

## ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ И МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА

УДК 669.855'1'782:537.622.4:537.622.5:543.429.3

### МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА И ЛОКАЛЬНОЕ АТОМНОЕ УПОРЯДОЧЕНИЕ В $\text{Ce}(\text{Fe}_{1-x}\text{Si}_x)_2$ С СОДЕРЖАНИЕМ КРЕМНИЯ $x \leq 0.05$

© 2022 г. С. П. Наумов<sup>a, b, \*</sup>, Н. В. Мушников<sup>a, b</sup>, П. Б. Терентьев<sup>a, b</sup>, Н. М. Клейнерман<sup>a</sup>

<sup>a</sup>Институт физики металлов УрО РАН, ул. С. Ковалевской, 18, Екатеринбург, 620108 Россия

<sup>b</sup>Уральский федеральный университет, ул. Мира, 19, Екатеринбург, 620002 Россия

\*e-mail: naumov\_sp@imp.uran.ru

Поступила в редакцию 26.01.2022 г.

После доработки 21.02.2022 г.

Принята к публикации 24.02.2022 г.

С целью поиска причин магнитоструктурного перехода при легировании  $\text{CeFe}_2$  кремнием проведено измерение температурных зависимостей намагниченности и начальной магнитной восприимчивости, а также полевых зависимостей намагниченности редкоземельных интерметаллических соединений  $\text{Ce}(\text{Fe}_{1-x}\text{Si}_x)_2$  с содержанием кремния  $x \leq 0.05$ . Определены температуры перехода в магнитоупорядоченное состояние и средний магнитный момент на атомах Fe, сделана оценка магнитного вклада в изменение энтропии. В парамагнитном состоянии измерены мёссбауэровские спектры  $\text{Ce}(\text{Fe}_{1-x}\text{Si}_x)_2$  ( $x \leq 0.05$ ) с уровнем дискретизации шкалы скоростей – 512 каналов, по результатам обработки которых доказано обнаруженное ранее локальное упорядочение атомов Si в подрешетке Fe.

*Ключевые слова:* кубическая фаза Лавеса, редкоземельные интерметаллиды, магнитная восприимчивость, намагниченность, магнитокалорический эффект, мёссбауэровская спектроскопия

DOI: 10.31857/S0015323022060110

#### ВВЕДЕНИЕ

Интерметаллические соединения  $R\text{Fe}_2$  ( $R$  – редкоземельный элемент), кристаллизующиеся в кубическую фазу Лавеса (пространственная группа симметрии  $Fd\bar{3}m$ ), и тройные соединения на их основе активно исследуют благодаря гигантской магнитострикции и значительному магнитокалорическому эффекту. В кубической решетке атомы редкоземельного металла занимают позиции  $8b$ , атомы Fe –  $16c$ . Соединение  $\text{CeFe}_2$  имеет anomalно низкие значения температуры Кюри и параметра решетки среди всех соединений  $R\text{Fe}_2$ , а также не обладает гигантской магнитострикцией [1–3].  $\text{CeFe}_2$  часто рассматривают в качестве простого ферромагнетика из-за малого значения магнитного момента на атоме Ce ( $\mu_{\text{Ce}} = 0.08\text{--}0.13 \mu_B$ ) [4], хотя магнитные моменты Ce и Fe упорядочены ферримагнитно [5].

Под воздействием внешнего гидростатического давления [6, 7], а также в случае замещения Fe атомами других элементов [8–10], при низких температурах в  $\text{CeFe}_2$  возникает магнитный фазовый переход из ферромагнитного состояния (F) в антиферромагнитное (AF), который сопровождается сменой пространственной группы симметрии на  $R\bar{3}m$  по мартенситному типу вследствие

деформации решетки вдоль кубической оси симметрии [111] [11, 12]. В такой структуре атомы Ce занимают позиции  $6c$ , атомы Fe – позиции  $9e$  и  $3b$ . Авторами работ [4, 5] предложена модель AF-структуры рассматриваемых соединений, в которой магнитные моменты атомов Fe в позициях  $9e$  упорядочены антиферромагнитно вдоль оси  $c$  ромбоэдрической решетки, а моменты Fe во фрустрированных позициях  $3b$  упорядочены в перпендикулярном направлении.

В случае замещения Fe атомами Si переход F–AF является наиболее выраженным, т.е. происходит в узком интервале температур. Природа данного фазового перехода в настоящее время изучена недостаточно. Магнитострикционный эффект не может быть его причиной из-за малого значения константы магнитострикции для  $\text{CeFe}_2$  ( $\lambda_{111} \approx 10^{-4}$ ) [13]. Авторы [12, 14] провели детальные исследования особенностей перехода F–AF, магнитных и структурных свойств, однако измерения были проведены лишь на единственном образце  $\text{Ce}(\text{Fe}_{0.95}\text{Si}_{0.05})_2$ . Рентгеновские и нейтронно-графические исследования, которые способны выявить особенности структуры с дальним порядком, не обнаружили упорядочения атомов Si в подрешетке Fe [12, 14], что могло бы быть причиной магнитоструктурного перехода F–AF. Также

