

**ІНСТИТУТ МАГНЕТИЗМУ НАЦІОНАЛЬНОЇ АКАДЕМІЇ НАУК
ТА МІНІСТЕРСТВА ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ**

Коломієць Олександр Вікторович



УДК 538.9, 537.621, 537.632/.636, 537.622.3/.6, 538.911, 536.413, 537.634, 536.44,
538.915

**ВПЛИВ ТИСКУ І НАВОДНЕННЯ НА МАГНІТНІ ВЛАСТИВОСТІ
f-ЕЛЕКТРОННИХ СПОЛУК**

01.04.11 - магнетизм

Автореферат
дисертації на здобуття наукового ступеня
доктора фізико-математичних наук

Київ – 2021

Дисертацією є рукопис.

Робота виконана на кафедрі загальної фізики Національного університету «Львівська політехніка».

Науковий консультант: доктор фізико-математичних наук, професор
Кокорін Володимир Володимирович,
Інститут магнетизму Національної академії наук України
та Міністерства освіти і науки України,
головний науковий співробітник

Офіційні опоненти: академік Національної академії наук України,
доктор фізико-математичних наук, професор
Харченко Микола Федорович,
Фізико-технічний інститут низьких температур
імені Б. І. Веркіна Національної академії наук України,
завідувач відділу оптичних та магнітних властивостей
твердих тіл

доктор фізико-математичних наук, професор
Львов Віктор Анатолійович,
Київський національний університет імені Тараса Шевченка,
професор кафедри комп'ютерної інженерії

доктор фізико-математичних наук
Каказей Гліб Миколайович,
Університет Порто (Португалія),
провідний науковий співробітник

Захист відбудеться «15» квітня 2021 р. о 14:00 годині на засіданні спеціалізованої вченої ради Д 26.248.01 при Інституті магнетизму НАН та МОН України за адресою: 03142, Київ, бульвар Вернадського, 36-б, конференц-зал Інституту магнетизму НАН України та МОН України.

З дисертацією можна ознайомитись у бібліотеці Інституту металофізики імені Г.В. Курдюмова НАН України за адресою 03142, Київ, бульвар Вернадського, 36., та на сайті <http://ukr.imag.kiev.ua/>.

Автореферат розісланий «11» березня 2021 р.

Вчений секретар
спеціалізованої вченої ради Д 26.248.01
к. ф.-м. н.



Л. Є. Козлова

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Дослідження властивостей сполук із f електронами є одним із ключових напрямків у вивченні магнетизму завдяки широкому спектру їх властивостей та магнітним моментам, пов'язаним із їх великими орбітальними моментами. Через особливості електронної структури у інтерметалідах на основі рідкісних земель (РЗМ) $4f$ стани та магнітні моменти є близькими до тих, що передбачені для вільних іонах. У сполуках із актинідами, і зокрема ураном, $5f$ стани беруть участь в утворенні зв'язків, що часто призводить до значної магнітокристалічної анізотропії. У комбінації із різноманітними типами обмінної взаємодії у f -електронних сполуках це призводить до появи різноманітних магнітних структур, що дозволяє вивчати як фундаментальні питання виникнення та перетворень магнітного порядку, так і здійснювати пошук матеріалів для практичного застосування. Додаткова складність цих фундаментальних та прикладних досліджень пов'язана із порівняно близьким розташуванням f -станів до рівня Фермі, що є причиною сильних електронних кореляцій. В результаті доводиться явно враховувати значну кількість електронних станів при розрахунку енергетичної структури. Ситуація ускладнюється у випадку $5f$ станів, які здебільше беруть участь в утворенні атомних зв'язків, залишаючись при цьому частково локалізованими. З одного боку такий їх характер є причиною появи значної магнітокристалічної анізотропії чи магнітоопору, а з іншого викликає додаткові складнощі у виборі моделі для їх опису. Це може бути як представлення у вигляді широких зон на зразок d -станів, так і вузькозонні моделі, так і комбінація локалізованих станів із колективізованими, хоча жодна із них не є універсальною.

З огляду на складність теоретичного опису f -електронних сполуках роль теоретичних досліджень залишається високою. Вони дозволяють виявляти нові властивості матеріалів та перевіряти передбачення теоретичних моделей, виділяючи тим самим найбільш успішні підходи для пояснення отриманих результатів. Одним зі звичних підходів є синтез та вивчення серій сполук, у яких контрольованим способом регулюють якусь із властивостей та досліджують її вплив на магнітні взаємодії. Це може бути, наприклад, синтез ряду РЗМ сполук ідентичного складу із різними рідкісними землями, чи легування магнітних РЗМ немагнітними, чи заміна d -металів на ізоелектронні елементи із іншим іонним радіусом.

Вже раніше, у 70-х роках було помічено, що для міжуранових відстаней існує критична межа, приблизно 3.4 \AA , яка розділяє магнітні і немагнітні сполуки урану. Оскільки вона стосується найрізноманітніших сполук урану із різним складом, стехіометрією та кристалічними структурами, то це вказує на залежність якихось фундаментальних властивостей $5f$ станів від міжуранової відстані. Пізніше було встановлено, що не лише $5f$ - $5f$ перекриття визначає магнітні властивості, а й гібридизація $5f$ станів із $6d$ станами урану чи d та p станами лігандів. Результатом стала поява окремого напрямку досліджень магнетизму шляхом модифікації кристалічної ґратки. Особливий інтерес представляє собою можливість змінювати розміри елементарної комірки без зміни складових елементів сполуки. Це спрощує інтерпретацію отриманих даних, оскільки зменшує кількість змінних експерименту, порівняно із легуванням, навіть ізоелектронним. Для зміни кристалічної ґратки зазвичай

використовують зовнішній тиск. Сучасні методики отримання тиску дозволяють проводити експерименти при тисках порядку гігапаскалів, у окремих випадках – до десятків гігапаскалів, що відповідає зміні міжатомних віддалей порядку на 1%..10%. Іншою методикою є використання насичення воднем для впливу на магнітні властивості. У РЗМ матеріалах воно часто приводить до пригнічення магнітного порядку, особливо якщо лише атоми рідкісної землі є магнітними. У інтерметалідах урану зміни є несподівано протилежними: насичення воднем призводить до стабілізації магнітного порядку. Автор даної праці був одним із тих, хто починав систематичне дослідження гідридів інтерметалічних сполук урану в 90-х роках.

Попри те, що зовнішній тиск чи наводнення не змінюють або майже не змінюють (з огляду на невелику кількість електронів водню, порівняно із загальним заселенням зони провідності інтерметаліду) хімічний склад досліджуваного матеріалу, теоретична інтерпретація отриманих результатів є далека від тривіальної. Якщо відкинути суто технічні аспекти такі, як невизначеність точних атомних позицій металу у стиснутій ґратці чи пошук конкретних міжвузлових позицій, заповнених воднем, залишається проблема співвідношення енергетичної шкали порівняно незначних деформацій ґратки (~10%) та точності/чутливості методів розрахунку зонної структури, яка ще більше ускладнюється необхідністю врахувати сильні електронні кореляції у f-електронних інтерметалідах. Систематичні експериментальні дослідження у цьому випадку виявляються корисними як для побудови цілісної картини кореляцій магнетизму та структурних властивостей, так і для калібрування теоретичних моделей, що описують ці кореляції.

Ще одним відкритим питанням залишається те, наскільки важливим є вплив водневих зв'язків на електронну структуру вихідної сполуки при утворенні гідридів. З одного боку, кількість електронних станів водню є незначною, порівняно із загальною кількістю станів подвійних чи потрійних інтерметалічних сполук, зокрема станів у околі рівня Фермі. З іншого, у бінарних гідридах металів може спостерігатись депопуляція зони провідності, яскравим прикладом чого є UN_3 . Тому залишається відкритою можливість впливу водню на повністю чи частково колективізовані 5f стани, які перетинаються рівнем Фермі.

Таким чином, дисертація присвячена розв'язання важливої наукової та прикладної проблеми експериментального та теоретичного вивчення контрольованого впливу на магнітні властивості f-електронних сполук через зміну міжатомних віддалей а також на можливість використання наводнення для самого лише розширення кристалічної ґратки без необхідності врахування ролі водню як аніонної домішки.

Актуальність теми. Актуальність теми дисертації зумовлена необхідністю дослідження методів регулювання магнітних властивостей f-електронних сполук; вивчення впливу міжатомних і, зокрема міжуранових, відстаней на електронну структуру, магнітні, транспортні та термодинамічні властивості цих сполук; аналізу взаємозв'язку магнітних властивостей 5f сполук із f-f та f-ліганд гібридизацією; розвинення теоретичних уявлень про механізми впливу розширення чи стискання кристалічної ґратки на електронну структуру інтерметалідів рідкісноземельних металів та урану; удосконалення методик отримання гідридів сполук урану та експериментального дослідження їх властивостей; потребою глибшого розуміння

придатності наводнення в ролі інструменту для досягнення ефективного «від'ємного тиску» та комплементарної методики до зовнішнього тиску.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами. Роботу над дисертацією було виконано у Карловому університеті м. Прага (Чехія), Інституті фізики твердого тіла Токійського університету м. Кашіва (Японія), в рамках наступних науково-дослідницьких робіт:

1. Дослідницькі програми MSM113200002 та MSM0021620834 та Міністерства освіти Чеської республіки
2. Програма Research Infrastructures action of the Improving Human Potential Programme (IHP), контракт RITA-CT-2006-026176 Європейської комісії
3. Гранти № P204/10/0330 та № P204/12/0150 Чеського наукового фонду
4. Гранти № 18-02344S та № 16-03593S Чеського наукового фонду
5. Гранти КАКЕННІ № JP15K05156 та JP15KK0149 Японського товариства для розвитку науки (Japan Society for the Promotion of Science JSPS)
6. Програма АСТІNET-ІЗ Європейської комісії
7. Проект № LM2011025 програми Чеських дослідницьких інфраструктур

Автор дисертації був виконавцем в цих науково-дослідницьких роботах.

Мета і завдання дослідження. *Метою* дисертаційної роботи було розв'язання наукової проблеми контрольованого впливу на магнітні властивості інтерметалічних сполук із 4f та 5f елементами шляхом модифікації їх кристалічної ґратки; вивчення особливостей такого впливу в залежності від характеру f-електронних станів; аналіз можливості використання наводнення як інструменту ефективного «від'ємного» тиску та як комплементарної методики до зовнішнього «додатного» тиску.

Для досягнення цієї мети були поставлені наступні *завдання*:

- Розвинути методику синтезу гідридів інтерметалідів урану та дослідження термодинамічних властивостей дрібнодисперсних зразків;
- Експериментально визначити сорбційні властивості РЗМ та уранових сполук а також їх придатність для оборотного накопичення водню;
- Синтезувати насичені гідриди РЗМ та уранових інтерметалідів із різним вмістом водню за незмінного вмісту інших компонентів речовини. Дослідити кореляцію між вмістом водню, структурними та магнітним властивостями цих речовин. Встановити зворотність змін після повної десорбції водню;
- Встановити вплив відносного розширення ґратки $\sim 10\%$ внаслідок наводнення на характер 5f-електронних станів а також на гібридизації f-f та f-ліганд. Встановити вплив водню на густину станів в околі рівня Фермі;
- Експериментально дослідити зміну магнітних та інших властивостей сполук урану та інших актинідів за поступового збільшення тиску. Дослідження провести на монокристалічних зразках для коректного відображення магнітокристалічної анізотропії цих речовин;
- Встановити можливість зміни ступеня локалізації 5f-електронних станів в результатів застосування тисків із діапазону 1..10 ГПа, які призводять до відносного стискання ґратки до $\sim 10\%$;
- Дослідити природу низькотемпературного стану не-Фермі-рідини (НФР), обмеженого областями Фермі-рідини, на фазовій діаграмі тиск-поле-температура

USoAl. Встановити придатність моделі квантового критичного переходу для пояснення причини виникнення цього НФР стану

- Узагальнити отримані експериментальні дані для гідридів та безводневих 5f-сполук під тиском в рамках уніфікованої моделі, що описує закономірності розвитку магнітних властивостей f-електронних систем внаслідок як стискання так і розширення кристалічної ґратки, враховуючи ступінь локалізації f-станів у вихідному стані

Об'єктом дослідження були явища намагнічування та перенесення, що відбуваються у f-електронних сполуках, їх залежність від характеру f-станів та вплив на них збільшення і зменшення міжатомних відстаней у досліджуваних сполуках.

За безпосередній **предмет дослідження** було обрано структурні, магнітні, транспортні та термодинамічні властивості РЗМ та уранових інтерметалідів та їх зміни в результаті поглинання водню і під впливом зовнішнього тиску.

Методи дослідження. У дисертації застосовуються наступні відомі методи математики, експериментальної та обчислювальної фізики:

- Лінійна апроксимація за методом найменших квадратів та зважених найменших квадратів для визначення вільних параметрів при описі температурних і польових залежностей намагніченості, температурних і польових залежностей питомого опору, температурних залежностей питомої теплоємності
- Метод Рітвельда для профільного аналізу порошкових дифрактограм та визначення параметрів ґратки, положень атомів, заповнення атомних позицій та температурних коефіцієнтів
- Порошкова рентгенівська дифрактографія у геометрії Бреґа-Брентано та дифрактографія Лауе на монокристалах для визначення фазового складу і структурних властивостей інтерметалідів та їх гідридів
- Релаксаційний метод вимірювання питомої теплоємності із однією та двома релаксаційними константами
- Екстракційний метод вимірювання намагніченості
- 4-зондовий метод вимірювання питомого опору
- Методи лінійної алгебри, аналітичної геометрії, теорії функцій комплексної змінної, методи усереднення та інші

Наукова новизна отриманих результатів полягає в тому, що в роботі:

1. Встановили, що наводнення f-електронних сполук можна розглядати як інструмент для розширення кристалічної ґратки, тобто аналог ефективного «від'ємного тиску», нехтуючи у першому наближенні зміною електронної густини внаслідок утворення водневих зв'язків.
2. Запропонували використовувати насичення воднем та зовнішній тиск, як дві методики для впливу на магнітні та інші властивості f-електронних сполук, котрі доповнюють одна одну та дозволяють досягати розширення та стискання кристалічної ґратки на +/-10% без аморфізації чи розкладу.
3. Для сполук RNi вперше синтезовані гідриди різного складу, визначені їх структурні, магнітні та термодинамічні властивості.

4. Для сполук $R_2Pd_2In(Sn)$ вперше синтезовані гідриди різного складу, досліджена їх поведінка при дегідрогенації, визначені структурні, магнітні та термодинамічні властивості.
5. Вперше синтезовані гідриди інтерметалічних сполук UTX різних структурних типів, визначені їх структурні, магнітні, термодинамічні та спектральні властивості.
6. Вперше синтезовані гідриди інтерметалічних сполук $U_2(Ni,Fe)_2Sn$ із різним вмістом заліза. Проведені детальні дослідження фізичних властивостей вихідних сполук та гідридів за звичайного та високого тиску, в тому числі із використанням монокристалу U_2Ni_2Sn .
7. Вперше проведене детальне дослідження змін магнітного впорядкування в UGa_2 за високого тиску, використовуючи монокристалічний зразок.
8. Вперше детально дослідили відхилення від поведінки типу Фермі-рідини із використанням монокристалів $UCoAl$ та $U(Co,Fe)Al$.
9. Вперше виявили пригнічення магнітного впорядкування в UCo_2Si_2 під дією тиску та оцінили критичний тиск переходу у парамагнітний стан.
10. Вперше дослідили зміни розсіяння електронів провідності у сплавах Am-Pu під дією тиску.

Практичне значення отриманих результатів полягає в наступному:

1. Визначено, що концентрація водню на одиницю об'єму у насичених гідридах $RNiH_x$ перевищує концентрацію в $LaNi_5$, який є типовим матеріалом для водневих акумуляторів, а $PrNi$ має властивості геттеру водню. Останні дві властивості дозволяють розглядати сполуки із серії RNi як матеріал для накопичення та зберігання водню.
2. Встановлено, що наводнення систематично подавляє впорядкування 4f магнітних моментів у сполуках із єдиною магнітною підґраткою, яка складається із РЗМ атомів та за умови, що характер 4f станів цих атомів у вихідній сполуці є близьким до іонного. Це означає, що пошук магнітних гідридів РЗМ слід вести серед речовин із двома магнітними підґратками, f- та d-типів, у яких розширення ґратки посилює магнітні взаємодії у d-підґратці.
3. Встановлено, що дослідження стискуваності або температурного розширення монокристалів 5f інтерметалідів під тиском дозволяє оцінювати напрямки їх легкого намагнічування без магнітних вимірювань. Це дозволяє досліджувати вплив зовнішнього тиску на магнітну структуру без доступності нейтронографічних інструментів та за тисків понад 3 ГПа, де прямі магнітні вимірювання є суттєво ускладненими.
4. Встановлено, що поглинання водню систематично призводить до посилення магнітної взаємодії, і, як наслідок, до зростання температур магнітних фазових переходів у інтерметалічних сполуках урану. Цей ефект є універсальним, незалежно від кристалічної структури та складу вихідного інтерметаліду. Виразність ефекту залежить від міжуранових відстаней, а отже, характеру 5f станів вихідної сполуки. Збільшення температур впорядкування у гідридах у кілька разів або поява впорядкування у парамагнетиках після поглинання водню є звичними. Таким чином, наводнення може використовуватись для отримання магнітних гідридів сполук урану із високими критичними температурами.

