

МОСКОВСКИЙ ОРДЕНА ЛЕНИНА, ОРДЕНА ТРУДОВОГО КРАСНОГО
ЗНАМЕНИ И ОРДЕНА ОКТЯБРЬСКОЙ РЕВОЛЮЦИИ
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ им. М.В. ЛОМОНОСОВА

ФИЗИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ

На правах рукописи

УДК 546.3:539.172.3:539.126

Спажакин Илья Владимирович

**СТРУКТУРА И СВЕРХТОНКИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ В ФАЗАХ
ВЫСОКОГО ДАВЛЕНИЯ СПЛАВОВ КВАЗИБИНАРНЫХ СИСТЕМ
 $\text{Nd}(\text{Fe}_{1-x}\text{Ni}_x)_2$, $\text{Nd}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2$, $\text{Nd}(\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x)_2$, $\text{Yb}(\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x)_2$ И В ИХ
ДЕЙТЕРИДАХ**

Специальность 01.04.07 — физика конденсированного состояния

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Москва - 2004

Работа выполнена на кафедре физики твердого тела физического факультета
Московского государственного университета им. М.В.Ломоносова

Научные руководители: доктор физико-математических наук,
профессор А.С.Илюшин.
доктор физико-математических наук,
профессор В.С.Русаков.

Официальные оппоненты: доктор физико-математических наук,
профессор П.Н.Стеценко.
доктор физико-математических наук,
ведущий научный сотрудник
С.Ю.Стефанович.

Ведущая организация: Московский государственный
институт радиотехники,
электроники и автоматики МИРЭА.

Защита состоится “ ” _____ 2004 г. в _____ часов на заседании
Диссертационного Совета К 501.001.02 в Московском Государственном
Университете им. М.В.Ломоносова по адресу: 119992, ГСП-2, Москва,
Ленинские горы, МГУ им. М.В.Ломоносова, физический факультет,
аудитория _____.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке физического факультета
МГУ им. М.В.Ломоносова.

Автореферат разослан “ _____ ” _____ 2004 г.

Ученый секретарь

Диссертационного Совета К 501.001.02

кандидат физико-математических наук

И.А. Никанорова

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. Интерес к гидридам и дейтеридам металлов носит весьма разноплановый характер, диапазон которого простирается от чисто научных фундаментальных проблем до сугубо конкретных прикладных задач.

Особое место среди возможных объектов - поглотителей водорода и дейтерия - занимают интерметаллические соединения различных стехиометрий. В связи с этим значительный интерес в качестве объектов для насыщения вызывают редкоземельные фазы Лавеса.

Водород, или дейтерий, введенный в металл, в большинстве случаев (при отсутствии макро- и микродефектов) локализуется в междоузлиях металлической матрицы и сравнительно слабо искажает ее кристаллическую решетку. При этом кардинально изменяются свойства металла, например, перестраивается его магнитная структура (в частности характер магнитного упорядочения). Выявление роли отдельных механизмов для целенаправленного изменения свойств твердого тела представляет большой интерес для физики твердого тела, физической химии и материаловедения.

Системы “металл - водород” важны и в прикладном аспекте, поскольку применение данных соединений в качестве сплавов – накопителей водорода - является более перспективным по сравнению с чистыми металлами. Многие современные направления развития энергетики опираются на использование этих систем. На основе водородно-гидридной технологии создаются высокоэффективные электрохимические батареи и аккумуляторы тока.

Цель работы. Целью данной работы являлось нахождение условий синтеза фаз высокого давления сплавов квазибинарных систем $Nd(Fe_{1-x}Ni_x)_2$, $Nd(Fe_{1-x}Co_x)_2$, $Nd(Fe_{1-x}Mn_x)_2$ и $Yb(Fe_{1-x}Mn_x)_2$, изотипных фазам Лавеса C14 и C15, а также изучение влияния поглощения ими дейтерия на атомно – кристаллическую структуру, атомные распределения в 3d- подрешетках и сверхтонкие взаимодействия. Для этого в работе был проведен синтез сплавов данных систем при высоких давлениях, детальное изучение структуры, фазовых переходов, атомного распределения и сверхтонких взаимодействий.

Затем было проведено насыщение исследованных соединений дейтерием, изучение особенностей поглощения этого газа сплавами, и было выявлено влияние поглощения на структуру, атомное распределение и сверхтонкие взаимодействия в интерметаллидах данных систем.

Научная новизна. Впервые в работе проведен синтез интерметаллидов систем $Nd(Fe_{1-x}Ni_x)_2$, $Nd(Fe_{1-x}Co_x)_2$, $Nd(Fe_{1-x}Mn_x)_2$ и $Yb(Fe_{1-x}Mn_x)_2$ при высоких давлениях и

установлено, что он приводит к формированию метастабильных фаз, кристаллизующихся в структурном типе фаз Лавеса C15 в системах $\text{Nd}(\text{Fe}_{1-x}\text{Ni}_x)_2$, $\text{Nd}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2$ во всем диапазоне концентраций x . В системе $\text{Nd}(\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x)_2$ фазы высокого давления типа C15 формируются только в области концентраций $0 \leq x \leq 0.5$. В системе $\text{Yb}(\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x)_2$ наблюдается морфотропный фазовый переход C15-C14, который осуществляется путем образования дефектов упаковки.

Было обнаружено, что фазы высокого давления системы $\text{Yb}(\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x)_2$ поглощают от двух до четырех атомов дейтерия на формульную единицу, причем показано, что сплавы с кубической структурой поглощают дейтерий изотропно, а сплавы с гексагональной структурой анизотропно, заполняясь в плоскости (0 0 1) структуры C14. Обнаружена корреляция сорбционных свойств сплавов данной системы со степенью дефектности их структуры.

Установлено, что фазы высокого давления систем $\text{Nd}(\text{Fe}_{1-x}\text{Ni}_x)_2$ и $\text{Nd}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2$ поглощают от полутора до трех атомов дейтерия на формульную единицу, причем в процессе дейтерирования происходит их аморфизация и частичный распад с образованием в качестве продуктов распада мелкодисперсных фаз на основе железа.

В результате изучения магнитных свойств сплавов квазибинарной системы $\text{Yb}(\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x)_2$ показано, что в области концентраций $0 \leq x \leq 0.4$ на кривых температурных зависимостей намагниченности имеются точки компенсации, положение которых на температурной шкале немонотонно зависит от состава.

Практическая ценность. Результаты работы могут быть использованы для решения проблемы создания материалов с заранее заданным комплексом физических свойств. Подобные соединения используются в качестве накопителей водорода в водородной энергетике, для создания высокоэффективных аккумуляторов тока и других направлениях гидридной технологии.

На защиту выносятся следующее:

1. Кристаллоструктурные характеристики интерметаллидов систем $\text{Nd}(\text{Fe}_{1-x}\text{Ni}_x)_2$, $\text{Nd}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2$, $\text{Nd}(\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x)_2$, $\text{Yb}(\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x)_2$ и механизм структурных фазовых превращений в системе $\text{Yb}(\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x)_2$, синтезированной при различных давлениях.
2. Сорбционные свойства интерметаллидов систем $\text{Nd}(\text{Fe}_{1-x}\text{Ni}_x)_2$, $\text{Nd}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2$ и $\text{Yb}(\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x)_2$ по поглощению дейтерия.
3. Вывод об аморфизации и частичном распаде фаз Лавеса $\text{Nd}(\text{Fe}_{1-x}\text{Ni}_x)_2$ и $\text{Nd}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2$ при дейтерировании с образованием в качестве продуктов распада мелкодисперсных фаз на основе железа.

4. Параметры сверхтонких взаимодействий в интерметаллидах систем $\text{Nd}(\text{Fe}_{1-x}\text{Ni}_x)_2$, $\text{Nd}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2$, $\text{Yb}(\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x)_2$ и их дейтеридах.
5. Концентрационная зависимость температуры компенсации магнитного момента соединений системы $\text{Yb}(\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x)_2$.

Апробация работы. Основные результаты работы были доложены на VII-ой Международной конференции студентов и аспирантов по фундаментальным наукам “Ломоносов - 2000, секция “Физика” (Москва, МГУ, 2000); VII - й Российской научной студенческой конференции “Физика твердого тела” (Томск, 2000); II – й и III – й Национальной кристаллохимической конференции (Черноголовка, 2001, 2003); VI – м и VII - м Межгосударственном семинаре “Структурные основы модификации материалов методами нетрадиционных технологий (МНТ – VI, VII)” (Обнинск 2001, 2003); III - й Национальной конференции по применению Рентгеновского, Синхротронного излучений, Нейтронов и Электронов для исследования материалов “РСНЭ - 2001” (Москва, 2001); VIII - й и IX - й Международной конференции “Мессбауэровская спектроскопия и ее применения” (Санкт-Петербург, 2002).