ранее в работах [9, 15] проведено исследование свойств соединений  $\text{Ce}(\text{Fe}_{1-x}\text{Si}_x)_2$  с  $x = 0.02, 0.035, 0.075$ . Авторы ограничились определением температур магнитных фазовых переходов и получением мёссбауэровских спектров в магнитоупорядоченном состоянии для оценки изменения сверхтонких параметров спектров при переходе F–AF. Использование  $^{57}\text{Fe}$  мёссбауэровской спектроскопии как метода исследования структуры на уровне ближайших атомных окружений в таком случае действительно предпочтительно. Однако в большинстве имеющихся работ по замещению атомов Fe различными атомами при обработке спектров делали предположение о статистическом замещении Fe атомами примеси. Исключением является работа [16], в которой мёссбауэровское исследование проведено без такого предположения. Однако из-за низкого качества полученного спектра  $\text{Ce}(\text{Fe}_{0.93}\text{Si}_{0.07})_2$  результаты его обработки могут быть не вполне достоверными. Также авторами [16] проведены исследования структуры и магнитных свойств соединений  $\text{Ce}(\text{Fe}_{1-x}\text{Si}_x)_2$  с  $x \geq 0.045$ , которые при низкой температуре обладают ромбоэдрической структурой.

В работе [17] было показано, что особенности мёссбауэровских спектров  $\text{Ce}(\text{Fe}_{0.93}\text{Si}_{0.07})_2$  в магнитоупорядоченном состоянии, характерные именно для AF-структуры с решеткой  $R\bar{3}m$ , при изменении температуры сохраняются и при переходе в F состояние с решеткой  $Fd\bar{3}m$ .

Цель настоящей работы – изучение влияния замещения Fe атомами Si в  $\text{CeFe}_2$  на магнитные свойства и локальные особенности ближайших окружений атомов Fe в области малых концентраций кремния ( $x \leq 0.05$ ), ранее недостаточно изученной. Мёссбауэровское исследование проведено на образцах в парамагнитном состоянии, так как в магнитоупорядоченном состоянии спектры значительно усложняются из-за сильного влияния электрического квадрупольного взаимодействия [18].

#### МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Соединения  $\text{Ce}(\text{Fe}_{1-x}\text{Si}_x)_2$  с  $x = 0, 0.01, 0.02, 0.04, 0.05$  были получены сплавлением в индукционной печи необходимых количеств Ce, Fe и Si (чистота выше 99.98%). Церий добавляли с избытком 5 вес. %, чтобы компенсировать его испарение и взаимодействие с материалом тигля при плавке. Плавку проводили в тиглях  $\text{Al}_2\text{O}_3$  в атмосфере чистого аргона. После плавления слитки подвергали гомогенизирующему отжигу в вакууме при  $T = 860^\circ\text{C}$  в течение 9 сут.

Рентгеновский фазовый анализ образцов проведен по данным порошковой дифракции, полученной на дифрактометре PANalitical в  $\text{CrK}_\alpha$ -из-

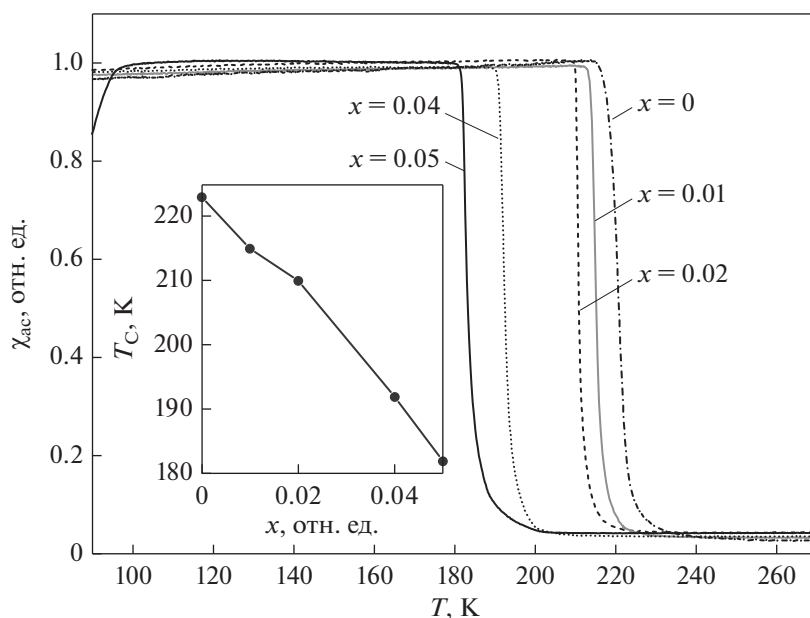
лучении. Данные свидетельствуют, что образцы при комнатной температуре обладают структурой типа  $\text{MgCu}_2$  ( $Fd\bar{3}m$ ) и практически однофазны. Содержание посторонних фаз ( $\text{CeO}_2$  и  $\text{Ce}_2\text{O}_3$ ) не превышает нескольких процентов. Параметр решетки образцов практически не изменяется и составляет  $0.7301\text{--}0.7305$  нм, что близко к данным других работ [11, 12, 16].

Измерения температурных зависимостей начальной магнитной восприимчивости были проведены на поликристаллических образцах в интервале температур  $90\text{--}330$  К в переменном синусоидальном магнитном поле частотой 80 Гц и амплитудой 100 А/м. Измерения температурных зависимостей намагниченности проведены на вибромагнитометре в магнитном поле  $\mu_0 H = 1$  Тл в диапазоне температур от 77 до 350 К. Измерения кривых намагничивания проведены индукционным методом в импульсных магнитных полях до 12 Тл при температуре 77 К.

