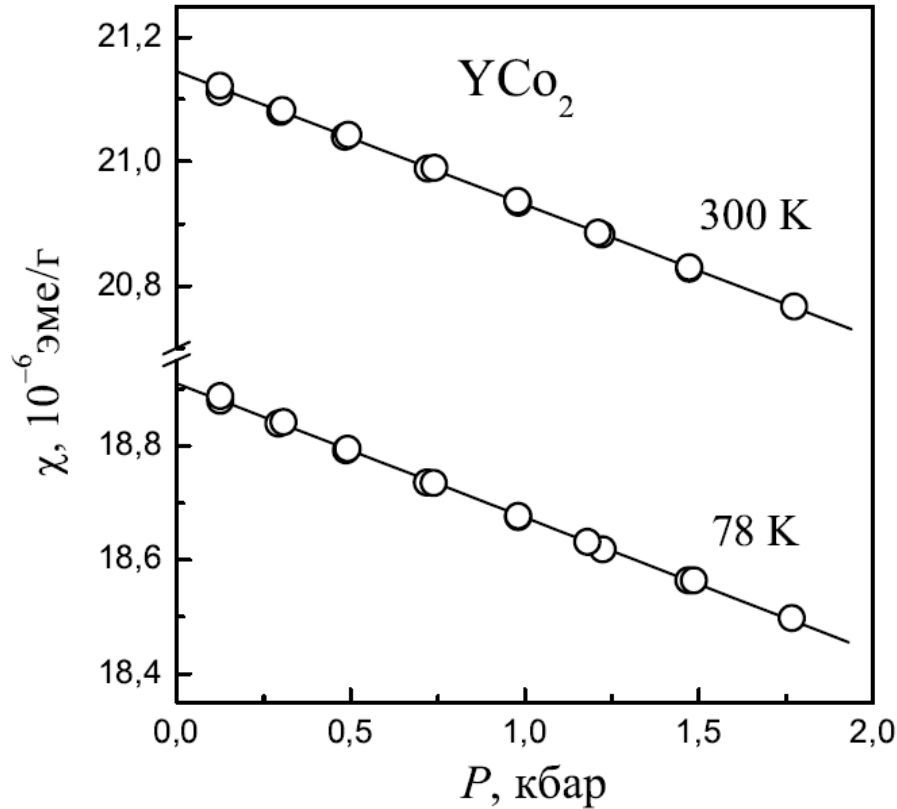


Рис. 5.5. Залежність магнітної сприйнятливості сполуки  $\text{YCo}_2$  від тиску при  $T = 78$  і  $300$  К.

газоподібного гелію  $P$  до 2 кбар були виконані в режимі фіксованих температур 78, 153 і 300 К, щоб виключити вплив на сприйнятливість змін конструкції магнітометра і аналізу джерел експериментальних помилок наведено в роботі [150]. Відносна похибка даних вимірювань в магнітному полі 17 кЕ не перевищувала 0.1%. В межах цієї похибки ніяких ефектів гістерезису в залежності  $\chi(P)$  не спостерігалось. На рис. 5.5 наведені типові експериментальні залежності  $\chi(P)$  при  $T = 78$  і  $300$  К. Як видно, величина ефекту є лінійною функцією  $P$ . Відповідні значення похідних сприйнятливості по тиску,  $d \ln \chi_{\text{meas}} / dP \equiv (\Delta \chi_{\text{meas}} / \chi_{\text{meas}}) / \Delta P$ , подані в табл. 5.1 разом зі значеннями сприйнятливості  $\chi_{\text{meas}}$  при  $P = 0$ . Тут же наведені скориговані на домішковий внесок значення баричної похідної

Таблиця 5.1

Експериментальні значення магнітної сприйнятливості  $\chi_{\text{meas}}$  при  $P = 0$  (в одиницях  $10^{-6} \text{ см}^3 / \text{г}$ ) і її барична похідна  $d \ln \chi_{\text{meas}} / dP$  (Мбар $^{-1}$ ) в сполуці  $\text{YCo}_2$  разом з відповідними значеннями цих величин з урахуванням їх корекції на домішковий внесок,  $\chi$  і  $d \ln \chi / dP$  (див. текст для деталей).

Т, К	$\chi_{\text{meas}}$	$d \ln \chi_{\text{meas}} / dP$	$\chi$	$d \ln \chi / dP$	$d \ln \chi / d \ln V$
78	18,9	$-12,4 \pm 1$	15,4	$-15,2 \pm 1,5$	$17,5 \pm 1,5$
153	21,4	$-11,7 \pm 1$	18,5	$-13,5 \pm 1,5$	$15,2 \pm 1,5$
300	21,1	$-10,1 \pm 0,5$	19,2	$-11,1 \pm 0,7$	$11,9 \pm 0,7$

сприйнятливості, яка визначається як  $d \ln \chi / dP = (\chi_{\text{meas}} / \chi) \times d \ln \chi_{\text{meas}} / dP$ , якщо знехтувати залежністю домішкового вкладу від тиску. Наведені в табл. 5.1 значення похідної сприйнятливості за об'ємом,  $d \ln \chi / d \ln V$ , отримані з відповідних значень баричної похідної,  $d \ln \chi / dP$  з використанням експериментальних даних про стисливість  $\text{YCo}_2$  і її температурну залежність з робіт [150, 145],  $k = 0.87 \div 0.95 \text{ Мбар}^{-1}$ .

#### 5.4. Обговорення результатів і висновок.

Розраховане для сполук  $\text{YCo}_2$  значення густини електронних станів на рівні Фермі,  $N(E_F) = 2.53 \text{ стан.} / (\text{eV ф.од.})$ , може бути використано для оцінки коефіцієнта електронної теплоємності,  $\gamma_{\text{calc}} = 6 \text{ мДж} / \text{К}^2 \text{ моль}$ , і зіставлення з його експериментальним значенням  $\gamma_{\text{exp}} = 36 \text{ мДж} / \text{К}^2 \text{ моль}$  [151]:

$$\gamma_{\text{exp}} / \gamma_{\text{calc}} = (1 + \lambda) = 6, \quad \lambda = 5. \quad (5.3)$$



При цьому відмінність  $\gamma_{\text{calc}}$  і  $\gamma_{\text{exp}}$  зазвичай пояснюють перенормуванням ефективних мас одноелектронного спектра внаслідок електрон-фононої взаємодії, що дає можливість визначити параметр перенормування  $\lambda$ . Слід, однак, враховувати внесок в  $\lambda$  також спін-флуктуаційного доданка  $\lambda_{\text{sf}}$ ,  $\lambda = \lambda_{\text{el-ph}} + \lambda_{\text{sf}}$ , яке може бути досить великим і домінуючим в системах, близьких до магнітної нестійкості [73]. Мабуть, це має місце в даній сполуці  $\text{YCo}_2$ , де ряд явищ, що спостерігаються, якісно узгоджуються з наявністю сильних спінових флуктуацій (див. Наприклад, [147, 150]). Самоузгоджені FP-LMTO-LSDA і FSM розрахунки спінполяризованої електронної структури в зовнішньому магнітному полі дали значення магнітної сприйнятливості в  $\text{YCo}_2$  при  $T = 0$  К і розрахункових значеннях параметра решітки,  $\chi(0) = 2 \div 3 \cdot 10^{-3}$  е.м.о./моль (див. рис. 6.2), які в розумних межах узгоджуються з експериментальними даними,  $\chi_{\text{exp}}(0) = 2,1 \cdot 10^{-3}$  е.м.о./моль, приймаючи до уваги чутливість розрахунків до вибору рівноважного значення параметра решітки. Використані методи забезпечують коректний облік неоднорідного розподілу спінової густини в елементарній комірці та ефектів обмінно-кореляційної взаємодії (див. [70]), що істотно покращує згоду розрахункових даних з експериментом. Згідно з проведеними розрахунками, визначальним внеском в магнітну сприйнятливості  $\text{YCo}_2$  є обмінно-посилений спіновий парамагнетизм  $\chi_{\text{spin}}$ . Наближена оцінка фактору Стонера  $S$ , що характеризує ефект посилення, яка випливає з експериментального значення магнітної сприйнятливості,  $\chi_{\text{exp}}(0) = 2,1 \cdot 10^{-3}$  е.м.о./моль, з використанням розрахункових значень орбітального вкладу,  $\chi_{\text{orb}} = 0,33 \cdot 10^{-3}$  е.м.о./моль, і сприйнятливості Паулі,  $\chi_{\text{P}} = \mu^2 N(E_{\text{F}}) = 0,82 \cdot 10^{-4}$  е.м.о./моль, становить:

$$S \equiv \chi_{\text{spin}}/\chi_{\text{P}} = (\chi_{\text{exp}}(0) - \chi_{\text{orb}})/\chi_{\text{P}} \sim 20. \quad (5.4)$$

Відзначимо, що внаслідок великого ефекту обмінного посилення спиного парамагнетизму величина сприйнятливості  $\text{YCo}_2$  проявляє сильну залежність від параметра кристалічної решітки  $a$ , що підсилюється з ростом  $a$  (рис.5.2). Ймовірно, це обумовлює реалізацію феромагнітного упорядкування в приповерхневих шарах (111) монокристала  $\text{YCo}_2$  [152], де можливі істотні варіації межатомних відстаней. Відповідна експериментальному значенню параметра решітки середня величина об'ємної похідною сприйнятливості для

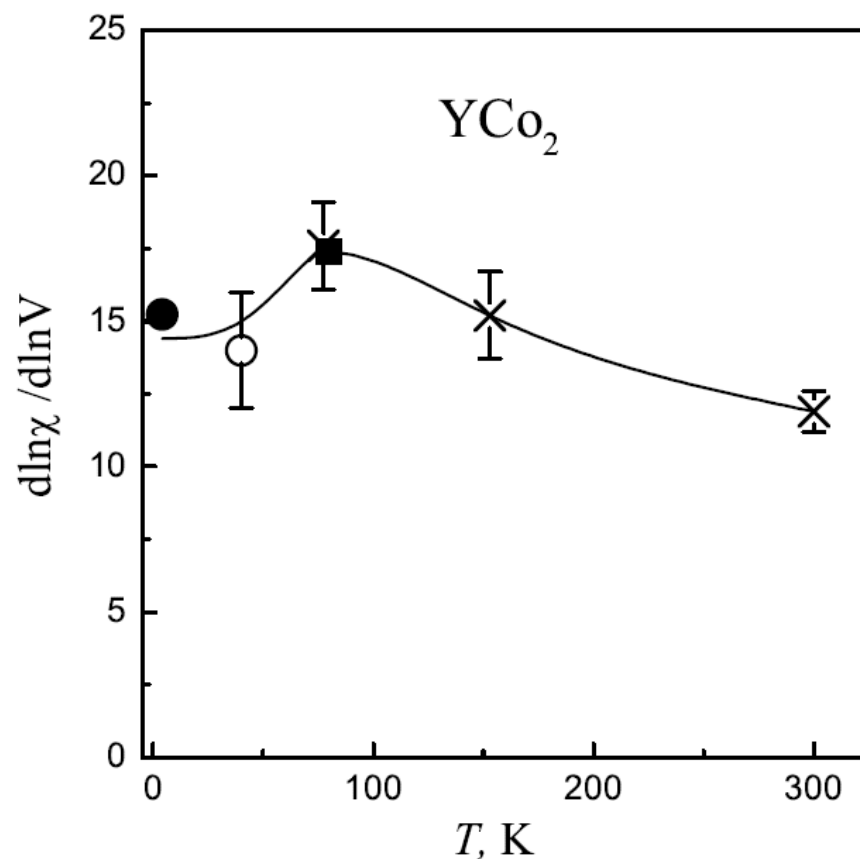


Рис. 5.6. Експериментальні значення магнітооб'ємного ефекту,  $d \ln \chi / d \ln V$ , в сполуці  $\text{YCo}_2$  при різних температурах-оцінки за даними магнітострикції з робіт [140] і [137], відповідно;  $\circ$  - дані роботи [144];  $\times$  - ця робота. Суцільна лінія - для зручності сприйняття.

$T = 0$  К за даними розрахунків методами FP-LMTO-LSDA і FSM,  $d \ln \chi / d \ln V = 16,5 \pm 2$  (рис. 5.3), збігається в межах похибок з її експериментальним значенням,  $d \ln \chi / d \ln V = 15$  (рис. 5.6). На закінчення відзначимо, що результати проведених в роботі детальних розрахунків магнітних і магнітооб'ємних властивостей  $YCo_2$  при  $T = 0$  К розумно узгоджуються з експериментом, що підтверджує адекватність використаного зонного підходу для опису магнетизму металевих систем, близьких до феромагнітної нестійкості. Наведені в роботі для  $YCo_2$  теоретичні оцінки при  $T = 0$  К і експериментальні дані про величину магнітооб'ємного ефекту при кінцевих температурах можуть бути використані при аналізі аналогічних властивостей двопідграткових магнетиків  $RCo_2$  для обліку в цих системах домінуючого вкладу, обумовленого обмінними взаємодіями Co-Co.

## РОЗДІЛ 6. АНІЗОТРОПІЯ МАГНІТНОЇ СПРИЙНЯТЛИВОСТІ $\text{Fe}_{1+y}\text{Te}$ . ВПЛИВ ТИСКУ НА ЕЛЕКТРОННУ СТРУКТУРУ І МАГНІТНІ ВЛАСТИВОСТІ НАДПРОВІДНИКІВ $\text{FeSe}(\text{Te})$ .

### 6.1. Магнітні властивості $\text{FeSe}(\text{Te})$ .

Надпровідні сполуки  $\text{FeSe}_{1-x}\text{Te}_x$  привертають широку увагу в зв'язку з тим, що серед нових сімейств шаруватих сполук на основі заліза, що володіють високотемпературною надпровідністю, мають найпростішу кристалічну структуру (див. [153, 154] і посилання в них). Ця структурна простота сприяє експериментальним і теоретичним дослідженням хімічного заміщення і ефектів високого тиску з метою кращого розуміння механізму надпровідності, а також поліпшення властивостей нових надпровідних матеріалів. Для сполук  $\text{FeSe}_{1-x}\text{Te}_x$  залежність температури надпровідного переходу від складу має немонотонний характер, підвищуючись від  $T_c \sim 8$  К при  $x = 0$  до максимального значення  $\sim 15$  К при  $x = 0.5$ . Крім того, велике посилення  $T_c$  до 35 - 37 К спостерігалось в  $\text{FeSe}$  при високому тиску  $P \approx 90$  кбар, що вказує на те, що  $\text{FeSe}$  є дійсно високотемпературним надпровідником [155, 156]. Подібні ефекти тиску на  $T_c$  спостерігалися також в сполуці  $\text{FeSe}_{0.5}\text{Te}_{0.5}$  [153]. Сполука  $\text{FeTe}$  не є надпровідною, але володіє своєрідними магнітними властивостями. Зі зниженням температури спостерігається різке падіння в температурній залежності її магнітної сприйнятливості  $\chi(T)$  при  $T = 70$  К, що пов'язано зі структурним фазовим переходом першого роду і одночасним антиферомагнітним (АФМ) упорядкуванням [153, 154]. Хоча спроби отримати надпровідну фазу в  $\text{FeTe}$  під високим тиском виявилися безуспішними, надпровідність при 13 К була виявлена в тонких плівках  $\text{FeTe}$  при додатку напруги, що включає поздовжнє розтягання і поперечне стиснення решітки [157]. В  $\text{FeSe}$  тетрагональна решітка  $P4/nmm$  відчуває слабе спотворення при охолодженні і перехід до