Публикации. Материалы диссертации отражены в одной статье, 3–х препринтах и 12–ти тезисах Всероссийских и Международных конференций.

Структура и объем диссертации. Диссертация состоит из введения, трех глав, заключения и содержит 153 страницы текста, включая 57 рисунков, 22 таблицы и список литературы из 126 наименований.

КРАТКОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **введении** обоснована актуальность выбранной темы; сформулированы основные цели, научная новизна и практическая значимость работы; выдвигаются защищаемые положения.

Первая глава содержит обзор литературы по теме диссертационной работы. Рассматриваются особенности кристаллической и магнитной структур двойных интерметаллических соединений стехиометрии RT_2 , изоструктурных фазам Лавеса. Значительное внимание уделено рассмотрению структурных фазовых переходов в редкоземельных фазах Лавеса в квазибинарных системах $\text{R}'_{1-x}\text{R}''_x\text{T}_2$ и $\text{R}(\text{T}'_{1-x}\text{T}''_x)_2$.

Известно, что фазы Лавеса могут поглощать значительное количество водорода и дейтерия, образуя стабильные гидриды и дейтерида. Поглощение водорода и дейтерия сопровождается изменением магнитных свойств соединений, изменяется и характер

сверхтонких взаимодействий в них. В ряде случаев гидрирование и дейтерирование приводит к аморфизации интерметаллических соединений.

Таким образом, синтез фаз высокого давления в сплавах на основе интерметаллидов RT_2 позволяет получать вещества с новым комплексом физико – химических свойств, а насыщение их водородом, дейтерием и другими газообразными компонентами дает возможность существенно влиять на последние.

Однако поглощение водорода редкоземельными фазами Лавеса изучено достаточно подробно, а данные по дейтерированию весьма ограничены. Сами системы $R(T'_{1-x}T''_x)_2$ практически не изучались с этой точки зрения.

Также до сих пор не проводилось детальных исследований влияния синтеза при высоких давлениях на сверхтонкие взаимодействия в фазах Лавеса, а существующие исследования, посвященные сверхтонким взаимодействиям в гидридах, страдают противоречивостью и недостаточностью интерпретаций.

Во второй главе приводится методика проведенных экспериментов. Рассматриваются условия синтеза редкоземельных соединений со структурой фаз Лавеса при высоких давлениях, методика рентгеноструктурного анализа. Приводится методика мессбауэровских исследований, а также рассматриваются методы обработки результатов мессбауэровских измерений. Приводится описание установки по дейтерированию, а также методика насыщения сплавов дейтерием.

В третьей главе приводятся экспериментальные результаты и их обсуждение.

1. Синтез фаз высокого давления в сплавах квазибинарных систем $Nd(Fe_{1-x}Ni_x)_2$, $Nd(Fe_{1-x}Co_x)_2$, $Nd(Fe_{1-x}Mn_x)_2$, $Yb(Fe_{1-x}Mn_x)_2$.

а.) Фазовый состав и кристаллоструктурные характеристики сплавов квазибинарных систем $Nd(Fe_{1-x}Ni_x)_2$, $Nd(Fe_{1-x}Co_x)_2$.

Все сплавы квазибинарных систем $Nd(Fe_{1-x}Ni_x)_2$, $Nd(Fe_{1-x}Co_x)_2$ были синтезированы при давлении 4 ГПа. Фазовый анализ проводился методом рентгеновской дифрактометрии поликристаллов на порошковых образцах путем сопоставления с эталонами. По данным рентгеноанализа были определены фазовый состав и кристаллоструктурные характеристики образующихся в вышеперечисленных системах фаз. Рентгеновский фазовый анализ исходных соединений показал, что все образцы рентгеновски однофазны, а все присутствующие на дифрактограммах максимумы индицируются в кубической структуре фазы Лавеса C15 типа $MgCu_2$. Дифракционные спектры различных соединений подобны друг другу, однако угловое положение структурных максимумов закономерно изменяется при изменении состава сплава. По отражению 333 были проведены расчеты структурных параметров.

б.) Фазовый состав и атомно – кристаллическая структура сплавов квазибинарной системы $\text{Nd}(\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x)_2$.

Сплавы квазибинарной системы $\text{Nd}(\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x)_2$ были синтезированы при давлении 4 ГПа. На дифрактограммах, полученных от образцов составов $0 \leq x \leq 0.5$, наблюдается хорошая дифракционная картина с четкими дифракционными линиями. Расчеты показали, что все наблюдаемые дифракционные максимумы индицируются в кубическую гранцентрированную решетку и совпадают с соответствующими литературными данными для редкоземельных фаз Лавеса C15 типа MgCu_2 .

При увеличении концентрации марганца в системе $\text{Nd}(\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x)_2$ от $x = 0.6$ и вплоть до $x = 1$ на дифрактограммах не удалось выявить дифракционных максимумов. Это свидетельствует о том, что при давлении 4 ГПа в образцах с высоким содержанием марганца не удается синтезировать фазы Лавеса в исследуемой системе.

Для уточнения областей существования фаз Лавеса в системе $\text{Nd}(\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x)_2$ были синтезированы образцы сплавов данной системы под давлением 8 ГПа. Анализ полученных дифрактограмм показал следующее: для образцов с концентрацией $0 \leq x \leq 0.5$ удалось синтезировать фазы Лавеса типа C15, а для образцов с концентрацией $0.6 \leq x \leq 1$ и при давлении 8 ГПа фазы Лавеса в данной системе синтезировать не удается.

в.) Фазовый состав и атомно – кристаллическая структура сплавов квазибинарной системы $\text{Yb}(\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x)_2$.

Сплавы данной системы были синтезированы при давлениях 4 и 8 ГПа. Рентгеновский фазовый анализ показал, что структура интерметаллида YbMn_2 ($x=1$), синтезированного при давлении 4 и 8 ГПа, по числу и относительному положению дифракционных максимумов изотипна структуре фазы Лавеса C14 типа MgZn_2 . Дифрактограммы, полученные от образцов с концентрацией $x = 0.9, 0.8, 0.7$, по числу и относительному положению дифракционных максимумов, также индицируются в гексагональной фазе Лавеса C14, однако относительная интенсивность и ширина некоторых максимумов изменилась по отношению к тем же максимумам на дифрактограмме сплава YbMn_2 . Дифрактограммы, полученные от образцов с концентрацией $x = 0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.35$, индицируются в кубической фазе Лавеса C15 типа MgCu_2 .

Фрагменты дифракционных спектров соединений системы $\text{Yb}(\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x)_2$, синтезированной при давлении 4 ГПа показаны на рис.1.

Особенностью трансформации дифрактограмм данной системы является изменение их профиля и уширение максимумов с определенными $h k l$. Этот эффект связан с возникновением дефектов упаковки в ГПУ структурах. При замещении Mn на Fe в системе возникают дефекты упаковки. Когда размеры областей, содержащих