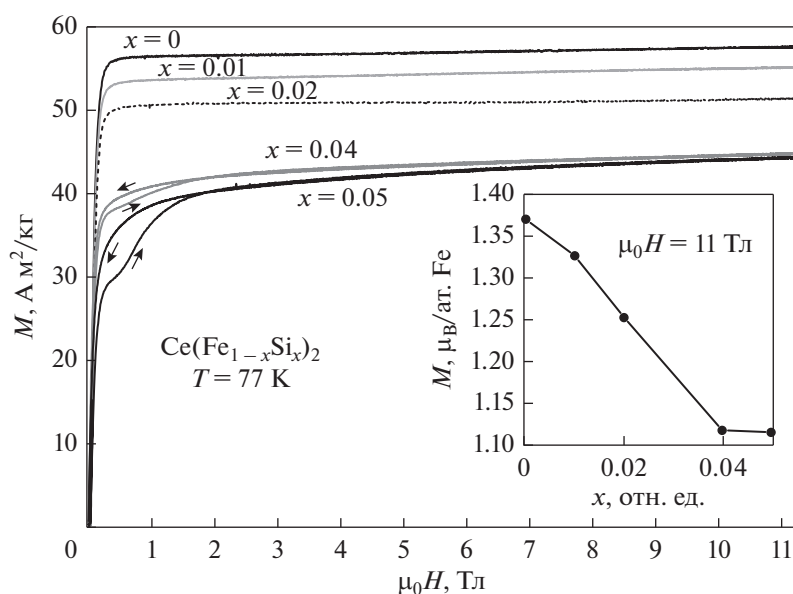
Мёссбауэровские измерения проведены при  $T = 295$  К на спектрометре СМ-1101М. Из-за особенностей конструкции спектрометра в использованном скоростном диапазоне доплеровской модуляции форма линии поглощения имеет профиль псевдо-Фойгта. В качестве источника использован  $^{57}\text{Co}$  в матрице Rh. Образцы  $\text{Ce}(\text{Fe}_{1-x}\text{Si}_x)_2$  представляли собой порошок, наклеенный слоем не более 0.2 мг  $^{57}\text{Fe}/\text{см}^2$  на алюминиевую фольгу. Дискретизация по шкале скорости составила 512 каналов. Изомерные сдвиги приведены относительно  $\alpha\text{-Fe}$ . Для обработки спектров использована программа SpectrRelax [19].

#### РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

**Магнитные свойства.** Температурные зависимости начальной магнитной восприимчивости в переменном поле, измеренные нами ранее [20], показаны на рис. 1. Форма кривых  $\chi_{ac}(T)$  типична для низкоанизотропных ферромагнетиков. Температура Кюри  $T_C$  образцов  $\text{Ce}(\text{Fe}_{1-x}\text{Si}_x)_2$ , определенная по наиболее крутому участку падения функции  $\chi_{ac}(T)$ , уменьшается с увеличением содержания Si. Поскольку параметр решетки рассматриваемых соединений практически не изменяется при добавлении Si, то именно уменьшение  $T_C$  служит доказательством того, что формируется раствор замещения в решетке. Образец  $\text{Ce}(\text{Fe}_{0.95}\text{Si}_{0.05})_2$  в измеренном диапазоне температур демонстрирует не только переход из парамагнитного (P) в F состояние, но и переход F–AF при температуре порядка 90 К (небольшое падение магнитной восприимчивости при понижении температуры ниже 100 К), что совпадает с литературными данными [12, 16].



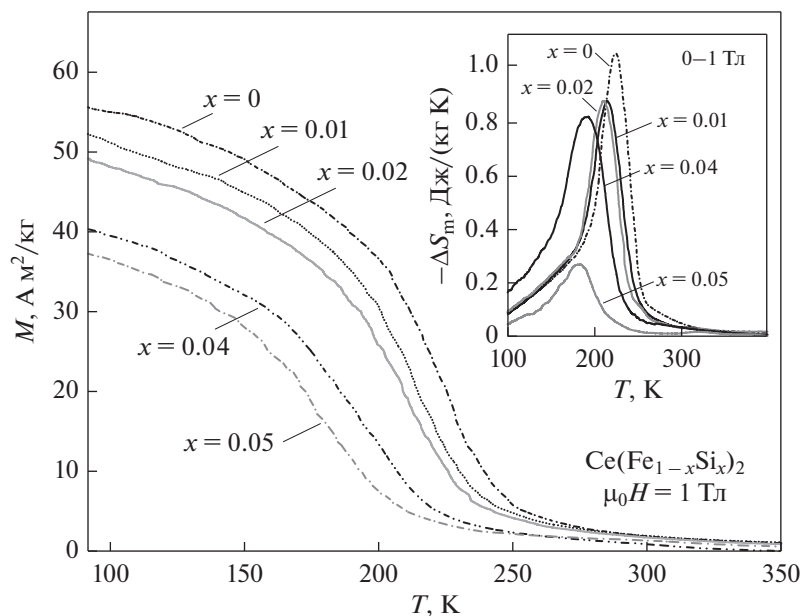
**Рис. 1.** Температурные зависимости начальной магнитной восприимчивости  $\chi_{ac}(T)$  и температуры Кюри образцов  $\text{Ce}(\text{Fe}_{1-x}\text{Si}_x)_2$  [20].