5. На прикладі системи $U(\text{Co,Fe})\text{Al}$ було встановлено, що відхилення від поведінки типу Фермі-рідини при низьких температурах та в околі появи магнітного впорядкування на може бути не пов'язане із наближенням до квантової критичної точки, але із виразними спіновими флуктуаціями, які пригнічуються зовнішнім тиском та/або магнітним полем. Це дозволяє інтерпретувати низькотемпературне розсіяння електронів у системах на межі магнітного впорядкування не лише в парадигмі квантового критичного переходу.
6. Вплив тиску порядку $1..10$ ГПа на магнітні властивості різних уранових сполук описали в рамках моделі, де гібридизація f -станів між собою та із електронними станами лігандів є визначним чинником, що впливає на магнітні властивості при деформаціях кристалічної ґратки порядку $1..10\%$. Делокалізацію станів $5f$ у досліджуваних сполуках встановили як вторинний фактор впливу на магнетизм. Ці результати дозволяють краще описувати кореляції між параметрами ґратки та характером $5f$ -станів за умови проміжної або слабкої делокалізації останніх. Також отримані дані можна використовувати для калібрування розрахункових моделей, які використовують для теоретичного визначення густини електронних станів сильнокорельованих сполук.
7. Встановили, що при стиску межі характеристичних режимів розсіяння у сполуках Am-Pu співпадають із тисками структурних переходів америцію, якщо врахувати додатковий стиск ґратки внаслідок легування атомами Pu. Це дозволяє встановити зв'язок між структурними переходами та характером спінових флуктуацій в америцію.
8. Те, що наводнення f -електронних сполук можна розглядати як аналог ефективного «від'ємного тиску», дозволяє використовувати його як комплементарну до зовнішнього тиску методику при вивченні фізичних властивостей таких матеріалів. Як наслідок, діапазон відносних деформацій ґратки можна розширити до $-10..+10\%$.

Особистий внесок здобувача. Основні результати дисертації викладено у 35 статтях у міжнародних реферованих журналах, які індексуються у наукометричних базах даних Scopus та Web of Science [1-35], з яких статті [2] та [5], [14] та [16], [26] та [28], [30] та [31] опубліковано в однакових номерах журналів. Результати дисертації також висвітлені у 29 тезах, працях та матеріалах міжнародних наукових конференцій, з'їздів та колоквиумів [36-64]. У роботах, опублікованих у співавторстві, особисто автору належать: [1, 2, 8, 14, 18, 19, 20, 24, 26, 27, 32] – постановка задачі, синтез полікристалічних матеріалів, проведення усіх або частини експериментів, аналіз даних та вибір і розвинення моделі для інтерпретації результатів; [21, 22, 23, 25, 27, 28, 29, 30, 31, 33, 34, 35] – постановка задачі, аналіз даних, участь у виборі і розвиненні моделі для інтерпретації результатів; [3, 15] – вимірювання магнітних властивостей, інтерпретація результатів; [4] – вимірювання магнітних і транспортних властивостей, інтерпретація результатів; [5] – аналіз експериментальних даних; [6] – постановка задачі, синтез матеріалів; [7] – постановка задачі для дослідження гідридів, синтез гідридів, їх магнітні вимірювання та інтерпретація отриманих даних; [9] – магнітні вимірювання за високого тиску, аналіз отриманих даних; [10] – синтез дейтериду, участь у аналізі даних; [11] – постановка задачі, синтез матеріалів, аналіз даних; [12, 13] – синтез частини матеріалів, розробка методики вимірювань питомої

теплоємності дрібнодисперсних матеріалів, частина вимірювань питомої теплоємності, аналіз даних; [16, 17] – вимірювання транспортних властивостей за високих тисків, інтерпретація результатів.

Співавторами наукових праць дисертанта захищені такі дисертації: Кольвіч-Ходак Л. (Kolwicz-Chodak Liliana) «Ciepło właściwe związków RMn_2H_x », Краків, 2011; Адамска А. (Anna Adamska) «Variation of actinide magnetism in uranium based hydrides and other selected systems», Краків, 2011; Машкова С. (Mašková Silvie.) «Structure and magnetic properties of f-electron compounds and their hydrides», Прага, 2013.

Усі наукові узагальнення, положення, результати, висновки та рекомендації, викладені у дисертації, виконані автором особисто.

Апробація результатів дисертації. Основні результати дисертаційних досліджень доповідались на наступних міжнародних наукових конференціях:

1. International Conference on Magnetism, ICM 2003, (Rome, Italy, July 27 – August 1, 2003)
2. The 44th International Conference of the European High-Pressure Research Group, EHPRG 44 (Prague, Czech Republic, September 4-8, 2006)
3. Joint 21st AIRAPT and 45th EHPRG International Conference on High Pressure Science and Technology 2007 (Catania, Italy, September 17-21, 2007)
4. Міжнародна конференція «Фізика конденсованих систем та прикладне матеріалознавство» (Львів, Україна, 11-13 жовтня, 2007)
5. 38èmes Journées des Actinides, JdA 38 (Wrocław, Poland, April 12-15, 2008)
6. 42èmes Journées des Actinides, JdA 42 (Bristol, United Kingdom, April 18-21 2012)
7. 18th International Conference on Solid Compounds of Transition Elements (Lisbon, Portugal, March 31- April 05, 2012)
8. The 19th International Conference on Magnetism with Strongly Correlated Electron Systems ICM 19 and SCES 2012 (Busan, Korea, July 8-13, 2012)
9. Prague Colloquium on the f-electron Systems, PCFES 10 (Prague, Czech Republic, August 21-24, 2012)
10. 34. International Czech and Slovak calorimetric seminar, KalSem 34 (Harrachov, Czech Republic, May 05- June 1, 2012)
11. 9th International Conference on the Chemistry and Physics of the Actinide Elements, Actinides 2013 (Karlsruhe, Germany, July, 21-26, 2013)
12. XII International Conference On Crystal Chemistry Of Intermetallic Compounds, IMC XII (Lviv, Ukraine, September 22-26, 2013).
13. Prague Colloquium on the f-electron Systems, PCFES 11 (Prague, Czech Republic, July 2-5, 2014)
14. 45èmes Journées des Actinides, JdA 45 (Prague, Czech Republic, April 15-19, 2015)
15. XIII International Conference On Crystal Chemistry Of Intermetallic Compounds, IMC XIII (Lviv, Ukraine, September 25-29, 2016).
16. Prague Colloquium on the f-electron Systems, PCFES 12 (Prague, Czech Republic, July 4-7, 2018)
17. 17th Czech and Slovak Conference on Magnetism, CSMAG 17 (Košice, Slovakia, June 3-7, 2019)
18. XIV International Conference On Crystal Chemistry Of Intermetallic Compounds, IMC XIV (Lviv, Ukraine, September 22-26, 2019)

19. 49èmes Journées des Actinides, JdA 49 (Erice, Italy, April, 14-18, 2019)

Публікації. Результати дисертації викладено у 64 публікаціях, серед яких 35 статті у міжнародних реферованих журналах, що індексуються у наукометричних базах даних Scopus та Web of Science [1-35], та 29 тез, праць та матеріалів міжнародних конференцій, з'їздів та колоквиумів [36-64]. Серед статей у міжнародних реферованих журналах 24 статті опубліковані у виданнях, віднесених до першого і другого квантилів (Q1 і Q2), 8 – у виданнях, віднесених до третього і четвертого квантилів (Q3 і Q4) відповідно до класифікації SCImago Journal and Country Rank або Journal Citation Reports, 3 – у виданнях поза цією класифікацією;

Обсяг і структура дисертації. Дисертаційна робота викладена на 382 сторінках машинописного тексту, складається зі вступу, опису експериментальних методів, двох розділів, перший із яких містить 3 підрозділи та проміжні висновки, другий – 2 підрозділи та проміжні висновки, а також загальних висновків. Кожен із розділів містить перелік використаних джерел. Обсяг основного тексту дисертації (вступ, розділи дисертації та висновки) складає 352 сторінки друкованого тексту. Робота містить 163 рисунки та 25 таблиць. Список використаних джерел на 22 сторінках містить 409 посилань, котрі знаходяться в кінці кожного розділу.

ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

У **Розділі 1 „Вступ”** наведено огляд літератури за темою дисертації, розглянуті основні особливості енергетичного та просторового розподілу 4f та 5f електронів та пов'язані із ними магнітні властивості інтерметалідів рідкісних земель та актинідів; описані принципові риси, які відрізняють інтерметалічні сполуки рідкісних земель та урану з точки зору магнетизму; вказана критична роль міжуранових віддалей для структурного переходу Мотта; наведені особливості квантових критичних переходів. Дані про тісний взаємозв'язок між структурними та магнітними властивостями використані як обґрунтування важливості дослідження зовнішніх чинників, наприклад наводнення та зовнішнього тиску, котрі можуть контролювано змінювати кристалічну ґратку.

У **Розділі 2 „Експериментальні методи”** описані експериментальні методи, які використовувались для синтезу інтерметалічних сполук та їх гідридів; для структурних та магнітоструктурних досліджень цих речовин; методи вимірювання магнітних, транспортних, термодинамічних властивостей; а також отримання високого тиску та методики вимірювання за високого тиску.

У **Розділі 3 „Вплив наводнення та зовнішнього тиску на властивості 4f-електронних сполук”** представлені результати комплексного дослідження зміни фізичних властивостей інтерметалічних сполук рідкісноземельних елементів в результаті поглинання водню та прикладення зовнішнього тиску. У кожному із підрозділів розглядається поведінка сполук із певним типом заповнення 4f станів та однією чи кількома магнітними підґратками, а саме властивості 4f-сполук із проміжною валентністю та валентними переходами; 4f-сполук із локалізованими f-станами та однією магнітною підґраткою; та 4f-сполук із локалізованими f-станами та двома магнітними підґратками.

Сполуки із серії **RNi**, **CeNi** та **PrNi**, вивчались як приклад впливу наводнення на 4f електронні стани із нецілочисельним та цілочисельним заповненням, відповідно.

Таблиця 1. Параметри ґратки PrNi–H та CeNi–H.

	a (Å)	$\Delta a/a$ (%)	b (Å)	$\Delta b/b$ (%)	c (Å)	$\Delta c/c$ (%)	$\Delta V/V$ (%)
PrNi	3.831	–	10.543	–	4.369	–	–
PrNiH _{3.6}	3.885(4)	1.4	11.821(12)	12.1	4.825(6)	10.4	26
PrNiH _{4.3}	3.881(1)	1.3	11.821(3)	12.1	4.823(1)	10.4	25
CeNi	3.754	–	10.575	–	4.376	–	–
CeNiH _{3.0}	3.967(21)	5.7	11.91(5)	12.6	4.841(17)	10.6	32
CeNiH _{4.0}	3.925(4)	4.6	11.859(11)	12.1	4.838(4)	10.6	29

Синтез гідридів при тиску водню $p_{H_2} < 1$ бар виявив геттероподібну поведінку PrNi, тобто поглинання H_2 до тиску, нижчого за межу чутливості ємнісного манометра (0.3 мбар) у випадках, коли початкова кількість водню у камері була нижчою за ту, що необхідна для отримання насиченого гідриду із 3.6 ат. Н/ф.о. Всі гідриди CeNiH_x та PrNiH_x мають ту ж орторомбічну структуру типу CrB (просторова група *Cmcm*) що й вихідні сполуки, незважаючи на надзвичайно велике збільшення об'єму +25%..+32% (Таблиця 1) внаслідок поглинання водню. Відносна зміна параметра a ґратки, $\Delta a/a$, для гідриду CeNi, є приблизно в 4 рази більшою, ніж для гідриду PrNi (Таблиця 1), що може бути пов'язане зі зміною валентності Ce при наводненні. Було встановлено, що об'ємна концентрація водню у PrNiH_{4.3} і CeNiH_{4.0} більша приблизно на 10%, ніж у LaNi₅, який є стандартним матеріалом для зберігання водню. Питомий об'єм у PrNiH_{4.3} дорівнює 12.9 Å³/H, у CeNiH_{4.0} – 14.1 Å³/H, а у LaNi₅H_{6.9} – 15.7 Å³/H.

Виявлено, що, питома теплоємність гідриду CeNiH_{3.7} при $T = 1.8$ К становить порядку 1000 мДж·(моль·К²)⁻¹ (Рисунок 1), що суттєво перевищує значення, типові для звичайної металічної системи, і вказує на збільшення електронної складової (γ_0 із рівняння (1)). У діапазоні температур від 25 К до 200 К питома теплоємність визначається впливом фононів, оскільки експериментальні дані $C(T)$ добре відповідають виразу:

$$C = C_{ел} + C_{Дебай} + C_{Ейнштейн} = \gamma_0 T + 9R \left(\frac{T}{\Theta_D} \right)^3 \int_0^{\frac{\Theta_D}{T}} \frac{x^4 e^x}{(e^x - 1)^2} dx + R \sum_i n_{Ei} \left(\frac{\Theta_{Ei}}{T} \right)^2 \frac{e^{\Theta_{Ei}/T}}{(e^{\Theta_{Ei}/T} - 1)^2}, \quad (1)$$

де $C_{ел}$, $C_{Дебай}$ і $C_{Ейнштейн}$ – відповідно електронна, Дебаєва та Ейнштейнова складові питомої теплоємності; γ_0 – електронний коефіцієнт; Θ_D – температура Дебая; Θ_{Ei} – температура Ейнштейна для i -тої оптичної гілки фонона; n_{Ei} – виродження для i -тої оптичної гілки фонона; R – універсальна газова стала. Розрахунок дає такі значення параметрів: $\gamma_0 = 121$ мДж·(моль·К²)⁻¹, $\Theta_D = 264$ К, $\Theta_{E1} = 140$ К, $\Theta_{E2} = 1495$ К. Параметр γ_0 , електронна складова питомої теплоємності, значно перевищує значення, притаманне звичайним металічним системам, що вказує на збільшення густини станів на рівні Фермі.

Питома теплоємність CeNiH_{3.7} сягає мінімуму за температури близько 10 К. Низькотемпературна частина кривих $C(T)$ для всіх значень індукції магнітного поля найкраще описується виразом, що містить складову ефекту Кондо:

$$C = C_{ел} + C_{Дебай} + \delta T \ln(T/T_K) \quad (2)$$

Апроксимація експериментальних даних рівнянням (2) дає однакове значення температури Кондо $T_K = 3.7 \pm 0.3$ К у різних полях, і ця температура у 50 разів менша за $T_K = 150$ К у вихідній сполуці CeNi. Зі зростання поля коефіцієнт δ у рівнянні (2) монотонно зменшується з $2.4 \text{ Дж} \cdot (\text{моль} \cdot \text{K}^2)^{-1}$ за 0 Т до $0.7 \text{ Дж} \cdot (\text{моль} \cdot \text{K}^2)^{-1}$ за 14 Т, що відповідає послабленню Кондо-екранування під дією магнітного поля. Коефіцієнт γ_0 електронної питомої теплоємності, пропорційний до густини станів на рівні Фермі, зі збільшенням індукції також зменшується від $1890 \text{ мДж} \cdot (\text{моль} \cdot \text{K}^2)^{-1}$ за 0 Т до $197 \text{ мДж} \cdot (\text{моль} \cdot \text{K}^2)^{-1}$ за 14 Т. Останнє значення є близьким до $\gamma_0 = 121 \text{ Дж} \cdot (\text{моль} \cdot \text{K}^2)^{-1}$, отриманого в області високих температур, де вплив Кондо-екранування є мінімальним.

Насичення воднем сполуки PrNi (гідрид PrNiH_{3.6}) із цілочисельним заповненням f-електронних станів призводить до подавлення магнітного впорядкування. Апроксимація експериментальних даних рівнянням (1) вказує на зменшення температури Θ_D Дебая із 204 К до 185 К, тобто певного «пом'якшення» фононного спектру; та на зменшення електронного внеску у питому теплоємність γ_0 із $5.5 \text{ мДж} \cdot (\text{моль} \cdot \text{K}^2)^{-1}$ до $4.7 \text{ мДж} \cdot (\text{моль} \cdot \text{K}^2)^{-1}$ внаслідок поглинання водню.

Встановлено, що магнітна сприйнятливості CeNiH_{3.7} є на порядок вищою, ніж у CeNi. Її апроксимувати додатковим логарифмічним законом: $\chi = M/H\alpha - T \ln(T/T_K)$, властивим для Кондо-систем. Значення температури Кондо у гідриду, від 1 К до 5 К – залежно від прикладеного поля, отримані із аналізу сприйнятливості, узгоджуються зі значенням $T_K = 3.7$ К, отриманим із кривих питомої теплоємності.