більш низькосиметричної ромбічної фазі  $Cmma$  [155, 158]. Цей перехід відбувається в широкому температурному діапазоні, приблизно  $70 \div 100$  К, в залежності від стехіометрії  $FeSe_{1-x}$  зразків. Крім того, тетрагональна фаза  $FeSe$  зазнає структурні переходи при високому тиску ( $P \sim 100$  кбар) до гексагональної ненадпровідної фази  $P 63mmc$  типу  $NiAs$ , а потім до його ромбічної модифікації ( $P bnm$ , МПР-типу) [155, 159, 160]. Хоча в роботах [155, 161, 163, 164] спостерігалось значне збільшення  $T_c$  в  $FeSe$  під тиском, ці дослідження не виявили ніяких слідів магнітного впорядкування. Проте, недавні дослідження ЯМР надали деякі натяки на магнітний фазовий перехід під тиском [165]. Нещодавно статичне магнітне впорядкування при тисках вище  $\sim 100$  кбар спостерігалось за допомогою мюонної спінової спектроскопії в нульовому полі ( $ZF \mu SR$ ) і нейтронної дифракції [166]. Ці дослідження показали, що при виникненні магнітного впорядкування спостерігається співіснування магнітного і надпровідного стану, при цьому температури обох переходів зростають одночасно з ростом тиску. Крім того, було встановлено, що при додатку тиску, збільшення  $T_c$  в  $FeSe_{1-x}$  виявилось немонотонним і має локальний максимум при  $P = 8$  кбар з подальшим локальним мінімумом при  $P = 12$  кбар [155, 163, 166]. Таким чином, як і раніше існують суперечки про характер взаємозв'язку між електронною структурою, магнетизмом і надпровідністю в сполуках  $FeSe(Te)$ . Для з'ясування ролі очікуваних спінових флуктуацій в надпровідності, дуже важливо дослідити природу магнетизму в  $FeSe$  і  $FeTe$  і його еволюцію з температурою і тиском. Нижче наведені деталі експериментальних досліджень температурної залежності і впливу гідростатичного тиску на магнітну сприйнятливість сполук  $FeSe$  і  $FeTe$  в нормальному стані. Експериментальні дослідження доповнені первопринциповими розрахунками електронної структури та магнітної сприйнятливості  $FeSe$  і  $FeTe$  в рамках теорії функціоналу густини (DFT). У сполуці  $Fe_{1+y}Te$  при температурах нижче 70 К було встановлено

АФМ стан з унікальною біколінеарною страйп-структурою [167, 168] ("double stripe", див. Рис. 6.1(a))

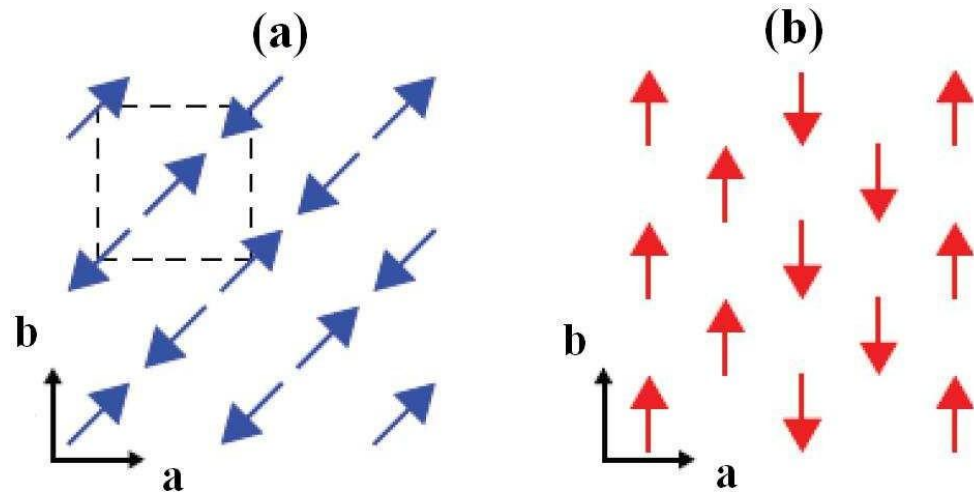


Рис. 6.1. Схема впорядкування магнітних моментів іонів заліза в базисній площині сполуки FeTe в біколінеарній АФМ фазі. (a) поодинокі смуги (SS); (b) подвійні смуги (DS).

У сукупності експериментальні та теоретичні дані показують, що електронні та магнітні властивості сполук  $\text{Fe}_{1+y}\text{Te}$  тісно корелюють з параметрами кристалічної структури і кількістю надлишкового заліза. Подальші дослідження необхідні для вивчення механізмів магнетизму в FeTe і з'ясування походження його магнітних і структурних переходів. У даному розділі представлені результати експериментальних і теоретичних досліджень анізотропії намагніченості монокристалів  $\text{Fe}_{1+y}\text{Te}$  при низьких температурах. Перші розрахунки електронної структури і магнітних властивостей FeTe проводяться для того, щоб пролити світло на магнітну анізотропію для фази АФМ, що спостерігається.

Всі зразки досліджених в роботі сполук  $\text{FeSe}_{1-x}$  та  $\text{Fe}_{1+y}\text{Te}$  були виготовлені Чарєєвим Д.А. (Кафедра низьких температур МГУ, Москва).

## 6.2. Анізотропія магнітної сприйнятливості монокристалічних зразків $\text{Fe}_{1+y}\text{Te}$ .

Магнітна сприйнятливість була виміряна при  $T = 4.2 \div 300$  К, з використанням СКВІД-магнітометра у магнітному полі 500 Ое, спрямованим як уздовж осі  $c$ , так і в площині  $ab$ . Як видно на рис. 5.2, температурні залежності магнітної сприйнятливості  $\chi(T)$  для всіх зразків виявляють аномалію при  $T = 60 \div 65$  К, що узгоджується з літературними даними. При температурах вище цієї аномалії зразки знаходяться в парамагнітному стані, а при  $T \geq 100$  К поведінка  $\chi(T)$ , яка спостерігається, приблизно описується законом Кюрі-Вейса (CW):

$$\chi(T) = C / (T - \Theta). \quad (6.1)$$

Відповідні значення параметрів CW, отримані в результаті найкращої лінійної відповідності зворотної магнітної сприйнятливості для сполук  $\text{Fe}_{1+y}\text{Te}$  на рис. 5.3, наведені в таблиці 5.1. Великі і від'ємні значення  $\Theta$  вказують на домінуючі АФМ -взаємодії і виявляються лінійно залежними від квадрата ефективного магнітного моменту. Цікавою особливістю сполук  $\text{Fe}_{1+y}\text{Te}$  в АФМ-стані є зміна знака магнітної анізотропії,  $\Delta\chi = \chi_{\parallel c} - \chi_{\perp c}$ , зі збільшенням надлишку Fe (див. 5.2 і таблицю 5.1), про яку повідомляється тут в перший раз. Крім того, величина  $\Delta\chi$  залишається практично незмінною для всіх досліджених зразків. Така поведінка анізотропії означає, що напрямок осі АФМ змінює напрямок з площини  $ab$  до  $c$ -кристаллографічного напрямку. Більш того, можна припустити, що ці стани з різною магнітною структурою можуть бути майже вироджені.

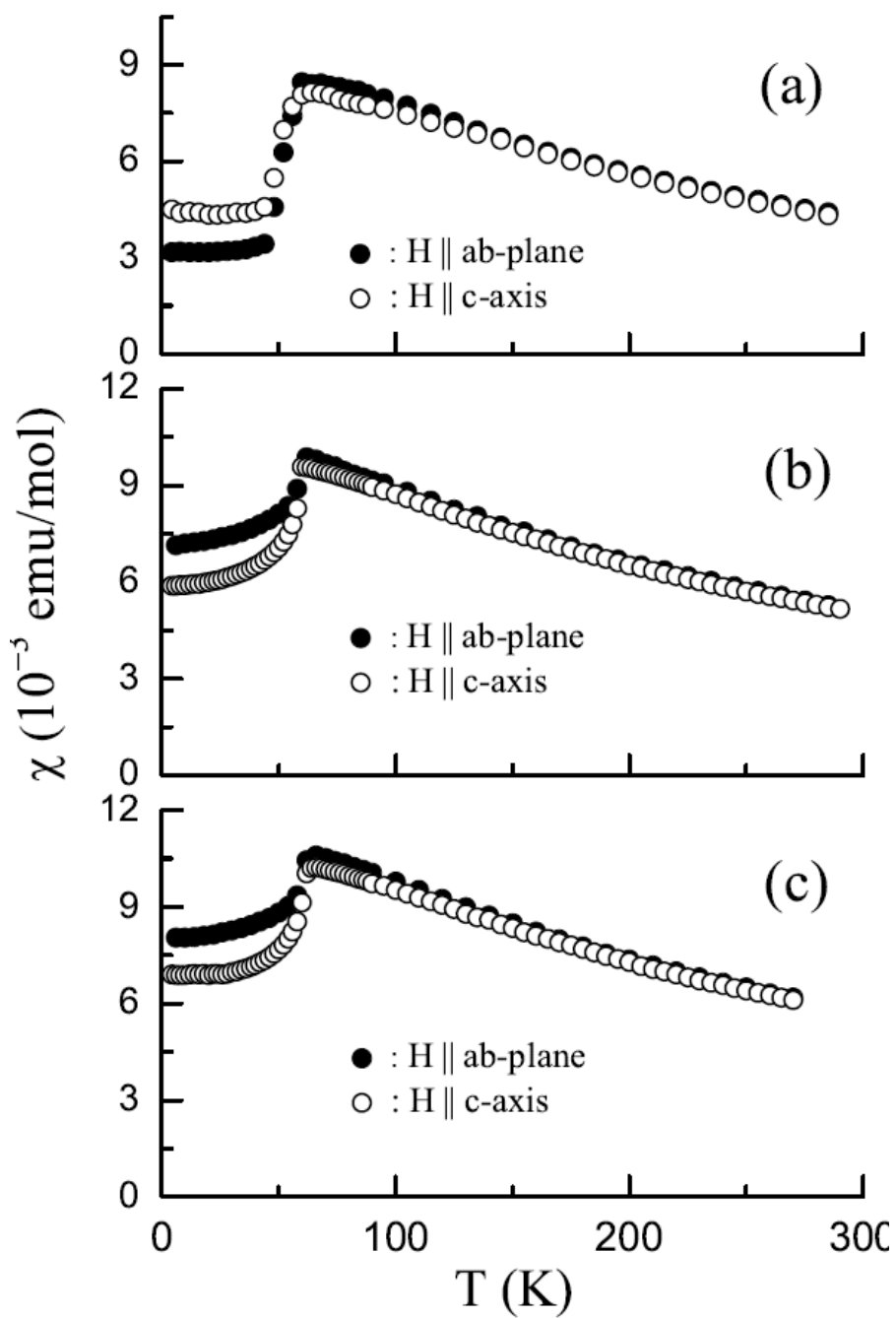


Рис. 6.2. Температурна залежність магнітної сприйнятливості для монокристалів FeTe. #3422 (a), #3599 (b) та #3271 (c)



Таблиця 6.1

Параметри Кюрі-Вейса, парамагнітна температура Кюрі  $\Theta$  (К), постійна Кюрі  $C$  (К·е.м.о./моль) і ефективний магнітний момент  $\mu_{\text{eff}}$  ( $\mu_B$ /атом Fe), а також значення магнітної анізотропії  $\Delta\chi = \chi_{\parallel c} - \chi_{\perp c}$  при  $T = 0$  К ( $10^{-3}$  е.м.о./моль), для вивчених зразків  $\text{Fe}_{1+y}\text{Te}$  з різним вмістом Fe.

Зразок	$1+y$	$\Theta$	$C$	$\mu_{\text{eff}}$	$\Delta\chi$
#3422	$1.13 \pm 0.02$	-123	1.59	3.6	$1.26 \pm 0.05$
#3599	$1.15 \pm 0.02$	-155	2.00	4.0	$-1.27 \pm 0.05$
#3271	$1.18 \pm 0.02$	-177	2.33	4.3	$-1.15 \pm 0.05$

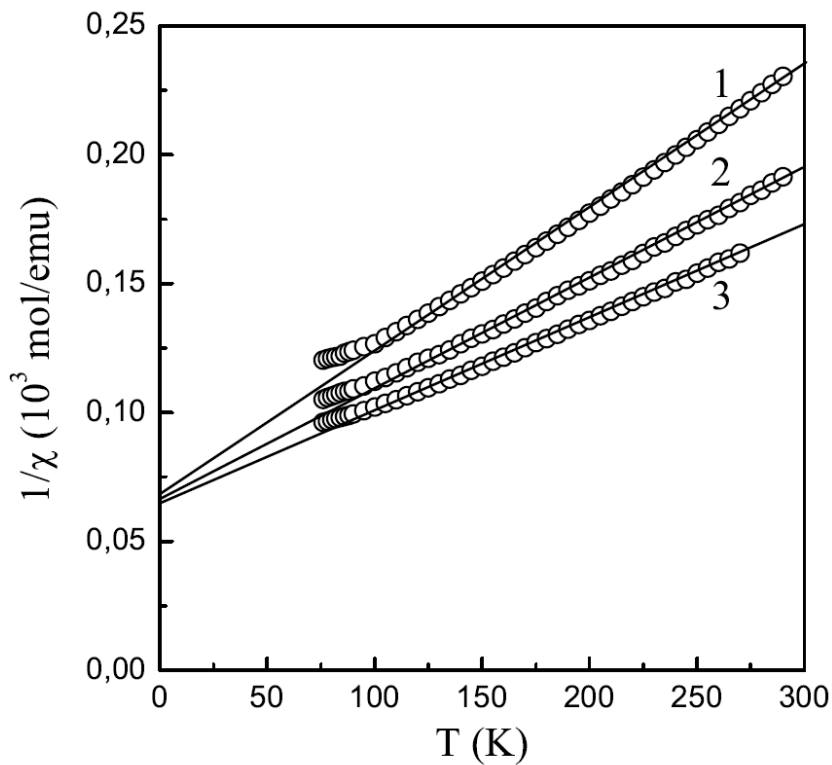


Рис. 6.3. Температурні залежності зворотньої магнітної сприйнятливості в  $H \parallel ab$ -площині для зразків  $\text{FeTe}$  #3422 (1), #3599 (2) та #3271 (3) разом з їх апроксимацією законом Кюрі-Вейса (суїльні лінії).

Щоб перевірити це припущення, ми проаналізували обчислені енергії основного стану, що відповідають цим двом типам магнітної структури в

FeTe, які були взяті з літературних даних. Експериментальні дослідження магнітних властивостей монокристалів  $\text{Fe}_{1+y}\text{Te}$  при атмосферному тиску показали, що значення анізотропії їх магнітної сприйнятливості в фазі АФМ виявилися близькими за величиною для досліджених зразків. Однак знак  $\Delta\chi$  відрізняється і може бути визначений конкретними деталями переходу DS АФМ через дисперсії надлишкового заліза у. Розрахована електронна структура і магнітні властивості FeTe вказують на наявність майже вироджених конфігурацій DS АФМ з різними напрямками магнітного впорядкування як в базисній *ab*-площині, так і вздовж осі [001]. Ці стани DS АФМ мають істотно більш низьку енергію, ніж енергія парамагнітних, феромагнітних і односмугових станів АФМ, а електронна структура стану DS АФМ сильно відрізняється від стану SS АФМ і ФМ станів.

### 6.3. Ефекти тиску на магнітну сприйнятливість FeSe і FeTe.

Магнітні властивості зразків вимірювалися при  $T = 4.2 \div 300$  К, використовуючи СКВІД-магнітометр. Для зразків FeSe, надпровідний перехід виявлений в діапазоні температур  $6 \div 8$  К. Залежність намагніченості зразків від магнітного поля до 5 Тл виявилася близькою до лінійної, що свідчить про несуттєву кількість феромагнітних домішок. Температурна залежність магнітної сприйнятливості  $\chi(T)$  монокристала FeSe, виміряна в магнітному полі  $H \sim 1$  Тл, показана на рис.5.4. Як видно, спостерігається значне зростання сприйнятливості FeSe в нормальному стані при підвищенні температури, а також її помітна анізотропія. На рисунку також приведена залежність  $\chi(T)$  для зразка FeSe, який включає в себе близько 50 невеликих за розміром довільно орієнтованих монокристалів.

Цей зразок, іменований далі «полікристалічним» FeSe, був використаний для вивчення впливу тиску на магнітну сприйнятливість.

