

**ЯРОСЛАВЦЕВ Александр Анатольевич**

**СПЕКТРОСКОПИЯ РЕНТГЕНОВСКОГО ПОГЛОЩЕНИЯ СЛОЖНЫХ  
СОЕДИНЕНИЙ НА ОСНОВЕ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ИОНОВ С  
ПРОМЕЖУТОЧНОЙ ВАЛЕНТНОСТЬЮ**

01.04.07 - физика конденсированного состояния

**АВТОРЕФЕРАТ**

диссертации на соискание ученой степени  
кандидата физико-математических наук

Автор:



Москва 2012

Работа выполнена в  
Национальном исследовательском ядерном университете «МИФИ»

Научный руководитель: доктор физико-математических наук, профессор  
Менушенков Алексей Павлович

Официальные оппоненты: доктор физико-математических наук,  
ведущий научный сотрудник ИСФТТ  
НИЦ «Курчатовский институт»  
Паршин Петр Петрович;

доктор физико-математических наук,  
профессор кафедры физико-технических проблем  
метрологии НИЯУ МИФИ  
Троян Виктор Иванович

Ведущая организация: Институт общей физики им. А.М. Прохорова РАН

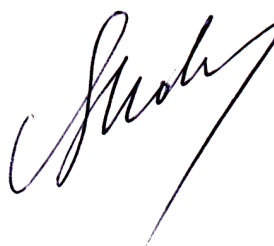
Защита состоится «26» декабря 2012 г. в 15 часов 00 минут  
на заседании диссертационного совета Д 212.130.06 при НИЯУ МИФИ  
по адресу: 115409, Москва, Каширское шоссе, д. 31., ауд. К-608

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке НИЯУ МИФИ.

Автореферат разослан «\_\_\_» \_\_\_\_\_ 2012 г.

Просим принять участие в работе совета или прислать отзыв в двух  
экземплярах, заверенный печатью организации, по адресу НИЯУ МИФИ.

Ученый секретарь диссертационного совета  
НИЯУ МИФИ, д.ф.-м.н., профессор



В.П. Яковлев

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность. Исследование свойств соединений переходных и редкоземельных металлов – сложная многочастичная задача, имеющая дело с сильно взаимодействующими многоэлектронными системами. Физику этих соединений невозможно адекватно описать как на языке эффективного одноэлектронного потенциала, так и на языке простой зонной теории. Открытие множества необычных эффектов в соединениях *d*- и *f*-металлов за последние десятилетия стимулировало развитие этой широкой области физики твердого тела во всех отношениях: усовершенствованы теоретические модели, разработаны новые методы компьютерного моделирования, усовершенствованы традиционные экспериментальные методики и развиты новые уникальные методы исследований.

Интерес к этим материалам обусловлен также их постоянно расширяющимся практическим применением, потому что именно переходные металлы, такие как железо, медь, никель и др., а также их соединения максимально широко используются во всех отраслях человеческой деятельности благодаря своим уникальным механическим, магнитным и транспортным свойствам. Постоянные магниты на основе соединений *4f*- и *3d*-металлов, синтезированные в течение нескольких последних десятилетий, обладают рекордными магнитными характеристиками. В высококоэрцитивных соединениях типа  $\text{SmCo}_5$  и  $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$  гигантская одноосная магнитная анизотропия подсистемы Sm удачно сочетается с сильными обменными взаимодействиями в подсистеме Co. А высокоэнергоемкие постоянные магниты на основе открытого не так давно сплава  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  используются сейчас настолько широко, что их можно встретить везде, от сердечников мощных поворотных магнитов ускорителей заряженных частиц до жестких дисков персональных компьютеров и даже детских игрушек.