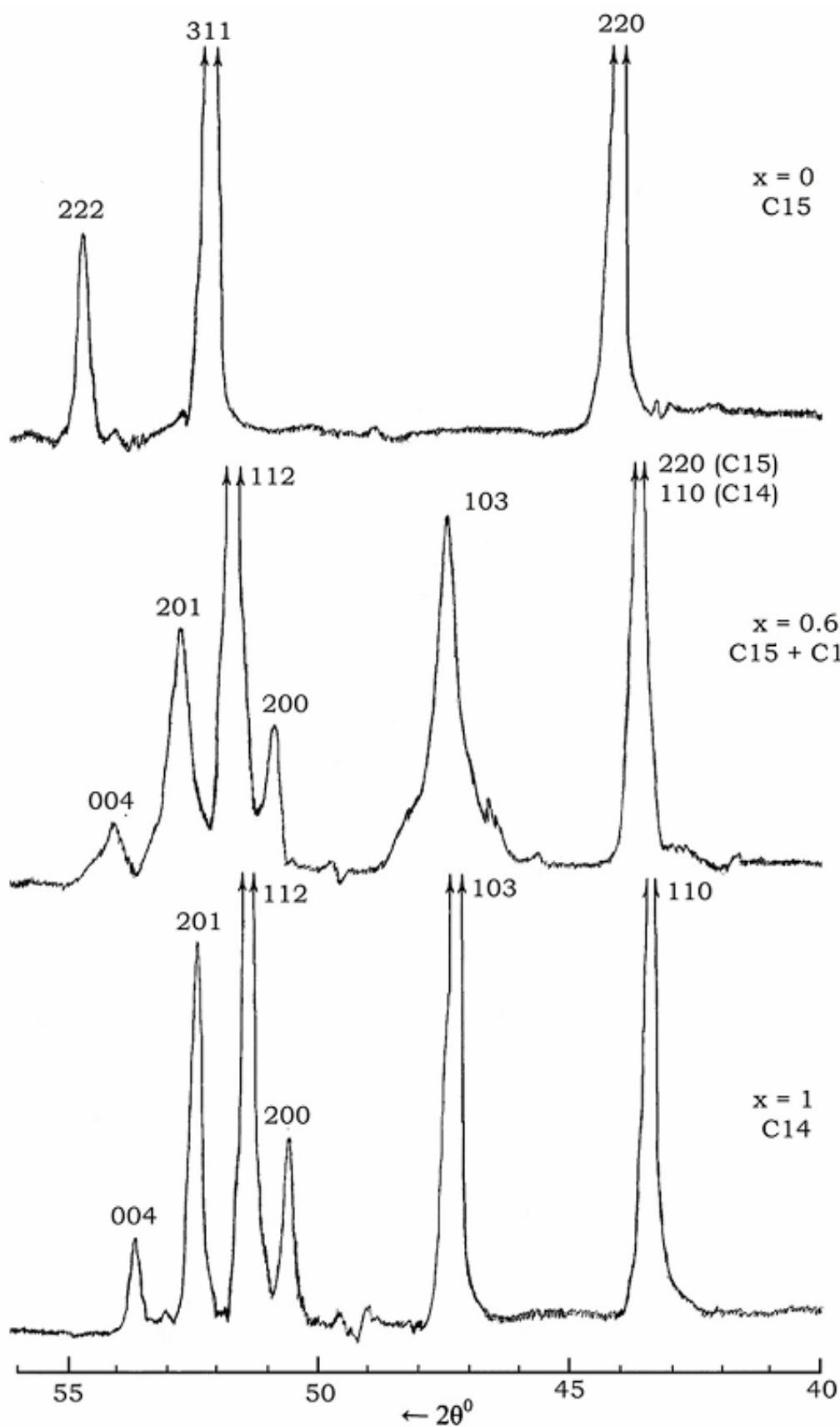


Рис.1. Фрагменты дифрактограмм сплавов системы $\text{Yb}(\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x)_2$, синтезированной при давлении 4 ГПа.

дефекты упаковки, увеличиваются до десятков ангстрем, эти области можно рассматривать, как мелкодисперсные частички фазы C15, когерентно сопряженные с матрицей C14. Известно, что в фазе Лавеса со структурой C14 при образовании дефектов упаковки деформационного и двойникового типов происходит уширение дифракционных максимумов с индексами $h k l$, удовлетворяющих условию $h-k=3N\pm 1$. Максимумы с индексами $h-k=3N$ не уширяются.

Итак, рентгеновские исследования интерметаллидов системы $\text{Yb}(\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x)_2$, синтезированной при давлениях 4 и 8 ГПа, показали, что при замещении атомов железа атомами марганца структурный тип фазы Лавеса C15 сменяется структурным типом фазы Лавеса C14, то есть происходит структурный фазовый переход. Области существования фаз C14 и C15 разделены узкой переходной областью, где эти фазы сосуществуют.

2. Мессбауэровские исследования интерметаллидов систем $\text{Nd}(\text{Fe}_{1-x}\text{Ni}_x)_2$ и $\text{Nd}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2$.

а.) Мессбауэровские исследования интерметаллидов NdFe_2 и YbFe_2 .

Для выявления механизмов сверхтонких взаимодействий ядер ^{57}Fe в редкоземельных сплавах со структурой кубической фазы Лавеса C15 были проведены исследования соединений NdFe_2 и YbFe_2 с легким (Nd) и тяжелым (Yb) редкоземельными элементами.

На рис.2 приведен мессбауэровский спектр соединения NdFe_2 , полученный при комнатной температуре. Из рисунка видно, что спектр демонстрирует хорошо разрешенную сверхтонкую структуру, состоящую из шести максимумов поглощения. Это указывает на то, что имеет место зеемановское магнитное расщепление. Аналогичная картина наблюдается и для мессбауэровских спектров соединения YbFe_2 , синтезированного при давлениях 4 и 8 ГПа. Экспериментальные спектры этих соединений, синтезированных при различных давлениях, практически полностью совпадают.

Известно, что в соединениях RFe_2 атомы железа занимают только один тип кристаллографических позиций. Появление выделенного направления в кристалле, вдоль которого направлена ось легкого намагничивания (ОЛН), приводит к появлению неэквивалентных в магнитном отношении положений атомов железа. Ассиметрия мессбауэровского спектра говорит о наличии в нем парциальных спектров, соответствующих неэквивалентным положениям атомов железа. Симметричный секстет получается, если ОЛН направлена вдоль оси [001].

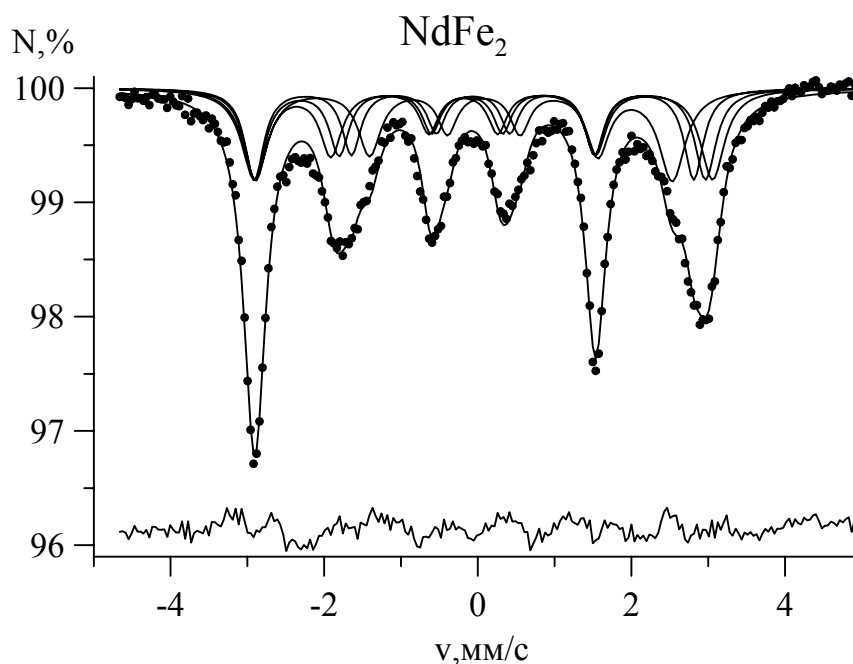


Рис.2. Результат модельной расшифровки спектра соединения NdFe_2 в рамках тензорного описания сверхтонких магнитных взаимодействий.

Величина эффективного поля H_n на ядре атома железа определяется как самим атомом, так и его окружением и может быть представлена в виде суммы изотропной и анизотропной частей.

Используя тензорный подход к описанию сверхтонких магнитных взаимодействий для ядер ^{57}Fe в соединениях RFe_2 со структурой C15 были получены значения константы квадрупольного взаимодействия Q , изотропного A_{is} и анизотропного A_{an} магнитных полей на ядрах железа, а также полярный φ и азимутальный ϑ углы в сферической системе координат, определяющие направление оси легчайшего намагничивания для интерметаллидов YbFe_2 и NdFe_2 , что представлено в таблице 1.

Таблица 1. Результаты обработки спектров соединений NdFe_2 и YbFe_2 в рамках тензорного описания сверхтонких взаимодействий.