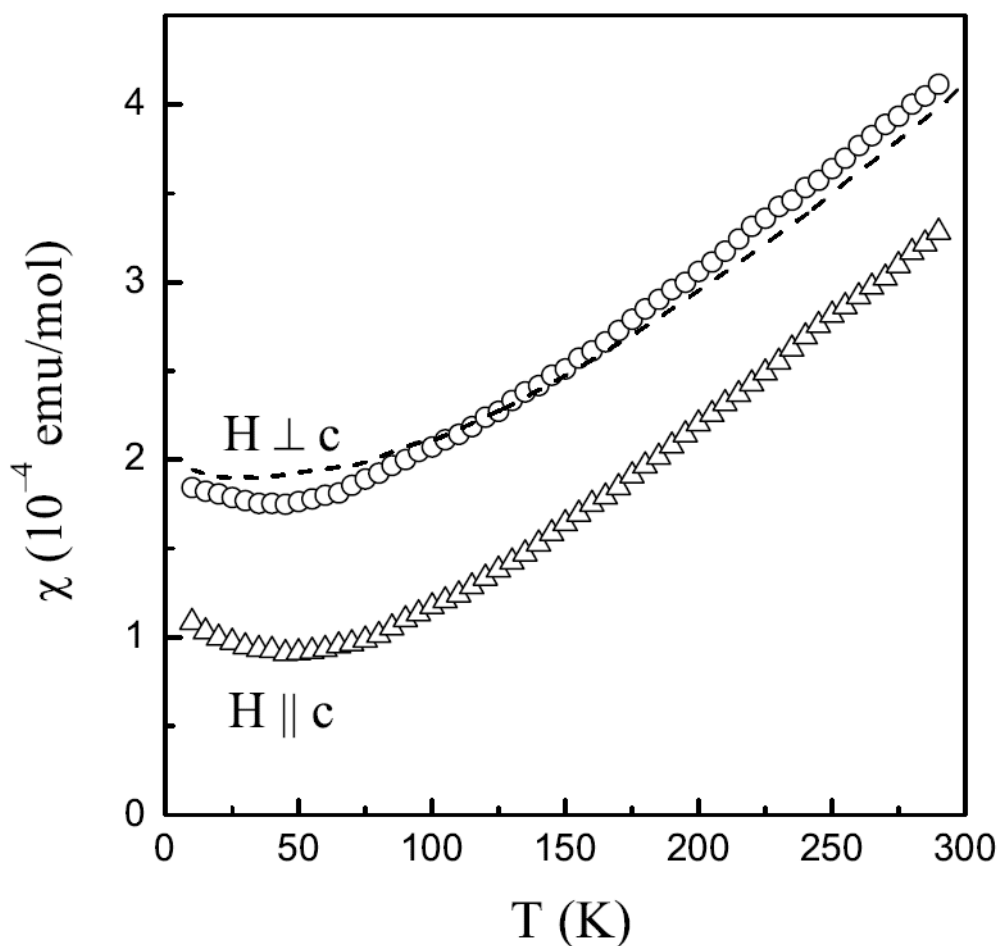


Рис. 6.4. Температурні залежності магнітної сприйнятливості в нормальному стані для монокристалічного зразка FeSe і "полікристалічного" зразка FeSe (пунктирна лінія). Дані для монокристала відповідні напрямку магнітного поля  $H \perp c$  та  $H \parallel c$ , позначені  $\circ$  та  $\triangle$ .

На рис. 6.5 показані температурні залежності  $\chi$  (T) для монокристала FeTe ( $H \parallel c$ ) і для полікристалічного зразка FeTe<sub>0.95</sub>. Дані демонструють чітку особливість в  $\chi$  (T) при  $T = 70$  K, імовірно пов'язану з тим, що одночасно відбуваються структурний і магнітний переходи [154]. Дослідження магнітної сприйнятливості під тиском газоподібного гелію P до 2 кбар проводилися при

фіксованих температурах 78 і 300 К за допомогою маятничкового

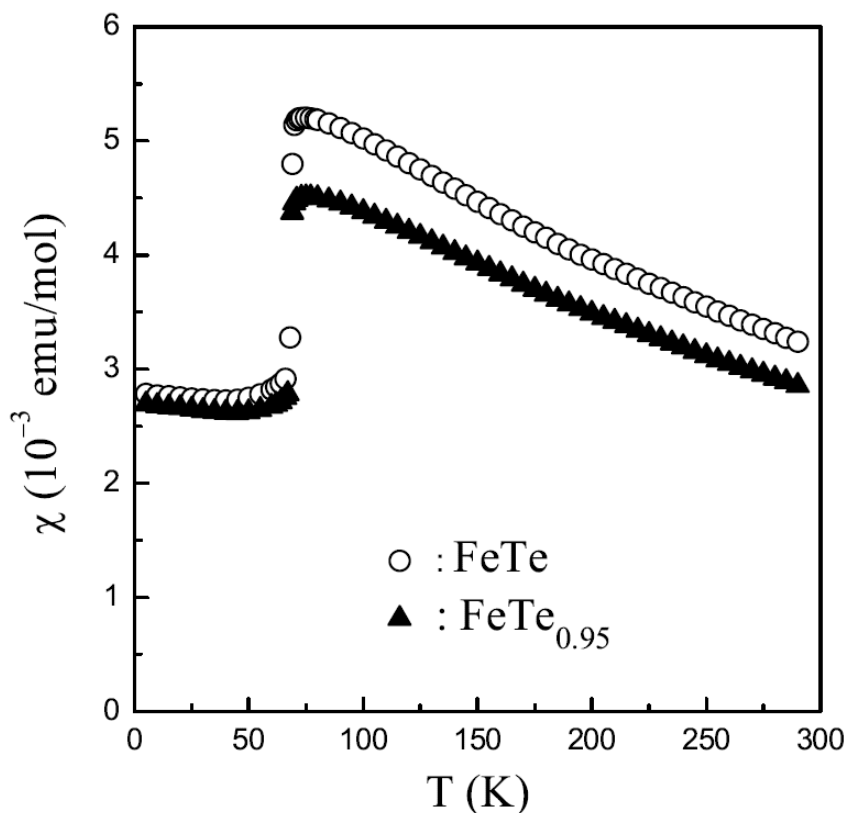


Рис. 6.5. Температурна залежність магнітної сприйнятливості для монокристала FeTe і полікристалічного зразка FeTe<sub>0.95</sub>.

магнітометра [39]. Високий ступінь гідростатичності має важливе значення для отримання досить прецизійних залежностей сприйнятливості від тиску, оскільки сполуки FeSe і FeTe мають неоднорідну стисливість, пов'язану з їх шаруватою структурою. Виміри проводилися в полі  $H = 1.7$  Тл, і їх відносна похибка не перевищувала 0.5% для зразка FeSe і 0,2% для FeTe. Експериментальні залежності сприйнятливості від тиску,  $\chi(P)$ , при різних температурах показані на рис. 5.6 і 5.7, які демонструють їх лінійний характер.

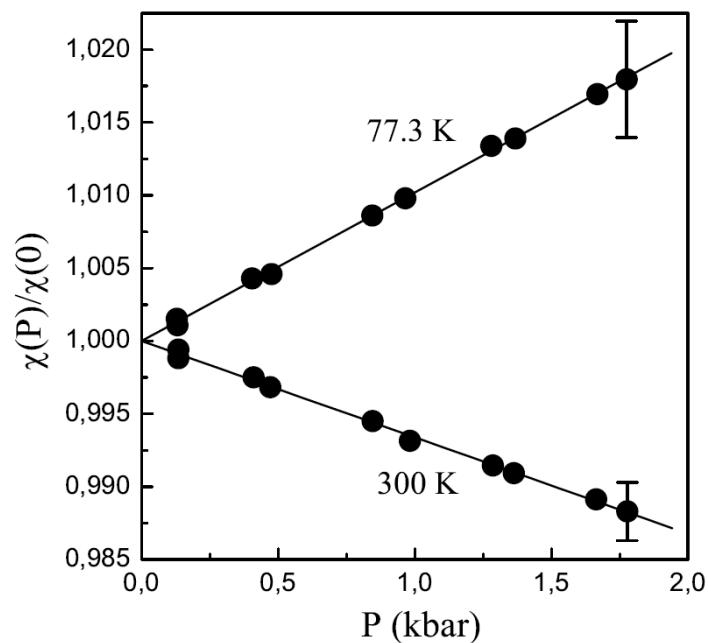


Рис. 6.6. Залежності від тиску магнітної сприйнятливості, нормовані на її значення при  $P = 0$ , для «полікристалічної» сполуки FeSe при температурах 77.3 і 300 К. Суцільні лінії є напрямними для ока.

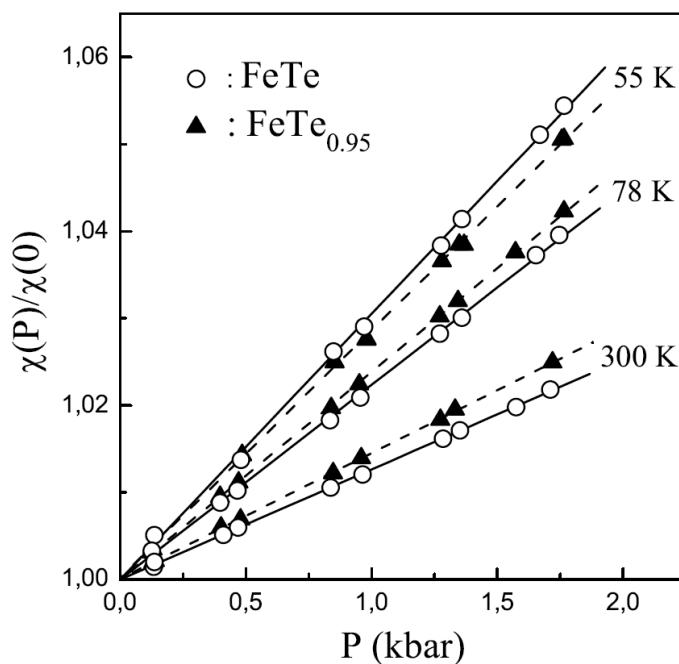


Рис 6.7. Залежності від тиску магнітної сприйнятливості, нормовані на її значення при  $P = 0$ , для монокристалічних FeTe (суцільна лінія) і полікристалічних сполук FeTe (пунктирна лінія) при різних температурах.

Таблиця 6.2.

Вплив тиску на магнітну сприйнятливість  $d \ln \chi / dP$  для FeSe та FeTe сполук.

Метод	T (K)	$d \ln \chi / dP$ (Мбар <sup>-1</sup> )	
		FeSe	FeTe
Експеримент	78	$10 \pm 3$	$23 \pm 1.5$
Експеримент	300	$-6.5 \pm 1$	$13 \pm 1$
Теорія	$\simeq 10$	$\simeq 12$	$\sim 20$
Теорія <sup>a</sup>	$\simeq 10$	$\simeq 8$	–

<sup>a</sup> - наведені розрахунки зі структурними параметрами з роботи [153].

Отримані похідні магнітної сприйнятливості по тиску,  $d \ln \chi / dP$ , для сполук FeSe і FeTe наведені таблиці 6.2.

#### 6.4. Результати розрахунків.

Розрахунки з перших принципів електронної структури і парамагнітної сприйнятливості були проведені для аналізу ефектів тиску на магнітні властивості сполук FeSe і FeTe в нормальному стані.

При нормальних умовах ці сполуки мають тетрагональну кристалічну структуру типу PbO (просторова група  $P4/nmm$ ), що складається з тришарових блоків, що чергуються. Кожен шар атомів заліза охоплений двома шарами найближчих атомів халькогена, які утворюють дотичні тетраедри навколо позицій заліза.

Взаємне положення шарів визначається внутрішнім структурним параметром  $Z$ , який представляє собою відносну висоту атомів халькогена над площиною атомів заліза. Структурні параметри FeSe і FeTe визначалися за допомогою

рентгенівської та нейтронної дифракції та приведені в роботах [153, 154, 155, 158, 160, 161, 166, 169, 170, 171].

Метою цих розрахунків була оцінка парамагнітного відгуку на зовнішнє магнітне поле і з'ясування природи і особливостей магнетизму в сполуках FeSe і FeTe. Розрахунки електронної структури були виконані методом повного потенціалу з використанням лінійної комбінації «маффін-тін» орбіталей (FP-ЛМТО, код RSPt [72]). Обмінно-кореляційний потенціал трактувався в наближенні локальної спінової густини. Розраховані основні особливості електронної структури FeSe і FeTe знаходяться в якісній згоді з результатами попередніх розрахунків (див. [169, 172]). Для оцінки парамагнітної сприйнятливості FeSe і FeTe були проведені розрахунки FP-ЛМТО методом індукованих полем спінових і орбітальних (типу ван Флека) [72, 73] магнітних моментів, використовуючи підхід, описаний в роботах [153, 154]. З урахуванням спін-орбітальної взаємодії вплив зовнішнього магнітного поля  $H$  розглядався самоузгоджено за допомогою оператора Зеємана. Індуковані зовнішнім магнітним полем  $H = 10$  Тл спіновий і орбітальний магнітні моменти дозволили визначити відповідні вклади в магнітну сприйнятливість,  $\chi_{\text{spin}}$  і  $\chi_{\text{orb}}$ .

Встановлено, що магнітний відгук на зовнішнє поле є дуже чутливим до об'єму елементарної комірки  $V$ , а також до внутрішнього структурного параметру  $Z$ . Розрахована залежність сприйнятливості FeSe від  $V$  і  $Z$  представлені відповідно на рис. 6.8 і 6.9. Подібні, але більш виражені залежності сприйнятливості були отримані також для сполуки FeTe.

### 6.5. Обговорення.

Вище  $T_C$  в сполуках FeSe спостерігається помітне зростання магнітної сприйнятливості при підвищенні температури до 300 К (рис. 6.4).

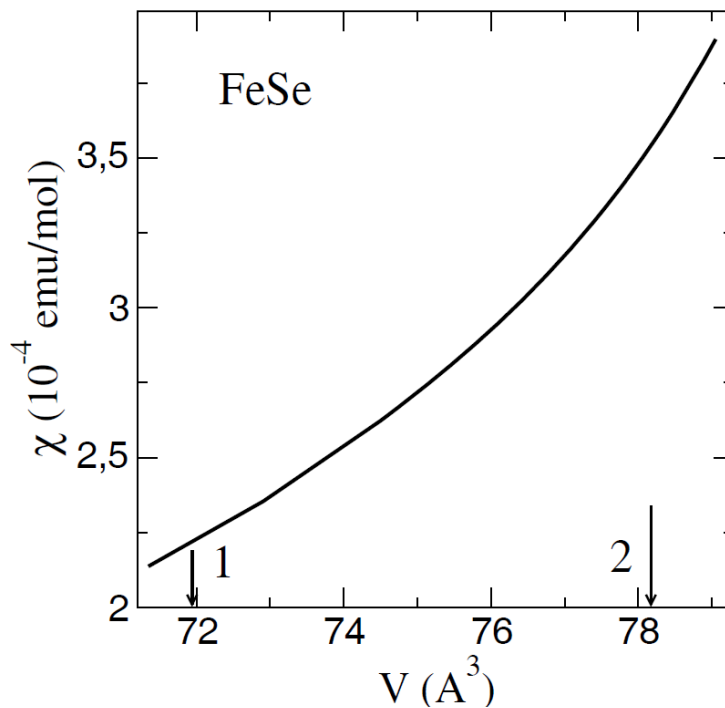


Рис. 6.8. Розрахована парамагнітна сприйнятливність FeSe в залежності від обсягу елементарної комірки  $V$ .  $Z$  приймається рівним 0.26. Стрілки вказують теоретичні (1) і експериментальні (2) значення рівноважного об'єму.