Вплив водню на магнітні властивості 4f-сполук із локалізованими f-станами та однією магнітною підграткою детально розглядалися в першу чергу для серії **R₂Pd₂In(Sn)**. Встановлено, що наводнення при тиску $p_{\text{H}_2} = 1$ бар приводило до утворення кристалічних гідридів із вмістом <2 ат. Н/ф.о., а при використанні тисків від 10 бар до 150 бар були отримані гідриди із вищим вмістом водню, які у окремих випадках були аморфними. Попри відносне збільшення об'єму $\Delta V/V = +3.4\% \dots +10.1\%$ (Таблиця 2) гідриди із вмістом водню до 2 ат. Н/ф. о., зберігають той же тип кристалічної структури типу Mo₂FeVe₂ (просторова група *P4/mbm*), що й вихідна сполука. Подальше зростання x до максимального значення 4 ат. Н/ф. о. призводить до орторомбічної дисторсії, а в окремих випадках і аморфізації. У вихідних сполук R₂Pd₂In параметри ґратки a і c , а також об'єм елементарної комірки V лінійно зменшуються зі збільшенням атомного номера R, що відповідає лантанідному стисненню. Лантанідне стиснення в гідридах вздовж осі a суттєво стрімкішим, аніж у вихідних R₂Pd₂In. (Таблиця 2).

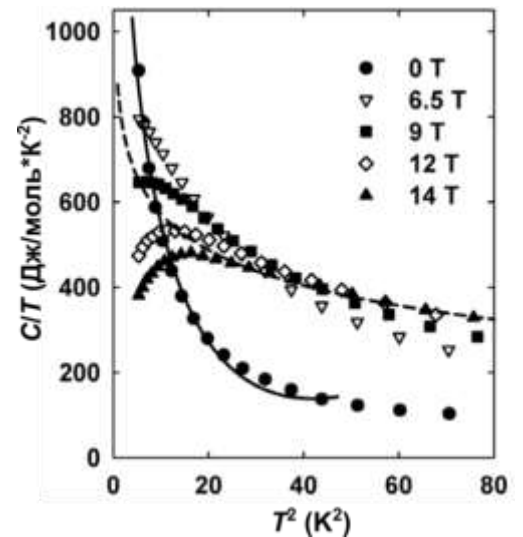


Рисунок 1. Питома теплоємність CeNiH_{3.7} за низької температури і за різних значень індукції магнітного поля. Суцільна і штрихова лінії відображають відповідність рівнянню (2) експериментальних даних, отриманих за 0 Т і 14 Т.

Гідриди R_2T_2In залишаються антиферомагнетиками, як і вихідні сполуки, проте температури Нееля T_N суттєво зменшуються у всіх досліджених сполуках. У Nd_2Pd_2In (Рисунок 2) антиферомагнітне впорядкування відбувається при $T_N = 8$ К, а в гідриді із 4.6 ат.Н/ф.о. не виявлено ознак магнітного фазового переходу принаймні до 1.8 К. Ефективний момент Nd залишається незмінним: $\mu_{eff} = 3.48 \mu_B/Nd$ ($\Theta_P = -4$ К) у вихідній сполуці та $\mu_{eff} = 3.55 \mu_B/Nd$ ($\Theta_P = -24$ К) у гідриді. Gd_2Pd_2In є антиферомагнетиком із критичною температурою $T_N = 21$ К, та ще одним АФМ переходом при $T_1 = 12$ К, котрий зникає при збільшенні зовнішнього поля. У гідриді $Gd_2Pd_2InH_{1.2}$ магнітний перехід при 21 К відсутній, а перехід в околі 12 К залишається майже незмінним, лише зміщується в сторону нижчих температур на 1 К. 2 К. Поле, при якому він пригнічується, у гідриді зменшується на 1/3 порівняно із вихідною сполукою: 1.7 Тл порівняно із 2.8 Тл. Ефективний момент гадолінію $\mu_{eff} = 7.8 \mu_B/Gd$ залишається незмінним після наводнення. Для того, щоб оцінити роль геометричного чинника, сполука Gd_2Pd_2In також досліджувалась за високого зовнішнього квазі-гідростатичного тиску, що сягав 0.56 ГПа, який приблизно відповідає відносному зменшенню об'єму елементарної комірки $\Delta V/V = -0.37\%$. При збільшенні тиску температура та форма переходу при 21 К залишались незмінними.

Таблиця 2. Параметри ґратки сполук $R_2Pd_2In(Sn)$ та їхніх гідридів $R_2Pd_2In(Sn)H_{2-x}$.

Сполука	ат. Н/ф.о.	Вихідна сполука		Гідрид		$\Delta V/V$ (%)
		a (Å)	c (Å)	a (Å)	c (Å)	
La_2Pd_2In	1.5			8.0411(6)	4.0246(4)	6.0%
Nd_2Pd_2In	4.6	7.7578(4)	3.8529(3)	7.9377(8)	4.0236(9)	9.3%
Gd_2Pd_2In	1.2	7.6841(4)	3.7549(3)	7.7390(20)	3.9060(10)	5.5%
Tb_2Pd_2In	1.6	7.6728(2)	3.7188(1)	7.6647(3)	3.8766(2)	4.0%
Dy_2Pd_2In	1.7	7.6592(4)	3.6904(2)	7.6320(10)	3.8559(7)	3.7%
Ho_2Pd_2In	1.4	7.6404(4)	3.6713(2)	7.6138(10)	3.8511(7)	4.2%
Er_2Pd_2In	1.3	7.6340(10)	3.6470(7)	7.5843(2)	3.8200(2)	3.4%
Nd_2Pd_2Sn	2.6	7.7354(3)	3.8572(2)	7.9182(9)	4.0542(5)	10.1%
Tb_2Pd_2Sn	1.8	7.6387(4)	3.7337(2)	7.7149(3)	3.8674(2)	5.7%

Утворення гідриду сполуки Tb_2Pd_2In призводить до зниження температури впорядкування з $T_N = 33$ К до $T_N = 12$ К у $Tb_2Pd_2InH_{1.6}$. Парамагнітні температури Кюрі вихідної сполуки Tb_2Pd_2In є виразно анізотропними: $\Theta_{Pa} = -46$ К і $\Theta_{Pc} = 3$ К, а ефективний магнітний момент $\mu_{eff} = 10.5 \mu_B/Tb$ дещо перевищує розраховане теоретично значення $9.72 \mu_B/Tb^{3+}$, що може бути пов'язано поляризацією $5d$ -станів. У гідриді $Tb_2Pd_2InH_{1.6}$ парамагнітна температура Кюрі зменшується до $\Theta_P = -10$ К,

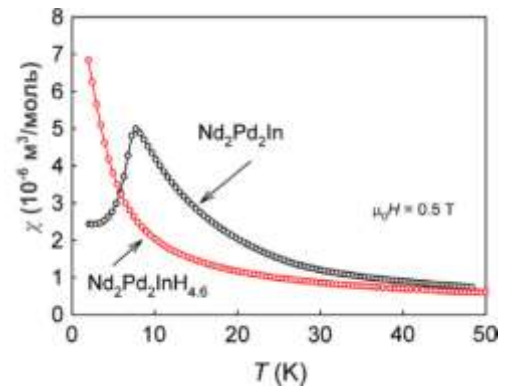


Рисунок 2. Магнітна сприйнятливості сполуки Nd_2Pd_2In виміряна при $\mu_0H = 0.5$ Тл, у порівнянні з гідридом $Nd_2Pd_2InH_{4.6}$.

що узгоджується із послабленням магнітної обмінної взаємодії, а ефективний моментом залишається незмінним $\mu_{\text{eff}} = 10.1 \mu_B/\text{Tb}$. У $\text{Dy}_2\text{Pd}_2\text{In}$ антиферромагнетнітний характер впорядкування не змінюється при наводненні, але температура Нееля зменшується із $T_N = 12 \text{ K}$ до $T_N = 5 \text{ K}$ у гідриді $\text{Dy}_2\text{Pd}_2\text{InH}_{1.7}$. При цьому ефективний момент диспрозію залишається майже незмінним: $\mu_{\text{eff}} = 10.4 \mu_B/\text{Dy}$ у $\text{Dy}_2\text{Pd}_2\text{In}$ та $\mu_{\text{eff}} = 11 \mu_B/\text{Dy}$ у гідриді, а модуль Θ_p зменшується із -13 K до -8 K , відповідно. Після насичення воднем сполуки $\text{Ho}_2\text{Pd}_2\text{In}$ ознаки її АФМ переходу при $T_N = 8 \text{ K}$ відсутні принаймні до 1.8 K . Ефективний момент Ho у $\text{Ho}_2\text{Pd}_2\text{InH}_{1.4}$ становить $\mu_{\text{eff}} = 11.0 \mu_B/\text{Ho}$, що на $0.6 \mu_B$ перевищує теоретичне значення для Ho^{3+} , тобто поглинання водню не впливає на характер 4f станів гольмію.

За даними вимірювань питомої теплоємності $\text{La}_2\text{Pd}_2\text{In}$ було встановлено, що електронний внесок у теплоємність є типовим для металів і становить $\gamma_0 = 8 \text{ мДж/моль} \cdot \text{K}^{-2}$.

Інтерметаліди RMn_2 окрім магнітної РЗМ підґратки містять також магнітну підґратку d-типу, яка складається із атомів марганцю. RMn_2 кристалізуються або у кубічній фазі Лавеса C15 (просторова група $Fd\bar{3}m$) для $R = \text{Y, Gd, Tb, Dy}$, або у гексагональній фазі Лавеса C14 (просторова група $P6_3/mmc$) для $R = \text{Pr, Nd, Er, Lu, Th}$, або є диморфними як HoMn_2 та SmMn_2 . Критичним параметром, який визначає утворення магнітних моментів Mn є відстань $d_{\text{Mn-Mn}}$: якщо вона перевищує $d_c = 2.66 \text{ \AA}$, то магнітний момент Mn є стабільним, і протилежному випадку спостерігається впорядкування однієї лише рідкісноземельної підґратки [1*, 2*]. У цій роботі вивчали питому теплоємність у $\text{RMn}_2(\text{H,D})_x$ ($R = \text{Gd, Tb, Er, Nd}$; $x = 0..3$). Досліджували зразки, насичені воднем, дейтерієм та сумішню водень-дейтерій у співвідношенні 2:1.

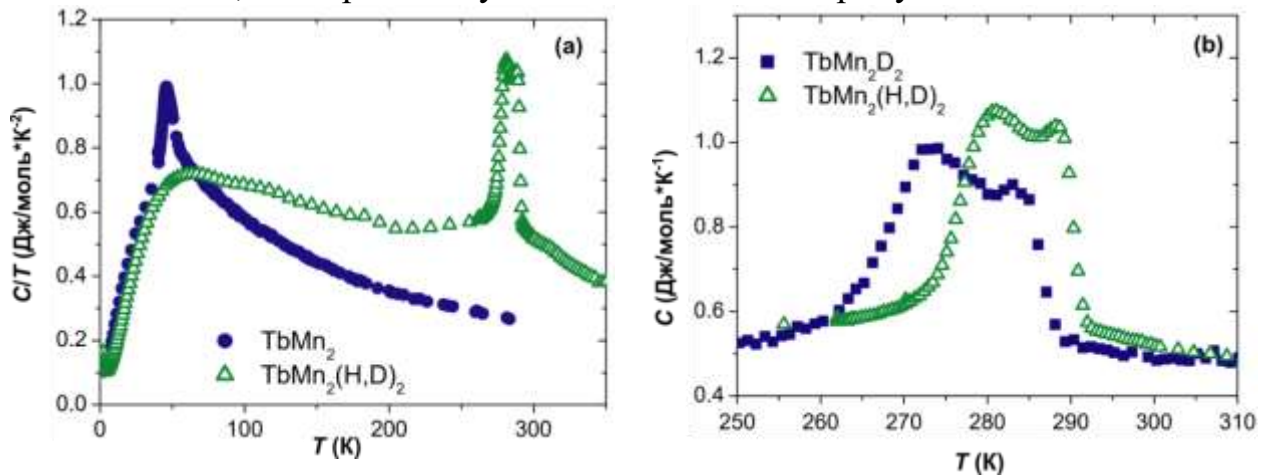


Рисунок 3. (а) питома теплоємність TbMn_2 і $\text{TbMn}_2(\text{H,D})_2$, виміряна у нульовому магнітному полі. Антиферромагнітне впорядкування виявляється як одиничний гострий пік при $T_N = 47\text{K}$ у TbMn_2 та подвійний пік при 281 K та 288 K у $\text{TbMn}_2(\text{H,D})_2$; (б) деталі подвійного піку питомої теплоємності $\text{TbMn}_2(\text{H,D})_2$ у порівнянні з аналогічним піком TbMn_2D_2 .

Утворення гідридів $\text{RMn}_2(\text{H,D})_x$ супроводжується виразним розширенням кристалічної ґратки (порядку процентів), тому ці гідриди мають форму порошків. Для вимірювання питомої теплоємності таких матеріалів була розроблена і протестована нова методика, яка полягала у формуванні спресованих зразків із суміші подрібненого порошку гідриду та дрібнодисперсного порошку міді. За результатами вимірювань питомої теплоємності із використанням згаданої методики було встановлено, що

температура магнітного фазового переходу $\text{GdMn}_2\text{H}_{1.5}$ є приблизно втричі більшою за температуру переходу у вихідній сполуці GdMn_2 : 280 К порівняно зі 105 К.

Зростання критичних температур від 47 ± 1 К у вихідній сполуці до 248 К..288 К у гідридах із різним вмістом Н/Д спостерігалось для серії сполук $\text{TbMn}_2\text{-(H,D)}_x$ (Рисунок 3). Пік при $T = 281$ К у сполуках із $x = 2.0$ (Н,Д) чи D майже не зміщується при подальшому 1.5 кратному зростанні вмісту дейтерію або дейтерію/водню до 3 ат Н/ф.о., а 5-кратне збільшення температури впорядкування можна пов'язати зі стабілізацією магнітних моментів марганцю через зростання відстані Mn-Mn внаслідок наводнення. Також висота та площа піку, пов'язаного із магнітним упорядкуванням, є суттєво більшою у гідриді, ніж у вихідній сполуці, що вказує на помітно більшу магнітну анізотропію, пов'язану із фазовим перетворенням у гідриді. В ErMn_2 , де з огляду малі відстані Mn-Mn, іони Mn не мають магнітних моментів, поглинання водню, розширення ґратки призводить до утворення моментів марганцю. При $x = 2.0$ лінійне розширення становить приблизно 5% і стабілізує моменти підґратки марганцю і зростання критичної температури більш як на порядок з $T_C = 15$ К у ErMn_2 до $T_N = 202$ К..206 К у $\text{ErMn}_2(\text{H,D})_2$ та ErMn_2D_2 .

У Розділі 4 „Вплив наводнення та зовнішнього тиску на властивості 5f-електронних сполук” представлені результати комплексного дослідження зміни фізичних властивостей інтерметалічних сполук урану в результаті збільшення міжуранових віддалей внаслідок наводнення або їх зменшення за рахунок прикладення зовнішнього тиску. Було встановлено, що параметром, який регулює магнітні властивості інтерметалідів урану, є величина найкоротших міжуранових відстаней $d_{\text{U-U}}$, її співвідношення із т.зв. межею Хілла 3.4 \AA , а також просторова напрямленість, а не абсолютний вміст водню чи прикладеного тиску. Розділ розділений на 2 підрозділи, у першому узагальнені результати досліджень та висновки на їх основі що впливу наводнення на магнітні властивості інтерметалічних сполук урану, а у другому – впливу тиску на ці властивості. Окрема глава присвячена дослідженню PuAm за високого тиску.

Серед гідридів була розглянута поведінка сполук **UTX** двох поширених структурних типів: ZrNiAl (гексагональна, просторова група $P-62m$) та TiNiSi (орторомбічна, просторова група $Pnma$). Було виявлено, що сполуки **UTX** зі структурою типу ZrNiAl мають значну анізотропію пружних властивостей: стискуваність вздовж шарів гексагональної базальної площини, в якій знаходяться найкоротші відстані $d_{\text{U-U}}$, є більшою, порівняно із віссю c . Такий анізотропія спостерігалась в усіх досліджених сполуках на основі U і відсутня в аналогах на основі рідкісноземельних елементів, що вказує на те, що головною причиною є наявність 5f-станів і зв'язків 5f-5f. Цей ефект анізотропії пружних властивостей для інших типів структур досі не досліджували, тому в цій роботі вивчали питання універсальності даного правила.

Було встановлено, що в результаті наводнення в UNiAl відбувається значне розширення в базальній площині й незначного стиснення в напрямку c : відстань U-U в базальній площині настільки збільшується (від $d_{\text{U-U}} \approx 3.48 \text{ \AA}$ в UNiAl до $d_{\text{U-U}} \approx 4.15 \text{ \AA}$ у відповідному дейтериді), що стає більшою, ніж відстань вздовж осі c (3.98 \AA). Структурні дослідження $\text{UNiAlD}_{2.0}$ за тисків до 22 ГПа показали, що коефіцієнт лінійного стиску вздовж осі c (k_c) є у півтора рази менший за коефіцієнт

лінійного стиску вздовж осі a (k_a). Цей результат вказує на зміну напрямку магнітних моментів в UNiAl внаслідок зміни напрямку найкоротших відстаней U–U внаслідок дейтерування. В орторомбічній структурі типу TiNiSi «м'яким» є напрямок осі a , що відповідає основній координації U–U у вигляді зигзагоподібних ланцюжків U–U, витягнутих уздовж осі a . Гідрогенізація сполук UTGe цього структурного типу призводить до утворення більш симетричної гексагональної структури типу ZrBeSi (Рисунок 4). Тип магнітної анізотропії залишається незмінним.