**Рис. 2.** Кривые намагничивания и размагничивания соединений  $\text{Ce}(\text{Fe}_{1-x}\text{Si}_x)_2$ . Вставка: зависимость среднего магнитного момента на атомах Fe от содержания Si.

Измеренные при температуре 77 К в импульсных магнитных полях кривые намагничивания и размагничивания соединений  $\text{Ce}(\text{Fe}_{1-x}\text{Si}_x)_2$  показаны на рис. 2. Для соединений с  $x \leq 0.02$  полевые зависимости намагниченности при увеличении и уменьшении магнитного поля практически совпадают. Для соединений с  $x = 0.04$  и  $0.05$  на кривых намагничивания имеются особенности, свя-

занные с тем, что при  $T = 77$  К данные соединения находятся в смешанном F + AF-состоянии. При помещении во внешнее магнитное поле эти неоднородные в магнитном отношении образцы полностью переходят в F состояние лишь во внешнем поле  $\sim 1.5$  Тл. При размагничивании они остаются в F состоянии вплоть до выключения внешнего поля. Отметим, что намагниченность



**Рис. 3.** Температурные зависимости намагниченности соединений  $\text{Ce}(\text{Fe}_{1-x}\text{Si}_x)_2$ . Вставка: температурные зависимости изменения магнитного вклада в энтропию при изменении поля 0–1 Тл.

образцов с  $x \leq 0.02$  практически достигает насыщения в полях  $\sim 0.5$  Тл, а для образцов  $x = 0.04$  и  $0.05$  насыщения не достигается во всем измеренном диапазоне внешних полей. Коэрцитивная сила всех исследованных образцов мала (наибольшее значение  $H_c = 14.3$  кА/м для образца  $\text{Ce}(\text{Fe}_{0.95}\text{Si}_{0.05})_2$ ).

По измеренным зависимостям  $M(H)$  был определен средний магнитный момент на атомах Fe при  $\mu_0 H = 11$  Тл (см. вставку на рис. 2), при условии, что атомы Si не несут магнитного момента, а магнитный момент Ce постоянен и составляет  $0.13 \mu_B$  [4]. Видно, что с ростом концентрации Si магнитный момент Fe сначала линейно уменьшается, а при  $x > 0.04$  практически перестает изменяться. Это может быть свидетельством того, что при малых  $x$  добавление Si влечет за собой изменение электронной структуры атомов Fe, а при больших содержаниях Si этот процесс сменяется обычным разбавлением магнитных атомов Fe немагнитными атомами Si. Авторами работ [21, 22] методом магнитного комптоновского рассеяния проведено измерение магнитных моментов на атомах Fe и Ce для соединений  $\text{CeFe}_2$ ,  $\text{Ce}(\text{Fe}_{0.96}\text{Ru}_{0.04})_2$  и  $\text{Ce}(\text{Fe}_{0.97}\text{Ir}_{0.03})_2$ . Отметим, что полученные нами значения среднего магнитного момента на атомах Fe достаточно близки к приведенным в работах [21, 22]. Отличия можно отнести как к различным методикам эксперимента, так и к отличающимся условиям измерения (легирующий элемент, температура, внешнее поле).

Измеренные при нагреве после охлаждения в нулевом магнитном поле температурные зависимости намагниченности соединений  $\text{Ce}(\text{Fe}_{1-x}\text{Si}_x)_2$  показаны на рис. 3. Для оценки магнитокалорического эффекта при переходе из парамагнитного в ферромагнитное состояние из этих зависимостей была рассчитана величина изменения магнитного вклада в энтропию  $\Delta S_m$  при изменении магнитного поля от 0 до 1 Тл, как это сделано в работе [23], с использованием термодинамических соотношений Максвелла. Полученные температурные зависимости  $\Delta S_m(T)$  для различного содержания Si в образцах приведены на вставке к рис. 3. Оцененная величина магнитокалорического эффекта максимальна для  $\text{CeFe}_2$  и уменьшается нелинейно при увеличении содержания Si, причем наиболее значительное падение наблюдается при  $x > 0.04$ . Стоит отметить, что по абсолютной величине  $\Delta S_m$  соединения  $\text{Ce}(\text{Fe}_{1-x}\text{Si}_x)_2$  проигрывают большинству соединений  $R\text{Co}_2$  с близкой по величине температурой Кюри. Так в соединении  $\text{TbCo}_2$  с температурой Кюри 236 К при изменении магнитного поля на 2 Тл магнитный вклад в энтропию  $\Delta S_m$  составляет  $-2.9$  Дж/(кг К) [24]. При понижении температуры Кюри в  $R\text{Co}_2$  величина магнитокалорического эффекта обычно увеличивается. Для  $\text{DyCo}_2$  вблизи  $T_C = 142$  К при изменении магнитного поля на 1 Тл  $\Delta S_m$  составляет  $-6$  Дж/(кг К) [25]. В отличие от этого, при легировании  $\text{CeFe}_2$  кремнием мы наблюдаем уменьшение как температуры Кюри, так и маг-