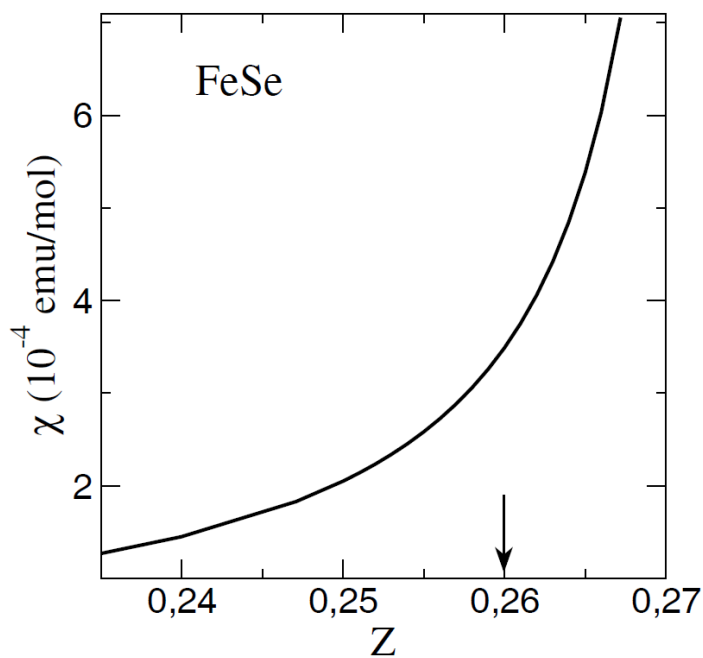


Рис. 6.9. Розрахована парамагнітна сприйнятливність FeSe в залежності від параметру  $Z$  при експериментальному об'ємі елементарної комірки.



Цей факт, мабуть, вказує на зонний характер електронних станів заліза поблизу  $E_F$ , однак масштаб ефекту виявляється несподівано великим. Це, ймовірно, пов'язано з тонкою структурою густини станів  $N(E)$  поблизу рівня Фермі, але можна було б також очікувати, що система FeSe при кімнатній температурі перебуває в далекому від основного стані.

Для аналізу експериментальних даних про залежність  $\chi(P)$  в FeSe і FeTe були використані розраховані парамагнітні вклади в сприйнятливості,  $\chi_{\text{spin}}$  і  $\chi_{\text{orb}}$ , при цьому останній становить близько 15% від загальної парамагнітної сприйнятливості для обох сполук. Розрахунки з перших принципів парамагнітної сприйнятливості тетрагональних сполук FeSe і FeTe показали, що ці системи знаходяться в безпосередній близькості до квантової критичної точки і магнітної нестійкості (див. рис. 6.8 і 6.9), і ця близькість може бути джерелом сильних спінових флуктуацій. Насправді, розрахований для FeSe парамагнітний внесок,  $\chi_{\text{spin}} + \chi_{\text{orb}}$ , повинен бути в значній мірі скомпенсований діамагнітним внеском, щоб відповідати експериментальним даним на рис. 5.4. З порівняння обчисленої парамагнітної сприйнятливості на рис. 5.8 і 5.9 з експериментальною залежністю  $\chi_{\text{exp}}(T)$  на рис. 5.4, оцінка відсутнього діамагнітного вкладу в магнітну сприйнятливості FeSe становить близько  $-1.5 \times 10^{-4}$  е.м.о./моль. Цей діамагнетизм можна порівняти за абсолютним значенням з парамагнітним внеском і, ймовірно, походить від електронів провідності. Великий ефект тиску на магнітну сприйнятливості FeSe і FeTe, що спостерігається, є несподіваним і вимагає обговорення. По-перше, як можна бачити на рис. 6.6 і в таблиці 6.2, існує різниця в знаку ефекту тиску в FeSe при низьких і кімнатних температурах. Крім того, абсолютна величина ефекту істотно перевищує її значення, які спостерігаються в обмінно-посилених зонних парамагнетиках [73]. У FeTe ефект тиску виявляється ще більшим і додатним, як для низьких, так і

кімнатних температур (див. рис. 6.7 і таблицю 6.2). З метою з'ясування механізмів поведінки  $\chi(P)$ , ми провели розрахунки парамагнітної сприйнятливості для FeSe в діапазоні тисків  $0 \div 10$  кбар, засновані на залежностях від тиску структурних параметрів  $V$  і  $Z$ , наведених в роботі [163]. Відповідна розрахункова залежність  $Z(P)$  знаходиться в згоді з експериментальними даними [155, 158, 160, 171], як це видно на рис. 6.10. В результаті, розраховане значення  $d \ln \chi / dP$  для FeSe виявилось в якісній згоді з експериментальними даними при низькій температурі, наведеними в таблиці 6.2. Для того щоб з'ясувати основний механізм експериментально сильного зростання магнітної сприйнятливості сполук FeSe і FeTe під тиском, ми також проаналізували ефект тиску з точки зору відповідної зміни об'єму  $V$  і параметра  $Z$  використовуючи співвідношення:

$$\frac{d \ln \chi}{dP} = \frac{\partial \ln \chi}{\partial \ln V} \frac{d \ln V}{dP} + \frac{\partial \ln \chi}{\partial Z} \frac{dZ}{dP} \quad (6.3)$$

Необхідні значення часних похідних  $\chi$  за об'ємом і параметра  $Z$  були оцінені за даними розрахунків (подібних представленим на рис. 6.8 і 6.9 для FeSe), які виявилися рівними і для FeSe і для FeTe. В якості стисливості сполук взято значення  $d \ln V / dP = -3 \text{ Мбар}^{-1}$ , яке добре узгоджується з експериментальними значеннями, наведеними в роботах [156, 158, 159]. Крім того, в рівнянні (6.3) було використано оптимізоване значення  $dZ / dP = 0.55 \text{ Мбар}^{-1}$  з роботи [169]. Як видно на рис. 6.10, це значення  $dZ / dP$  при невеликих тисках знаходиться в згоді з експериментальними даними роботи [158]. Дослідження роботи [155] були в основному зосереджені на більш високому тиску (до 120 кбар), і не містять детальних даних для області

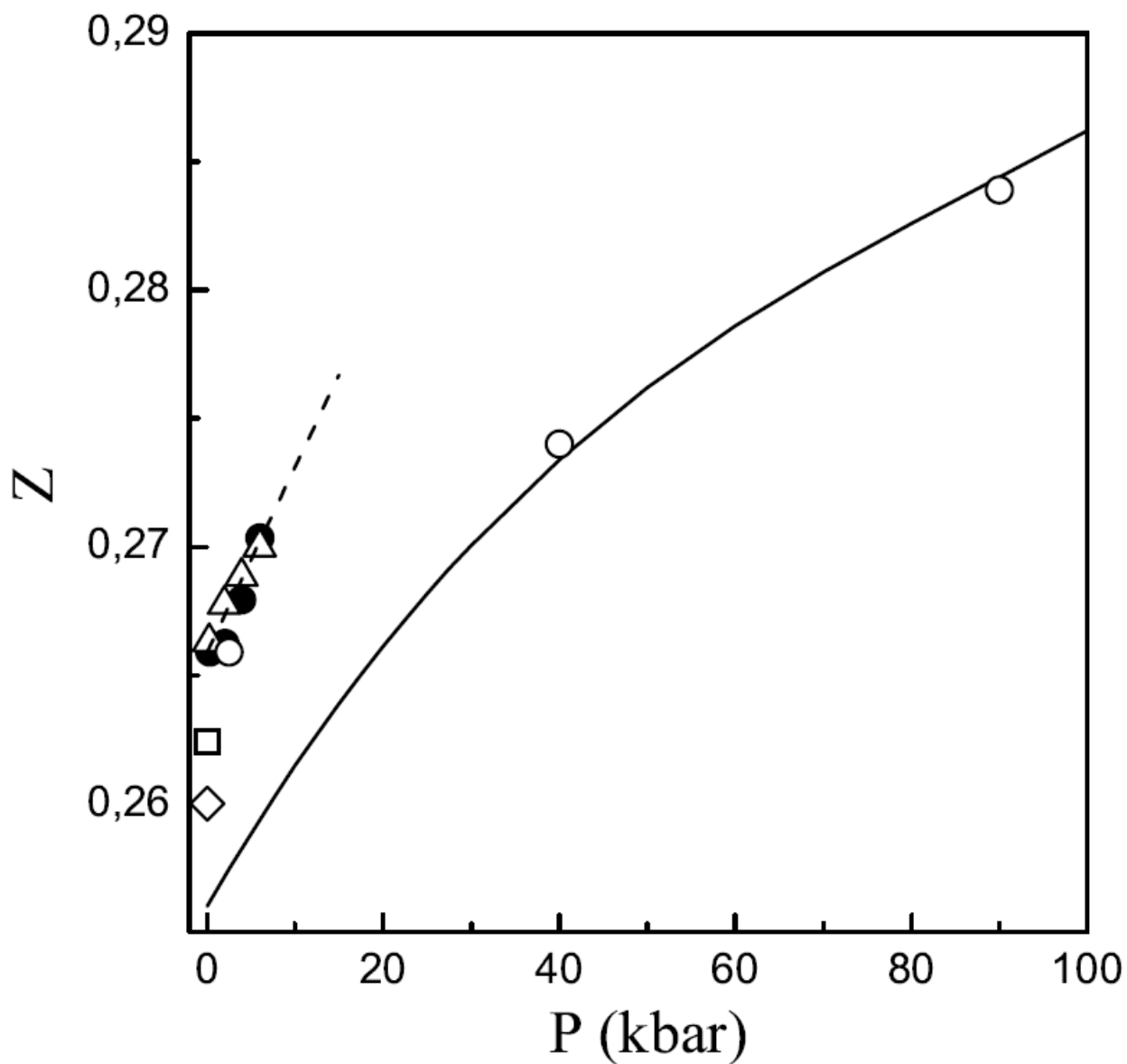


Рис. 6.10. Розрахункова поведінка під тиском внутрішнього структурного параметра халькогена  $Z$  для FeSe (взято з [144], суцільна лінія). Експериментальні дані по параметру  $Z$  в FeSe для тетрагональної фази при  $T = 190$  К ( $\Delta$ , [144]),  $T = 295$  К ( $\square$ , [154]),  $T = 300$  К ( $\diamond$ , [155]) і для орторомбическe фаза при  $T = 16$  К ( $\circ$ , [141]) і  $T = 50$  К ( $\bullet$ , [144]). Пунктирна лінія є орієнтиром для ока.

низьких тисків. Виходячи з відомих оцінок параметрів, що входять в рівняння (6.3), для FeSe перший доданок в (6.3) дає велике негативне значення близько  $-24 \text{ Мбар}^{-1}$ , в той час як другий доданок виявляється більшим і додатним:  $\partial \ln \chi / \partial Z \times dZ / dP = 36 \text{ Мбар}^{-1}$ . Їх сума дає теоретичну оцінку  $d \ln \chi / dP = 12 \text{ Мбар}^{-1}$ , яка розумно узгоджується з експериментальними даними для FeSe при низькій температурі і розрахунком з перших принципів залежності  $\chi(P)$  (таблиця 5.2). При відсутності достовірних даних  $dZ/dP$  для FeTe, ми можемо підігнати результат рівняння (5.3) до експериментального значення  $d \ln \chi / dP \sim 20 \text{ Мбар}^{-1}$  для FeTe в парамагнітному стані, вибравши значення  $dZ/dP = 0.40 \text{ Мбар}^{-1}$ , яке забезпечує велике додатне значення другого доданка в (5.3), що дорівнює  $\partial \ln \chi / \partial Z \times dZ / dP = 140 \text{ Мбар}^{-1}$ . Насправді, обране вище значення похідної не суперечить наявними даними про залежність від тиску параметра  $Z$  для сполуки FeSe, як це видно на рис.5.10. Наведені вище оцінки дозволили пролити світло на природу залежності магнітної сприйнятливості від гідростатичного тиску, що спостерігається в сполуках FeTe і FeSe (при низьких температурах), розділяючи ефекти зміни структурних параметрів  $V$  і  $Z$ . На основі результатів розрахунку з перших принципів, наведених на рис. 6.8 і 6.9, було виявлено, що ефект тиску на магнітну сприйнятливість для FeSe (а також для FeTe) можна представити у вигляді суми двох великих за розміром і конкуруючих за знаком вкладів, пов'язаних із залежністю від тиску структурних параметрів  $V$  і  $Z$ . Таким чином, великі додатні значення ефекту тиску визначаються домінуючим в рівнянні (6.3) внеском, визначеним зміною  $Z$  під тиском з урахуванням обчисленої сильної залежності від  $Z$  сприйнятливості розглянутих сполук. Природа цього великого додатнього ефекту тиску в  $\chi$  для FeSe аналогічна і для сполуки FeTe. Однак в разі FeTe такий ефект в два рази більше виражений і зберігається при кімнатній температурі, в той час як для FeSe похідна  $d \ln \chi / dP$  при  $T = 300 \text{ К}$  виявляється від'ємною (див. Таблицю 6.2). Підстави такої відмінності не

зрозумілі. На даному етапі можна припустити, що від'ємний знак  $d\ln\chi / dP$ , ймовірно, пов'язаний з природою аномального росту  $\chi$  (Т) до кімнатних температур (рис. 6.4), який не спостерігається в FeTe.

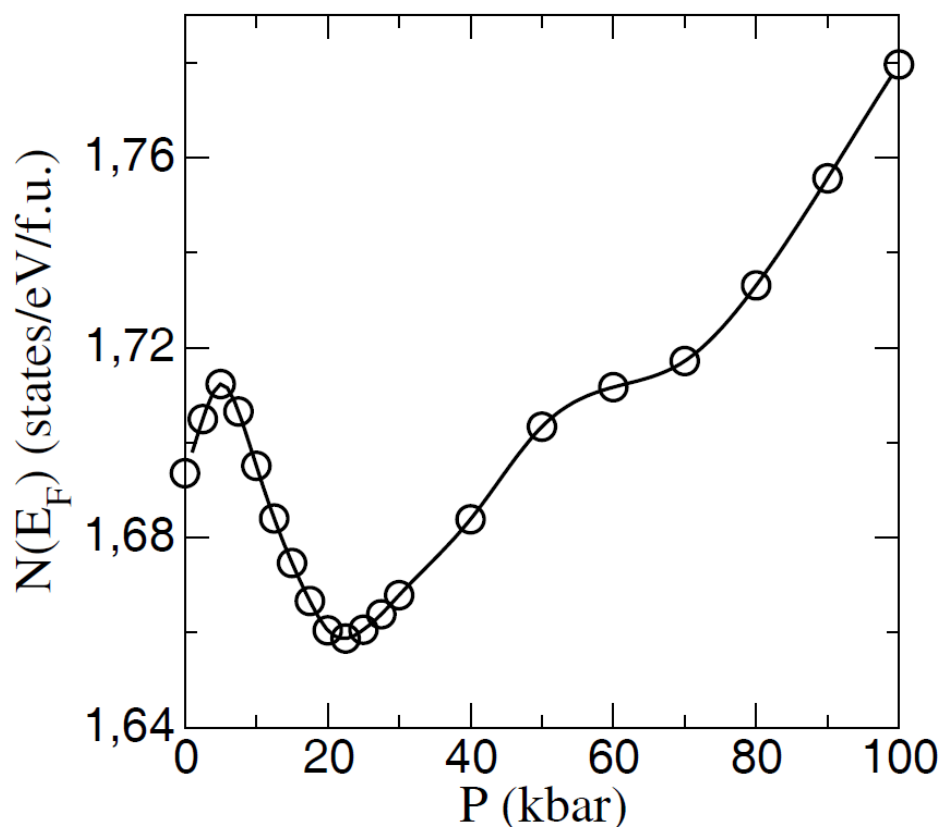


Рис. 6.11. Розраховані залежності від тиску густини станів на рівні Фермі (станів/eV/форм. од.) для FeSe. Структурні параметри, що залежать від тиску, включаючи постійні решітки і положення атомів, були взяті з оптимізації роботи [153] (○) з малим зсувом вгору на  $\Delta Z = +0,004$ , щоб почати з експериментального значення  $Z$  (див. Поведінка  $Z$  (P) на рис. 5.10). Суцільна лінія є орієнтиром для ока.

В основному, додатній ефект тиску в сприйнятливості, що спостерігається FeSe при низьких температурах корелює з розрахованою

поведінкою густини станів на рівні Фермі  $N(E_F)$  [166] при низькому тиску (рис. 6.11).