Особые свойства соединений редкоземельных элементов (РЗЭ) возникают по причине частичной заселенности внутренней *4f*-оболочки. Волновые функции *4f*-электронов локализованы в узлах кристаллической

решетки, и их прямое пересечение пренебрежимо мало. Электроны  $4f$ -оболочки обладают небольшой энергией связи с атомным ядром, что способствует их переходу в зону проводимости, но кулоновское взаимодействие между  $f$ -электронами и электронами проводимости этому препятствует. Игра противоположных тенденций к локализации и делокализации  $4f$ -электронов в некоторых соединениях РЗЭ приводит к большому количеству необычных физических эффектов, таких, как эффект Кондо, системы с тяжелыми фермионами, состояние с промежуточной валентностью (ПВ), многочисленные магнитные переходы, состояние типа квантовой критической точки, необычная сверхпроводимость и др. Эти свойства находятся в сильной зависимости от химического окружения, внешнего давления и температуры.

В фокусе данной работы находятся три типа интерметаллических соединений РЗЭ церия и европия с  $d$ -металлами, обладающие различными магнитными свойствами и другими характерными особенностями. Среди них квазибинарные соединения на основе  $CeNi$ , которые относятся к кондо-решеткам со сложной взаимосвязью магнитных и транспортных свойств. Интерметаллиды  $Ce-Ru-Ga$  относятся к небольшому числу систем, в которых формируются нетипичные для металлического типа связи межатомные расстояния  $Ce-Ru$ , существенно более короткие, чем сумма ковалентных радиусов атомов церия и рутения. Фосфиды  $RCO_2P_2$  являются зонными магнетиками, главная особенность которых заключается в процессе формирования основного состояния за счет взаимодействия магнитных подрешеток локализованных  $4f$ - и делокализованных  $3d$ -электронов. Объединяет все три системы существенная роль, которую в формировании всех перечисленных свойств играет нестабильность  $4f$ - электронной оболочки. Своего рода “индикаторами” этой нестабильности являются свойства электронной и кристаллической структур этих соединений, проявляемые на локальном уровне, включая промежуточную валентность и особенности локального окружения РЗЭ-ионов.

В связи с этим, в качестве основных экспериментальных методик были использованы локально-чувствительные методы: рентгеновская спектроскопия

поглощения – XAFS (X-ray Absorption Fine Structure) и резонансное неупругое рентгеновское рассеяние – RIXS (Resonant Inelastic X-ray Scattering), получившие признание, как одни из самых эффективных на сегодняшний день методик исследования свойств систем с сильными электронными корреляциями. XAFS-спектроскопию принято подразделять на EXAFS (Extended X-ray Absorption Fine Structure) – протяженную тонкую структуру рентгеновских спектров поглощения и околопороговую область – XANES (X-ray Absorption Near Edge Structure). EXAFS спектроскопия, в отличие от интегральных методик, таких как рассеяние нейтронов или рентгеновская дифракция, чувствительна к локальной атомной структуре соединения, XANES и RIXS чувствительны к электронной структуре вещества, например, к мгновенной картине эффективной валентности РЗЭ-иона. Важным преимуществом XAFS и RIXS перед другими видами спектроскопии, например, рентгеновской фотоэлектронной, является чувствительность к объемным свойствам исследуемых материалов.

Целью настоящей работы является выявление роли особенностей локальной электронной и локальной кристаллической структур в формировании основных макроскопических свойств интерметаллических систем  $\text{Ln}_x\text{Ce}_{1-x}\text{Ni}$  ( $\text{Ln} = \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Gd}$ ),  $\text{Ce-Ru-Ga}$  и  $\text{RCO}_2\text{P}_2$  ( $\text{R} = \text{La}, \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Eu}$ ). Исследования проводились методами XAFS-спектроскопии и RIXS с использованием синхротронного излучения.

Для достижения поставленной цели были решены следующие задачи:

1. Методом XANES-спектроскопии исследованы температурные и концентрационные зависимости валентности церия и европия в системах  $\text{Ln}_x\text{Ce}_{1-x}\text{Ni}$  ( $\text{Ln} = \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Gd}$ ),  $\text{Ce}_9\text{Ru}_4\text{Ga}_5$ ,  $\text{Ce}_2\text{Ru}_2\text{Ga}_3$  и  $\text{RCO}_2\text{P}_2$  ( $\text{R} = \text{La}, \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Eu}$ ).
2. Методом RIXS с помощью установления корреляций между интенсивностями вторичной флуоресценции и возбуждающего рентгеновского излучения изучены особенности  $L_3$ -края поглощения европия в соединениях  $\text{RCO}_2\text{P}_2$  ( $\text{R} = \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Eu}$ ). Применение двухфотонной

спектроскопии RIXS позволило уменьшить ширину спектральных максимумов по сравнению с данными XANES спектроскопии и получить значения валентности европия с высокой точностью.