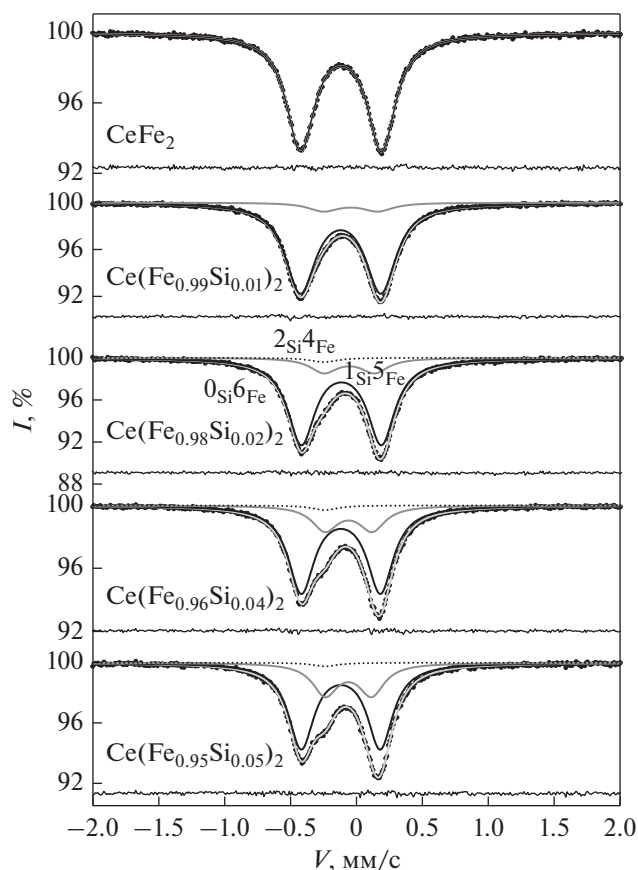


Рис. 4. Мёссбауэровские спектры соединений  $\text{Ce}(\text{Fe}_{1-x}\text{Si}_x)_2$  в парамагнитном состоянии и их обработка суперпозицией подспектров.

нитного вклада в энтропию. Аналогичные результаты были получены в [26] при легировании  $\text{CeFe}_2$  алюминием и галлием.

Обращает на себя внимание, что поведение концентрационных зависимостей магнитного момента на атомах Fe и изменение магнитного вклада в энтропию отличается при  $x < 0.04$  и при  $x > 0.04$ . Это может быть свидетельством того, что при малых содержаниях кремния механизм его влияния на магнитные свойства соединений отличается от такового при больших концентрациях Si.

**Мёссбауэровские исследования.** Полученные мёссбауэровские спектры и результаты их обработки подспектрами с формой линии поглощения псевдо-Фойгт показаны на рис. 4. Спектр  $\text{CeFe}_2$  хорошо описывается одним дублетом, так как все позиции Fe являются эквивалентными. Этот дублет связан с атомами Fe, не имеющими в ближайшем окружении атомов Si. В дальнейшем будем обозначать такие окружения как  $0_{\text{Si}}6_{\text{Fe}}$  (число ближайших соседей атома Fe в структуре  $\text{MgCu}_2$  равно 6). Следует полагать, что для трой-

ных соединений  $\text{Ce}(\text{Fe}_{1-x}\text{Si}_x)_2$  мёссбауэровские спектры усложнятся и должны будут описываться несколькими подспектрами, отражающими атомы Fe в локальных окружениях с различным числом ближайших атомов Si. Действительно, в спектре  $\text{Ce}(\text{Fe}_{0.99}\text{Si}_{0.01})_2$  обнаруживается уже два дублета. Наиболее интенсивный из них соответствует окружениям  $0_{\text{Si}}6_{\text{Fe}}$ , а второй — окружениям атомов Fe с одним атомом Si ( $1_{\text{Si}}5_{\text{Fe}}$ ). Интенсивность этого подспектра растет с ростом содержания Si в образцах. В спектрах образцов с  $x \geq 0.02$  появляется третий подспектр в форме синглета, который соответствует атомам Fe в окружениях типа  $2_{\text{Si}}4_{\text{Fe}}$  (с двумя атомами Si). Его интенсивность очень мала (не превышает 2%), что не дает возможности точно определить его сверхтонкие параметры, поэтому мы исключили этот подспектр из дальнейшего рассмотрения. Сверхтонкие параметры подспектров, полученные при обработке спектров  $\text{Ce}(\text{Fe}_{1-x}\text{Si}_x)_2$ , приведены в табл. 1. Также в таблице приведены рассчитанные из биномиального распределения (т.е. в случае статистического распределения атомов Si в подрешетке Fe) процентные доли атомов Fe, находящихся в различных типах окружения.

Из данных таблицы видно, что изомерный сдвиг и квадрупольное расщепление основных подспектров мало изменяются в зависимости от содержания Si. Т.е. изменения электронной структуры атомов Fe и симметрии их окружения в  $\text{Ce}(\text{Fe}_{1-x}\text{Si}_x)_2$  незначительны при малых концентрациях Si. Мёссбауэровские исследования на прецизионном спектрометре CM-2201 с высоким уровнем дискретизации по скорости [20] позволили выявить изменения изомерного сдвига для подспектра с двумя атомами Si в ближайшем окружении. При росте концентрации Si его изомерный сдвиг возрастает, что может свидетельствовать об уменьшении эффективной плотности s-электронов на ядрах Fe в результате легирования кремнием.