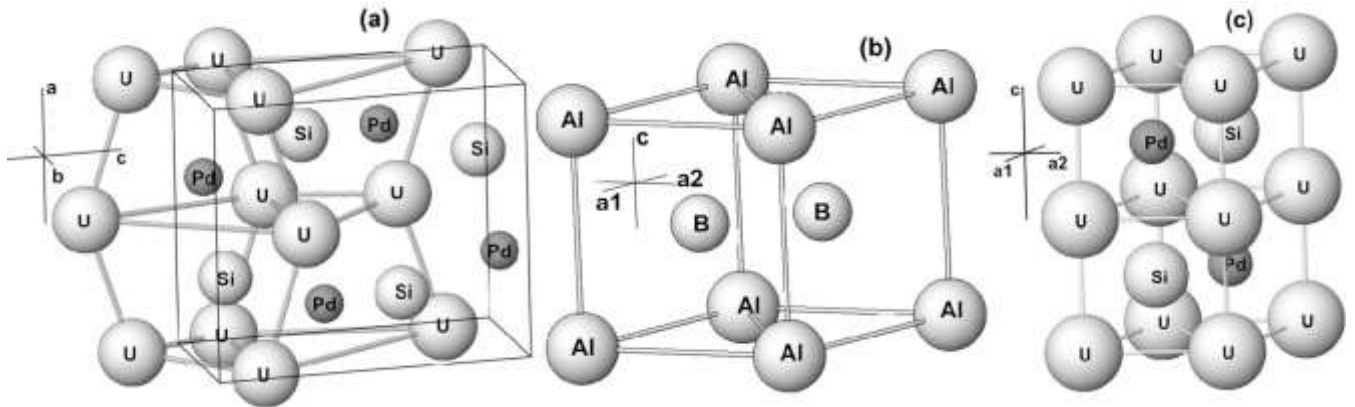


Рисунок 4. (а) Елементарна комірка структури типу UPdSi-TiNiSi. Атоми за межами елементарної комірки показано, щоб підкреслити схожість зі структурою типу AlB₂. (б) Елементарна комірка кристалічної структури типу AlB₂. (с) Елементарна комірка структури типу UPdSiH_x-ZrBeSi. Увага: внаслідок зміни симетрії кристалічні осі міняються місцями: осі a , b , c структури типу AlB₂ або ZrBeSi відповідають осям b , c , a структури типу TiNiSi.

Встановлено, що утворення гідридів UPdSiH_{1.0} та UNiSiH_{1.0} супроводжується підвищенням симетрії елементарної комірки із орторомбічної (тип TiNiSi) до гексагональної (тип ZrBeSi) із одночасним збільшенням об'єму $\Delta V/V$ на +6.6% та +8.2%, відповідно. При наводненні обох сполук відстані d_{U-U} виразно зростають і перевищують 4 Å, з чим пов'язане зростання температур магнітного впорядкування із $T_N = 31$ К у UPdSi до 46 К у гідриді (Рисунок 5) та із $T_N = 85$ К в UNiSi до 95 К в UNiSiH_{1.0}. Після наводнення UPdSiH_{1.0} залишається антиферомагнетиком, а АФМ тип впорядкування UNiSi перетворюється на некомпенсований антиферомагнітний (феримагнітний). Апроксимація магнітної сприйнятливості, законом Кюрі-Вайса дає $\mu_{\text{ефф}} = 3.1 \mu_B/\text{ф.о.}$ і $\Theta_P = -10$ К для UPdSiH_{1.0} та $\mu_{\text{ефф}} = 2.3 \mu_B/\text{ф.о.}$, $\Theta_P = 53$ К і $\chi_0 = 1 \cdot 10^{-8}$ м³/моль (χ_0 – температурно незалежний член) для UNiSiH_{1.0}. Значення ефективного моменту UPdSiH_{1.0} є типовим для вищого ступеня локалізації 5f-станів (у припущенні, що атоми Pd не мають магнітного моменту).

UPdSiH_x зазнає метамагнітного переходу при $\mu_0 H_c = 6.3$ Тл при $T = 5$ К, а у вихідній сполуці цей перехід відбувається при $\mu_0 H_c = 4.2$ Тл. Розклад гідриду UPdSiH_x призводить до відновлення початкових магнітних властивостей. Намагніченість UNiSiH_x має відмінне від нуля значення при $H = 0$ ($T = 5$ К), що узгоджується зі зміною типу впорядкування, і зростає майже лінійно з підвищенням магнітного поля (Рисунок 6). Хоча сполука UNiSiH_{1.0} і має спонтанне намагнічування, вона демонструє метамагнітний перехід в $\mu_0 H_c = 11.8$ Т (при $T = 4.2$ К). Отже, основний стан у гідриду UNiSiH_x є антиферомагнітним із некомпенсованими моментами, а не феромагнітним. Повністю метамагнітний перехід зникає при $T_{c2} = 60$ К.

Для визначення того, в якій мірі пов'язане з гідрогенізацією об'ємне розширення впливає на магнітні властивості $UPdSiH_x$ і $UNiSiH_x$, були виконані вимірювання намагнічування в сильних магнітних полях і дослідження намагнічування і структури при прикладених високих тисках. Вимірювання намагнічування виявили чутливість гідридів до тиску в області до 1.2 ГПа. Аномалії залежностей $M(T)$, які відносять на рахунок магнітних фазових перетворень, дещо розмиваються під впливом прикладеного тиску, але демонструють систематичні зміни: температура Нееля сполуки $UPdSiH_{1.0}$ зростає від 48.5 до 52 К, коли тиск доходить до 1.2 ГПа, в той час як намагнічування в метамагнітному стані зменшується; критична температура $UNiSiH_{1.0}$ зменшується із 95 К до 90 К, в той час як T_{c1} збільшується, а найнижча критична температура T_{c2} залишається незмінною.

допомогою двох квадрупольних дублетів, що відповідає наявності двох різних кристалографічних позицій Fe. У обох сполуках немає жодного поля магнітної надтонкої взаємодії B_{hf} в атомах Fe навіть при температурах нижче 4.2 К. Наявність атомів H поблизу Fe, здається, не впливає на ізомерний зсув (IS), і тому взаємодія Fe–H повинна бути слабкою. Мессбауерівська спектроскопія ^{57}Fe однозначно виключила наявність дальнього магнітного порядку підґратки Fe при низьких температурах як для сполуки $UFeGe$, так і для її гідриду.

Інтерметалічна сполука U_2Ni_2Sn знаходиться на межі між локалізованим та зонним характером 5f електронних станів. У даній роботі для дослідження цього матеріалу використовували легування, насичення воднем та зовнішній тиск. Дослідження легування Ni/Fe виявило, що вміст заліза на рівні $x_{Fe} = 20\%$ пригнічує антиферромагнетизм в $U_2(Ni_{1-x}Fe_x)_2Sn$. Подальший слабкий парамагнітний характер сполук із цієї серії при $20\% < x_{Fe} \leq 100\%$ показує, що 3d-магнетизм не вносить помітного внеску у магнітні властивості сполуки U_2Ni_2Sn .

Сполуки $U_2(Ni_{1-x}Fe_x)_2Sn$ наводнювали до < 2 ат. H/ф.о. за тисків $p_{H_2} > 100$ бар. Попри значне розширення елементарної комірки від $\Delta V/V = 7\%$ до 9.5% зі зростанням концентрації Fe, симетрія кристалічної структури залишається незмінною. Гідрогенізація $U_2(Ni_{1-x}Fe_x)_2Sn$ спричиняє появу феромагнітного порядку між $x_{Fe} = 0.4$ та $x_{Fe} = 0.8$ ($T_C = 38$ К при $x_{Fe} = 0.6$). При $x_{Fe} = 0.2$ магнітний порядок у гідридах зникає аналогічно до вихідних сполук $U_2(Ni_{1-x}Fe_x)_2Sn$. Відсутність магнітного порядку при $x_{Fe} = 0.2$ у обох групах сполук (із воднем та без

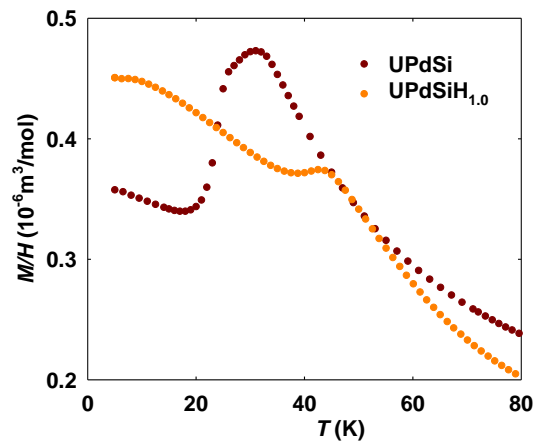


Рисунок 5. Порівняння кривих магнітної сприйнятливості $UPdSiH_x$ та $UPdSi$, отриманих в полі 2 Тл.

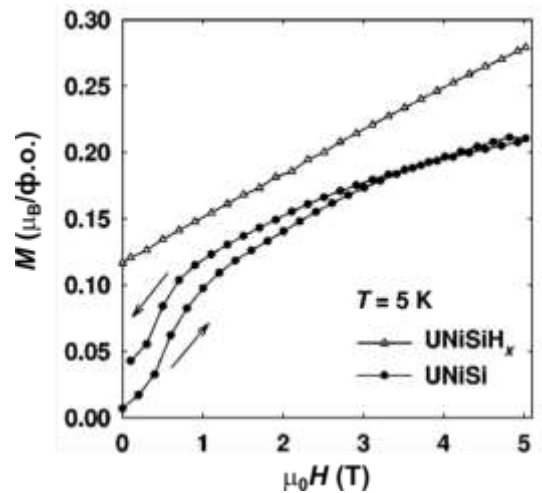


Рисунок 6. Зміни залежності M від H у $UNiSi$ через наводнення. Лінії наведено для наочності.

нього) підтвердили як магнітні вимірювання, так і вимірювання питомої теплоємності.

Був синтезований монокристал U_2Ni_2Sn . Його наявність дозволила вперше зробити однозначний висновок щодо орієнтації моментів U за даними дифракції нейтронів: магнітна структура із моментів U_2Ni_2Sn має той же хвильовий вектор $q = (0, 0, \frac{1}{2})$, а магнітні моменти урану $\mu_U = 0.87 \mu_B$ напрямлені вздовж осі c перпендикулярно до найкоротших відстаней у базисній площині (Рисунок 7). Одновісна магнітна структура в U_2Ni_2Sn була підтверджена вимірюваннями намагніченості. В парамагнітному стані дані описуються законом Кюрі-Вайса із парамагнітними температурами Кюрі $\Theta_{p[110]} = -248 \text{ K}$ і $\Theta_{p[001]} = -75 \text{ K}$, а ефективний магнітний момент $\mu_{\text{eff}} = 3.8 \mu_B/\text{моль ф.о.}$ (або $2.7 \mu_B/U$) не залежить від напрямку. Різниця між значеннями Θ_p , яка становить $\Delta \Theta_p \approx 170 \text{ K}$, дозволяє оцінити енергію магнітної анізотропії на атом U як $E_a = \Delta \Theta_p \cdot k_B = 14.6 \text{ меВ}$ або, що те ж саме, поле анізотропії $\mu_0 H_a = 285 \text{ Т}$ для моменту $0.87 \mu_B$, отриманого з нейтронографічних досліджень. Також на польових залежностях $M(H)$ із полем вздовж важкого напрямку намагнічення ($H \perp c$) не виявлено жодних аномалій аж до 60 Тл. З іншого боку, для $H \parallel c$ спостерігались три метамагнітні переходи, приблизно при 30 Тл, 39 Тл і 50 Тл. Усі переходи є практично зворотними.

Електронні властивості U_2Ni_2Sn також вивчали за допомогою вимірювань питомої теплоємності. В нульовому полі $C(T)$ демонструє різку аномалію λ -типу з

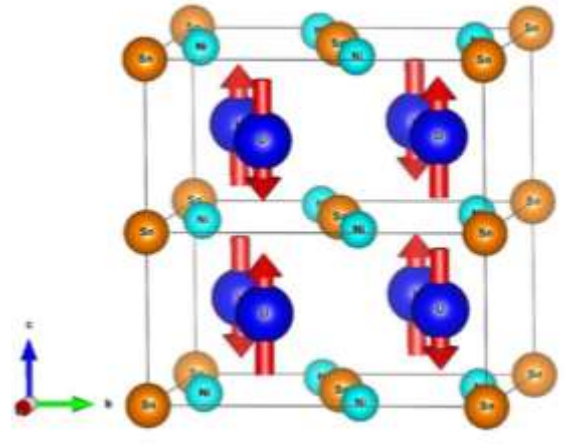


Рисунок 7. Кристалічна структура U_2Ni_2Sn зі стрілками, які показують напрямки моментів U . Показано дві елементарні комірки.

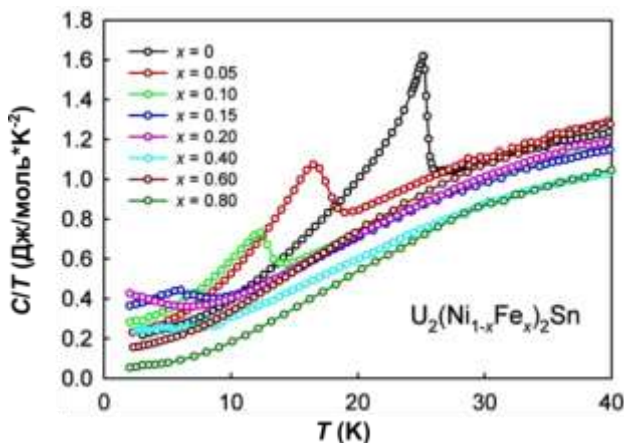


Рисунок 8. Температурна залежність питомої теплоємності (в поданні $C/T(T)$) сполук серії $U_2(Ni_{1-x}Fe_x)_2Sn$.

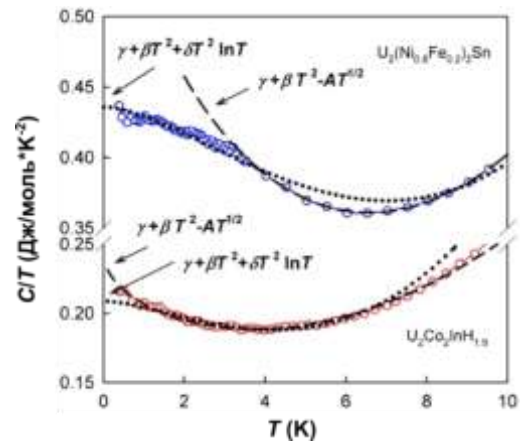


Рисунок 9. Низькотемпературна частина питомої теплоємності в нульовому полі у поданні $C/T(T)$ для $U_2(Ni_{0.8}Fe_{0.2})_2Sn$ у порівнянні із даними для $U_2Co_2InH_{1.9}$.

Варіанти апроксимації експериментальних даних для різних моделей показані різними лініями.

максимумом на 25.1 К, що співпадає зі значеннями температури Нееля, встановленої із інших типів вимірювань. Низькотемпературну теплоємність добре описується залежністю $C_p = \gamma_0 T + \beta T^3$ майже до 20 К, що чітко вказує на відсутність спін-хвильових збуджень. Ця апроксимація дає електронний вклад у питому теплоємність $\gamma_0 = 187$ мДж/моль·К⁻², що підтверджує високу густину 5f-станів при E_F . Із коефіцієнта $\beta = 2.09$ мДж/моль·К⁻⁴ була розрахована температура Дебая $\Theta_D = 167$ К. Апроксимація $C(T)$ стандартною моделлю Дебая дає температуру Дебая $\Theta_D = 207$ К, що вказує на більшу жорсткість кристалічної ґратка в парамагнітному стані. Коефіцієнт Зоммерфельда в парамагнітному стані становить $\gamma_0 = 90$ мДж/моль·К⁻². Його зростання (а отже і зростання електронної густини) із 90 мДж/моль·К⁻² до 187 мДж/моль·К⁻² вказує на значне посилення багаточастинкових взаємодій при низьких температурах і одночасно виключає зміни поверхні Фермі внаслідок появи суперзонних проміжків (додаткові розриви енергетичного спектру).

Питому теплоємність інших сполук ряду $U_2(Ni_{1-x}Fe_x)_2Sn$ вимірювали у полікристалічній формі. Результати цих вимірювань підтверджують пригнічення антиферромагнітного порядку зі збільшенням концентрації Fe (Рисунок 8). Зразок із $x_{Fe} = 20\%$ вимірювали до 0.3 К, з метою виявлення ознак квантового критичного переходу. Таких ознак виявлено не було, лише чітко виражене зростання залежності $C/T(T)$ при $T < 4$ К, яке добре описується додатковим членом $-AT^{1/2}$ (слабко взаємодіючих спінових флуктуації) між 3 К і 11 К, однак нижче 3 К таке зростання зазнає насичення і тепер більше нагадує член $\delta T^2 \ln T$, який описує збудження парамагнетонів (Рисунок 9). Коефіцієнт Зоммерфельда, який визначає внесок електронів у питому теплоємність, зростає зі збільшенням концентрації Fe. Він досягає максимального значення порядку 430 мДж/моль·К⁻² в $U_2(Ni_{0.8}Fe_{0.2})_2Sn$ (Рисунок 10). Такі високі значення γ_0 є відносно розповсюдженими на межі магнетизму.