	δ , мм/с	e^2qQ , мм/с	A_{is} , кЭ	A_{an} , кЭ	φ , °	ϑ , °
NdFe_2	-0.055 ± 0.002	-1.22 ± 0.04	-176.1 ± 0.2	9.4 ± 0.8	11.2 ± 1.8	69.6 ± 1.7
YbFe_2 (4ГПа)	-0.111 ± 0.002	-1.05 ± 0.03	-178.1 ± 0.2	5.1 ± 0.7	45	15 ± 1.4
YbFe_2 (8ГПа)	-0.115 ± 0.002	-0.91 ± 0.04	-182.5 ± 0.2	4.7 ± 0.7	45	18.6 ± 1.4

б.) Сверхтонкие взаимодействия в интерметаллидах систем $\text{Nd}(\text{Fe}_{1-x}\text{Ni}_x)_2$ и $\text{Nd}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2$.

Для выяснения влияния условий синтеза под давлением на электронную и магнитную структуру были проведены мессбауэровские исследования образцов систем $\text{Nd}(\text{Fe}_{1-x}\text{Ni}_x)_2$ и $\text{Nd}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2$, синтезированных во всем диапазоне изменения концентраций Ni и Co. Это позволило исследовать сверхтонкие взаимодействия ядер ^{57}Fe при комнатной температуре для различных магнитных состояний. Переход в парамагнитное состояние наблюдается в системе $\text{Nd}(\text{Fe}_{1-x}\text{Ni}_x)_2$ начиная с состава $x = 0.6$, а в системе $\text{Nd}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2$ начиная с состава $x = 0.8$.

Были расшифрованы экспериментальные спектры и определены значения следующих параметров СТВ - $\Delta\Gamma$, δ , ϵ , e^2qQ , H_n для исследуемых соединений.

Изомерный сдвиг мессбауэровской линии δ определяется изменением электронной плотности в области расположения ядра. Поэтому δ зависит от электронной конфигурации и волновых функций атомов ближайшего окружения и от степени их перекрывания с волновыми функциями собственного атома. Чтобы выявить роль изменения расстояний до ближайших соседей, были рассчитаны средние значения расстояний между атомом железа и ближайшими атомами переходных металлов $\overline{\Gamma_{\text{Fe-T}}}$.

На рис.3 представлены данные об изомерном сдвиге δ , полученные при расшифровке всех спектров систем $\text{Nd}(\text{Fe}_{1-x}\text{Ni}_x)_2$ и $\text{Nd}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2$ в зависимости от среднего расстояния $\overline{\Gamma_{\text{Fe-T}}}$ между атомом железа и ближайшими атомами переходных металлов T для обеих систем. Обращает на себя внимание, что для системы $\text{Nd}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2$ сдвиг хорошо описывается линейной зависимостью от среднего

расстояния $\overline{\Gamma_{\text{Fe-T}}}$ с коэффициентом $\frac{\partial\delta}{\partial\overline{\Gamma_{\text{Fe-T}}}} = 0,41 \pm 0,03 \text{ (мм/с)/\AA}$. Заметим, что

аналогичная линейная зависимость наблюдалась и в случае системы RFe_2 при замещении одной редкоземельной компоненты на другую. Эта зависимость показана на

рис.3 сплошной линией. Однако для системы $\text{Nd}(\text{Fe}_{1-x}\text{Ni}_x)_2$ $\frac{\partial\delta}{\partial\overline{\Gamma_{\text{Fe-T}}}} = -0,90 \pm 0,03 \text{ (мм/с)/\AA}$ и

δ линейно убывает с ростом $\overline{\Gamma_{\text{Fe-T}}}$.

Такое расхождение коэффициентов можно понять, если учесть, что замещение атомов Fe на атомы Ni или Co приводит не только к уменьшению расстояния до ближайших соседей атома железа, но и к замене одного типа атома (Fe) в ближайшем окружении на другой (Ni) или (Co).

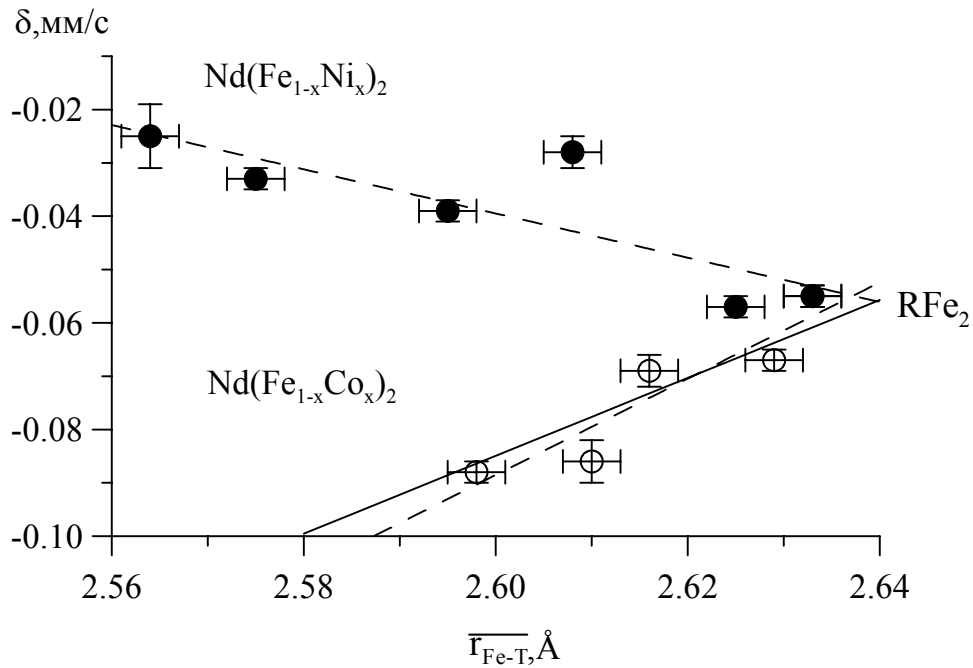


Рис.3. Зависимости сдвига линии δ от среднего расстояния $\overline{r_{Fe-T}}$ между атомом железа и атомом переходного металла для систем $Nd(Fe_{1-x}Ni_x)_2$ и $Nd(Fe_{1-x}Co_x)_2$.

Учитывая значения полученных коэффициентов, интервал изменения расстояний и число соседних атомов переходного металла (6), была сделана оценка изменения сдвига мессбауэровской линии ядер ^{57}Fe в соединениях $Nd(Fe_{1-x}Ni_x)_2$ при замене атома Fe на атом Ni в ближайшем окружении атома железа при постоянных расстояниях между атомами. Значение этой величины оказалось $\delta = 0.016 \pm 0.003$ мм/с.

Итак, изменение сдвига δ при увеличении концентрации примесных атомов в соединениях RFe_2 обусловлено, в основном, двумя механизмами: 1) увеличением степени перекрытия волновых функций соседних атомов, приводящим к увеличению зарядовой плотности электронов в области расположения ядер ^{57}Fe $e|\psi(0)|^2$ и уменьшению сдвига мессбауэровской линии δ ; 2) изменениями перекрывающихся волновых функций и электронной конфигурации, приводящими к противоположному эффекту – уменьшению зарядовой плотности $e|\psi(0)|^2$ и увеличению сдвига δ .

Первый механизм является основным для системы $Nd(Fe_{1-x}Co_x)_2$. Вклад от второго механизма в изменение сдвига мессбауэровской линии системы $Nd(Fe_{1-x}Ni_x)_2$ другого знака и преобладает над вкладом от первого механизма.

На рис.4 показана концентрационная зависимость средних значений сверхтонких полей $\overline{H_n}$ для сплавов обеих систем. Уменьшение эффективного поля на ядрах железа обусловлено, с одной стороны, уменьшением температуры Кюри при замене атома Fe на

атом примеси (Ni) или (Co) и заменой атома Fe на атом Ni или Co в ближайшем окружении атома Fe с другой стороны.