3. Методом EXAFS-спектроскопии выше краев поглощения  $K$ -Co и  $L_3$ -Pr изучены особенности локального окружения кобальта в системе  $\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{Co}_2\text{P}_2$  и празеодима в системе  $\text{Pr}_{1-x}\text{Eu}_x\text{Co}_2\text{P}_2$ . Получены температурные и концентрационные зависимости локальных расстояний, факторов Дебая-Валлера межатомных связей. Установлена связь между особенностями локальной электронной и локальной кристаллической структур.
4. На основании полученных результатов для каждого из трех типов исследованных систем сделаны выводы о взаимосвязи локальной структуры и физических свойств, в том числе особенностей магнитного упорядочения.

#### Научная новизна работы.

1. Впервые с помощью XANES-спектроскопии получены температурные и концентрационные зависимости промежуточной валентности церия в квазибинарных интерметаллидах  $\text{Ln}_x\text{Ce}_{1-x}\text{Ni}$  ( $\text{Ln} = \text{Gd}, \text{Pr}, \text{Nd}$ ). Обнаружено, что во всех исследованных соединениях валентность церия нецелочисленна. Наличие в решетке ионов церия в состоянии с промежуточной валентностью или немагнитных ионов  $\text{Ce}^{4+}$  показывает, что упорядочение магнитных моментов церия в этих соединениях, вероятно, нестабильно в отличие от наблюдаемого упорядочения магнитных моментов Gd, Pr и Nd.
2. Впервые методом XANES-спектроскопии исследовано валентное состояние церия в тройных интерметаллидах Ce-Ru-Ga. Установлено, что в двух исследованных образцах средняя валентность церия превышает +3. Это говорит о существовании состояния с промежуточной или смешанной валентностью церия в системах данного типа. Настоящий факт объясняет наличие коротких межатомных связей Ce-Ru вследствие уменьшения

радиуса ионов церия по сравнению с  $Ce^{3+}$ , а также, возможно, частичной гибридизации между уровнями  $4f-Ce$  и  $4d-Ru$ .

3. Впервые валентное состояние европия и церия подробно исследовано с помощью RIXS и XANES-спектроскопии в зависимости от температуры и состава в ряде фосфидов РЗЭ и кобальта  $RCo_2P_2$  ( $R = La, Ce, Pr, Nd, Eu$ ) со структурой типа  $ThCr_2Si_2$ . Установлено, что валентность  $Eu$  превышает +2 даже в недопированном  $EuCo_2P_2$ , несмотря на наблюдаемое в этом соединении антиферромагнитное упорядочение европиевой подрешетки. Обнаружены корреляции между температурными и концентрационными зависимостями валентности  $Eu$  и  $Ce$  и длинами межатомных связей  $R-Co$  и  $Co-Co$ . Полученные данные свидетельствуют о гибридизации частично локализованной  $4f$ -орбитали РЗЭ с  $3d$ -подзоной  $Co$ , воздействующей на электронную зонную структуру, и, как следствие, на тип магнитного упорядочения в системах  $RCo_2P_2$ .

Научная и практическая ценность. Результаты проведенных в диссертационной работе исследований имеют фундаментальное значение, поскольку вносят существенный вклад в понимание процессов формирования промежуточновалентного состояния редкоземельных ионов в их соединениях с  $d$ -металлами. Полученные результаты важны для дальнейшего развития и систематизации представлений о связи между магнитными свойствами и особенностями локальной кристаллической и электронной структур, определяемыми, в частности, промежуточной валентностью  $4f$ -элементов в сильнокоррелированных соединениях  $4f$ - и  $3d$ -металлов различного типа. Результаты работы расширяют круг соединений, для которых характерно состояние с промежуточной и смешанной валентностью, и способствуют решению задачи создания на основе соединений  $4f$ - и  $3d$ -металлов новых материалов с различными типами магнитного упорядочения.