Вплив тиску на магнітні властивості 5f-матеріалів представлений на прикладі сполук різних типів та стехіометрії. Типовий для інтерметалідів урану вплив тиску на магнітне впорядкування спостерігали в UCo_2Si_2 , що має кристалічну тетрагональну структуру типу $ThCr_2Si_2$. Ця сполука є антиферромагнетиком із $T_N = 85$ К, магнітним моментом атомів урану 1.42 μ_B при $T = 4.2$ К та колінеарною магнітною структурою із моментів U, спрямованих вздовж осі c , із феромагнітною укладкою в базисній площині та чергуванням $+ - + -$ вздовж осі c [3*]. В цій роботі вперше були проведені вимірювання намагніченості та питомої теплоємності на монокристалі. Питома теплоємність демонструє пік при $T_N = 82$ К, пов'язаний із АФМ упорядкуванням, який очікувано змищається до 80 К для $\mu_0 H = 14$ Т. Електронний внесок у питому теплоємність є порівняно малим $\gamma_0 = 24$ мДж/моль·К⁻², що вказує на малу густину

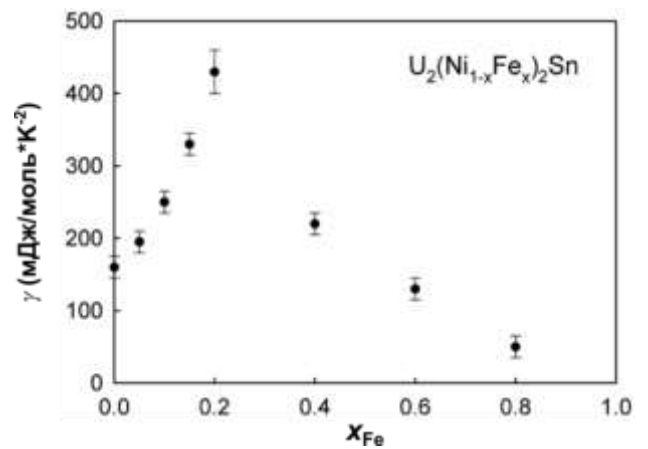


Рисунок 10. Залежність від концентрації коефіцієнта Зоммерфельда питомої теплоємності сполуки $U_2(Ni_{1-x}Fe_x)_2Sn$.

станів в на рівні Фермі. Температура Дебая була оцінена як $\Theta_D = 362$ К. Магнітна сприйнятливність, свідчить про те, що вісь c є напрямком легкого намагнічування, оскільки її величина є приблизно втричі більшою за сприйнятливність для $H//a$. Апроксимація видозміненим законом Кюрі-Вейса із температурно незалежним членом χ_0 : дає параметри: $\chi_0 = 1 \cdot 10^{-8}$ м³/моль; $\Theta_P = -29$ К і $\mu_{\text{eff}} = 2.55$ μ_B .

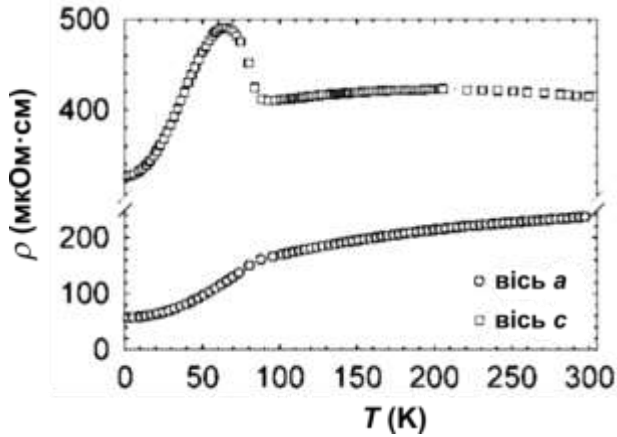


Рисунок 11. Питомий опір UCo_2Si_2 , виміряний вздовж кожної з двох головних кристалографічних осей за звичайного тиску.

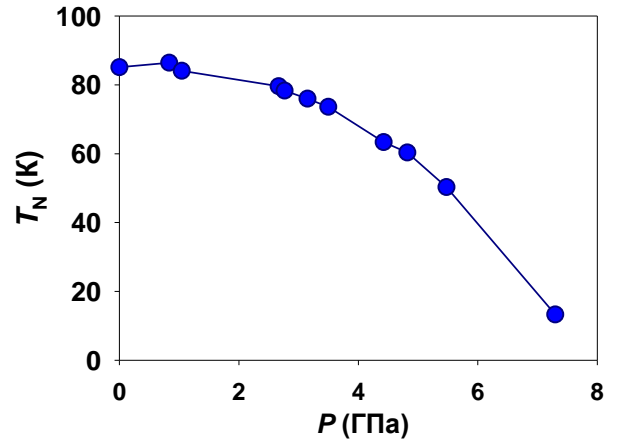


Рисунок 12. Залежність температури Нееля від тиску, визначеної із перегину на графіку температурної залежності питомого опору для осі a .

Питомий опір, виміряний вздовж кожної з кристалографічних осей є подібним до питомого опору інших антиферомагнетиків UT_2X_2 із антиферомагнітним чергуванням феромагнітних шарів моментів U , розташованих у базисній площини, або навіть U_2Ni_2Sn , згаданого вище. Більш виражена аномалія в UCo_2Si_2 в околі T_N може вказувати на виразніші зміни густини станів провідності через перебудову поверхні Фермі внаслідок подвоєння магнітної елементарної комірки при АФМ впорядкуванні. Збільшення гідростатичного тиску максимум на кривих опору зсувається до нижчих температур, вказуючи на подавлення АФМ впорядкування. Екстраполюючи наявні експериментальні дані, можна приблизно оцінити, критичний тиск як 8 ГПа (Рисунок 12).

Для досліджень властивостей U_2Ni_2Sn за високого тиску використовували вимірювання питомого опору. Вперше були виконані вимірювання опору монокристалу U_2Ni_2Sn . Порівняно високе значення питомого опору (>200 мкОм·см) та неметалічний характер залежності $\rho(T)$ над 50 К в U_2Ni_2Sn було інтерпретоване як наслідок сильного розсіяння на розупорядкованих моментах U в парамагнітному стані (Рисунок 13). Криві опору для обох кристалографічних напрямків мають виразу аномалію в околі T_N (вставка Рисунку 13), якої дозволяє відслідковувати зміну температури Нееля під дією зовнішніх чинників.

Низькотемпературна частина кривих $\rho(T)$ добре описується функцією:

$$\rho = \rho_0 + AT^2 + BT \exp(-\Delta/T), \quad (3)$$

де поряд зі стандартною квадратичною залежністю Фермі-рідини присутній член, який відображає втрату енергії при розсіянні (спінова щілина Δ), що призводить до переорієнтації окремих моментів U . Були отримані значення $\rho_0 = 15$ та 20 мкОм·см, $A = 0.23$ та 0.29 мкОм·см·К⁻² та $= 36$ та 30 К для $i // [001]$ та $i // [110]$, відповідно.

Вимірювання опору до тиску $p = 3.3$ ГПа виявили, що впорядкування в U_2Ni_2Sn залишається антиферомагнітним аж до найвищого прикладеного тиску 3.3 ГПа. Формула (3) виявилась придатною для детального кількісного аналізу низькотемпературної частини кривих опору навіть при високих тисках. Усі його параметри монотонно змінюються із тиском. Найбільш показовим є зростання від спінової щілини Δ від 30 К..36 К (звичайні умови) до 55 К (3 ГПа), яке вказує на зростання енергії, потрібної на зміну орієнтації магнітних моментів U . Температура Нееля, визначена таким способом, зростає зі зростанням тиску до 2.9 ГПа (Рисунок 14) і далі починає спадати. Така поведінка спостерігалась для обох напрямків струму.

Також вивчали вплив тиску на кристалічну структуру U_2Ni_2Sn до 18 ГПа. Виявили більшу стисливість кристалічної ґратки в базисній площині, в якій знаходяться найближчі сусіди $U-U$, що вказує на важливу роль регулювання обмінного зв'язку $U-U$ в цій площині. Було встановлено, що тетрагональна структура, яка спостерігається в UNi_2Ni_2Sn за звичайних умов, переходить в орторомбічну фазу в діапазоні тисків 3.0 – 3.5 ГПа. Різне зменшення T_N над 3 ГПа може бути пов'язане із цим орторомбічним спотворенням кристалічної ґратки, внаслідок якого найближчі атоми U в площині ab стають дуже близькими один до одного.

Результати дослідження різноманітних фізичних властивостей сполук із серії $U_2(Ni_{1-x}Fe_x)_2Sn$ та їх гідридів дозволило побудувати комплексну схему магнітної фази (Рисунок 15) UNi_2Ni_2Sn та магнітну фазову діаграму як функцію концентрації Fe для системи $U_2(Ni_{1-x}Fe_x)_2Sn-H$ (Рисунок 16).

З огляду на виразну магнітокристалічну анізотропію UGa_2 дослідження проводились на монокристалічних зразках. Було виявлено, що питомий опір UGa_2 має

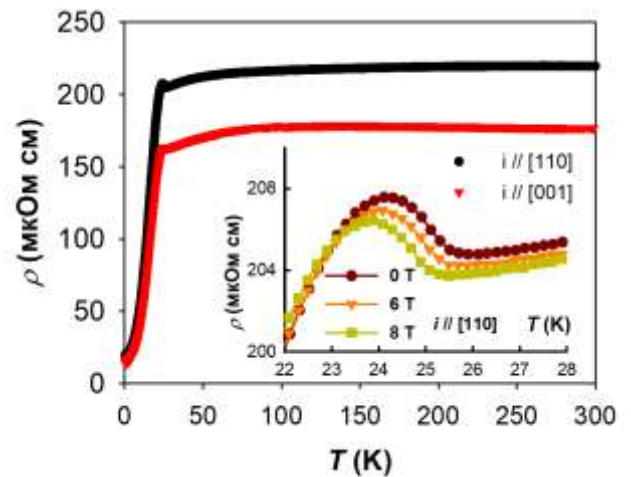


Рисунок 13. Температурна залежність питомого опору U_2Ni_2Sn для різних напрямків струму. На вставці зображена залежність $\rho(T)$ в околі АФМ переходу для $i//[110]$.

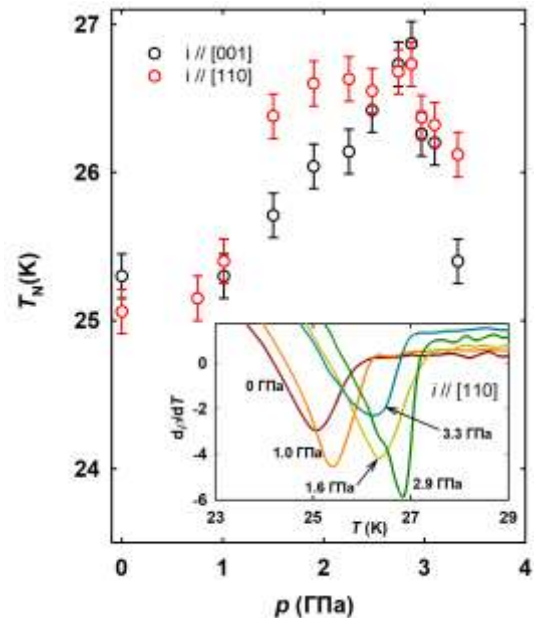


Рисунок 14. Залежність температури Нееля сполуки U_2Ni_2Sn від тиску у нульовому полі та різних напрямків струму. На вставці температурна залежність похідних $d\rho/dT$ для вибраних тисків та $i//[110]$ в околі температури впорядкування U_2Ni_2Sn . Мінімуми цих похідних використовували для побудови залежності $T_N(p)$.

високе абсолютне значення в парамагнітному стані, що перевищує загальну межу Мотта для питомого опору металів $200 \text{ мкОм}\cdot\text{см}$ (особливо для $i//c$), і від'ємний нахил кривої питомого опору $d\rho(T)/dT < 0$ вище температури впорядкування. Такий характер кривих є наслідком розсіяння на спіновому безпорядку (Рисунок 17), що виключає електрон-фононне розсіяння на домішках, а малий коефіцієнт Зоммерфельда UGa_2 $\gamma_0 = 10 \text{ мДж моль}^{-1}\cdot\text{К}^{-2}$ [4*] виключає сценарій із екрануванням Кондо. Температура переходу в UGa_2 відповідає в цій роботі пов'язали T_C із максимумом $d\rho(T)/dT$, що дає $T_C = 122 \text{ К}$ для $i//c$. В області температур нижче 30 К для обох орієнтацій струму експериментальні дані успішно апроксимували виразом:

$$\rho(T) = \rho_0 + AT^2 + \frac{BT(1 + 2T/\Delta)\exp(-\Delta/T)}{BT(1 + 2T/\Delta)\exp(-\Delta/T)} \quad (4)$$

Два перші доданки в цьому наближенню фермі-рідини для електрон-електронного розсіяння, а третій описує електрон-магнітне розсіяння, яке домінує за температур, помітно менших за T_C , де переважними низькоенергетичними магнітними збудженнями є магнони. В нульовому полі апроксимація виразом (4) дає $\rho_0 = 1.7$ та $2.4 \text{ мкОм}\cdot\text{см}$ і $\Delta = 54 \text{ К}$ та 65 К для $i//a$ та $i//c$, відповідно. Ширина спінової забороненої зони близько 60 К добре узгоджується з оцінкою анізотропії в межах площини в 96 К . Коефіцієнт внеску фермі-рідини A відповідає значенню, якого слід очікувати на основі відношення Кадовакі-Вудса, підтверджуючи, що Фермі-рідина дійсно складає лише дуже малу частку загального питомого опору.

Вимірювання питомого опору за високого тиску виконували лише для орієнтації струму $i//c$. Було виявлено, що температура Кюрі UGa_2 зростає з підвищенням тиску до $T_C = 154 \text{ К}$ при $P = 14.2 \text{ ГПа}$. Вище цього тиску температура Кюрі стрімко знижується. При $P = 15.2 \text{ ГПа}$ сполука UGa_2 все ще є феромагнітною з температурою впорядкування $T_C = 147 \text{ К}$, а при тиску між 19.5 і 21 ГПа вже не виявлено жодних ознак магнітного фазового переходу. Низькотемпературний питомий опір UGa_2 можна апроксимувати формулою (4) у всьому діапазоні тисків. Зі збільшенням тиску ширина магнітної забороненої зони, яка є мірою енергії магнітної анізотропії в розрахунку на атом U , зростає. Це можна пояснити підвищенням гібридизації, що є важливим складником двоїної анізотропії.

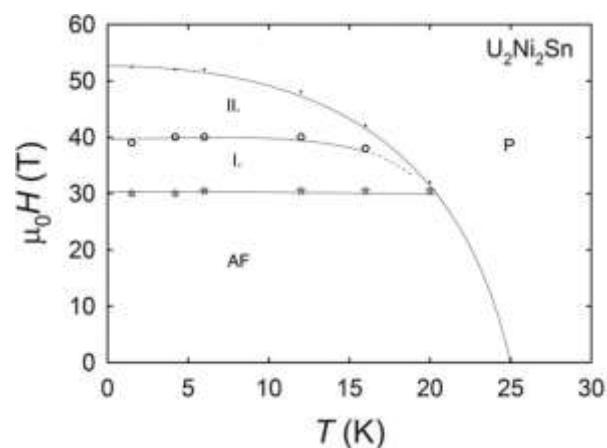


Рисунок 15. Схематична магнітна фазова діаграма $\text{U}_2\text{Ni}_2\text{Sn}$.

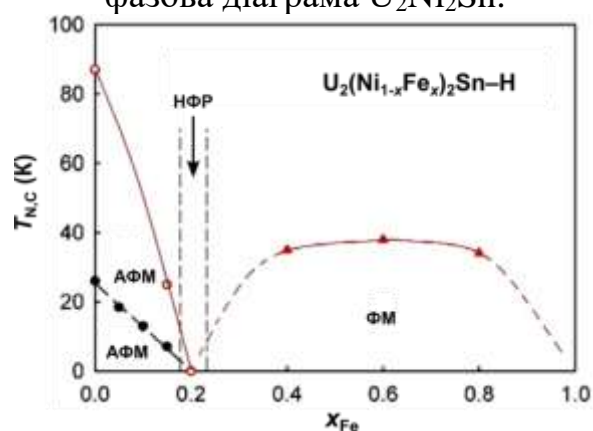


Рисунок 16. Магнітна фазова діаграма сполуки $\text{U}_2(\text{Ni}_{1-x}\text{Fe}_x)_2\text{Sn}$ та її гідридів (кружками позначено температуру Нееля, трикутниками – температуру Кюрі). Чорний колір відповідає початковим сполукам, червоний – їх гідридам.