Обращает на себя внимание, что при всех содержаниях Si интенсивности основных подспектров, которые (в предположении, что вероятность эффекта Мёссбауэра одинакова для всех ядер  $^{57}\text{Fe}$ ) равны долям атомов Fe в различных типах окружения, значимо отличаются от расчетных значений для статистического распределения атомов Si в подрешетке Fe. Доля атомов Fe в окружениях  $0_{\text{Si}}6_{\text{Fe}}$  меньше, чем в случае статистического распределения Si. А количество атомов Fe в окружениях  $1_{\text{Si}}5_{\text{Fe}}$  оказывается больше, чем рассчитанное значение для случайного распределения примеси. Это является признаком упорядочения атомов Si в подрешетке Fe.

Проведенное математическое моделирование позволило оценить долю атомов Fe в окружениях

**Таблица 1.** Сверхтонкие параметры основных подспектров, полученные из мёссбауэровских спектров  $\text{Ce}(\text{Fe}_{1-x}\text{Si}_x)_2$ , и расчетные значения доли атомов Fe в различных окружениях при условии статистического распределения атомов Si в подрешетке Fe. Погрешность определения изомерного сдвига  $\delta$  и квадрупольного расщепления  $\Delta$  не превышает 0.005 мм/с

x, отн.ед.	Эксперимент						Расчет	
	$0_{\text{Si}}6_{\text{Fe}}$			$1_{\text{Si}}5_{\text{Fe}}$			$0_{\text{Si}}6_{\text{Fe}}$	$1_{\text{Si}}5_{\text{Fe}}$
	$\delta$ , мм/с	$\Delta$ , мм/с	I, %	$\delta$ , мм/с	$\Delta$ , мм/с	I, %	I, %	I, %
0	-0.119	0.614	100	—	—	0	100	0
0.01	-0.121	0.611	91.4 ± 0.5	-0.047	0.412	8.6 ± 1.5	94.14	5.71
0.02	-0.117	0.606	84.3 ± 0.7	-0.057	0.384	14.2 ± 1.8	88.58	10.85
0.04	-0.120	0.600	76.3 ± 0.4	-0.062	0.356	21.7 ± 0.7	78.28	19.57
0.05	-0.121	0.599	71.1 ± 0.5	-0.063	0.351	26.8 ± 0.9	73.51	23.21

типа  $1_{\text{Si}}5_{\text{Fe}}$  при формировании сверхструктур по позициям  $3b$  и по позициям  $9e$  в  $\text{Ce}(\text{Fe}_{1-x}\text{Si}_x)_2$  в рамках ромбоэдрической структуры  $R\bar{3}m$ . Для всего исследованного диапазона содержания Si ( $0 < x \leq 0.05$ ) расчеты показали качественно аналогичные результаты. При распределении примеся только по позициям  $3b$  доля атомов Fe в окружениях  $1_{\text{Si}}5_{\text{Fe}}$  оказалась больше, чем в случае статистического распределения Si, а при замещении только позиций  $9e$  — меньше.

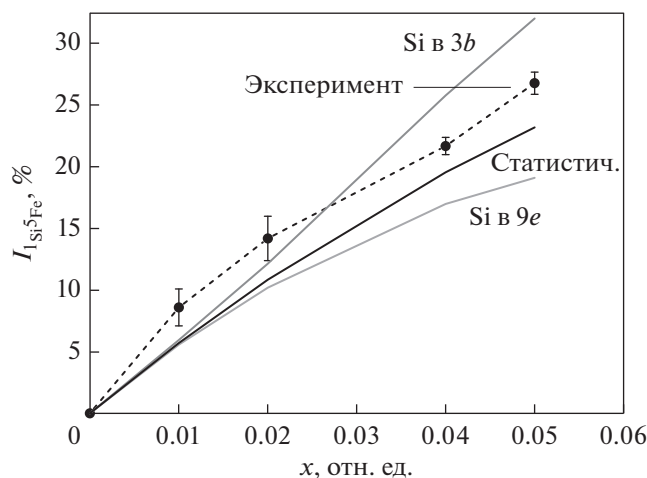
Результаты математического моделирования и расчета в соответствии с биномиальным распределением в сравнении с данными, полученными из мёссбауэровского эксперимента, приведены на рис. 5. Видно, что результаты моделирования

качественно схожи с данными мёссбауэровской спектроскопии для случая замещения Si только позиций  $3b$  в решетке  $R\bar{3}m$ . Так как в  $\text{Ce}(\text{Fe}_{1-x}\text{Si}_x)_2$  смена симметрии с  $Fd\bar{3}m$  на  $R\bar{3}m$  происходит без диффузионного перемещения атомов [11], атомный состав окружений Fe не изменяется при таком переходе. Поэтому можно сделать вывод, что в кристалле  $\text{Ce}(\text{Fe}_{1-x}\text{Si}_x)_2$  с симметрией  $Fd\bar{3}m$  атомы Si предпочтительнее занимают позиции, которые при переходе в состояние с решеткой  $R\bar{3}m$  станут позициями  $3b$ .