## 6.6. Висновок.

Власна магнітна сприйнятливість сполуки FeSe істотно зростає з температурою, що вказує на зонний характер електронних станів заліза. Походження приблизно дворазового збільшення  $\chi$  в FeSe при підвищенні температури до 300 К є загадковим. Проведені прецизійні вимірювання магнітної сприйнятливості під впливом гідростатичного газоподібного тиску виявили великий додатній ефект тиску в сполуках FeTe і FeSe при низьких температурах, в той час як при кімнатній температурі для FeSe величина ефекту виявляється також великою, але має від'ємний знак. *Ab initio* розрахунки парамагнітної сприйнятливості FeSe і FeTe показали, що ці системи знаходяться в безпосередній близькості від квантової критичної точки, і ця близькість може бути джерелом сильних спінових флуктуацій. Парамагнітна сприйнятливість FeSe і FeTe виявляє сильну залежність від об'єму елементарної комірки  $V$  і висоти  $Z$  атомів халькогена над площиною атомів Fe. Встановлено, що великий додатній ефект тиску в сприйнятливості FeSe при низьких температурах і в FeTe пов'язано з домінуючим внеском у величину ефекту (6.3), обумовленим зміною під тиском параметра  $Z$ . При більш високих температурах аномальне зростання  $\chi(T)$  в FeSe, мабуть, зменшується при додатку тиску, проте походження від'ємного знака  $d\ln\chi/dP$  при 300 К залишається неясним. Проведені розрахунки показують, що для сполуки FeSe поведінка температури надпровідного переходу під тиском корелює з розрахунковою залежністю від тиску густини електронних станів на рівні Фермі. Цей факт вказує на можливість реалізації БКШ-подібного

механізму спарювання в цій системі. В цілому, дані результати дозволяють припустити, що зонний підхід в рамках методів DFT-LSDA є адекватним описом парамагнетизму нормального стану сполук FeSe і FeTe.

## ВИСНОВКИ

У дисертації узагальнено результати оригінальних досліджень магнітопружних властивостей і їх зв'язку з електронною структурою для класу вузькозонних сполук на основі  $3d$ - та  $4f$  - елементів. Основні результати, отримані в дисертаційній роботі, можна сформулювати наступним чином:

1. Продемонстровано новий метод визначення залежності температури Кюрі від об'єму, шляхом експериментального вивчення впливу гідростатичного тиску на магнітну сприйнятливість гадолінію в парамагнітній фазі.
2. Встановлено збереження валентного стану іона  $\text{Sm}^{3+}$  під тиском для сполуки  $\text{SmB}_4$ . Виявлено великий додатній ефект тиску на магнітну сприйнятливість сполуки  $\text{YbB}_4$  з проміжною валентністю  $\text{Yb}^{2.8+}$ , що свідчить про зростання валентності  $\text{Yb}$  під тиском.
3. Встановлено велике значення ефекту тиску на магнітну сприйнятливість в системах  $\text{RMn}_4\text{Al}_8$  і  $\text{RCr}_4\text{Al}_8$ , які корелюють зі зміною електронної структури під тиском.
4. Виявлено великий магнітооб'ємний ефект для сполуки  $\text{YCo}_2$ , що зумовлений значним обмінним посиленням спінового парамагнетизму.
5. Експериментально виявлено великий додатній ефект тиску на магнітну сприйнятливість сполук  $\text{FeTe}$  і  $\text{FeSe}$  в області низьких



температур, що обумовлений домінуючим механізмом зміни під тиском внутрішнього структурно параметра  $Z$ .

6. Встановлено, що зміна знака анізотропії магнітної сприйнятливості в монокристалах  $\text{Fe}_{1+y}\text{Te}$  в АФМ стані відповідає зміні орієнтації вектора антиферромагнетизму із осьового до площинного положення при зміні в зразках концентрації надлишкового заліза  $y$ .

Наприкінці хочу висловити велику подяку моєму науковому керівнику – доктору фізико-математичних наук, професору Гречневу Геннадію Євгеновичу, за вибір напрямку наукової роботи, невинну увагу, вимогливість, всебічну підтримку, неоціненну допомогу та тепле ставлення на всіх етапах виконання роботи.

Я щиро вдячна кандидату фізико-математичних наук Панфілову Анатолію Сергійовичу за увагу та допомогу в проведенні експериментів, за передачу величезного об'єму знань в галузі фізики твердого тіла.

Висловлюю подяку всім співробітникам відділу Магнітних та пружних властивостей твердих тіл, В.О. Десненко, О.В. Федорченко, А.О. Легенькій, Н.Ф. Качур, В.А. Сіренко та І.С. Бондарю за їх участь в обговоренні матеріалів статей і дисертації на семінарах і в особистих бесідах, створення творчої робочої атмосфери і дружнє ставлення.

Мої найщиріші, найтепліші і сердечні слова подяки своїм улюбленим батькам, а також усім рідним за їх турботу і підтримку.

**СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ.**

1. Grechnev G.E. Electronic structure and magnetism of Fe-based superconductors / G.E. Grechnev, A.S. Panfilov, A.V. Fedorchenko, V.A. Desnenko, I.P. Zhuravleva, S.L. Gnatchenko, D.A. Chareev, O.S. Volkova, A.N. Vasiliev // УФЖ.-2012.- Vol. 57. №. 2. -P. 171-176.
2. Grechnev G.E. Pressure effects on electronic structure and magnetic properties of the FeSe(Te) superconductors / G.E. Grechnev, A.S. Panfilov, V.A. Desnenko, A.V. Fedorchenko, I.P. Zhuravleva, S.L. Gnatchenko, V.V. Tsurkan, D.A. Chareev, E.S. Kozlyakova, O.S. Volkova, A.N. Vasiliev // Физика и техника высоких давлений.- 2012.- Vol. 22. №. 4. -P. 28-38.
3. Grechnev G.E. Effects of pressure on magnetic properties of gadolinium / G.E. Grechnev, A.V. Logosha, A.S. Panfilov, I.P. Zhuravleva // Physica B. -2012. - Vol. 407. -P.4143-4147.
4. Grechnev G.E. Anisotropy of magnetic properties of  $\text{Fe}_{1+y}\text{Te}$  / G.E. Grechnev, A.S. Panfilov, A.V. Fedorchenko, A.A. Lyogenkaya, I.P. Zhuravleva, D.A. Chareev, A.N. Nekrasov, E.S. Mitrofanova, O.S. Volkova, A.N. Vasiliev, O. Eriksson // J. Phys.: Cond. Mat. - 2014. - Vol.26, №43. - P. 436003-1 — 436003-7.
5. Panfilov A.S. Specific features of the magnetic properties of  $\text{RB}_4$  (R= Ce, Sm and Yb) tetraborides. Effects of pressure / A.S. Panfilov, G.E. Grechnev, I.P. Zhuravleva, A.V. Fedorchenko, V.B. Muratov // Low Temperature Physics. - 2015. - Vol. 41. №. 3. -P. 193-198.
6. Zhuravleva I.P. Electronic structure and magnetic properties of  $\text{RT}_4\text{Al}_8$  (R= Sc, Y, La, Lu; T= Fe, Mn, Cr) compounds. Hydrostatic pressure effects / I.P. Zhuravleva, G.E. Grechnev, A.S. Panfilov, A.A. Lyogenkaya, O.V. Kotlyar,

- A.V. Fedorchenko, A. Feher // *Low Temperature Physics*. -2016. - Vol. 42. №. 6. -P. 458-465.
7. Журавлёва И.П. Магнитообъёмный эффект в обменно-усиленном зонном парамагнетике  $YCo_2$ : теория и эксперимент / И.П. Журавлёва, Г.Е. Гречнев, А.С. Панфилов, А.А. Лёгенькая // *Физика низких температур*. - 2017. - Том 43, № - 5. -P. 748-753.
  8. Zhuravleva I.P. Pressure effect on magnetic properties of Gd and Gd[0.9]La[0.1] / I.P. Zhuravleva, A.V. Logosha // *International Conference of Young Scientists "Low Temperature Physics" ICYS-LTP-2010, Ukraine, Kharkov, June 07-11, : book of abstract.- Ukraine, Kharkov, 2010, -P. 58.*
  9. Fedorchenko A.V. Magnetic and Superconducting Properties of New Iron-based Superconductors / A.V. Fedorchenko, I.P. Zhuravleva, V.V. Tsurkan, A.N. Vasiliev // *2<sup>nd</sup> International Conference of Young Scientists "Low Temperature Physics" ICYS-LTP-2011, Ukraine, Kharkov, June 06-10, : book of abstract.- Ukraine, Kharkov, 2011, -P. 42.*
  10. Panfilov A.S. Effects of pressure on magnetic properties of gadolinium / Panfilov A.S., Grechnev G.E., Logosha A.V., Zhuravleva I.P. // "Высокие давления - 2012" Украина, Судак, 23-27 сентября 2012: тезисы доклада.- Судак, 2012.- С. 104.
  11. Zhuravleva I.P. Magnetic and superconducting properties of new iron-based superconductors / Zhuravleva I.P., Fedorchenko A.V. , Chareev D.A., Kozljikova E.S. // "ЕВРИКА-2012"Украина, Львов, 19-22 апреля 2012: тезисы доклада.- Львов, 2012.- С. D72.
  12. Zhuravleva I.P. Effects of pressure on electronic structure and magnetic properties of gadolinium / Zhuravleva I.P., Logosha A.V. // *"3<sup>rd</sup> International Conference of Young Scientists "Low Temperature Physics" ICYS-LTP-2012,*

- Ukraine, Kharkov, May 14-18, : book of abstract.- Ukraine, Kharkov, 2012, - P. 86.
13. Zhuravleva I. P. Magnetic susceptibility of rare-earth borides  $RB_4$  ( $R = Ce, Sm, Yb$ ) / Zhuravleva I. P. , Fedorchenko A.V. , Panfilov A.S. // 4<sup>th</sup> International Conference of Young Scientists “Low Temperature Physics” ICYS-LTP-2013, Ukraine, Kharkov, June 03-07, 2013 : book of abstract.- Ukraine, Kharkov, 2013, -P. 36.
  14. Fedorchenko A.V. Anisotropy of magnetic properties of  $Fe_{1+y}Te$  / Fedorchenko A.V., Lyogenkaya A.A., Zhuravleva I.P. , Panfilov A.S., Grechnev G.E., Chareev D.A., Mitrofanova E.S. // V International Conference for Young Scientists “Low Temperature Physics” ICYS-LTP-2014, Ukraine, Kharkov, June 02-06, 2014 : book of abstract.- Ukraine, Kharkov, 2014, -P. 59.
  15. Zhuravleva I.P. Magnetic properties of  $RM_4Al_8$  compounds / Zhuravleva I.P., Panfilov A.S., Lyogenkaya A.A., Fedorchenko A.V., Kotlyar O.V., Grechnev G.E.// "XII МК «Фізичні явища в твердих тілах»" Україна, Харків, 01-04 грудня 2015: тези доповідей. - Харків, 2015.- С. 76.
  16. Lyogenkaya A.A. Electronic structure and peculiar magnetic properties of  $Fe_{1+y}Te$  compounds / Lyogenkaya A.A., Fedorchenko A.V., Logosha A.V., Panfilov A.S., Zhuravleva I.P. // VI International Conference for Young Scientists “Low Temperature Physics” ICYS-LTP-2015, Ukraine, Kharkov, June 02-05, 2015 : book of abstract.- Ukraine, Kharkov, 2015, -P. 34.
  17. Zhuravleva I.P. Electronic structure and magnetic properties  $RT_4Al_8$  compounds ( $R = Sc, Y, La, Lu; T=Fe, Mn, Cr$ ). Hydrostatic pressure effect / Zhuravleva I.P., Lyogenkaya A.A., Panfilov A.S., Grechnev G.E., Fedorchenko A.V., Kotlyar O.V., Feher A. // "Сучасні проблеми фізики

- металів і металічних систем", Україна, Київ, 25-27 травня 2016: тези доповідей .- Київ, 2016.- С. 72.
18. Zhuravleva I.P. Hydrostatic pressure effect. Electronic structure and magnetic properties  $RM_4Al_8$  compounds (R =Sc, Y, La, Lu; T=Fe, Mn, Cr) / Zhuravleva I.P., Lyogenkaya A.A., Panfilov A.S., Grechnev G.E., Fedorchenko A.V., Kotlyar O.V., Feher A. // " VII International Conference for Young Scientists "Low Temperature Physics" - ICYS LTP 2016, Ukraine, Kharkov, June 06-10, 2016 : book of abstract.- Ukraine, Kharkov, 2016, -P. 67.
  19. Zhuravleva I.P. Magneto - volume effect in exchange-enhance paramagnet  $YCo_2$  / Zhuravleva I.P., Lyogenkaya A.A., Grechnev G.E., Panfilov A.S.// VIII International Conference for Professionals and Young Scientists "Low Temperature Physics" - ICPYS LTP 2017, Ukraine, Kharkov, May 29 - June 02, 2017 : book of abstract.- Kharkov, 2017, -P. 90.
  20. Kaiser A.B. Volume Dependence of the Stoner Parameter in Transition Metals / A.B. Kaiser, A.M. Ole's and G. Stollhoff // Phys. Scr.–1988.– Vol. 37.№. 6. –P. 935-939.
  21. Stollhoff G. Stoner exchange interaction in transition metals / G. Stollhoff, A.M. Ole's, and V. Heine // Phys. Rev.–1990.– Vol. B 41.№. 10. –P.7028-7041.
  22. Fulde P. Electron correlations in transition metals / P.Fulde // Physica.– 1989. Vol. B 159. –P. 50-55.
  23. Коувел Дж.С. Магнитные свойства твёрдых тел под давлением /Дж.С. Коувел // В кн.: Твёрдые тела под высоким давлением. Ред. В. Пол, Д. Варшауэр / Перевод под ред. А.П. Виноградова – М.:– Мир, 1966. – С. 312–339.
  24. Gordon R.G. Magnetic Susceptibility Measurements of Small Samples/ R.G. Gordon, // Rev. Sci. Instrum.–1962 –Vol. 33. –P. 729-735.

25. Свечкарёв И.В. Влияние давления на магнитную восприимчивость марганца и скандия / И.В. Свечкарёв, А.С. Панфилов // Письма ЖЭТФ. – 1965. –Vol. 2.№. 11. –Р. 501-502.
26. Панфилов А.С. Метод измерения слабомагнитных веществ под давлением / А.С. Панфилов, И.В. Свечкарёв // ПТЭ. –1967. №. 3. –Р. 179-180.
27. Панфилов А.С. Измерение магнитной восприимчивости некоторых переходных элементов под давлением / А.С. Панфилов, И.В. Свечкарёв , // в кн.:Электронная структура переходных металлов и их сплавов – К. :- Издательство АН УССР,1968. – 301с.
28. Панфилов А.С. Температурная зависимость магнитообъёмного эффекта в ванадии и палладии /А.С.Панфилов, Ю.Я. Пушкарь, И.В. Свечкарёв // ФНТ. –1988. –Vol. 14 №. 5. –Р. 532-536.
29. Панфилов А.С. Экспериментальные методы исследования зависимости магнитной восприимчивости твёрдых тел от атомного объёма / А.С.Панфилов, Ю.Я. Пушкарь // ФНТ. –1998. –Vol. 8. №. 4. –Р. 1103–1109.
30. Панфилов А.С. Измерение плотности газов и жидкости под давлением с помощью магнитной левитации эталонного образца / А.С.Панфилов, Ю.Я. Пушкарь // ФНТ. –2002. –Vol. 28. №. 10– Р. 5-27.
31. Цедерберг Н.В. Теплофизические свойства гелия /Н.В. Цедерберг, В.Н. Попов, Н.А. Морозова – М.: –Госэнергоиздат, 1965. – 415 с.; Цедерберг Н.В. Экспериментальное исследование сжимаемости гелия в интервале температур от 70 К до 273 К и давлении до 1000 бар / Н.В. Цедерберг, В.Н. Попов, А.Б. Каленков, // Труды МЭИ. – 1975 –Vol. 234, №. 65;McCarty R.D. Thermophysical properties of helium-4 from 2 to 1500 K with pressures of 1000 atmospheres / R.D. McCarty // Nat/ Bur/ Stand (U.S.) Tehn. Notes. –1972. №. 67. –Р. 47-52.; Mills R.L. Equation of state and

- melting properties of  $^4\text{He}$  from measurements to 20 kbar / R.L. Mills, D.H. Liebenberg and J.C. Bronston // *Phys. Rev.* –1980. –Vol. 21. №. 11. – P. 5137-5148.
32. Циклис Д.С. Техника физико-химических исследований при высоких и сверхвысоких давлениях / Д.С. Циклис – М.: –Химия, 1965. – 415 с.
33. Бондаренко М.Д. Мембранный разделитель для сжатия газов до 2 кбар / М.Д. Бондаренко // *ПТЭ* –1973. №. 4. – P. 223-225.
34. Панфилов А.С. Влияние гидростатического давления на магнитную восприимчивость переходных металлов // Дис. канд. физ.- мат. наук – 1973. Харьков.– 81 с.
35. Svechkarev I.V. Effects of pressure on the electronic structure of transition d-metals / I.V. Svechkarev, A.S. Panfilov // *Phys. Stat. Sol.(b)*. –1974. –Vol. 63. №. 11. –P. 11-50.
36. Kawai N. Magnetic Measurements under Hydrostatic Pressure: Intensity of Magnetization and Anisotropy / N. Kawai, A. Sawaoka // *Rev. Sci. Instrum.*– 1967.–Vol. 38,№. 12. –P. 1770-1772.
37. Берсенев Ю.С. Камера высокого давления для измерения намагниченности при помощи маятниковых весов / Ю.С. Берсенев, Н.П. Гражданкина, М.И. Олейник // *ПТЭ* –1969. №. 5. –P. 158-160 .
38. Грибанов И.Ф. Индуцирование ферромагнитной фазы в сплаве  $\text{Mn}_{0.97}\text{Fe}_{0.03}\text{As}$  магнитным полем / И.Ф. Грибанов, Э.А. Завадский// *ФНТ*–1976.–Vol. 2. №. 10. – P. 1332-1335.
39. Панфилов А.С. Маятниковый магнитометр для измерения магнитной восприимчивости под давлением / А.С. Панфилов // *Физика и техника высоких давлений* –1992. –Vol. 2, –P.61-66.