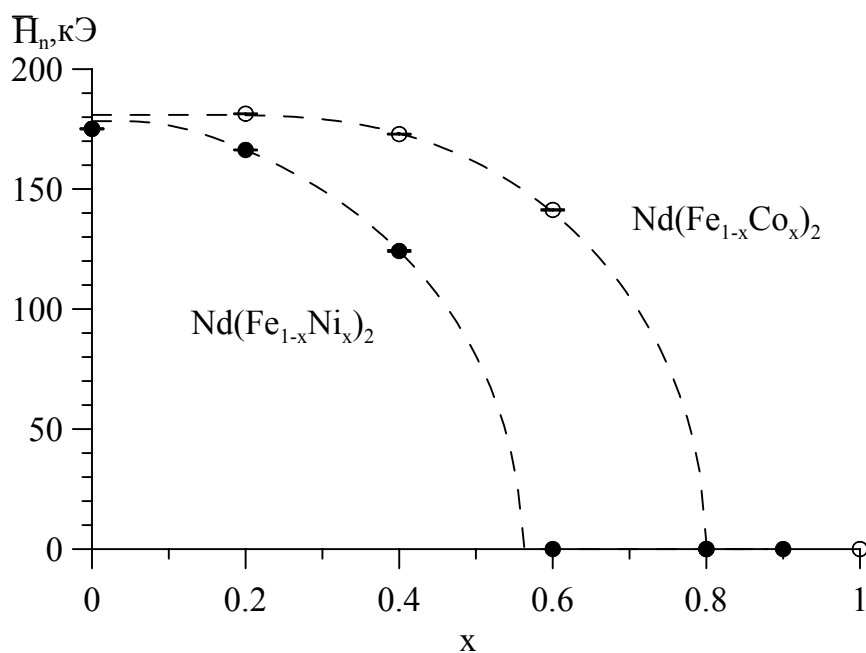


Рис.4. Концентрационная зависимость средних значений сверхтонких полей $\overline{H_n}$ для сплавов систем $\text{Nd}(\text{Fe}_{1-x}\text{Ni}_x)_2$ и $\text{Nd}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2$.

3. Поглощение водорода и дейтерия сплавами систем $\text{Yb}(\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x)_2$, $\text{Nd}(\text{Fe}_{1-x}\text{Ni}_x)_2$ и $\text{Nd}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2$.

Процесс адсорбции дейтерия сплавами оценивался непосредственно в ходе эксперимента по уменьшению давления газообразного дейтерия, приведенного в соприкосновение с дегазированным сплавом. Факт поглощения дейтерия сплавами подтверждался данными рентгеноструктурных исследований.

а.) Дейтерирование сплавов квазибинарной системы $\text{Yb}(\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x)_2$.

Дейтерирование сплавов системы $\text{Yb}(\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x)_2$, было выполнено для всех образцов, синтезированных при давлениях 4 и 8 ГПа. В обеих системах происходило активное поглощение дейтерия образцами. По результатам экспериментов было рассчитано количество атомов поглощенного дейтерия, приходящихся на формульную единицу каждого сплава. Результаты этих расчетов для сплавов, полученных при давлении 4 ГПа, представлены на рис.5. На этом рисунке приведены концентрационные зависимости объема, приходящегося на формульную единицу сплава $V_{\text{ф.е.}}$ до и после

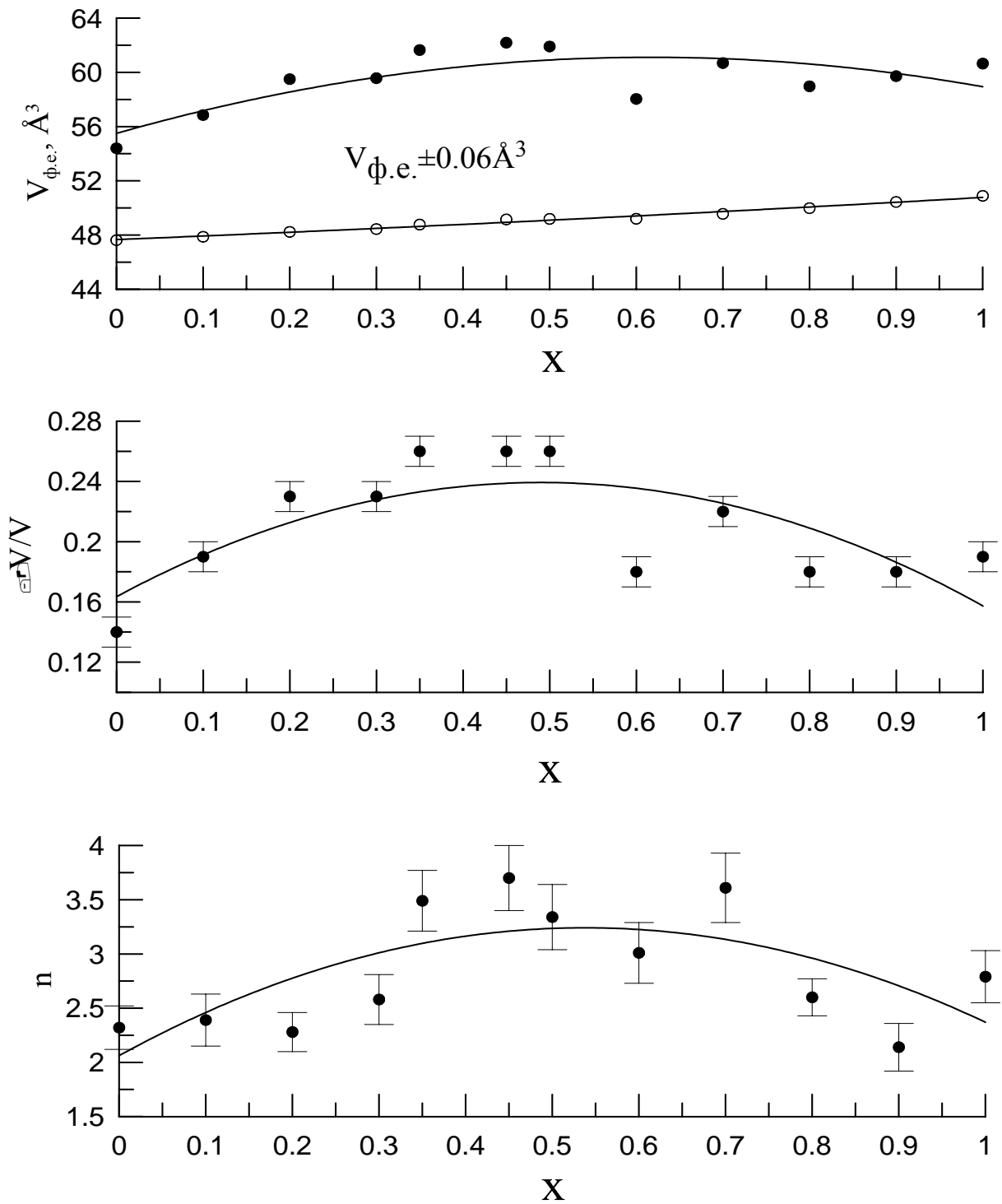


Рис.5. Графики концентрационных зависимостей объема формульной единицы $V_{\text{ф.е.}}$ до и после дейтерирования, изменения объема элементарной ячейки $\Delta V/V$ при дейтерировании и числа поглощенных атомов дейтерия n , приходящихся на формульную единицу в системе $\text{Yb}(\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x)_2$, $P=4$ ГПа.

дейтерирования, изменения объема элементарной ячейки $\Delta V/V$ при дейтерировании и число поглощенных атомов дейтерия n , приходящихся на формульную единицу сплава. Аналогичная картина наблюдалась и для сплавов системы $\text{Yb}(\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x)_2$, полученных при давлении 8 ГПа.

Видно, что образцы поглощают от двух до четырех атомов дейтерия на формульную единицу, а концентрационная зависимость поглощения имеет немонотонный характер. На кривой присутствует максимум поглощения, соответствующий концентрациям $x = 0.4 - 0.6$. Это объясняется тем, что в этих областях концентраций железа присутствуют двухфазные области (C14 + C15) и число дефектов максимально. Насыщение дейтерием по - разному сказалось на параметрах элементарных ячеек. В обеих системах для гексагональной структуры C14 большие изменения произошли вдоль оси c - параметр c увеличился в среднем на 14%.

Вдоль оси a параметр элементарной ячейки увеличился примерно на 3%. Это позволило сделать вывод о том, что сплавы с гексагональной структурой поглощают дейтерий анизотропно, заполняясь в плоскостях (0 0 1) структуры C14.

В сплавах с кубической решеткой C15 также произошло увеличение параметра a приблизительно на 7%. Эти сплавы поглощали дейтерий изотропно. Отношение параметров c/a для структуры C14 увеличилось с 1.633 в исходных сплавах до 1.8 в дейтерированных.

Дейтерирование привело к возрастанию объема элементарной ячейки у всех образцов. Максимальное увеличение объема приходится на область промежуточных концентраций и составляет приблизительно 26% для двухфазных образцов системы $\text{Yb}(\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x)_2$, полученной при давлении 4 ГПа. В системе, полученной при давлении 8 ГПа, максимальное увеличение объема составляет 23% и также приходится на двухфазную область.