Отримані експериментальні результати вказують на те, що 5f-стани в UGa_2 не є звичайними зонними станами. У такому разі температура впорядкування з самого початку знижувалася б під дією тиску. Але вони також не є повністю локалізованими, оскільки це означало б дуже малі зміни T_C . Єдиним сценарієм, сумісним з отриманими даними є бути проміжна ситуація. Таку немонотонну поведінку можна пояснити у розширеній моделі Коблана-Шріффера [6*], коли підвищення гібридизації внаслідок зменшення міжатомної відстані під дією тиску спочатку призводить до посилення міжпозиційних обмінних взаємодій 5f–5f, проте на певному етапі гібридизація починає впливати на 5f-моменти, призводячи до їхнього розмиття, і врешті-решт магнітні моменти та їх упорядкування зникають сильно нелінійним чином.

Дослідження $UCoAl$ за високих тисків мали на меті вивчення природи відхилення властивостей цієї сполуки від моделі Фермі рідини (ФР або FL) та її можливий зв'язок із існуванням квантового критичного стану. Зокрема, чи може існувати виразна NFL (не-Фермі рідина = non Fermi-liquid) поведінка, яка не пов'язана безпосередньо з наближенням до точки сингулярності, але при цьому існує скінченна (на відміну від точкової) область стабільності NFL стану в околі появи магнетизму, хоча безпосередньо з ним і не пов'язаною. Сполука $UCoAl$ знаходиться на межі магнітного порядку, і може бути класифікована як зонний метамагнетик. NFL поведінка немагнітної низькопольової фази $UCoAl$ та була виявлена на основі вимірювань низькотемпературного питомого опору, який демонструє степеневу залежність $\rho \sim bT^n$ з показником $n = 5/3$ при атмосферному тиску від 12 К аж до 0.4 К, тобто через 2 порядки на шкалі температур.

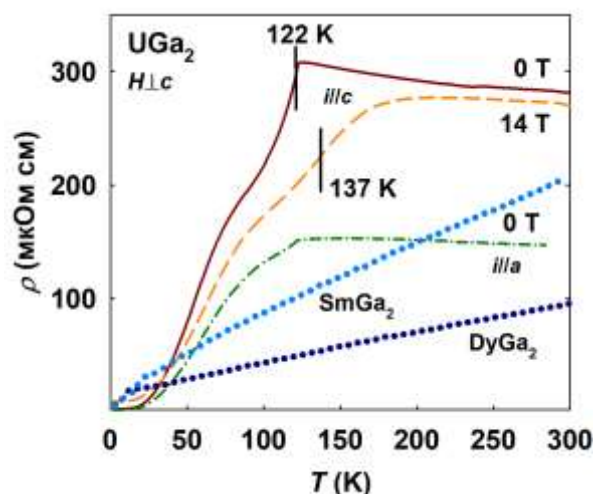


Рисунок 17. Питомий опір UGa_2 для струму $i//a$ (0 Тл) та $i//c$ (0 і 14 Тл).

Магнітне поле H прикладене перпендикулярно осі c . Вертикальні відмітки показують температуру Кюрі у різних полях. Криві питомого опору полікристалів $DyGa_2$ і $SmGa_2$ (точкові пунктирні лінії) з роботи [5*] показано для порівняння розсіяння на розупорядкованих спінах в RGa_2 .

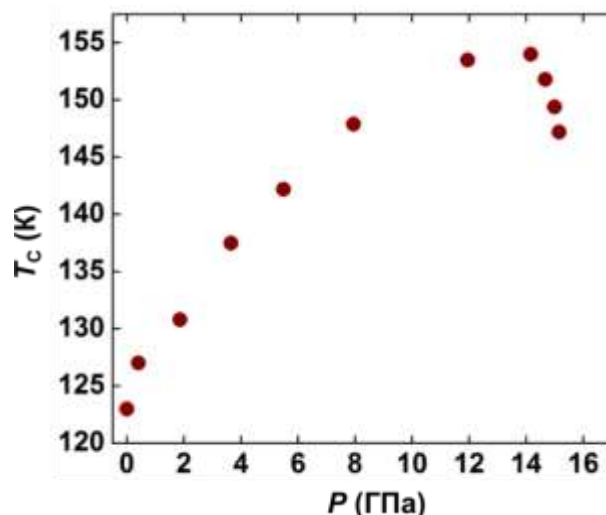


Рисунок 18. Залежність від тиску температури Кюрі UGa_2 .

Щоб розмістити $U\text{CoAl}$ і $U\text{Co}_{0.95}\text{Fe}_{0.05}\text{Al}$ на одній фазовій діаграмі тиск-температура, у цій роботі для простоти Fe вважається чинником від'ємного тиску в $U\text{CoAl}$. Приблизне значення від'ємного тиску визначали, використовуючи коефіцієнт стиснення при кімнатній температурі осі a в $U\text{CoAl}$ $k_a = 4.2 \cdot 10^{-3} \text{ ГПа}^{-1}$ [7*]. Це дає оцінки критичного тиску для появи спонтанного феромагнетизму в $U\text{CoAl}$ на рівні -0.7 ГПа . Отже, $U\text{CoAl}$ і $U\text{Co}_{0.95}\text{Fe}_{0.05}\text{Al}$ можна розглядати як представників однієї системи з явно вираженими спіновими флуктуаціями. Ці флуктуації суттєво впливають на фізичні властивості цієї системи і можуть регулюватись зовнішнім тиском. Поведінку систем можна об'єднати в рамках єдиної фазової діаграми (Рисунок 19), яка є частковим випадком т.зв. «крилатої діаграми» для феромагнетиків із фазовим переходом 1-го роду, який під дією зовнішнього тиску перетворюється на фазовий перехід 2-го роду, і лише лінії переходів 2-го роду закінчуються квантовими критичними точками [8*].

Досліджували зміни питомого електричного опору A_m під дією як зовнішнього, так і хімічного (легування Pu) тиску в сплавах AmPu . Очікувалось, що результатом має стати делокалізації $5f$ -станів Am . У цій роботі було досліджували електричний питомий опір трьох сплавів $\text{Am}_{1-x}\text{Pu}_x$ ($x = 0.92, 0.85$ і 0.76), приготованих із ^{241}Am і ^{239}Pu за поступового підвищення тиску. Було виявлено, що основні особливості кривих $\rho(T)$ та їх зміни під дією тиску є подібними для всіх трьох сплавів, хоча критичні тиски, за яких реалізуються конкретні режими питомого опору, сильно залежать від концентрації Pu . Виявлене існування трьох різних режимів розсіяння електронів провідності, які відображаються як три характерні форми кривих $\rho(T)$. Ці три режими можна пов'язати з серією кристалічних структур, виявлених для чистого Am . Так згідно із літературними даними, у чистому Am подвійна щільноупакована гексагональна структура (ПГЦУ) Am I , перетворюється на ГЦК-структуру (Am II); далі при 10.0 ГПа – на гранецентровану орторомбічну структуру (просторова група $Fddd$, Am III), і накінець при 16 ГПа – на примітивну орторомбічну структури $Pnma$ (Am IV). Сплав $\text{Am}_{0.24}\text{Pu}_{0.76}$ має об'єм елементарної комірки ($105.5 \cdot 10^{-3} \text{ нм}^3$ на один атом), суттєво менший, ніж для чистого Am ($117 \cdot 10^{-3} \text{ нм}^3$), тому ПГЦУ (Am I) структура не утворюється, а наступні переходи (Am II – Am III – Am IV) зміщуються до нижчих тисків, оскільки стиснення ґратки внаслідок введення Pu зменшує значення тиску, потрібні для досягнення відповідних структурних фазових переходів. Виходячи зі значень модуля стиску B_0 та параметрів ґратки $\text{Am}_{0.24}\text{Pu}_{0.76}$, зміщення

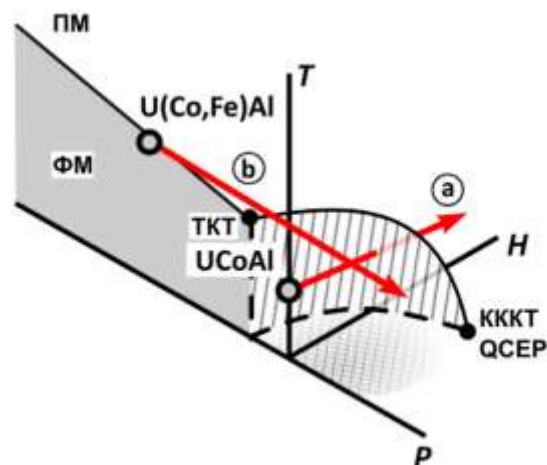


Рисунок 19. Зведена фазова діаграма сполук $U\text{CoAl}$ і $U\text{Co}_{0.95}\text{Fe}_{0.05}\text{Al}$. По осі P відкладений ефективний тиск в $U\text{CoAl}$. Стрілки показують поперечні перерізи «крилатої діаграми» за нульовому тиску (а) і нульового поля (b), з якої будуються діаграми, показані на Рис. 19 (а) і (b) відповідно. Навхрест заштрихована ділянка в площині (P, H) показує область з поведінкою NFL в $U(\text{Co,Fe})\text{Al}$.

Am II–Am III оцінили у -5 ГПа. Перша зміна рис кривих опору над 2 ГПа вказує, що ця корекція може досягати -8 ГПа.

Описані вище зміни кривих опору спостерігаються і для вимірювань на зразку $\text{Am}_{0.15}\text{Pu}_{0.85}$, лише переходи зміщуються до $P = 1.5$ ГПа та 3 ГПа. Це зміщення пояснили тим, що за атмосферного тиску об'єм елементарної комірки сполуки дорівнює $103 \cdot 10^{-3} \text{ нм}^3$, тобто є меншим, ніж в $\text{Am}_{0.24}\text{Pu}_{0.76}$, а тому критичні тиски мають бути ще нижчими, ніж у попередньому випадку. Зростання залишкового опору ρ_0 Am під тиском, так само як і α - та δ -Pu при атмосферному тиску може бути пов'язаним із посиленням розсіяння електронів провідності через появу вузьких високих зон на рівні Фермі. Для сплавів Am-Pu проведені розрахунки електронної структури. [9*]. Згідно із ними при об'ємному стисканні Am-Pu відбувається зсув мультиплетних переходів $f^6 \rightarrow f^7$ в Am до рівня Фермі. Пов'язане із цим збільшення $N_f(E_F)$ призведе до збільшення ρ під тиском. Підмішування f^7 -мультиплету до Am- f^6 фактично представляє новий тип флуктуацій валентності.

ВИСНОВКИ

У роботі розв'язана важлива наукова та прикладна проблема експериментального та теоретичного дослідження впливу модифікацій кристалічної ґратки за рахунок насичення воднем та прикладення зовнішнього тиску на структурні, електронні, транспортні, магнітні та термодинамічні властивості інтерметалічних сполук із $4f$ та $5f$ електронами. Вивчені особливості впливу кожного із цих чинників та проілюстроване їх взаємне доповнення, зокрема придатність насичення воднем як інструменту від'ємного тиску, а також вказані обмеження такого підходу. Виявлено, що утворення водневих зв'язків грає другорядну роль, незважаючи на те, що водню притаманна роль аніонної домішки. Запропонована інтерпретація поведінки $4f$ та $5f$ в результаті змін ґратки в рамках єдиного підходу, де визначним критерієм є локалізація f -електронних станів вихідної сполук. Як наслідок, продемонстровано, що характер змін в інтерметалідах урану визначається зміною міжуранових відстаней, а не абсолютними значеннями тиску чи вмісту водню. Відносна зміна об'єму ґратки досліджуваних сполук порядку $\pm 10\%$ призводить до виразних змін гібридизації та порівняно незначної зміни характеру f -електронних станів у них. Тобто у цих сполуках не спостерігалась повна локалізація чи делокалізація внаслідок стиску чи наводнення.

1. На прикладі численних інтерметалічних сполук рідкісних земель та урану було продемонстровано, що наводнення виступає неструктурним аналогом від'ємного тиску, який призводить до типового відносного розширення ґратки на $+5\%..+10\%$, а в окремих випадках і до $+30\%$, порівняно із початковим об'ємом, із подрібненням на порошок та без втрати кристалічності. Аморфізація гідридів є скоріше виключенням, ніж правилом. Таке розширення відповідає десяткам ГПа ефективного від'ємного тиску, враховуючи типові коефіцієнти стиску f -електронних сполук. У багатьох випадках воно відбувається без зміни кристалічної структури вихідної сполуки. Якщо ж зміни симетрії і мають місце, то локальна координація f -електронних елементів залишається майже незмінною, що спрощує інтерпретацію отриманих результатів. Насичення воднем є здебільше зворотнім ефектом, і при нагріванні до температур порядку 750°C після десорбції водню відновлюється вихідна сполука. Можливість змінювати вміст водню шляхом часткової десорбції

дозволяє вивчати зміни фізичних властивостей у динаміці. Отже, наводнення є унікальним інструментом для зміни електронної густини та пов'язаних із нею фізичних властивостей інтерметалічних сполук внаслідок змін кристалічної структури без їх легування ізоелектронними матеріалами.

Переважає більшість гідридів, описаних в даній роботі, були синтезовані вперше. Їх структурні, транспортні, магнітні та термодинамічні властивості були вивчені та систематизовані.

2. Насичення воднем рідкісноземельних (РЗМ) сполук 4f електронами із цілочисельними валентностями та однією магнітною підграткою призводить до подавлення у них магнітного впорядкування. Воно виражається у зменшенні температур впорядкування або навіть появі парамагнітного основного стану. Незмінні ефективні моменти цих РЗМ сполук вказують на те, що характер 4f станів при наводненні залишається незмінним, а ослаблюється обмінна взаємодія між ними. Непрямий характер обмінної взаємодії, яка ослабляється в гідридах РЗМ сполук, вказує на те, що наводнення впливає на густину електронів провідності і/або на f-d гібридизацію. Внаслідок зміни характеру колективізованих станів при наводненні спостерігається «пом'якшення» кристалічної ґратки, яке проявляється як зменшення температур Дебая, розрахованих із кривих питомої теплоємності. Також спостерігалась поява вкладу у теплоємність яленів із високими значеннями температури Ейнштейна, які пов'язують із коливними ступенями вільності легких атомів водню.

Зміна властивостей сполук із РЗМ елементами, що мають проміжні валентності, тісно пов'язана із тим який валентний стан стабілізує відповідна зміна об'єму. Так у сполуці CeNi із проміжною валентністю при розширенні ґратки внаслідок наводнення спостерігалась стабілізація стану $4f^1$, що має більший іонний радіус, а також посилення Кондо екранування. В YbInCu_4 , де спостерігається валентний перехід, зменшення міжатомних віддалей внаслідок прикладення зовнішнього тиску чи частковій заміні Yb на РЗМ елементи із більшими радіусами стабілізувало валентний стан Yb +2.94 із меншим іонним радіусом. І навпаки, при легуванні РЗМ металами із меншими радіусами та наслідному збільшенні міжатомних віддалей стабілізувався валентний стан Yb +2.84 із більшим іонним радіусом.

Вплив наводнення 4f інтерметалідів із кількома магнітними підгратками слід розглядати через призму чутливості кожної із підграток до змін об'єму. У сполуках RMn_2 розширення ґратки в результаті поглинання водню призводило до стабілізації магнітних моментів марганцю і, як наслідок, зростанні температур магнітних переходів у 10 разів, порівняно із вихідними сполуками. Тобто ефект насичення воднем є протилежним до випадку, коли в речовині лише РЗМ елементи мають магнітні моменти. Попри цю відмінність зміни властивостей ґратки, тобто її «пом'якшення», поява вкладу через коливні ступенями вільності водню та відсутність різкого густини станів на рівні Фермі є спільними для сполук обох груп.

3. Насичення воднем сполук урану вимагає застосування тиску водню порядку 100 бар та часто високих температур. Попри відносно розширення ґратки, яке досягає +10%, гідриди не аморфізуються, хоча у окремих випадках спостерігається збільшення симетрії, порівняно із вихідними сполуками. Поглинання

водню систематично призводить до посилення обмінних взаємодій, що виражається у кількарізному зростанні критичних температур магнітних фазових переходів. Ефективні моменти урану при цьому залишаються незмінними або незначно зростають. Первинним механізмом впливу водню є зміна $f-f$ і/або f -ліганд гібридизації. Під час наводнення напрямок моментів урану залишався перпендикулярним до напрямку найкоротших відстаней U-U. Перераховані зміни вказують на роль тиску як інструменту від'ємного тиску і на визначну роль відстані U-U як параметра, що визначає поведінку сполук, а не абсолютного значення вмісту водню. Подібно до РЗМ сполук поява водню в кристалічній ґратці не призводить до утворення водневих зв'язків.

Стабілізація магнітного порядку внаслідок наводнення спостерігалось в інтерметалідах урану різної симетрії та структурних типів, а саме в сполуках **UTX** гексагональної та орторомбічної симетрії та у сімействі **U₂(Ni_{1-x}Fe_x)₂Sn** із вмістом заліза $x = 0..1$ та тетрагональною елементарною коміркою.

4. Дія зовнішнього тиску на інтерметалічні сполуки урану залежить від характеру локалізації $5f$ станів. У системах із вищим ступенем делокалізації, на яку вказує, зокрема, зменшення ефективних магнітних моментів урану порівняно із U^{3+} чи U^{4+} , як наприклад в **UCo₂Si₂**, зменшення міжатомних відстаней під дією високого тиску призводить до подавлення магнітного впорядкування. Для **UCo₂Si₂** значення критичного тиску, при якому температура Нееля звичайного стану $T_N = 82$ К, прямує до нуля, становить 8 ГПа.