### Основные положения, выносимые на защиту.

1. В соответствии с результатами XAFS- спектроскопии сжатие решетки в интерметаллических соединениях за счет как химического давления, так и уменьшения температуры, приводит к росту эффективной валентности европия и церия.
2. Во всех исследованных соединениях на основе CeNi, так же, как и в интерметаллидах Ce-Ru-Ga ионы церия находятся в состоянии с промежуточной или смешанной валентностью, что препятствует упорядочению их магнитных моментов и приводит к появлению аномально коротких межатомных связей Ce-Ru.
3. Использование двухфотонного метода резонансного неупругого рентгеновского рассеяния (RIXS) обеспечивает преимущество в точности определения промежуточной валентности редкоземельных ионов вследствие уменьшения ширины спектральной линии.
4. В редкоземельных фосфидах кобальта  $La_{1-x}Ce_xCo_2P_2$  и  $(Pr,Nd)_{1-x}Eu_xCo_2P_2$ , относящихся к зонным магнетикам, промежуточная валентность церия и европия указывает на частичную гибридизацию  $4f$ -уровня РЗЭ с  $3d$ -подзоной Co, которая определяет тип магнитного упорядочения в  $RCo_2P_2$ .

Достоверность научных результатов основана на применении уникальных научно-обоснованных и взаимодополняющих методов исследования. В процессе получения информации из экспериментальных данных EXAFS и XANES спектроскопии и RIXS использовались многократно апробированные научными коллективами методики анализа. Основные результаты соответствуют теоретическим представлениям об исследуемых веществах и согласуются с данными, полученными иными экспериментальными методиками.

Личный вклад соискателя. Все результаты, представленные в работе, получены соискателем лично, либо в соавторстве при его непосредственном участии.



Объем и структура работы. Диссертация состоит из введения, пяти глав, заключения и списка цитируемой литературы из 154 наименований. Общий объем работы составляет 146 страниц, включая 50 иллюстраций и 3 таблицы.

Апробация работы. Основные результаты работы были представлены на 15-й международной конференции по рентгеновской спектроскопии поглощения XAFS15 (Пекин, Китай, 2012 г.), 3-м и 4-м международных симпозиумах по взаимосвязи макроскопических и структурных свойств в конденсированных средах SPSSM (Штутгарт, Германия, 2010 г.; Бордо, Франция, 2012 г.), 18-й международной конференции по твердым соединениям переходных элементов SCTE 2012 (Лиссабон, Португалия), Московском международном симпозиуме по магнетизму (Москва, МГУ, 2011 г.), VIII национальной конференции «Рентгеновское, синхротронное излучения, нейтроны и электроны для исследования наносистем и материалов. Нано-Био-Инфо-Когнитивные технологии» РСНЭ–НБИК 2011 г. (Москва), III международной конференции с элементами научной школы для молодых ученых «Функциональные наноматериалы и высокочистые вещества» (Суздаль, 2010 г.), 31-й международной конференции по использованию эффекта Мессбауэра ICAME 2011 (Кобе, Япония), III международном форуме по нанотехнологиям RUSNANOTECH 2010 (Москва), 8-й и 9-й Курчатовской молодежной научной школе (Москва, 2010 и 2011 гг.), 9-м Международном уральском семинаре по радиационной физике металлов и сплавов (Кыштым, Россия, 2011 г.), 242-й национальной встрече Американского химического общества (Денвер, США, 2011 г.), Научных сессиях НИЯУ МИФИ 2011, 2012.

Публикации. По теме диссертационной работы опубликована 21 печатная работа, в том числе 7 статей в реферируемых журналах и 14 тезисов докладов в трудах российских и международных конференций.

## ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении показана актуальность проблемы исследования магнитных соединений переходных и редкоземельных металлов, обосновано использование экспериментальных методик, сформулированы цели и задачи работы.