2. Дейтерирование сплавов систем $\text{Nd}(\text{Fe}_{1-x}\text{Ni}_x)_2$ и $\text{Nd}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2$.

Образцы сплавов данных систем поглощали дейтерий менее активно, чем интерметаллиды системы $\text{Yb}(\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x)_2$. По результатам экспериментов было рассчитано количество атомов поглощенного дейтерия, приходящихся на формульную единицу каждого сплава. Результаты представлены в таблице 2. Из таблицы видно, что интерметаллиды данных систем поглощают от полутора до трех атомов дейтерия на формульную единицу, причем число поглощенных атомов дейтерия уменьшается с уменьшением концентрации железа в образцах. На дифрактограммах, полученных от дейтерированных образцов, наблюдается отсутствие четких дифракционных максимумов, характерных для кристаллической структуры C15, а также увеличение фона в области относительно малых углов θ . Это позволяет сделать вывод о том, что в

процессе дейтерирования происходит практически полный распад и дальнейшая аморфизация сплавов исследованных квазибинарных систем. Это подтверждается и данными мессбауэровских исследований.

Таблица 2. Результаты дейтерирования сплавов систем $\text{Nd}(\text{Fe}_{1-x}\text{Ni}_x)_2$ и $\text{Nd}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2$.

Концентрация x	Число атомов дейтерия, приходящихся на формульную единицу образца	
	$\text{Nd}(\text{Fe}_{1-x}\text{Ni}_x)_2$	$\text{Nd}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2$
0	2.8 ± 0.3	2.8 ± 0.3
0.2	2.6 ± 0.3	2.3 ± 0.3
0.4	2.0 ± 0.3	2.3 ± 0.3
0.6	2.1 ± 0.3	1.8 ± 0.2
0.8	1.7 ± 0.2	2.1 ± 0.3
1	1.5 ± 0.2	1.9 ± 0.2

4. Мессбауэровские исследования дейтерированных сплавов систем $\text{Nd}(\text{Fe}_{1-x}\text{Ni}_x)_2$, $\text{Nd}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2$ и $\text{Yb}(\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x)_2$.

С целью изучения влияния дейтерирования на атомно – кристаллическую структуру интерметаллидов систем $\text{Nd}(\text{Fe}_{1-x}\text{Ni}_x)_2$ и $\text{Nd}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2$ были получены мессбауэровские спектры ядер ^{57}Fe их дейтеридов.

Рассмотрим подробнее мессбауэровские спектры ядер ^{57}Fe соединения NdFe_2 и его дейтерида, представленные для сравнения на рис.6. Спектр исходного сплава является типичным для соединений типа RFe_2 и представляет собой совокупность четырех зеемановских секстетов. Однако, в спектре, полученном для соединения $\text{NdFe}_2\text{D}_{2.8}$, полностью отсутствуют вклады от спектров, характерных для интерметаллидов типа RFe_2 , но присутствуют линии, принадлежащие спектру α – железа. На рис.6 эти линии отмечены стрелками.

Аналогичная картина наблюдается для мессбауэровских спектров, полученных от соединений систем $\text{Nd}(\text{Fe}_{1-x}\text{Ni}_x)_2$ и $\text{Nd}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2$, находящихся при комнатной температуре как в парамагнитном, так и в магнитоупорядоченном состоянии, и их дейтеридов.

Таким образом, обработка и сравнительный анализ рентгеновских дифрактограмм и мессбауэровских спектров, полученных от исходных и дейтерированных образцов систем $\text{Nd}(\text{Fe}_{1-x}\text{Ni}_x)_2$ и $\text{Nd}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2$, показали, что в

процессе дейтерирования в зависимости от концентрации x происходит частичный или практически полный распад сплавов исследованных квазибинарных систем с образованием в качестве продуктов распада мелкодисперсных фаз на основе железа. Установлено, что характерные размеры мелкодисперсных фаз варьируются от нескольких десятков до $\sim 300 \text{ \AA}$. При этом атомы железа в этих фазах находятся как в магнитоупорядоченном, так и в суперпарамагнитном состояниях.

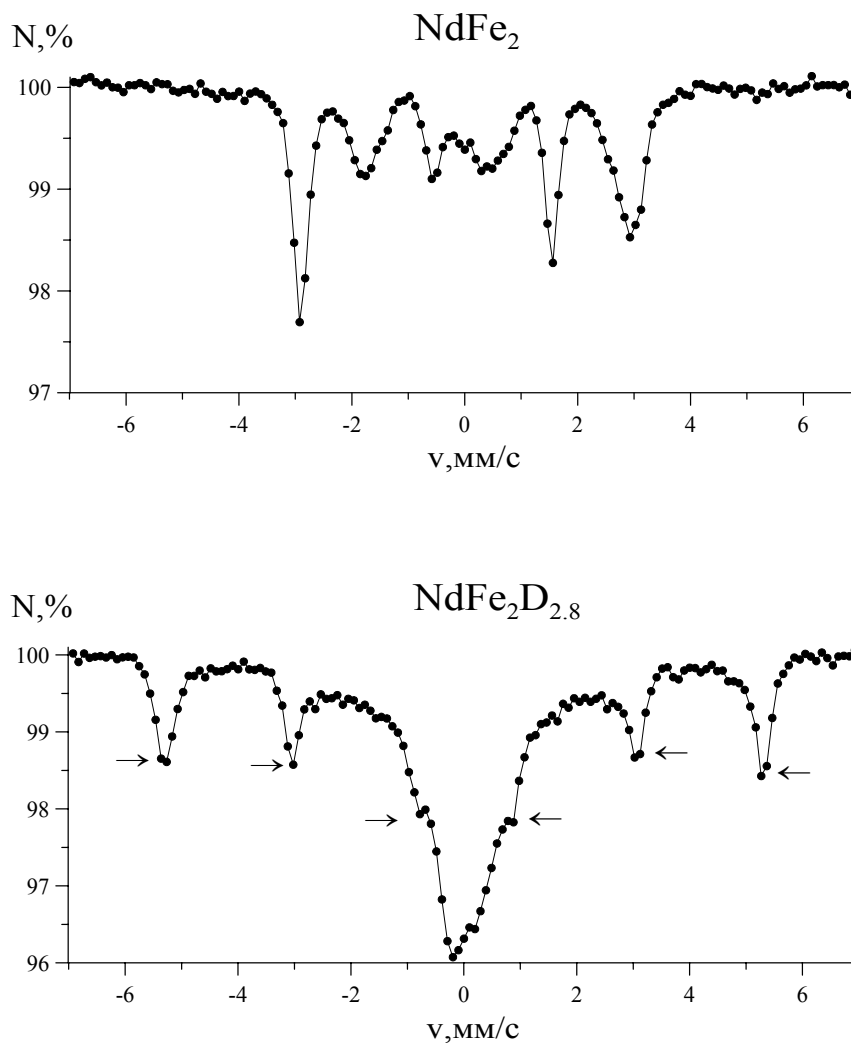


Рис.6. Мессбауэровский спектр соединения NdFe_2 и его дейтерида.

5. Изучение магнитных свойств сплавов системы $\text{Yb}(\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x)_2$.

Интерметаллические соединения RT_2 часто демонстрируют весьма сложное поведение магнитных свойств, приводящее к формированию новых атомно-кристаллических и магнитных структур. Иными становятся и магнитные взаимодействия между R- и T- подрешетками. Изотипные замещения атомов в R- или в

T- подрешетке сопровождаются изменениями величин ионных магнитных моментов, что существенно влияет на одну из основных магнитных характеристик этих соединений – намагниченность насыщения.

Известно, что в соединении YbMn_2 ион марганца не имеет магнитного момента. Поэтому в системе $\text{Yb}(\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x)_2$ в сплавах промежуточных составов при замещении магнитных ионов железа ионами марганца последние играют роль немагнитного разбавителя и суммарная намагниченность 3d- подрешетки должна уменьшаться. Если предположить, что температурная зависимость намагниченности иттербиевой подрешетки при изменении концентрации марганца в 3d- подрешетке меняется мало, то, изучая зависимости намагниченности от температуры и внешнего поля для сплавов промежуточных составов, можно получить данные о магнитном поведении ионов марганца в 3d- подрешетке.

На рис.7 представлены кривые зависимостей намагниченности от внешнего поля при комнатной температуре для сплавов системы $\text{Yb}(\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x)_2$, с кубической структурой C15.