Якщо ступінь локалізації $5f$ станів за звичайного тиску є вищим, як наприклад в **U₂Ni₂Sn** (АФМ із $T_N = 25$ К) чи **UGa₂** (ФМ із $T_C = 125$ К), то зменшення міжатомних відстаней при стисканні призводить до зростання температури магнітного впорядкування внаслідок посилення гібридизації $5f$ станів та пов'язаної із нею сили обмінної взаємодії. Монотонне зростання критичних температур на 10% та 20% зі збільшенням зовнішнього тиску спостерігалось у діапазоні кількох ГПа в **U₂Ni₂Sn** та **UGa₂**, відповідно, незважаючи на відмінність типів магнітного впорядкування та температури фазових переходів за нормальних умов. При досягненні критичного значення тиску (3 ГПа та 14 ГПа, відповідно) плавне зростання температури впорядкування змінюється на стрімке зменшення, причиною якого є розмивання магнітних моментів урану через розширення $5f$ -зони, викликаного посиленням гібридизації.

5. Відхилення низькотемпературної поведінки **UCoAl** та **U(Co,Fe)Al** від моделі Фермі-рідини є наслідком присутності виражених спінових флуктуацій і не пов'язана безпосередньо з наближенням до квантової критичної точки. Спінові флуктуації в даній системі регулюються зовнішнім тиском та/або легуванням. В областях тиску, суміжних з переходами між феромагнітним і парамагнітним станами, зазначені флуктуації призводять до появи питомого опору, що не відповідає моделі Фермі-рідини. Цей режим існує доти, поки зрештою не стає пригніченим тиском, після чого відновлюється режим від моделі Фермі. Поведінку обох систем, **UCoAl** та **U(Co,Fe)Al**, можна об'єднати в рамках єдиної фазової діаграми, яка є частковим випадком для феромагнетиків із фазовим переходом 1-го роду, який під дією зовнішнього тиску перетворюється на фазовий перехід 2-го роду, і лише лінії переходів 2-го роду закінчуються квантовими критичними точками.

6. Квазі-гідростатичне стискання сплавів кристалічної ґратки сплавів **Am-Pu** до 12 ГПа призводить до появи трьох різних режимів розсіяння електронів провідності. Межі цих режимів на шкалі тиску співпадають із межами існування кристалічних фаз чистого Am, зміщених в сторону нижчих тисків на –8 ГПа внаслідок додаткового стискання ґратки за рахунок легування атомами Pu. За даними розрахунків зонної структури, це розсіяння можна розглядати як розсіяння на флуктуаціях валентності $f^6 \rightarrow f^7$ в Am.

7. Була запропонована, випробувана та вдосконалена методика вимірювань питомої теплоємності порошкових матеріалів. Показано, що дрібнодисперсні порошки із розміром зерна ≥ 50 мкм можна вимірювати у вигляді пресованих таблеток із мідним наповнювачем чи без нього. У другому випадку числовий аналіз отриманих результатів є навіть простішим. Міжзеренний тепловий контакт, який є достатнім для достовірного визначення абсолютних значень питомої теплоємності, досягається при компактизації зразків за тисків у 2-5 кілобарів, які прикладаються зі швидкістю приблизно 0.2 кбар/хв.

8. Були виявлені властивості PrNi як геттера водню, тобто здатність поглинати водень до отримання насиченого гідриду PrNiH_{3.6}. При цьому об'ємна концентрація водню у PrNiH_{4.3} і CeNiH_{4.0} більша приблизно на 10%, ніж у LaNi₅, який є стандартним матеріалом для зберігання H₂.

ПЕРЕЛІК ПОСИЛАНЬ

- [1*]. Shiga M. Magnetism and spin fluctuations of laves phase manganese compounds // *Physica B+C*. – 1988. – Т. 149, № 1. – С. 293-305.
- [2*]. Makihara Y., Andoh Y., Hashimoto Y., Fujii H., Hasuo M., Okamoto T. Magnetic Characteristics of Laves Phase RMn₂ Compounds (R= Gd, Tb, Dy, Ho and Er) // *Journal of the Physical Society of Japan*. – 1983. – Т. 52, № 2. – С. 629-636.
- [3*]. Chelmicki L., Leciejewicz J., Zygmunt A. Magnetic properties of UT₂Si₂ and UT₂Ge₂ (T = Co, Ni, Cu) intermetallic systems // *Journal of Physics and Chemistry of Solids*. – 1985. – Т. 46, № 5. – С. 529-538.
- [4*]. Honma T., Inada Y., Settai R., Araki S., Tokiwa Y., Takeuchi T., Sugawara H., Sato H., Kuwahara K., Yokoyama M., Amitsuka H., Sakakibara T., Yamamoto E., Haga Y., Nakamura A., Harima H., Yamagami H., Onuki Y. Magnetic and Fermi Surface Properties of the Ferromagnetic Compound UGa₂ // *Journal Of The Physical Society Of Japan*. – 2000. – Т. 69, № 8. – С. 2647.
- [5*]. Bireckoven B., Wittig J. A diamond anvil cell for the investigation of superconductivity under pressures of up to 50 GPa: Pb as a low temperature manometer // *Journal of Physics E: Scientific Instruments*. – 1988. – Т. 21, № 9. – С. 841.
- [6*]. Coqblin B., Schrieffer J. R. // *Phys. Rev.* – 1969. – Т. 185. – С. 847.
- [7*]. Havela L., Divis M., Sechovsky V., Andreev A. V., Honda F., Oomi G., Mqresse Y., Heathman S. U ternaries with ZrNiAl structure -- lattice properties // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2001. – Т. 322, № 1-2. – С. 7-13.
- [8*]. Belitz D., Kirkpatrick T. R., Rollbühler J. Tricritical Behavior in Itinerant Quantum Ferromagnets // *Physical Review Letters*. – 2005. – Т. 94, № 24. – С. 247205.
- [9*]. Javorsky P., Havela L., Wastin F., Colineau E., Bouexiere D. Specific heat of delta-Pu stabilized by Am // *Physical Review Letters*. – 2006. – Т. 96. – С. 156404.

СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

1. **Kolomiets A. V.**, Bartashevich M. I., Andreev A. V., Havela L., Goto T., Iwasieczko W. High-field magnetization of UNiAl hydrides // *Physica B: Condensed Matter*. – 2001. – Т. 294-295. – С. 249-252.
2. **Kolomiets A. V.**, Havela L., Andreev A. V., Wastin F., Šebek J., Maryško M. 'Effect of hydrogenation on crystal structure and magnetic properties of UTSi intermetallics // *Physical Review B*. – 2002. – Т. 66, № 14. – С. 144423.
3. **Kolomiets A. V.**, Sechovský V., Mudryk Y., Stadnyk Y. Magnetic properties of selected R_6Co_2Sn compounds // *Czechoslovak Journal of Physics*. – 2002. – Т. 52, № 1. – С. A217-A220.
4. **Kolomiets A. V.**, Mudryk Y., Stadnyk Y., Sechovský V. Crystal structure and magnetic properties of $Tb_6Co_{2.35}Sn_{0.65}$ // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2002. – Т. 333, № 1. – С. 34-40.
5. Kučera M., Kuneš J., **Kolomiets A.**, Diviš M., Andreev A. V., Sechovský V., Kappler J. P., Rogalev A. X-ray magnetic circular dichroism studies of 5f magnetism in UCoAl and UPtAl // *Physical Review B*. – 2002. – Т. 66, № 14. – С. 144405.
6. Bordallo H., Kolesnikov A., **Kolomiets A.**, Kalceff W., Nakotte H., Eckert J. Inelastic neutron scattering studies of $TbNiAlH_{1.4}$ and $UNiAlH_{2.0}$ hydrides // *Journal of Physics: Condensed Matter*. – 2003. – Т. 15, № 17. – С. 2551-2559.
7. Šebek J., Andreev A. V., Honda F., **Kolomiets A. V.**, Havela L., Sechovsky V. Magnetization Study of UNiSi and its Hydride // *Acta Physica Polonica Series B*. – 2003. – Т. B34, № 2. – С. 1457-1460.
8. **Kolomiets A. V.**, Havela L., Andreev A. V., Miliyanchuk K., Heathman S., Goto T. High-field and high-pressure studies of UPdSi and UNiSi hydrides // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. – 2004. – Т. 272-276. – С. E343-E344.
9. Mushnikov N. V., Goto T., **Kolomiets A. V.**, Yoshimura K., Zhang W., Kageyama H. Alloying and pressure effect on the mixed-valence state of Yb in $YbInCu_4$ // *Journal of Physics: Condensed Matter*. – 2004. – Т. 16, № 13. – С. 2395-2406.
10. Stange M., **Kolomiets A. V.**, Yartys V. A., Delaplane R. G., Rundlöf H. Crystal structure and thermal desorption properties of $HoNiAlD_{1.2}$ // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2004. – Т. 384, № 1. – С. 115-120.
11. **Kolomiets A. V.**, Miliyanchuk K., Galadzhun Y., Havela L., Vejpravova J. PrNi and CeNi hydrides with extremely high H-density // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2005. – Т. 402, № 1-2. – С. 95-97.
12. Kolwicz-Chodak L., Tarnawski Z., Figiel H., Budziak A., Dawid T., Havela L., **Kolomiets A.**, Kim-Ngan N. T. H. Specific heat anomalies in $RMn_2(H,D)_x$ hydrides // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2005. – Т. 404-406. – С. 51-54.
13. Tarnawski Z., Kolwicz-Chodak L., Figiel H., Budziak A., Havela L., Vejpravova J., **Kolomiets A.**, Sechovský V., Kim-Ngan N. T. Specific heat of $TbMn_2(H,D)_2$ // *Physica B: Condensed Matter*. – 2005. – Т. 355, № 1-4. – С. 202-206.
14. **Kolomiets A. V.**, Griveau J. C., Klosek V., Faure P., Genestier C., Baclet N., Wastin F. Resistivity of $Pu_{0.76}Am_{0.24}$ under pressure // *High Pressure Research*. – 2006. – Т. 26, № 4. – С. 523-527.

15. Havela L., Honda F., Griveau J.-C., Andreev A. V., **Kolomiets A.**, Sechovský V. Non-Fermi liquid behaviour in UCoAl: Pressure variations // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2006. – T. 408-412. – C. 1316-1319.
16. Mihalik M., **Kolomiets A.**, Griveau J. C., Andreev A. V., Sechovský V. Magnetism of UCo₂Si₂ single crystal studied under applied magnetic field and hydrostatic pressure // *High Pressure Research*. – 2006. – T. 26, № 4. – C. 479-483.
17. Mihalik M., **Kolomiets O.**, Griveau J.-C., V. Andreev A., Sechovský V. Magnetism of UCo₂Si₂ Single Crystal Studied under Applied Magnetic Field and Hydrostatic Pressure // *Journal of the Physical Society of Japan*. – 2007. – T. 76, № Suppl.A. – C. 54-55.
18. **Kolomiets A. V.**, Griveau J. C., Havela L., Andreev A. V., Sechovský V. Pressure tuning of the non-Fermi liquid state in UCo_{0.95}Fe_{0.05}Al // *Journal of Physics: Conference Series*. – 2008. – T. 121, № 3. – C. 032012.
19. **Kolomiets A. V.**, Griveau J. C., Heathman S., Shick A. B., Wastin F., Faure P., Klosek V., Genestier C., Baclet N., Havela L. Pressure-induced americium valence fluctuations revealed by electrical resistivity // *EPL (Europhysics Letters)*. – 2008. – T. 82, № 5. – C. 57007.
20. **Kolomiets A. V.**, Havela L., Pospisil J. The effect of hydrogenation on magnetic interactions in CeNi // *Journal of Physics: Condensed Matter*. – 2009. – T. 21, № 44. – C. 446003.
21. Adamska A. M., **Kolomiets A. V.**, Pospíšil J., Havela L. Magnetism in hydrogenated UTGe compounds // *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*. – 2010. – T. 9. – C. 012051.
22. Adamska A. M., **Kolomiets A. V.**, Pospíšil J., Havela L. Magnetism of UTGe compounds tuned by hydrogen absorption // *Journal of Physics: Conference Series*. – 2010. – T. 200, № 1. – C. 012002.
23. Adamska A. M., Havela L., Błachowski A., Ruebenbauer K., Waerenborgh J. C., Kim-Ngan N.-T. H., **Kolomiets A. V.** Hydrogen absorption and ⁵⁷Fe Mössbauer effect in UFeGe // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2011. – T. 509, № 18. – C. 5453-5459.
24. **Kolomiets A. V.**, Masková S., Havela L., Matej Z., Kuzel R. Effect of hydrogenation on the crystal structure of La₂Pd₂In // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2011. – T. 509, № 10. – C. 4185-4189.
25. Mašková S., Adamska A. M., Havela L., Kim-Ngan N. T. H., Przewoznik J., Danis S., Kothapalli K., **Kolomiets A. V.**, Heathman S., Nakotte H., Bordallo H. Lattice anisotropy in uranium ternary compounds: UTX // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2012. – T. 522, № 0. – C. 130-135.
26. **Kolomiets A.**, Havela L., Prchal J., Andreev A. Anomalous increase of T_C in UGa₂ under pressure // *Journal of the Korean Physical Society*. – 2013. – T. 62, № 10. – C. 1572-1574.
27. Mašková S., Havela L., Daniš S., Llobet A., Nakotte H., Kothapalli K., Černý R., **Kolomiets A.** Impact of hydrogen absorption on crystal structure and magnetic properties of geometrically frustrated Nd₂Ni₂In // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2013. – T. 566. – C. 22-30.
28. Mašková S., Havela L., **Kolomiets A.**, Miliyanchuk K., Andreev A. V., Nakotte H., Peterson J., Skourski Y., Yasin S., Zherlitsyn S., Wosnitza J. Onset of magnetic order in

- $U_2(Ni_{1-x}Fe_x)_2Sn-H$ // Journal of the Korean Physical Society. – 2013. – T. 62, № 10. – С. 1542-1546.
29. Mašková S., **Kolomiets A.**, Havela L., Andreev A. V., Svoboda P., Nakotte H., Černý R. Hydrogen absorption in RE_2T_2In compounds // Journal of Alloys and Compounds. – 2013. – T. 580. – С. S105-S108.
30. Maskova S., **Kolomiets A. V.**, Havela L., Andreev A. V., Svoboda P., Skourski Y. Magnetic Properties of Tb_2Pd_2In ; Single Crystal Study // Solid State Phenomena. – 2013. – T. 194. – С. 58-61.
31. Havela L., Maskova S., Adamska A., **Kolomiets A. V.**, Kim-Ngan N. T. H., Daniš S., Heathman S., Kothapalli K., Nakotte H., Bordallo H. Lattice and Magnetic Anisotropies in Uranium Intermetallic Compounds // Solid State Phenomena. – 2013. – T. 194. – С. 75-79.
32. **Kolomiets A. V.**, Griveau J. C., Prchal J., Andreev A. V., Havela L. Variations of magnetic properties of UGa_2 under pressure // Physical Review B. – 2015. – T. 91, № 6. – С. 064405.
33. Mašková S., **Kolomiets A.**, Havela L., Andreev A. V., Svoboda P. Impact of hydrogen absorption on crystal structure and magnetic properties of RE_2T_2X compounds // Journal of Alloys and Compounds. – 2015. – T. 645. – С. S76-S79.
34. Havela L., **Kolomiets A. V.**, Andreev A. V., Griveau J. C., Honda F., Arnold Z. Extended stability range of the non-Fermi liquid phase in $UCoAl$ // Journal of Physics: Condensed Matter. – 2018. – T. 30, № 38. – С. 385601.
35. Mašková S., Andreev A. V., Skourski Y., Yasin S., Gorbunov D. I., Zherlitsyn S., Nakotte H., Kothapalli K., Nasreen F., Cupp C., Cao H. B., **Kolomiets A.**, Havela L. U_2Ni_2Sn and the origin of magnetic anisotropy in uranium compounds // Physical Review B. – 2019. – T. 99, № 6. – С. 064415.
36. **Kolomiets A. V.**, Havela L., Andreev A. V., Miliyanchuk K., Heathman S., Goto T. High-field and high-pressure studies of $UPdSi$ and $UNiSi$ hydrides. *International Conference on Magnetism, ICM 2003: Proceedings of the International Conference on Magnetism, ICM 2003, Rome, Italy, July 27 – August 1, 2003.*
37. **Kolomiets A. V.**, Griveau J. C., Klosek V., Faure P., Genestier C., Baclet N., Wastin F. Resistivity of $Pu_{0.76}Am_{0.24}$ under pressure. *The 44th International Conference of the European High-Pressure Research Group: Proceedings of the The 44th International Conference of the European High-Pressure Research Group, Prague, Czech Republic, September 4-8, 2006.*
38. Mihalik M., **Kolomiets A.**, Griveau J. C., Andreev A. V., Sechovský V. Magnetism of UCo_2Si_2 single crystal studied under applied magnetic field and hydrostatic pressure. *The 44th International Conference of the European High-Pressure Research Group: Proceedings of the The 44th International Conference of the European High-Pressure Research Group, Prague, Czech Republic, September 4-8, 2006.*
39. **Коломієць О. В.** Вплив наводнення на магнітні властивості $UNiAl$. *Фізика конденсованих систем та прикладне матеріалознавство: Proceedings of the Фізика конденсованих систем та прикладне матеріалознавство, Львів, Україна, 11-13 жовтня, 2007.*
40. **Kolomiets A. V.**, Andreev A. V., Havela L. Magnetic properties of a $UCoSn$ single crystal extracted from ingot by hydrogenation. *38èmes Journées des Actinides:*

Proceedings of the 38èmes Journées des Actinides, Wrocław, Poland, April 12-15, 2008. C. S-17.