40. Панфилов А.С. Применение маятникового магнитометра для измерения магнитной восприимчивости твёрдых тел под давлением: со- единение V4S9Br4 / А.С.Панфилов // ФНТ. –2015 –Vol. 41. №. 12. –P. 1318–1323.
41. Wohlleben D. Application of the Faraday Method to Magnetic Measurements under Pressure / D. Wohlleben, M.B. Maple // Rev. Sci. Instrum.–1971.– Vol. 42.№. 11. –P. 1573-1578.
42. McCarty R.D. Thermophysical properties of helium-4 from 2 to 1500 K with pressures of 1000 atmospheres / R.D. McCarty // Nat/ Bur/ Stand (U.S.) Tehn. Notes. –1972. №. 67. –P. 47-52.
43. Mills R.L. Equation of state and melting properties of  $^4\text{He}$  from measurements to 20 kbar / R.L. Mills, D.H. Liebenberg and J.C. Bronston // Phys. Rev. – 1980. –Vol. 21. №. 11. – P. 5137-5148.
44. Barter C. Diamagnetic susceptibilities of simple hydrocarbons and volatile hydrides / C. Barter, R. G. Meisenheimer, D. P. Stevenson // J. Phys. Chem. – 1960. –Vol. 64. №. 9. – P. 1312-1316.
45. Jensen J. Rare Earth Magnetism Structures and Excitations / J. Jensen, A.R. Mackintosh. – Oxford: –Clarendon Press, 1991. – P. 403.
46. Lindbaum A. Handbook of Magnetic Materials: Spontaneous magnetoelastic effects in gadolinium compounds / A. Lindbaum, M. Rotter – Amsterdam: – Elsevier, 2002. – P. 362.
47. Bartholin H. Variation with Pressure of Magnetic-Ordering Temperature of Rare Earth Single Crystals / H. Bartholin, D. Bloch // // J. Appl. Phys. –1968. – Vol. 39. №. 2. – P. 889-891.
48. Roeland L. Conduction electron polarization of gadolinium metal / L. Roeland, G.J. Cock, F.A. Muller, A.C. Moleman, K.A. McEwen, R.G. Jordan, D.W. Jones // J. Phys. F: Met. Phys. –1975. –Vol. 5. №. 12. – P. L233-L237.



49. Colarieti-Tosti M. Theory of the temperature dependence of the easy axis of magnetization in h / M. Colarieti-Tosti, T. Burkert, O. Eriksson, L. Nordström, M.S.S. Brooks // Phys. Rev. B. –2005. –Vol. 72. – P. 094423(8).
50. Milstein F. Magnetic Transitions in Alloys of Gadolinium and Dysprosium / F. Milstein, L. Robinson // Phys. Rev. –1964. –Vol. 159. №. 2. – P. 466-472.
51. Jackson D. D. High-Pressure Magnetic Susceptibility Experiments on the Heavy Lanthanides Gd, Tb, Dy, Ho, Er, and Tm / D. D. Jackson, V. Malba, S. T. Weir, Y. K. Vohr // Phys. Rev. B. –2005. –Vol. 71. – P. 184416(7).
52. McMhan D.B. Effect of Pressure on the Magnetic Properties and Crystal Structure of Gd, Tb, Dy, and Ho / D.B. McMhan, A.L. Stevens // Phys. Rev. –1965. –Vol. 139. №. 12. 3A– P. A682-A689.
53. Bartholin H. Effect of a Uniaxial Stress on the Curie Temperature of a Single Crystal of Gd / H. Bartholin, D. Bloch // Phys. Rev. –1969. –Vol. 188. №. 2. – P. 845-848.
54. Bartholin H. Uniaxial Stress Experiments and Magnetoelastic Interactions in Rare Earths / H. Bartholin, J. Beille, D. Bloch, P. Boutron, J.L. Feron // J. Appl. Phys. –1971. –Vol. 42. №. 4. – P. 1679-1688.
55. Iwamoto T. Magnetic measurement of rare earth ferromagnet gadolinium under high pressure / T. Iwamoto, M. Mito, M. Hidaka, T. Kawae, K. Takeda // Physica B. –2003. –Vol. 329-333. – P. 667-668.
56. Andrianov A.V. Magnetic phase diagram of  $Y_xGd_{1-x}$  under hydrostatic pressure / A.V. Andrianov, E. Bauer, S. Gabani, O.A. Savel'eva, // J. Magn. Mater. –2004. –Vol. 272-276. – P. E439-E440.
57. Andrianov A.V. Evidence of pressure-induced antiferromagnetism in ferromagnetic  $Ho_{0.4}Gd_{0.6}$  / A.V. Andrianov, O. D. Chistiakov // Phys. Rev. B. –1997. –Vol. 55. №. 21. – P. 14107-14108.

58. Hughes D. Lanthanide contraction and magnetism in the heavy rare earth elements / D. Hughes, M. D'ane, A. Ernst, W. Hergert, M. Lüders, J. Poulter, J.B. Staunton, A. Svane, Z. Szotek, W.M. Temmerman // *Nature*. –2007. –Vol. 446. – P. 650-653.
59. Scott T.E. Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths - Metals: Elastic and mechanical properties / T.E. Scott – Amsterdam:– Elsevier, –1978. –Vol. 1. –Chap. 8 – P. 591-706.
60. Heineman M. Magnetic structures of hcp bulk gadolinium / M. Heinemann, W.M. Temmerman // *Phys. Rev. B*. –1994. –Vol. 49. №. 6. – P. 4348-4351.
61. Ahuja R. Electronic structure, magnetism and Fermi surfaces of Gd and Tb / R. Ahuja, S. Auluck, B. Johansson, M.S.S. Brooks // *Phys. Rev. B*. –1994. –Vol. 50. №. 8. – P. 5147-5154.
62. Eriksson O. Bulk and surface magnetism and interplanar spacings in Gd from first-principles calculations / O. Eriksson, R. Ahuja, A. Ormeci, J. Trygg, O. Hjortstam, P. Söderlind, B. Johansson, J. Wills // *Phys. Rev. B*. –1995. –Vol. 52. №. 6. – P. 4420-4426.
63. Perlov A.Y. Rare-earth magnetism and adiabatic magnon spectra /A.Y. Perlov, S.V. Halilov, H. Eschrig // *Phys. Rev. B*. –2000. –Vol. 61. №. 6. – P. 4070-4081.
64. Jenkins A.C. The relationship between interlayer spacing and magnetic ordering in gadolinium / A.C. Jenkins, W.M. Temmerman, R. Ahuja, O. Eriksson, B. Johansson, J. Wills // *J. Phys.: Condens. Matter*. – 2000. –Vol. 12. №. 50. – P. 10441-10456.
65. Kurz Ph. Magnetism and electronic structure of hcp Gd and the Gd(0001) surface / Ph. Kurz, G. Bihlmayer, S. Blügel, // *J. Phys. Condens. Matter* . –2002. –Vol. 14. №. 25. – P. 6353-6371.

66. Turek I. Abinitio theory of exchange interactions and the Curie temperature of bulk Gd / I. Turek, J. Kudrnovsky', G. Bihlmayer, S. Blügel, // J. Phys. Condens. Matter. –2003. –Vol. 15. №. 25. – P. 2771-2783.
67. Santos C. / C. Santos, W. Nolting, V. Eyert // Phys. Rev. B. –2004. –Vol. 69. №. 25. – P. 214412-.69 (2004) 214412.
68. Petersen M. Structural, electronic and magnetic properties of Gd investigated by DFT + U methods: bulk, clean and H-covered (0001) surfaces / M. Petersen, J. Hafner, M. Marsman, // J. Phys.: Condens. Matter. –2006. –Vol. 18. №. 25. – P. 7021-7044.
69. Yin Z.P. Stability of the Gd magnetic moment to the 500GPa regime: An LDA+U correlated band method study / Z.P. Yin, W.E. Pickett // Phys. Rev. B. –2006. –Vol. 74. – P. 205106(6).
70. Khmelevskiy S. Magnetic exchange interactions in the paramagnetic state of hcp Gd / S. Khmelevskiy, T. Khmelevska, A.V. Ruban, P. Mohn, // J. Phys.: Condens. Matter. –2007. –Vol. 19. №. 32. – P. 326218(8).
71. Wills J.M. Full-Potential Electronic Structure Method. Energy and Force Calculations with Density Functional and Dynamical Mean Field Theory / J.M. Wills, M. Alouani, P. Andersson, A. Delin, O. Eriksson, Grechnev – Berlin: – Springer Verlag, 2010. –Vol. 167. – 200p. Magnetic exchange interactions in the paramagnetic state of hcp Gd Grechnev G.E. / G.E. Grechnev, R. Ahuja, O. Eriksson // Phys. Rev. B. –2003. –Vol. 68. – P. 64414(8).
72. Grechnev – Berlin: –Springer Verlag, 2010. –Vol. 167. – 200p. Magnetic exchange interactions in the paramagnetic state of hcp Gd Grechnev G.E. / G.E. Grechnev, R. Ahuja, O. Eriksson // Phys. Rev. B. –2003. –Vol. 68. – P. 64414(8).

73. Grechnev G.E. Magnetic-field-induced effects in the electronic structure of itinerant d - and f -metal systems / G.E. Grechnev // *Low Temp. Phys.* –2009. –Vol. 35. – P. 638-651.
74. Brooks M.S.S. Theory of the Curie temperatures of the rare earth metals / M.S.S. Brooks, S. Auluck, T. Gasche, J. Trygg, L. Nordström, Severin, B. Johansson, // *J. Magn. Magn. Mater.* –1992. –Vol. 104- 107. №. 4. – P. 1496-1498.
75. Severi L. Calculated Curie temperatures for RCo<sub>2</sub> and RCo<sub>2</sub>H<sub>4</sub> compounds / L. Severin, T. Gasche, M.S.S. Brooks, B. Johansson, // *Phys. Rev. B.* –1993. – Vol. 48. №. 18. – P. 13547-13549.
76. Grechnev G.E. Conduction-electron-mediated exchange coupling in heavy rare earth metal compounds RM and RM<sub>3</sub> / G.E. Grechnev, A.S. Panfilov, I.V. Svechkarev, K.H.J. Buschow, A. Czopnik // *J. Alloys Compd.* –1995. –Vol. 226. №. 1-2. – P. 107-112.
77. Buschow K.H.J. Exchange coupling in GdM compounds / K.H.J. Buschow, G.E. Grechnev, A. Hjelm, Y. Kasamatsu, A.S. Panfilov, I.V. Svechkarev // *J. Alloys Compd.* –1996. –Vol. 244. №. 1-2. – P. 113-120.
78. von Barth U.A local exchange-correlation potential for the spin polarized case / U. von Barth and L. Hedin // *J. Phys. C: Solid State Phys.*–1972. –Vol. 5. №. 1-2. – P. 1629-1642.
79. Richter M. Band structure theory of magnetism in 3d-4f compounds / M. Richter // *J. Phys. D: Appl. Phys.* –1998. –Vol. 31. №. 9. – P. 1017-1048.
80. Spedding F.H. Magnetic properties of high purity yttrium, lanthanum, and lutetium and the effects of impurities on these properties / F.H. Spedding, J.J. Croat // *J. Chem. Phys.* –1973. –Vol. 59. №. 5. – P. 2451-2463.
81. Yin Z.P. Rare-earth–boron bonding and 4f state trends in RB<sub>4</sub> tetraborides /Z.P. Yin and W.E. Pickett // *Phys. Rev. B.*- 2008. V. 77, N. 3. P. 035135(9)/

82. Buschow K.H.J. Magnetic Properties of Rare Earth Tetraborides /K.H.J. Buschow and J.H.N. Creighton // J. Chem. Phys. – 1972, V.57, P.3910.
83. Fisk Z. Multiple phase transitions in rare earth tetraborides at low temperature /Z. Fisk, M.B. Maple, D.C. Johnston, and L.D. Wolf // Solid State Commun.- 1981. V. 39, N. 11, P. 1189-1192.
84. Etourneau J. The magnetic and electrical properties of some rare earth tetraborides / J. Etourneau, J.P. Mercurio, A. Berrada, and P. Hagenmuller // J. Less- Common Met. -1979. V. 67, N. 2, P. 531-539.
85. Berrada A. The magnetic and electrical properties of some rare earth tetraborides / Berrada A., Mercurio J.P., Chevalier B., Etourneau J., Hagenmuller P., Lalanne M., Gianduzzo J.C., and Georges R. // Res. Bull. – 1976 – V. 11 – P. 1519.
86. Yoshii S. Multistep Magnetization Plateaus in the Shastry-Sutherland System  $TbB_4$  / Yoshii S., Yamamoto T., Hagiwara M., Michimura S., Shigekawa A., Iga F., Takabatake T., and Kindo K. // Phys. Rev. Lett. – 2008 – V. 101 – P. 087202.
87. Watanuki R. Physical properties and phase diagram of geometrically quadrupolar frustrated system  $DyB_4$  / Watanuki R., Mitamura H., Sakakibara T., Sato G., and Suzuki K. // Physica B – 2006 – V. 378–380 – P. 594.
88. Mat’áš S. Magnetism of Rare Earth Tetrabor /Mat’áš S., Siemensmeyer K., Wheeler E., Wulf E., R.Beyer, Hermannsdörfer Th., Ignatchik O., Uhlarz M., Flachbart K., Gabáni S., Priputen P., Efdokimova A., and Shitsevalova N. // J. Phys.: Conf. Ser. – 2010 – V. 200 – P. 032041.
89. Michimura S., Shigekawa A., Iga F., Sera M., T.Takabatake, Ohoyama K., and Okabe Y. // Physica B – 2006 – V. 378–380 – P. 596.