Поскольку ни рентгеновские, ни нейтронографические данные не обнаруживают формирования сверхструктуры (см. введение), а мёссбауэровская спектроскопия выявляет особенности структуры именно на уровне ближайших окружений, то обнаруженное нами упорядочение атомов Si не имеет дальнего порядка, а проявляется только на локальном уровне. При упорядоченном замещении атомов Fe атомами Si происходит изменение межатомных расстояний, и соответственно, такие локальные искажения структуры могут являться причиной магнитоструктурного фазового перехода, наблюдаемого в  $\text{Ce}(\text{Fe}_{1-x}\text{Si}_x)_2$  при понижении температуры.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Для соединений  $\text{Ce}(\text{Fe}_{1-x}\text{Si}_x)_2$  с малыми концентрациями кремния  $x \leq 0.05$  измерены температурные зависимости начальной магнитной восприимчивости в переменном магнитном поле и определены температуры Кюри. В импульсных полях до 12 Тл измерены полевые зависимости намагниченности, получена зависимость среднего магнитного момента на атомах Fe от содержания Si. Обнаружено, что магнитный момент на атомах Fe при малых содержаниях Si уменьшается



**Рис. 5.** Доля атомов Fe в окружениях типа  $1_{\text{Si}}5_{\text{Fe}}$  в  $\text{Ce}(\text{Fe}_{1-x}\text{Si}_x)_2$  по результатам мёссбауэровского эксперимента, математического моделирования распределения атомов Si только по позициям  $3b$  или только по позициям  $9e$  и статистического распределения Si по всем позициям Fe.

с увеличением содержания Si и практически перестает изменяться при  $x > 0.04$ . Измерены температурные зависимости намагниченности соединений  $\text{Ce}(\text{Fe}_{1-x}\text{Si}_x)_2$ , по которым оценено изменение магнитного вклада в энтропию. Результаты хорошо согласуются с ранее опубликованными данными по изотермическому изменению магнитной энтропии в сплавах  $\text{CeFe}_2$  с Al и Ga.

По данным мёссбауэровской спектроскопии с традиционным (512 каналов) уровнем дискретизации скоростной шкалы для соединений  $\text{Ce}(\text{Fe}_{1-x}\text{Si}_x)_2$  показано, что при малых содержаниях кремния  $x \leq 0.05$  электронное состояние атомов Fe и симметрия их локального окружения изменяются незначительно в зависимости от концентрации Si. Обнаружено, что распределение атомов Si в подрешетке Fe отличается от статистического. Подтверждено, что в процессе упорядочения атомы Si преимущественно занимают позиции, которые при переходе в антиферромагнитное состояние с ромбоэдрической решеткой  $R\bar{3}m$  становятся позициями  $3b$ . Такое упорядочение не имеет дальнего порядка, а наблюдается только на локальном уровне. Именно локальное упорядочение атомов Si приводит к изменению межатомных расстояний, что и является возможной причиной перехода при понижении температуры из состояния с кубической решеткой в состояние с ромбоэдрической решеткой и связанного с этим фазового перехода ферромагнетик–антиферромагнетик.

Измерения магнитных свойств и мёссбауэровских спектров выполнены с использованием оборудования ЦКП “Испытательный центр нанотехнологий и перспективных материалов” ИФМ УрО РАН. Работа выполнена в рамках государственного задания Минобрнауки по теме “Магнит” (АААА-А18-118020290129-5) при частичной поддержке РФФИ и правительства Свердловской области (грант 20-42-660008).