41. **Kolomiets A. V.**, Griveau J. C., Havela L., Andreev A. V., Sechovský V. Pressure tuning of the non-Fermi liquid state in $\text{UCo}_{0.95}\text{Fe}_{0.05}\text{Al}$. *Joint 21st AIRAPT and 45th EHPRG International Conference on High Pressure Science and Technology*: Proceedings of the Joint 21st AIRAPT and 45th EHPRG International Conference on High Pressure Science and Technology, Catania, Italy, September 17-21, 2007.
42. Havela L., **Kolomiets A. V.**, Prchal J., Andreev A. V. Strengthening of magnetic interactions in UGa_2 under pressure. *42èmes Journées des Actinides*: Proceedings of the 42èmes Journées des Actinides, Bristol, United Kingdom, April 18-21 2012.
43. Mašková S., Havela L., **Kolomiets A.**, Peterson J., Nakotte H., Miliyanchuk K., Andreev A. V. Suppression of magnetic order in $\text{U}_2(\text{Ni}_{1-x}\text{Fe}_x)_2\text{Sn}$. *42èmes Journées des Actinides*: Proceedings of the 42èmes Journées des Actinides, Bristol, United Kingdom, April 18-21 2012.
44. Havela L., Mašková S., Adamska A., **Kolomiets A. V.**, Kim Ngan N. H., Danis S., Heathman S., Kothapalli K., Nakotte H., Bordallo H. Lattice and Magnetic Anisotropies in Uranium Intermetallic Compounds. *18th International Conference on Solid Compounds of Transition Elements*: Proceedings of the 18th International Conference on Solid Compounds of Transition Elements, Lisbon, Portugal, March 31- April 05, 2012. C. SUN_O10.
45. Mašková S., **Kolomiets A.**, Havela L., Andreev A. V., Svoboda P., Skourski Y. Magnetic properties of $\text{Tb}_2\text{Pd}_2\text{In}$; single crystal study. *18th International Conference on Solid Compounds of Transition Elements*: Proceedings of the 18th International Conference on Solid Compounds of Transition Elements, Lisbon, Portugal, March 31- April 05, 2012. C. SUN_O8.
46. Havela L., **Kolomiets A.**, Prchal J., Andreev A. V. Anomalous increase of T_C in UGa_2 under pressure. *The 19th International Conference on Magnetism with Strongly Correlated Electron Systems*: Proceedings of the The 19th International Conference on Magnetism with Strongly Correlated Electron Systems, Busan, Korea, July 8-13, 2012. C. 172.
47. Mašková S., Havela L., **Kolomiets A.**, Andreev A. V., Nakotte H., Peterson J., Skourski Y., Yasin S., Zherlitsyn S., Wosnitza J. Anomalous increase of T_C in UGa_2 under pressure. *The 19th International Conference on Magnetism with Strongly Correlated Electron Systems*: Proceedings of the The 19th International Conference on Magnetism with Strongly Correlated Electron Systems, Busan, Korea, July 8-13, 2012. C. 173.
48. Maskova S., Havela L., **Kolomiets O.**, Andreev A. V., Svoboda P. Anisotropic properties of $\text{Tb}_2\text{Pd}_2\text{In}$ single crystal. *The 19th International Conference on Magnetism with Strongly Correlated Electron Systems*: Proceedings of the The 19th International Conference on Magnetism with Strongly Correlated Electron Systems, Busan, Korea, July 8-13, 2012. C. 148.
49. **Kolomiets A.**, Havela L., Prchal J., Andreev A. V. The increase of the Curie temperature in UGa_2 under pressure. *PCFES 10, Prague Colloquium on the f-electron Systems* Proceedings of the PCFES 10, Prague Colloquium on the f-electron Systems Prague, Czech Republic, August 21-24, 2012.

50. Mašková S., **Kolomiets A. V.**, Svoboda P., Havela L. Studium měrných tepel intermetalických sloučenin typu 221. *34. International Czech and Slovak calorimetric seminar: Proceedings of the 34. International Czech and Slovak calorimetric seminar, Harrachov, Czech Republic, May 05- June 1, 2012.*
51. **Kolomiets A. V.**, Prchal J., Griveau J. C., Havela L., Andreev A. V. The increase of the Curie temperature of UGa_2 at high pressure. *9th International Conference on the Chemistry and Physics of the Actinide Elements: Proceedings of the 9th International Conference on the Chemistry and Physics of the Actinide Elements, Karlsruhe, Germany, July, 21-26, 2013. C. 9.*
52. Maskova S., Havela L., **Kolomiets A.**, Miliyanchuk K., Andreev A. V., Nakotte H., Peterson J. Impact of hydrogen absorption on onset of magnetism in $U_2(Ni_{1-x}Fe_x)_2Sn$. *9th International Conference on the Chemistry and Physics of the Actinide Elements: Proceedings of the 9th International Conference on the Chemistry and Physics of the Actinide Elements, Karlsruhe, Germany, July, 21-26, 2013. C. 30.*
53. Havela L., Mašková S., Svoboda P., Miliyanchuk K., **Kolomiets A.** Structure and magnetism of R_2T_2X compounds and their hydrides: comparison of lanthanides and actinides. *XII International Conference On Crystal Chemistry Of Intermetallic Compounds: Proceedings of the XII International Conference On Crystal Chemistry Of Intermetallic Compounds, Lviv, Ukraine, September 22-26, 2013. C. 16.*
54. **Kolomiets A. V.**, Prchal J., Griveau J. C., Havela L., Andreev A. V. Pressure effect on the magnetic properties of UGa_2 . *XII International Conference On Crystal Chemistry Of Intermetallic Compounds: Proceedings of the XII International Conference On Crystal Chemistry Of Intermetallic Compounds, Lviv, Ukraine, September 22-26, 2013. C. 158.*
55. Mašková S., Havela L., Miliyanchuk K., **Kolomiets A.**, Nakotte H., Peterson J. Formation of a new magnetic phase due to hydrogenation in $U_2(Ni,Fe)_2Sn$ system. *XII International Conference On Crystal Chemistry Of Intermetallic Compounds: Proceedings of the XII International Conference On Crystal Chemistry Of Intermetallic Compounds, Lviv, Ukraine, September 22-26, 2013. C. 39.*
56. **Kolomiets A. V.**, Griveau J. C., Prchal J., Andreev A. V., Havela L. Pressure-induced strengthening and subsequent suppression of the ferromagnetic interactions in UGa_2 . *PCFES 11, Prague Colloquium on the f-electron Systems Proceedings of the PCFES 11, Prague Colloquium on the f-electron Systems Prague, Czech Republic, July 2-5, 2014. C. O-16.*
57. Maskova S., Havela L., **Kolomiets A. V.**, Svoboda P., Janu Z. Peculiar magnetic properties of selected RE-compounds with 221 composition. *PCFES 11, Prague Colloquium on the f-electron Systems Proceedings of the PCFES 11, Prague Colloquium on the f-electron Systems Prague, Czech Republic, July 2-5, 2014. C. O-27.*
58. **Kolomiets A. V.**, Mašková S., Havela L. Magnetic properties of $U_2(Fe,Ni)_2Sn$ intermetallics and their hydrides. *45èmes Journées des Actinides: Proceedings of the 45èmes Journées des Actinides, Prague, Czech Republic, April 15-19, 2015. C. P-08.*
59. Mašková S., Miliyanchuk K., **Kolomiets A. V.**, Yartys V. A., Giovannini M., Havela L. Hydrogen absorption in RE_2T_2X compounds with Mo_2FeB_2 structure. *XIII International Conference On Crystal Chemistry Of Intermetallic Compounds: Proceedings of the XIII International Conference On Crystal Chemistry Of Intermetallic Compounds, Lviv, Ukraine, September 25-29, 2016. C. O13.*

60. Havela L., **Kolomiets A. V.**, Andreev A. V., Griveau J. C., Honda F., Arnold Z. Extended stability range of the Non-Fermi liquid phase in UCoAl. *PCFES 12, Prague Colloquium on the f-electron Systems* Proceedings of the PCFES 12, Prague Colloquium on the f-electron Systems Prague, Czech Republic, July 4-7, 2018. C. 03_01.
61. Maskova-Cerna S., Andreev A. V., Nakotte H., Kothapalli K., **Kolomiets A. V.**, Havela L. Magnetic and lattice anisotropies in U-compounds: U₂Ni₂Sn. *XIV International Conference On Crystal Chemistry Of Intermetallic Compounds*: Proceedings of the XIV International Conference On Crystal Chemistry Of Intermetallic Compounds, Lviv, Ukraine, September 22-26, 2019. C. O16.
62. **Kolomiets A. V.**, Mašková S., Halevy I., Prchal J., Valenta J., Havela L., Andreev A. V. Influence of pressure on the resistivity of U₂Ni₂Sn. *XIV International Conference On Crystal Chemistry Of Intermetallic Compounds*: Proceedings of the XIV International Conference On Crystal Chemistry Of Intermetallic Compounds, Lviv, Ukraine, September 22-26, 2019. C. O17.
63. Halevy I., **Kolomiets A. V.**, Mašková S., Andreev A. V., Havela L. Preliminary resistivity results on U₂Ni₂Sn single crystals. *49èmes Journées des Actinides*: Proceedings of the 49èmes Journées des Actinides, Erice, Italy, April, 14-18, 2019. C. 117-118.
64. Mašková S., Andreev A. V., Skourski Y., Yasin S., Zherlitsyn S., Nakotte H., Kothapalli K., Nasreen F., Cupp C., Cao H. B., Gorbunov D. I., **Kolomiets A. V.**, Sandratskii L., Havela L. U₂Ni₂Sn: two-ion magnetic anisotropy. *49èmes Journées des Actinides*: Proceedings of the 49èmes Journées des Actinides, Erice, Italy, April, 14-18, 2019. C. 30-31.

АНОТАЦІЯ

Коломієць О.В. Вплив тиску і наводнення на магнітні властивості f-електронних сполук. – Рукопис.

Дисертація на здобуття наукового ступеня доктора фізико-математичних наук за спеціальністю 01.04.11 - магнетизм. – Інститут магнетизму Національної академії наук України та Міністерства освіти і науки України, Київ, 2021.

У дисертації розв’язана наукова та прикладна проблема експериментального та теоретичного дослідження впливу структурних змін внаслідок наводнення та прикладання зовнішнього тиску на фізичні властивості f-електронних сполук. Вивчений вплив обох цих чинників на структуру, магнітні, транспортні та термодинамічні властивості та обґрунтована можливість застосування наводнення як аналогу ефективного «від’ємного» тиску, який доповнює дію зовнішнього тиску і тим самим подвоює діапазон змін міжатомних віддалей у досліджуваних сполуках без необхідності легування чи втрати кристалічності.

Сполуки із 4f- та 5f-електронними елементами, рідкісними землями та ураном, розглянуті в мажах єдиного підходу, зосередженого на міжатомних віддальях та їх впливі на електронну структуру. Показано, що у гідридах f-електронних сполук роль зв’язків метал-водень є вторинною.

Вперше був отриманий ряд металогідридів різного складу та кристалічної структури, і проведені детальні дослідження їх фізичних властивостей.

Продемонстрований зв'язок між змінами властивостей внаслідок поглинання водню чи стискання кристалічної ґратки та локалізацією f-електронних станів вихідних сполук.

Ключові слова: f-електрони, інтерметаліди урану, металогідриди, високий тиск, магнітні властивості, спінові флуктуації, електронна густина, локалізація.

АННОТАЦИЯ

Коломиец А.В. Влияние давления и насыщения водородом на магнитные свойства f-электронных соединений. – Рукопись.

Диссертация на соискание научной степени доктора физико-математических наук по специальности 01.04.11 - магнетизм. – Институт магнетизма Национальной академии наук и Министерства образования Украины, Киев, 2021.

В диссертации решена научная и прикладная проблема экспериментального и теоретического исследования влияния структурных изменений в результате наводнения и приложения внешнего давления на физические свойства f-электронных соединений. Изучено влияние обоих этих факторов на структуру, магнитные, транспортные и термодинамические свойства и обоснованная возможность применения насыщения водородом как аналога эффективного "отрицательного" давления, который дополняет действие внешнего давления и тем самым удваивает диапазон изменений межатомных расстояний в исследуемых соединениях без необходимости легирования или потери кристалличности.

Соединения с 4f- и 5f-электронными элементами, редкими землями и ураном, рассмотренные в рамках единого подхода, сосредоточенного на межатомных расстояниях и их влиянии на электронную структуру. Показано, что в гидридах f-электронных соединений роль связей металл-водород вторична.

Впервые был полученный ряд металогидридов разного с разным составом и кристаллической структурой, и проведенные детальные исследования их физических свойств.

Продемонстрирована связь между изменением этих свойств при поглощении водорода или сжатии кристаллической решетки и локализацией f-электронных состояний исходных соединений

Ключевые слова: f-электроны, интерметаллиды урана, металогидриды, высокое давление, магнитные свойства, спиновые флуктуации, электронная плотность, локализация.

ABSTRACT

Kolomiyets O.V. The effect of pressure and hydrogenation on the magnetic properties of the f-electron compounds. – Qualification scientific work with the manuscript copyright.

The thesis for the Doctor of Science in Physics and Mathematics scientific degree on specialization 01.04.03 «Magnetism» – Institute of Magnetism of the National Academy of Science of Ukraine and the Ministry of Education of Ukraine, Kyiv, 2021.

The Thesis solves the important scientific and applied problem of the experimental and theoretical investigation of the influence of the structural changes due to the hydrogenation and the external compression on the physical properties of the f-electron compounds. The influence on the crystal structure, magnetic, transport and thermodynamic properties of both methods of the lattice modification has been studied. It has been shown that the hydrogenation could be used as the effective 'negative' pressure agent, which is complementary to the external pressure, thus doubling the range, in which the interatomic distances could be varied during the studies of the f-electron compounds without the necessity to alloy them and without the loss of the crystallinity.

The compounds with the 4f- and 5f-electron elements, the rare earths and uranium, have been studied within the unified framework focused on the interatomic distances and their effect on the electronic structure. It has been shown that in the hydrides of the f-electron compounds the role of the metal-hydrogen bonding is secondary.

The substantial number of the metal hydrides with the different composition and crystal structure have been synthesized for the first time, their physical properties have been studied in detail.

It has been shown that in both groups of the compounds, with the 4f- and the 5f-electrons, the primary parameter, which determines the effect of the hydrogenation on the magnetism, is the localization of the f-states in a parent compound. In the case of the rare-earth intermetallics with the single magnetic sublattice the hydrogen absorption typically leads to the suppression of the magnetic interactions if the 4f-states are localized prior to it. The magnetic moments of such states are not affected by hydrogen. In the mixed-valence intermetallics the lattice expansion due to the hydrogenation stabilizes the valence state of the rare-earth ions. In the compounds with the 3d- as well as the 4f- magnetic sublattices the hydrogenation can substantially increase the magnetic ordering temperatures should the lattice expansion favor the stabilization or the increase of the magnetic moments of the 3d metal as in case of magnesium. The typical lattice expansion $\Delta V/V$, which accompanies the hydrogenation, is in the range of +5%...+10%, and in case of RNi +30%, but despite that the hydrides remain crystalline.

The hydrogenation of the uranium intermetallics produces the similar lattice expansion of +5%...+10% and systematically leads to the strengthening of the magnetic exchange interactions for different compositions or structure types of the parent compounds. The subsequent increase of the magnetic ordering temperatures could be 3-fold or even more, whereas the magnetic moments of uranium remain almost unchanged. The stability of the uranium magnetic moments was also observed in the hydrogen-free uranium intermetallics under pressures up to 10 GPa.

This pressure dependence of the magnetic ordering temperatures in the uranium compounds has been studied up to 15 GPa using the resistivity measurement on the single crystals in order to account for the magnetocrystalline anisotropy, which is typical for this family of materials. The character of the pressure dependence of the magnetic ordering temperatures in the uranium intermetallics is strongly dependent on their hybridization with the 5f as well as the ligand states. It has been shown that for the weak hybridization the increase of pressure leads to the increase of the magnetic ordering temperature by as high as 20%, which is followed by the steep drop at the further pressure increase. The

compression of the uranium intermetallics with the strongly hybridized 5f-states suppresses the magnetic phase transitions from the very beginning.

The change of the magnetic ordering both in the 5f hydrides and the hydrogen-free intermetallics under pressure has been interpreted as the result of the changes of the hybridization due to the lattice expansion or compression, respectively. Thus, the primary role of the hydrogenation as the negative pressure agent. The changes of the electron density of in the vicinity of the Fermi level due to metal-hydrogen bonding was secondary.

Keywords: f-electrons, uranium intermetallics, metal hydrides, high pressure, magnetic properties, spin fluctuations, electron density, localization.