90. Siemsmeyer K. Fractional Magnetization Plateaus and Magnetic Order in the Shastry-Sutherland Magnet  $TbB_4$  / Siemsmeyer K., Wulf E., Mikeska H.-J., Flachbart K., Gabáni S., Priputen P., Mat'áš S., Efdokimova A., and Shitsevalova N. // *Phys. Rev. Lett.* – 2008 – V. 101 – P. 177201.
91. Grechnev G.E. Magnetic susceptibility of hcp iron and the seismic anisotropy of Earth's inner core / G.E. Grechnev, R. Ahuja, and O. Eriksson//*Phys. Rev. B.* –2003. –Vol.68, No. 6. –P. 064414.
92. Shastry B.S. Exact ground state of a quantum mechanical antiferromagnet / Shastry B.S. and Sutherland B. // *Physica B*- 1981 – V. 108 – P. 1069.
93. Heiba Z. Low-temperature structural phase transitions of  $TbB_4$  and  $ErB_4$  studied by high resolution X-ray diffraction and profile analysis / Heiba Z., Schäfer W., Jansen E., and Will G. // *J. Phys. Chem. Solids* – 1986 – V. 47 – P. 651.
94. Новиков В.В. Thermal expansion of dysprosium tetraboride / Новиков В.В., Митрошенков Н.В. // *ФТТ* – 2012 – Т. 54 – С. 1116 (2012).
95. Novikov V.V. Thermal properties of  $TbB_4$  / Novikov V.V., Mitroshenkov N.V., Morozov A.V., Matovnikov A.V., and Avdashchenko D.V. // *J. Therm. Anal. Calorim.* – 2013 – V. 113 –P. 779.
96. Staun Olsen J.  $HoB_4$  at high pressure and low temperature: an experimental and theoretical study / Staun Olsen J., Waśkowska A., Gerward L., Vaitheeswaran G., Kanchana V., Svane A., Shitsevalova N., and Phillipov V.B. // *High Pressure Res.* – 2011 – V. 31 – P. 3.
97. Fisk Z. Preparation and lattice parameters of the rare earth tetraborides / Fisk Z., Cooper A.S., Schmidt P.H., and Castellano R.N. // *Mat. Res. Bull.* – 1972 – V. 7 – P. 285.

98. Kim J.Y. Magnetic anisotropy and magnon gap state of single crystal / Kim J.Y., Sung N.H., Kang B.Y., Kim M.S., Cho B.K., and Rhyee J.-S. // *J. Appl. Phys.* – 2010 – V. 107 – P. 09E111.
99. Zell W. Pressure and temperature dependence of the magnetic susceptibility of some ytterbium compounds with intermediate valence / Zell W., Pott R., Roden B., and Wohlleben D. // *Solid State Commun.* – 1981 – V. 40 – P. 751.
100. Häfner H.U. Volume magnetostriction of intermediate valence systems / Häfner H.U. // *J. Magn. Magn. Mater* – 1985 – V. 47–48 – P. 299.
101. Гречнев Г.Е. Pressure effect on magnetic properties of valence fluctuating system  $\text{Ce}(\text{Ni}_{1-x}\text{Cu}_x)_5$  / Г.Е. Гречнев, А.В. Логоша, А.С. Панфилов, А.Г. Кучин, А.Н. Васильев, ФНТ 37, 172 (2011) [*Low Temp. Phys.* 37, 138 (2011)].
102. Kim J.Y. Low dimensional intermediate valence fluctuation in single crystalline / Kim J.Y., Cho B.K., Lee H.J., and Kim H.-C. // *J. Appl. Phys.* – 2007 – V. 101 – P. 09D501.
103. Van Vleck J.H. The theory of electric and magnetic susceptibilities / Van Vleck J.H. // *Theory of Electric and Magnetic Susceptibilities*, Oxford Univ. Press, London -- 1932.
104. Van Vleck J.H. The effect of second order zeeman terms on magnetic susceptibilities in the rare earth and iron groups / Van Vleck J.H. and Frank A. // *Phys. Rev.* – 1929 – V. 34 – P. 1494.
105. Jensen J. and Mackintosh A.R. // *Rare Earth Magnetism*, Clarendon Press, Oxford – 1991.
106. Arajs S. Paramagnetic behavior of polycrystalline samarium from 300 K to 1400 K / Arajs S. // *Phys. Rev.* – 1960 – V. 120 – P. 756.

107. Frank A. Temperature Variation of the Magnetic Susceptibility, Gyromagnetic Ratio, and Heat Capacity in  $\text{Sm}^{+++}$  and  $\text{Eu}^{+++}$  / Frank A. // *Phys. Rev.* – 1932 – V. 39 – P. 119.
108. Dallera C. Intermediate valence behaviour under pressure: how precisely can we probe it by means of resonant inelastic x-ray emission / Dallera C., Annese E., Rueff J.-P., Grioni M., Vanko G., Braicovich L., Barla A., Sanchez J.-P., Gusmeroli R., Palenzona A., Degiorgi L., and Lapertot G. // *J. Phys.: Condens. Matter* – 2005 – V. 17 – P. S849.
109. Barla A. High-Pressure Ground State of  $\text{SmB}_6$ : Electronic Conduction and Long Range Magnetic Order / Barla A., Derr J., Sanchez J.P., Salce B., Lapertot G., Doyle B.P., Ruffer R., Lengsdorf R., Abd-Elmeguid M.M., and Flouquet J. // *Phys. Rev. Lett.* – 2005 – V. 94 – P., 166401.
110. Röhler J. The valence of cerium in  $\text{CeCu}_2\text{Si}_2$  under high pressure / Röhler J., Klug J., and Keulerz K. // *J. Magn. Magn. Mater.* – 1988 – V. 76–77 –P. 340.
111. Buschow K.H.J. Note on the crystal structure of the ternary rare earth-3d transition metal compounds of the type  $\text{RT}_4\text{Al}_8$  / K.H.J. Buschow, J.H.N. van Vucht, and W.W. van den Hoogenhof // *J. Less-Common Met.* -1976. –V.- 50. – P. 145.
112. K.H.J. Buschow Magnetic ordering in ternary rare earth iron aluminium compounds ( $\text{RFe}_4\text{Al}_8$ ) / K.H.J. Buschow and A.M. van der Kraan // *J. Phys. F: Metal Phys.* – 1978. –V.- 8. – P. 921.
113. I. Felner Crystal structure magnetic properties and hyperfine interactions in  $\text{RFe}_4\text{Al}_8$  (R= rare earth) systems / I. Felner and I. Nowik // *J. Phys. Chem. Solids* . – 1978. –V.- 39. – P. 951.
114. Felner I. Magnetism and hyperfine interactions of  $^{57}\text{Fe}$ ,  $^{151}\text{Eu}$ ,  $^{155}\text{Gd}$ ,  $^{161}\text{Dy}$ ,  $^{166}\text{Er}$  and  $^{170}\text{Yb}$  in  $\text{RM}_4\text{Al}_8$  compounds (R= rare earth or Y, M= Cr,



- Mn, Fe, Cu) / I. Felner and I. Nowik, *J. Phys. Chem. Solids.*-1979. –V.- 40. – P. 1035.
115. W. Suski, in: K.A. Gschneidner Jr., L. Eyring (Eds.), *Handbook on Physics and Chemistry of Rare Earths*, Elsevier, Amsterdam, Vol. 22, Chap. 149 (1996), p. 143.
116. Paixão J.A. Unusual magnetic interactions in compounds with the ThMn12 structure / J.A. Paixão, S. Langridge, S.Aa. Sorensen, B. Lebech, A.P. Gonçalves, G.H. Lander, P.J. Brown, P. Burlet, and E. Talik // *Physica B.* - 1997. –V.- 234-236. – P. 614.
117. Paixão J.A. Magnetic structures of  $MFe_{4+\delta}Al_{8-\delta}$  (M=Lu,) / J.A. Paixão, M. Ramos Silva, J.C. Waerenborgh, A.P. Gonçalves, G.H. Lander, P.J. Brown, M. Godinho, and P. Burlet, *Phys. Rev. B* 63, 054410 (2001).
118. P. Schobinger-Papamantellos, K.H.J. Buschow, and C. Ritter // *J. Magn. Magn. Mater.* -1998. –V.- 186. – P. 21.
119. Cardoso C. A study of the magnetic structure of  $YFe_4Al_8$  / Cardoso C., T. Gasche, and M. Godinho, *J. Phys.: Condens. Matter.* -2006. –V.- 18. – P. 8817.  
Гуревич А.М. Low frequency impedance and heat capacity of  $Lu Fe_4 Al_8$  compound / А.М. Гуревич, В.М. Дмитриев, В.Н. Еропкин, Л.А. Ищенко, Н.Н. Пренцлау, Л.В. Шлык // *ФНТ*-1999. –V.- 25. – P. 15. (1999) [*Low Temp. Phys.* 25, 10 (1999)].
120. Гуревич А.М. Impedance and heat capacity of  $RM_4Al_8$  and  $RAg_6In_6$  compounds / А.М. Гуревич, В.М. Дмитриев, В.Н. Еропкин, Б.Ю. Котур, Н.Н. Пренцлау, В. Суски, А.В. Терехов, Л.В. Шлык // *ФНТ*.-2001. . –V.- 27. – P. 1308. [*Low Temp. Phys.* 27, 967 (2001)].
121. Drulis H. Magnetic properties of  $YbFe_4Al_8$  intermetallic compound. New antiferromagnetic superconductor / H. Drulis, P. Gaczyn'ski, W.

- Iwasieczko, W. Suski, and B.Ya. Kotur // *Solid State Commun.* -2002. – V.- 123. – P. 391.
122. Andrzejewski B. Negative magnetisation and absence of superconductivity in  $\text{RFe}_4\text{Al}_8$  (R= Lu, Yb) compounds / Andrzejewski B., A. Kowalczyk, and T. Tolin'ski // *Acta Phys. Pol. A.*-2006. –V.- 109. – P. 561.
123. Nakamura H. Quasi-One-Dimensional Itinerant Electron System (La–Y)  $\text{Mn}_4\text{Al}_8$  with Soft Spin Gap / H. Nakamura, Y. Muro, S. Giri, J. Umemura, H. Kobayashi, T. Koyama, and T. Kohara // *J. Phys. Soc. Japan.*-2005. –V.- 74. – P. 2421.
124. Muro Y. The pseudogap and anisotropic thermal expansion in  $\text{RMn}_4\text{Al}_8$  (R= La, Y, Lu and Sc) / Y. Muro, H. Nakamura, and T. Kohara // *J. Phys.: Condens. Matter.*-2006. –V.- 18. – P. 3931.
125. Логоша А.В. Features of electronic structure of layered superconductors  $\text{RNi}_2\text{B}_2\text{C}$ ,  $\text{RFe}_4\text{Al}_8$ , and  $\text{FeSe}$  / А.В. Логоша, Г.Е. Гречнев, А.А. Лёгенькая, А.С. Панфилов // *ФНТ.* -2014. –V.- 40. – P. 405 [*Low Temp. Phys.* 40, 311 (2014)].
126. Gaczyński P. Magnetic and hyperfine interaction in  $\text{RFe}_4\text{Al}_8$  (R= Ce, Sc) compounds / P. Gaczyński, F.G. Vagizov, W. Suski, B. Kotur, W. Iwasieczko, and H. Drulis // *J. Magn. Magn. Mater.*- 2001. –V.- 225. – P. 351.
127. Nakamura H. Pseudogap in  $\text{YMn}_4\text{Al}_8$ / H. Nakamura, S. Giri, and T. Kohara // *J. Phys. Soc. Japan.* -2004. –V.- 73. – P. 2971.
128. <http://fplmto-rspt.org/>
129. <http://elk.sourceforge.net/>
130. Perdew J. P. Generalized gradient approximation made simple / J. P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof // *Phys. Rev. Lett.* –1996. –Vol. 77. –P. 3865–3868.
131. E.H.M. Hagmusa Heat effects of magnetic phase transitions in intermetallic compounds. PhD thesis, WZI, Amsterdam (2000).

132. Kim J.Y. Magnetic and electronic anisotropy in single crystalline  $\text{YMn}_4\text{Al}_8$  / J.Y. Kim, J.G. Park, and B.K. Cho // *J. Appl. Phys.* –2006. –Vol. 99. –P. 08F506.
133. Hagmusa I.H. A specific-heat study of  $\text{RMn}_4\text{Al}_8$  compounds (R= Y, La, Pr, Nd, Dy, Er) / I.H. Hagmusa, J.C.P. Klaasse, E. Brück, F.R. de Boer, and K.H.J. Buschow // *J. Alloys Comp.* –2000. –Vol. 297. –P. 21.
134. Ido H. Magnetic properties of  $\text{ThMn}_{12}$ -type  $\text{CeCu}_4\text{Al}_8$  and related Ce-compounds: Heat-treatment effects / H. Ido, T. Nishioka, and M. Kontani // *J. Magn. Magn. Mater.* –1998. –Vol.177-181. –P.385.
135. Brommer P.E. The pressure effect on the enhanced itinerant paramagnetism of  $\text{Ni}_3\text{Al}$  and  $\text{TiCo}$  compounds / P.E. Brommer, G.E. Grechnev, J.J.M. Franse, A.S. Panfilov, Yu.Ya. Pushkar, and I.V. Svechkarev // *J. Phys.: Condens. Matter.* –1995. –Vol. 7. –P. 3173.
136. Gratz E. Physical properties of  $\text{RCO}_2$  Laves phases /E. Gratz and A.S. Markosyan // *J. Phys.: Condens. Matter.* –2001. –Vol. 13. –P.R385.
137. Burzo E. On the magnetic behaviour of  $\text{RCO}_2$  compounds where R is yttrium or a rare-earth / E. Burzo and R. Lemaire // *Solid State Commun.* –1992. –Vol. 84. –P. 1145
138. J.J.M. Franse and R.J. Radwanski, Magnetic properties of binary rare-earth 3d-transition-metal intermetallic compounds, in *Handbook of Magnetic Materials*, Vol. 7, K.H.J. Buschow (Ed.), Amsterdam: Elsevier/ North Holland, 1993. P. 307.
139. Goto T. Magnetovolume effects in metamagnetic itinerant-electron systems  $\text{Y}(\text{Co}_{1-x}\text{Al}_x)_2$  and  $\text{Lu}(\text{Co}_{1-x}\text{Ga}_x)_2$  / T. Goto and M.I. Bartashevich // *J. Phys.: Condens. Matter.*–1998. –Vol.10 –P.3625.

140. Khmelevskiy S. The order of the magnetic phase transitions in  $\text{RCo}_2$  (R= rare earth) intermetallic compounds / S. Khmelevskiy and P. Mohn // *J. Phys.: Condens. Matter.* –2000. –Vol. 12. –P. 9453.
141. Yoshimura K. Spin fluctuations in  $\text{Y}(\text{Co}_{1-x}\text{Al}_x)_2$  : A transition system from nearly to weakly itinerant ferromagnetism / K. Yoshimura, M. Mekata, M. Takigawa, Y. Takahashi, and H. Yasuoka // *Phys. Rev. B.* –1988. –Vol. 37. –P. 3593.
142. Goto T. Itinerant electron metamagnetism and related phenomena in Co-based intermetallic compounds /T. Goto, H. Aruga Katori, T. Sakakibara, H. Mitamura, K. Fukamichi, and K.Murata // *J. Appl. Phys.* –1994. –Vol. 76. –P. 6682.
143. Voiron J. High pressure behaviour of rare earth-cobalt compounds  $\text{A Co}_2$  / J. Voiron, J. Beille, D. Blochand, and C. Vettier // *Solid State Commun.* –1973. –Vol. 13. –P. 201.
144. Goto T. Pressure effect on the itinerant electron metamagnetism of  $\text{Y}(\text{Co}_{1-x}\text{Al}_x)_2$  / T. Goto and N.V. Mushnikov // *J. Magn. Mater.* –2001. –Vol. 226-230. –P. 956.
145. Dedkov Yu.S. Intrinsic Magnetic Surface of a Paramagnetic Bulk Material  $\text{YCo}_2$  / Yu.S. Dedkov, C. Laubschat, S. Khmelevskiy, J. Redinger, P. Mohn, and M. Weinert // *Phys. Rev. Lett.* –2007. –Vol. 99. –P. 047204.
146. Schwarz K. Itinerant metamagnetism in  $\text{YCO}_2$  / K. Schwarz and P. Mohn // *J. Phys. F: Met. Phys.* –1984. –Vol. 14. –P. L129.
147. Moruzzi V.L. Magnetism in fcc rhodium and palladium / V.L. Moruzzi and P.M. Marcus // *Phys. Rev. B.* –1989. –Vol. 39. –P. 471.
148. Kubler J. Theory of itinerant electron magnetism / V. Antonov, B.Harmon, A. Yaresko –N.Y.: –Oxford University Press, 2000. –P. 427.