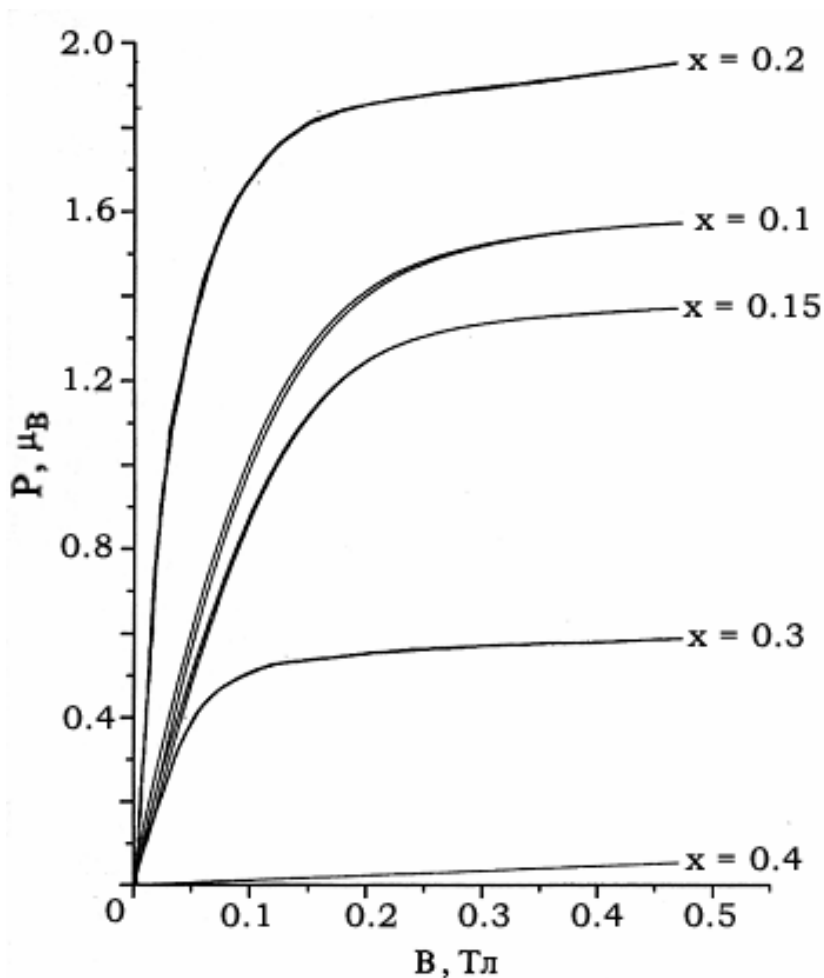


Рис.7. Кривые зависимостей намагниченности P от внешнего поля B при комнатной температуре.

Все они демонстрируют типичный ход кривых с насыщением, причем почти для всех составов с ростом концентрации марганца намагниченность уменьшается, за исключением аномалии для состава $x = 0.2$.

Более существенные аномалии демонстрируют кривые температурных зависимостей намагниченности для сплавов составов $0 \leq x \leq 0.4$. Так для интерметаллида YbFe_2 при охлаждении образца от температуры 300 К до 36 К магнитный момент, приходящийся на формульную единицу, монотонно, но достаточно резко уменьшается от $1.65 \mu_B$ практически до нуля (рис.8). Дальнейшее охлаждение сопровождается последующим возрастанием M почти до $0.42 \mu_B$ при 4.2 К.

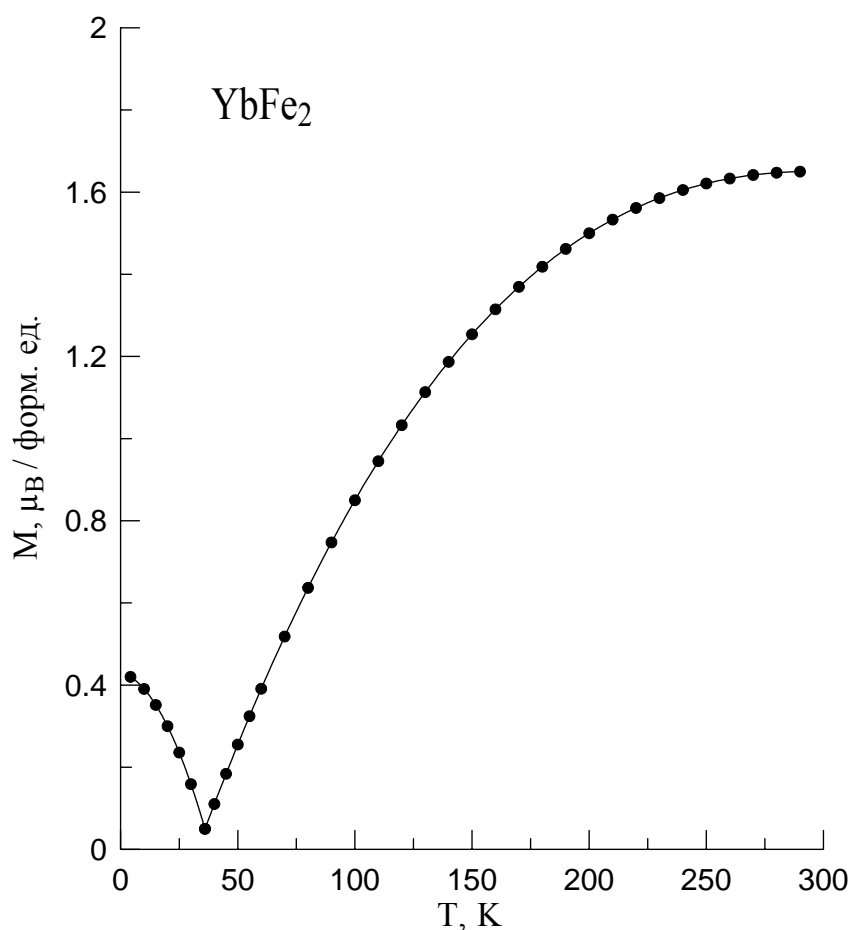


Рис.8. Кривая температурной зависимости магнитного момента M , приходящегося на формульную единицу сплава YbFe_2 .

Аналогичные измерения, выполненные на сплавах промежуточных составов ($x = 0.1; 0.15; 0.2; 0.3$ и 0.4), дают кривые с аналогичными температурными зависимостями и точками компенсации. Однако, положение самих точек компенсации сложным образом зависит от состава сплавов. Концентрационная зависимость точек компенсации в соединениях системы $\text{Yb}(\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x)_2$ представлена в таблице 3.

Таблица 3. Концентрационная зависимость точек компенсации в соединениях системы $\text{Yb}(\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x)_2$.

Состав	Температуры компенсации, К ± 0.5
$x = 0$	36.0
$x = 0.1$	41.2
$x = 0.15$	40.1
$x = 0.2$	32.8
$x = 0.3$	35.3
$x = 0.4$	39.3

Анализ экспериментальных данных магнитных измерений показал, что само наличие точек компенсации свидетельствует о ферримагнитном упорядочении подрешеток иттербия и 3d- металла. Уменьшение суммарной намагниченности сплавов с ростом концентрации марганца позволяет считать, что ионы марганца в сплавах системы $\text{Yb}(\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x)_2$ в области концентраций $0 \leq x \leq 0.4$ преимущественно выступают в роли немагнитной примеси, разбавляющей магнитную 3d- подрешетку.

Однако, при изотипном замещении в 3d- подрешетке ионов железа ионами марганца, последние не могут рассматриваться только как немагнитный разбавитель. Совокупность экспериментальных данных указывает на то, что в 3d- подрешетке возникают сложные магнитные взаимодействия, которые приводят к формированию в сплавах квазибинарной системы $\text{Yb}(\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x)_2$ магнитной структуры не ферримагнитного, а более сложного вида.

В заключении сформулированы основные результаты и выводы.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

1. В системе $\text{Yb}(\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x)_2$ по мере замещения атомов железа атомами марганца обнаружен морфотропный фазовый переход C15-C14, для которого предложен механизм, основанный на представлении о дефектах упаковки двух типов – деформационного и двойникового. В системах $\text{Nd}(\text{Fe}_{1-x}\text{Ni}_x)_2$ и $\text{Nd}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2$ со структурами, изотипными структуре фазы Лавеса C15, установлено существование непрерывных рядов твердых растворов в их 3d- подрешетках. В системе $\text{Nd}(\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x)_2$ фазы высокого давления типа C15 формируются только в области

концентраций $0 \leq x \leq 0.5$.