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Buschow K.H.J., van Wieringen J.S.* Crystal structure and magnetic properties of cerium-iron compounds // *Phys. Stat. Sol.* 1970. V. 42. № 1. P. 231–239.
2. *Buschow K.H.J., van Staple R.P.* Magnetic properties of the intermetallic compounds  $\text{RFe}_2$  // *J. Phys. Colloq.* 1971. V. 32. № C1. P. C1-672–C1-674.
3. *van Diepen A.M., Buschow K.H.J.* Hydrogen absorption in  $\text{CeFe}_2$  and  $\text{ThFe}_3$  // *Solid State Commun.* 1977. V. 22. № 2. P. 113–115.
4. *Paolasini L., Ouladdiaf B., Bernhoeft N., Sanchez J.P., Vulliet P., Lander G.H., Canfield P.* Magnetic ground state of pure and doped  $\text{CeFe}_2$  // *Phys. Rev. Lett.* 2003. V. 90. № 5. P. 057201-1-4.
5. *Paolasini L., Di Matteo S., Deen P.P., Wilkins S., Mazzoli C., Detlefs B., Lapertot G., Canfield P.* Resonant magnetic X-ray scattering in the antiferromagnet  $\text{Ce}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2$  // *Phys. Rev. B.* 2008. V. 77. № 9. P. 094433-1–11.
6. *Haldar A., Suresh K.G., Nigam A.K., Coelho A.A., Gama S.* Stabilization of antiferromagnetism in  $\text{CeFe}_2$  alloys: the effects of chemical and hydrostatic pressure // *J. Phys. Condens. Matter.* 2009. V. 21. № 49. P. 496003-1–6.
7. *Wang J., Feng Y., Jaramillo R., Van Wezel J., Canfield P.C., Rosenbaum T.F.* Pressure tuning of competing magnetic interactions in intermetallic  $\text{CeFe}_2$  // *Phys. Rev. B.* 2012. V. 86. № 1. P. 014422-1–7.
8. *Roy S.B., Coles B.R.* The instability of ferromagnetism in  $\text{CeFe}_2$ : Effects of Al substitution // *J. Phys. F Met. Phys.* 1987. V. 17. P. L215–L220.
9. *Grover A.K., Pillay R.G., Balasubramanian V., Tandon P.N.* Frustration of Fe moments in  $\text{CeFe}_2$  matrix // *Solid State Commun.* 1988. V. 67. № 12. P. 1223–1227.
10. *Kennedy S.J., Coles B.R.* The magnetic phases of pseudobinary  $\text{Ce}(\text{Fe}_{1-x}\text{M}_x)_2$  intermetallic compounds; M = Al, Co, Ru // *J. Phys. Condens. Matter.* 1990. V. 2. № 5. P. 1213–1222.
11. *Haldar A., Suresh K.G., Nigam A.K.* Magnetism in gallium-doped  $\text{CeFe}_2$ : Martensitic scenario // *Phys. Rev. B.* 2008. V. 78. № 14. P. 144429-1–8.
12. *Haldar A., Singh N.K., Mudryk Y., Suresh K.G., Nigam A.K., Pecharsky V.K.* Temperature and magnetic field induced structural transformation in Si-doped  $\text{CeFe}_2$ : An in-field X-ray diffraction study // *Solid State Commun.* 2010. V. 150. № 17–18. P. 879–883.
13. *Дерягин А.В., Казаков А.А., Кудреватых Н.В., Москалев В.Н., Мушников Н.В., Терентьев С.В.* Магнитный момент, магнитострикция и эффективное поле на ядрах Fe в  $\text{CeFe}_2$ ,  $\text{LuFe}_2$  и их гидридах // *ФММ.* 1985. Т. 60. № 2. С. 295–300.
14. *Haldar A., Das A., Hoser A., Hofmann T., Nayak A.K., Suresh K.G., Nigam A.K.* High field neutron diffraction study in  $\text{Ce}(\text{Fe}_{0.95}\text{Si}_{0.05})_2$  compound // *J. Appl. Phys.* 2011. V. 109. № 7. P. 07E125-1–3.
15. *Tandon P.N., Pillay R.G., Grover A.K., Balasubramanian V.* Impurity induced Fe spin reorientation in  $\text{CeFe}_2$  // *Hyperfine Interact.* 1989. V. 50, № 1–4. P. 733–740.
16. *Вершинин А.В., Сериков В.В., Клейнерман Н.М., Мушников Н.В., Герасимов Е.Г., Гавико В.С., Прошкин А.В.* Магнитные фазовые переходы в соединениях  $\text{Ce}(\text{Fe}_{1-x}\text{Si}_x)_2$  // *ФММ.* 2014. Т. 115. № 12. С. 1276–1283.
17. *Вершинин А.В., Наумов С.П., Сериков В.В., Клейнерман Н.М., Мушников Н.В., Русаков В.С.* Параметры сверхтонкого взаимодействия и магнитный фазовый переход антиферромагнетик – ферромагнетик в  $\text{Ce}(\text{Fe}_{1-x}\text{Si}_x)_2$  // *ФММ.* 2016. Т. 117. № 12. С. 1234–1240.
18. *Русаков В.С., Покатилов В.С., Губайдулина Т. В., Мацнев М.Е.* Сверхтонкие магнитные поля на ядрах  $^{57}\text{Fe}$  в интерметаллической системе  $\text{Zr}_{1-x}\text{Sc}_x\text{Fe}_2$  // *ФММ.* 2019. Т. 120. № 4. С. 366–371.

19. *Matsnev M.E., Rusakov V.S.* SpectrRelax: An application for Mössbauer spectra modeling and fitting // AIP Conf. Proc. 2012. V. 1489. P. 178–185.
20. *Naumov S.P., Mushnikov N.V., Terentev P.B., Oshtrakh M.I., Kleinerman N.M.* On the nature of the magnetostructural phase transition in  $\text{Ce}(\text{Fe}_{1-x}\text{Si}_x)_2$  // J. Alloys Compd. 2022. V. 893. P. 162198-1-7.
21. *Ahuja B.L., Ramesh T., Sharma B.K., Chaddah P., Roy S.B., Kakutani Y., Koizumi A., Hiraoka N., Toutani M., Sakai N., Sakurai Y., Itou M.* Temperature-dependent magnetic Compton scattering study of spin moments in  $\text{Ce}(\text{Fe}_{0.96}\text{Ru}_{0.04})_2$  // Phys. Rev. B. 2002. V. 66. P. 012411-1-4.
22. *Ahuja B.L., Sharma B.K., Purvia V., Tiwari S., Koizumi A., Nagao T., Sakurai Y., Sakai N.* Spin dependent Compton scattering study of magnetic transitions in Ir doped  $\text{CeFe}_2$  // J. Appl. Phys. 2010. V. 108. P. 043902-1-5.
23. *Gerasimov E.G., Mushnikov N.V., Terentev P.B., Gaviko V.S., Inishev A.A.* Magnetic properties of the off-stoichiometric  $\text{GdNi}_2\text{Mn}_x$  alloys // J. Alloys Compd. 2013. V. 571. P. 132–137.
24. *Gschneidner A., Pecharsky V.K., Tsokol A.O.* Recent developments in magnetocaloric materials // Reports Prog. Phys. 2005. V. 68. № 6. P. 1479–1539.
25. *Wang D.H., Tang S.L., Liu H.D., Gao W.L., Du Y.W.* Large low-field magnetic entropy change in  $\text{DyCo}_2$  // Intermetallics. 2002. V. 10. № 8. P. 819–821.
26. *Haldar A., Suresh K.G., Nigam A.K.* Magnetic and magnetocaloric properties of  $\text{Ce}_{1-x}\text{R}_x\text{Fe}_2$  and  $\text{Ce}(\text{Fe}_{1-x}\text{M}_x)_2$  compounds // J. Phys. D. Appl. Phys. 2010. V. 43. № 28. P. 285004-1-6.