149. Brouha M. The pressure dependence of the Curie temperature of rare earth-cobalt compounds / M. Brouha and K.H.J. Buschow // *J. Phys. F: Metal Phys.* –1973. –Vol. 3. –P. 2218.
150. Muraoka Y. Electronic Specific Heat of  $Y(Fe_{1-x}Co_x)_2$  / Y. Muraoka, M. Shiga, and Y. Nakamura // *J. Phys. Soc. Japan.* –1977. –Vol. 42. –P. 2067.
151. Hirooka S. Effects of zero-point spin fluctuation on the metamagnetism in  $YCo_2$  and  $LuCo_2$  / S. Hirooka // *J. Phys.:Condens. Matter.* –2000. –Vol.12. – P. 5669.
152. Mizuguchi Y. Review of Fe Chalcogenides as the Simplest Fe-Based Superconduct / Mizuguchi Y., Takano Y. // *J. Phys. Soc. Jpn.* – 2010. – Vol. 79. – P. 102001.
153. Mizuguchi Y. FeTe as a candidate material for new iron-based superconducto / Mizuguchi Y., Tomioka F., Tsuda S., Yamaguchi T. and Takano Y. // *Physica C.* – 2009. – Vol. 469. – P. 1027.
154. Margadonna S. Pressure evolution of the low-temperature crystal structure and bonding of the superconductor FeSe ( $T_c=37K$ ) / S. Margadonna, Y. Takabayashi, Y. Ohishi, Y. Mizuguchi, Y. Takano, T. Kagayama, T. Nakagawa, M. Takata, K. Prassides // *Phys. Rev. B.* –2009. – Vol. 80. №. 6 . –P 064506(6pp.).
155. Braithwaite D. Superconducting and normal phases of FeSe single crystals at high pressure /D. Braithwaite, B. Salce, G. Lapertot, F. Bourdarot, C. Marin, D. Aoki, M. Hanfland // *J. Phys.: Condens. Matter.* –2009. – Vol. 21 . №. 23. –P 232202 (5pp.).
156. Han Y. Superconductivity in Iron Telluride Thin Films under Tensile Stress / Han Y., Li W. Y., Cao L.X., Wang X.Y., Xu B., Zhao B.R., Guo Y.Q. and Yang J.L. // *Phys. Rev. Lett.* – 2010. – Vol. 104. – P. 017003.

157. Millican J. N. Pressure-induced effects on the structure of the FeSe superconduct / Millican J.N., Phelan D., Thomas E.L., Leao J.B. and Carpenter E. // *State Commun.* – 2009. – Vol. 149. – P. 707.
158. Garbarino G. High-temperature superconductivity ( $T_c$  onset at 34 K) in the high-pressure orthorhombic phase of FeSe /G. Garbarino, A. Sow, P. Lejay, A. Sulpice, P. Toulemonde, M. Mezouar, M. Núñez-Regueiro // *Europhys. Lett.* – 2009. – Vol. 86 . №. 2. –P 27001 (4pp.)/
159. Kumar R.S. Crystal and electronic structure of FeSe at high pressure and low temperatu /Kumar R.S., Zhang Y., Sinogeikin S., Xiao Y., Kumar S., Chow P., Cornelius A.L. and Chen C. // *J. Phys. Chem. B.* – 2010. – Vol. 114. – P. 12579.
160. Masaki S. Precise Pressure Dependence of the Superconducting Transition Temperature of FeSe: Resistivity and  $^{77}\text{Se}$ -NMR Study / S. Masaki, H. Kotegawa, Y. Hara, K. Murata, Y. Mizuguchi, and Y. Takano // *J. Phys. Soc. Jpn.* –2009. – Vol. 78. – P. 063704.
161. Hsu F.-C. Superconductivity in the PbO-type structure  $\alpha$ -FeSe/ F.-C. Hsu, J.-Y. Luo, K.-W. Yeh, T.-K. Chen, T.-W. Huang, P. M. Wu, Y.-C. Lee, Y.-L. Huang, Y.-Y. Chu, D.-C. Yan, and M.-K. Wu // *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* –2008. – Vol. 105. №. 38. –P. 14262–14264.
162. Miyoshi K. Anomalous Pressure Dependence of the Superconducting Transition Temperature in  $\text{FeSe}_{1-x}$  Studied by DC Magnetic Measurements / K. Miyoshi, Y. Takaichi, E. Mutou, K. Fujiwara, and J. Takeuchi // *J. Phys. Soc. Jpn.* –2009. – Vol.78 . – P. 093703.
163. Okada H. Successive Phase Transitions under High Pressure in  $\text{FeTe}_{0.92}$  / Okada H.,Takahashi H., Mizuguchi Y., Takano Y. and Takahashi H. // *J. Phys. Soc. Japan.* – 2009. – Vol. 76. – P. 083709.

164. Imai T. Why Does Undoped FeSe Become A High Tc Superconductor Under Pressure? / Imai T., Ahilan K., Ning F.L., McQueen T.M., Cava R.J. // *Phys. Rev. Lett.* – 2009. – Vol. 102. – P. 177005.
165. M. Bendele Pressure-induced ferromagnetism in antiferromagnetic Fe<sub>1.03</sub>Te/ M. Bendele, A. Maisuradze, B. Roessli, S.N. Gvasaliya, E.Pomjakushina, S. Weyeneth, K. Conder, H. Keller, and R. Khasanov // *Phys. Rev. B.* –2013. – Vol.87,No. 6. –P.060409(R).
166. Grechnev G.E. Electronic structure and properties of novel layered / G.E. Grechnev, A.V. Logosha, A.A. Lyogenkaya, A.G. Grechnev, A.V. Fedorchenko // *Ukr. J. Phys.* - 2014. -Vol. 59, -No. 3. -P. 284.
167. Li S. First-order magnetic and structural phase transitions in Fe<sub>1+y</sub>Se<sub>x</sub>Te<sub>1-x</sub> /S. Li, C. de la Cruz, Q. Huang, Y. Chen, J. W. Lynn, J. Hu, Y.-L. Huang, F.-C. Hsu, K.-W. Yeh, M.-K.Wu, P. Dai//*Phys. Rev. B.* –2009. – Vol. 79. –P 054503 (7pp.).
168. Bao W. Tunable ( $\delta\pi$ ,  $\delta\pi$ )-type antiferromagnetic order in-Fe(Te,Se) superconductors /W. Bao, Y. Qiu, Q. Huang, M. A. Green, P. Zajdel, M. R. Fitzsimmons, M. Zhernenkov, M. H. Fang, B. Qian, E. K. Vehstedt, J. H. Yang, H. M. Pham, L. Spinu, Z. Q. Mao// *Phys. Rev. Lett.* –2009. – Vol. 102. –P 247001 (4pp.).
169. Ciechan A. Magnetic phase transitions and superconductivity in strained FeTe / A. Ciechan, M.J. Winiarski, and M. Samsel –Czekala // *J.Phys.: Condens.Matter*–2014. –Vol. 26,No. 2. –P. 025702.
170. Gómez R.W. Effects of Substituting Se with Te in the FeSe Compound: Structural, Magnetization and Mössbauer Studies / R.W. Gómez, V. Marquina, J.L. Pérez-Mazariego, R. Escamilla, R. Escudero, M. Quintana, J.J. Hernández-Gómez, R. Ridaura, M.L. Marquina, J. Supercond. Nov. Magn. – 2010. – Vol. 23. – P. 551.

171. Hu R. Synthesis, crystal structure, and magnetism of  $\beta$ -Fe<sub>1.00(2)</sub>Se<sub>1.00(3)</sub> single crystals / R. Hu, H. Lei, M. Abeykoon, E.S. Bozin, S.J.L. Billinge, J.B. Warren, T. Siegrist, C. Petrovic, Phys. Rev. B. –2011. – Vol. 83. – P. 224502
172. Subedi A. Density functional study of FeS, FeSe, and FeTe: Electronic structure, magnetism, phonons, and superconductivity /A. Subedi, L. Zhang, D.J. Singh, M.-H. Du // Phys. Rev. B. –2008. – Vol. 78. №. 13 . –P 134514 (6pp.).



## ДОДАТОК А.

## СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ.

## НАУКОВІ ПРАЦІ В ЯКИХ ОПУБЛІКОВАНИ ОСНОВНІ

## НАУКОВІ РЕЗУЛЬТАТИ ДИСЕРТАЦІЇ

1. Grechnev G.E. Electronic structure and magnetism of Fe-based superconductors / G.E. Grechnev, A.S. Panfilov, A.V. Fedorchenko, V.A. Desnenko, **I.P. Zhuravleva**, S.L. Gnatchenko, D.A. Chareev, O.S. Volkova, A.N. Vasiliev // УФЖ.-2012.- Vol. **57**. №. 2. -P. 171-176.
2. Grechnev G.E. Pressure effects on electronic structure and magnetic properties of the FeSe(Te) superconductors / G.E. Grechnev, A.S. Panfilov, V.A. Desnenko, A.V. Fedorchenko, **I.P. Zhuravleva**, S.L. Gnatchenko, V.V. Tsurkan, D.A. Chareev, E.S. Kozlyakova, O.S. Volkova, A.N. Vasiliev // Физика и техника высоких давлений.- 2012.- Vol. **22**. №. 4. -P. 28-38.
3. Grechnev G.E. Effects of pressure on magnetic properties of gadolinium / G.E. Grechnev, A.V. Logosha, A.S. Panfilov, **I.P. Zhuravleva** // Physica B. -2012. - Vol. **407**. -P.4143-4147.
4. Grechnev G.E. Anisotropy of magnetic properties of  $\text{Fe}_{1+y}\text{Te}$  / G.E. Grechnev, A.S. Panfilov, A.V. Fedorchenko, A.A. Lyogenkaya, **I.P. Zhuravleva**, D.A. Chareev, A.N. Nekrasov, E.S. Mitrofanova, O.S. Volkova, A.N. Vasiliev, O. Eriksson // J. Phys.: Cond. Mat. - 2014. - Vol.**26**, №43. - P. 436003-1 — 436003-7.
5. Panfilov A.S. Specific features of the magnetic properties of  $\text{RB}_4$  (R= Ce, Sm and Yb) tetraborides. Effects of pressure / A.S. Panfilov, G.E. Grechnev, **I.P. Zhuravleva**, A.V. Fedorchenko, V.B. Muratov // Low Temperature Physics. -2015. - Vol. **41**. №. 3. -P. 193-198.

6. **Zhuravleva I.P.** Electronic structure and magnetic properties of RT<sub>4</sub>Al<sub>8</sub> (R= Sc, Y, La, Lu; T= Fe, Mn, Cr) compounds. Hydrostatic pressure effects / **I.P. Zhuravleva**, G.E. Grechnev, A.S. Panfilov, A.A. Lyogenkaya, O.V. Kotlyar, A.V. Fedorchenko, A. Feher // *Low Temperature Physics*. -2016. - Vol. **42**. №. 6. -P. 458-465.

7. **Журавлёва И.П.** Магнитообъёмный эффект в обменно-усиленном зонном парамагнетике YCo<sub>2</sub>: теория и эксперимент / **И.П. Журавлёва**, Г.Е. Гречнев, А.С. Панфилов, А.А. Лёгенькая // *Физика низких температур*. -2017. - Том **43**, № - 5. -P. 748-753.

8. **Zhuravleva I.P** Pressure effect on magnetic properties of Gd and Gd[0.9]La[0.1] / **I.P. Zhuravleva**, A.V. Logosha // International Conference of Young Scientists “Low Temperature Physics” ICYS-LTP-2010, Ukraine, Kharkov, June 07-11, : book of abstract.- Ukraine, Kharkov, 2010, -P. 58.

9. Fedorchenko A.V. Magnetic and Superconducting Properties of New Iron-based Superconductors / A.V. Fedorchenko, **I.P. Zhuravleva**, V.V. Tsurkan, A.N. Vasiliev // 2<sup>nd</sup> International Conference of Young Scientists “Low Temperature Physics” ICYS-LTP-2011, Ukraine, Kharkov, June 06-10, : book of abstract.- Ukraine, Kharkov, 2011, -P. 42.

10. Panfilov A.S. Effects of pressure on magnetic properties of gadolinium / Panfilov A.S., Grechnev G.E., Logosha A.V., **Zhuravleva I.P.** // "Высокие давления - 2012" Украина, Судак, 23-27 сентября 2012: тезисы доклада.- Судак, 2012.- С. 104.

11. **Zhuravleva I.P.** Magnetic and superconducting properties of new iron-based superconductors / **Zhuravleva I.P.**, Fedorchenko A.V. , Chareev D.A., Kozljikova E.S. // "ЕВРИКА-2012" Украина, Львов, 19-22 апреля 2012: тезисы доклада.- Львов, 2012.- С. D72.

**12. Zhuravleva I.P.** Effects of pressure on electronic structure and magnetic properties of gadolinium / **Zhuravleva I.P.**, Logosha A.V. // "3<sup>rd</sup> International Conference of Young Scientists "Low Temperature Physics" ICYS-LTP-2012, Ukraine, Kharkov, May 14-18, : book of abstract.- Ukraine, Kharkov, 2012, -P. 86.

**13. Zhuravleva I. P.** Magnetic susceptibility of rare-earth borides  $RB_4$  (R = Ce, Sm, Yb) / **Zhuravleva I. P.** , Fedorchenko A.V. , Panfilov A.S. // 4<sup>th</sup> International Conference of Young Scientists "Low Temperature Physics" ICYS-LTP-2013, Ukraine, Kharkov, June 03-07, 2013 : book of abstract.- Ukraine, Kharkov, 2013, -P. 36.

**14.** Fedorchenko A.V. Anisotropy of magnetic properties of  $Fe_{1+y}Te$  / Fedorchenko A.V., Lyogenkaya A.A., **Zhuravleva I.P.** , Panfilov A.S., Grechnev G.E., Chareev D.A., Mitrofanova E.S. // V International Conference for Young Scientists "Low Temperature Physics" ICYS-LTP-2014, Ukraine, Kharkov, June 02-06, 2014 : book of abstract.- Ukraine, Kharkov, 2014, -P. 59.

**15. Zhuravleva I.P.** Magnetic properties of  $RM_4Al_8$  compounds / **Zhuravleva I.P.**, Panfilov A.S., Lyogenkaya A.A., Fedorchenko A.V., Kotlyar O.V., Grechnev G.E.// "XII МК «Фізичні явища в твердих тілах»" Україна, Харків, 01-04 грудня 2015: тези доповідей. - Харків, 2015.- С. 76.

**16.** Lyogenkaya A.A. Electronic structure and peculiar magnetic properties of  $Fe_{1+y}Te$  compounds / Lyogenkaya A.A., Fedorchenko A.V., Logosha A.V., Panfilov A.S., **Zhuravleva I.P.** // VI International Conference for Young Scientists "Low Temperature Physics" ICYS-LTP-2015, Ukraine, Kharkov, June 02-05, 2015 : book of abstract.- Ukraine, Kharkov, 2015, -P. 34.

**17. Zhuravleva I.P.** Electronic structure and magnetic properties  $RT_4Al_8$  compounds (R =Sc, Y, La, Lu; T=Fe, Mn, Cr). Hydrostatic pressure effect / **Zhuravleva I.P.**, Lyogenkaya A.A., Panfilov A.S., Grechnev G.E.,

Fedorchenko A.V., Kotlyar O.V., Feher A. // "Сучасні проблеми фізики металів і металічних систем", Україна, Київ, 25-27 травня 2016: тези доповідей .- Київ, 2016.- С. 72.

**18. Zhuravleva I.P.** Hydrostatic pressure effect. Electronic structure and magnetic properties  $RM_4Al_8$  compounds (R =Sc, Y, La, Lu; T=Fe, Mn, Cr) / **Zhuravleva I.P.**, Lyogenkaya A.A., Panfilov A.S., Grechnev G.E., Fedorchenko A.V., Kotlyar O.V., Feher A. // " VII International Conference for Young Scientists “Low Temperature Physics” - ICYS LTP 2016, Ukraine, Kharkov, June 06-10, 2016 : book of abstract.- Ukraine, Kharkov, 2016, -P. 67.

**19. Zhuravleva I.P.** Magneto - volume effect in exchange-enhance paramagnet  $YCo_2$  / **Zhuravleva I.P.**, Lyogenkaya A.A., Grechnev G.E., Panfilov A.S.// VIII International Conference for Professionals and Young Scientists “Low Temperature Physics” - ICPYS LTP 2017, Ukraine, Kharkov, May 29 - June 02, 2017 : book of abstract.- Kharkov, 2017, -P. 90.