2. Установлено, что дейтерирование соединений системы $\text{Yb}(\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x)_2$ не вызывает структурных изменений в исходных сплавах, а в процессе дейтерирования соединений систем $\text{Nd}(\text{Fe}_{1-x}\text{Ni}_x)_2$ и $\text{Nd}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2$ происходит их аморфизация и частичный распад с образованием в качестве продуктов распада мелкодисперсных фаз на основе железа.
3. Показано, что фазы высокого давления в системе $\text{Yb}(\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x)_2$ в области составов $0 \leq x \leq 0.4$ с кубической структурой типа C15 поглощают дейтерий изотропно, а в области составов $0.6 \leq x \leq 1$ с гексагональной структурой типа C14 - анизотропно, преимущественно заполняя плоскости (001). Обнаружена корреляция сорбционных свойств сплавов данной системы со степенью дефектности их структуры.
4. Определены направления осей легкого намагничивания в соединениях YbFe_2 и NdFe_2 и показано, что они не совпадают ни с одной из трех главных кристаллографических осей кубического кристалла, а отклонены от них.
5. Выявлены два механизма изменения плотности электронов в области расположения ядер ^{57}Fe при увеличении концентрации Ni или Co в системах $\text{Nd}(\text{Fe}_{1-x}\text{Ni}_x)_2$ и $\text{Nd}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2$, обусловленных различием электронных оболочек атомов Fe и атомов примеси (Ni или Co) и изменением степени перекрытия волновых функций атомов из-за изменения расстояний между ними.
6. Установлено, что в системе $\text{Yb}(\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x)_2$ в области составов $0 \leq x \leq 0.4$ на кривых температурных зависимостей намагниченности имеются точки компенсации, положение которых на температурной шкале немонотонно зависит от состава. Показано, что простую двухподрешеточную модель можно использовать при интерпретации магнитных свойств лишь для интерметаллида YbFe_2 и для квазибинарных сплавов $\text{Yb}(\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x)_2$ с малым ($x \sim 0.1$) содержанием марганца.

Основные результаты диссертации опубликованы в следующих работах:

1. Илюшин А.С., Никанорова И.А., Фиров А.И., Виноградова А.С., Швилкин Б.Н., Спажакин И.В. Дейтериды фаз высокого давления C14 и C15 в системе Yb-Mn-Fe. // Тезисы докладов VII Международной конференции студентов и аспирантов по фундаментальным наукам “Ломоносов - 2000”, секция “Физика”. Москва, МГУ 2000. с.76.

2. Спажакин И.В. Исследование поглощения дейтерия фазами высокого давления в сплавах системы Yb-Mn-Fe. // Тезисы докладов VII Российской научной студенческой конференции “Физика твердого тела”. Томск 2000. с.57-58.
3. Илюшин А.С., Никанорова И.А., Цвященко А.В., Фиров А.И., Виноградова А.С., Фомичева М.В., Спажакин И.В. Структурные фазовые переходы в сплавах системы $\text{Yb}(\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x)_2$, синтезированных при высоких давлениях. // Тезисы докладов II Национальной кристаллохимической конференции. Черноголовка 2000. с.157.
4. Баранов А.Б., Русаков В.С., Илюшин А.С., Никанорова И.А., Персикова И.А., Виноградова А.С., Спажакин И.В. Исследования сплавов квазибинарных систем $\text{Dy}(\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x)_2$ и $\text{Yb}(\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x)_2$, синтезированных при высоких давлениях. // Тезисы докладов II Национальной кристаллохимической конференции. Черноголовка 2000. с.158.
5. Никанорова И.А., Илюшин А.С., Фомичева М.В., Цвященко А.В., Фиров А.И., Виноградова А.С., Спажакин И.В. Магнитные свойства фаз высокого давления в сплавах системы $\text{Yb}(\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x)_2$. // Тезисы докладов VI Межгосударственного семинара ‘Структурные основы модификации материалов методами нетрадиционных технологий (МНТ-VI)’. Обнинск 2001. с.29-30.
6. Спажакин И.В., Виноградова А.С., Илюшин А.С., Никанорова И.А., Цвященко А.В., Швилкин Б.Н., Фиров А.И. Абсорбция дейтерия фазами высокого давления сплавов системы $\text{Yb}(\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x)_2$. // Тезисы докладов VI Международного семинара “Структурные основы модификации материалов методами нетрадиционных технологий (МНТ-VI)”. Обнинск 2001. с.30-31. Обнинск 2001.
7. Илюшин А.С., Никанорова И.А., Виноградова А.С., Фиров А.И., Спажакин И.В., Швилкин Б.Н. Эволюция атомно – кристаллической структуры сплавов системы $\text{Yb}(\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x)_2$. // Тезисы докладов III Национальной конференции по применению Рентгеновского, Синхротронного излучения, Нейтронов и Электронов для исследования материалов “РСНЭ-2001”. Москва 2001. с.79.
8. Илюшин А.С., Никанорова И.А., Русаков В.С., Персикова И.А., Баранов А.Б., Спажакин И.В. Влияние дейтерирования на локальную атомную неоднородность в системах $\text{R}(\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x)_2$. // Тезисы докладов VIII Международной конференции “Мессбауэровская спектроскопия и ее применения.” Санкт – Петербург 2002. с.129.
9. Спажакин И.В., Фомичева М.В., Никанорова И.А., Виноградова А.С., Цвященко А.В., Илюшин А.С. Магнитные свойства сплавов квазибинарной системы $\text{Yb}(\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x)_2$. Препринт N3/2003 физического факультета МГУ. 13с.
10. Спажакин И.В., Виноградова А.С., Никанорова И.А., Швилкин Б.Н., Цвященко А.В., Илюшин А.С. Структурные превращения и поглощение дейтерия в интерметаллидах системы $\text{Yb}(\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x)_2$. Препринт N5/2003 физического факультета МГУ. 18с.
11. Спажакин И.В., Виноградова А.С., Никанорова И.А., Русаков В.С., Цвященко А.В.,

- Илюшин А.С. Атомно – кристаллическая структура и сверхтонкие взаимодействия в фазах высокого давления систем $\text{Nd}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2$ и $\text{Nd}(\text{Fe}_{1-x}\text{Ni}_x)_2$. Препринт N6/2003 физического факультета МГУ. 16с.
12. Илюшин А.С., Русаков В.С., Никанорова И.А., Цвященко А.В., Спажакин И.В. Атомно – кристаллическая структура и сверхтонкие взаимодействия в фазах высокого давления системы $\text{Nd}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2$. // Тезисы докладов III Национальной кристаллохимической конференции. Черногоровка 2003. с.202-203.
13. Илюшин А.С., Никанорова И.А., Русаков В.С., Цвященко А.В., Виноградова А.С., Баранов А.Б., Спажакин И.В., Швилкин Б.Н., Фиров А.И. Локальная атомная неоднородность и сверхтонкие взаимодействия в дейтеридах фаз высокого давления в системе $\text{Yb}(\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x)_2$. // Тезисы докладов III Национальной кристаллохимической конференции. Черногоровка 2003. с.202.
14. Илюшин А.С., Русаков В.С., Никанорова И.А., Виноградова А.С., Спажакин И.В., Цвященко А.В. Сверхтонкие взаимодействия в фазах высокого давления в сплавах квазибинарных систем $\text{Nd}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2$ и $\text{Nd}(\text{Fe}_{1-x}\text{Ni}_x)_2$. // Тезисы докладов VII семинара “Структурные основы модификации материалов методами нетрадиционных технологий (МНТ-VII)”. Обнинск 2003. с.58-59.
15. Илюшин А.С., Никанорова И.А., Виноградова А.С., Цвященко А.В., Фомичева М.В., Спажакин И.В. Магнитные свойства фаз высокого давления в сплавах квазибинарной системы $\text{Yb}(\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x)_2$. // Тезисы докладов VII семинара “Структурные основы модификации материалов методами нетрадиционных технологий (МНТ-VII)”. Обнинск 2003. с.57-58.
16. Илюшин А.С., Никанорова И.А., Цвященко А.В., Виноградова А.С., Фомичева М.В., Спажакин И.В. О точках магнитной компенсации в квазибинарной системе $\text{Yb}(\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x)_2$. // Вестник МГУ. Сер. 3. Физика. Астрономия. N2. 2004. с.37-40.