В главе 1 приведен обзор основных свойств систем с сильной электронной корреляцией. Более подробно рассматривается состояние с промежуточной валентностью, в частности, церия и европия. Во второй половине главы рассматриваются макроскопические магнитные и структурные особенности всех трех исследуемых серий интерметаллических соединений.

Глава 2 посвящена обзору работ по рентгеновской спектроскопии поглощения XAFS и резонансного неупругого рассеяния RIXS: теоретические основы, методы анализа спектров и схемы экспериментальных установок.

В главе 3 приведены результаты исследования валентности церия в серии квазибинарных интерметаллидов  $\text{Ln}_x\text{Ce}_{1-x}\text{Ni}$  ( $\text{Ln} = \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Gd}$ ) методом XANES-спектроскопии.

Эффект Кондо и косвенное обменное взаимодействие (РККИ) являются прямыми конкурентами при формировании магнитного либо немагнитного основного состояния в сильнокоррелированных электронных системах. Между тем, в соединениях с сосуществующими подсистемами валентно-нестабильных ионов и редкоземельных ионов с хорошо локализованными моментами кондовское взаимодействие может способствовать магнитному упорядочению. Недавние эксперименты на квазибинарных соединениях на основе ионов Pr и Gd в немагнитных матрицах CeNi и LaNi показали, что частично делокализованные  $4f$  электроны церия приводят к значительному повышению температуры Кюри для Pr и Gd подрешеток [1,2]. Поэтому представляло интерес точное определение валентности церия в указанных соединениях.

Образцы  $\text{Gd}_x\text{Ce}_{1-x}\text{Ni}$  ( $x = 0.05, 0.15, 0.50, 0.85$ ),  $\text{Pr}_x\text{Ce}_{1-x}\text{Ni}$  ( $x = 0.25, 0.85$ ) и  $\text{Nd}_x\text{Ce}_{1-x}\text{Ni}$  ( $x = 0.25, 0.50, 0.80$ ) были приготовлены сотрудниками кафедры общей химии химического факультета Московского государственного университета им. М.В. Ломоносова с помощью дуговой плавки элементов

высокой чистоты ( $\sim 99.98$ ) в атмосфере аргона и последующего прокалывания полученных слитков в динамическом вакууме при  $600\text{ }^\circ\text{C}$  в течение  $\sim 150$  ч.

XANES-спектры соединений  $\text{Ln}_x\text{Ce}_{1-x}\text{Ni}$  ( $\text{Ln} = \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Gd}$ ) выше  $L_3$ -края поглощения церия ( $5723\text{ эВ}$ ) были получены на линии С накопительного кольца DORIS-III (DESY, Гамбург, Германия), в режиме регистрации полного выхода флуоресценции при различных температурах в диапазоне  $5 - 300\text{ К}$ . Спектры флуоресценции измерялись при помощи 7-ми пиксельного SDD-детектора.

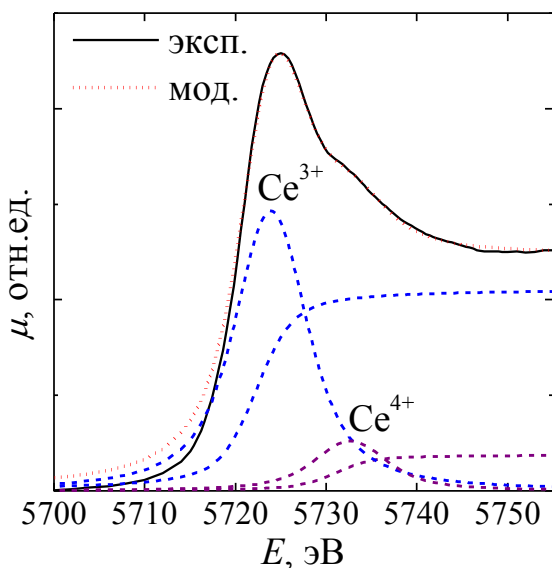


Рис. 1 Пример разложения XANES-спектра  $\text{Gd}_{0.85}\text{Ce}_{0.15}\text{Ni}$  выше края  $L_3$ -Ce на вклады  $\text{Ce}^{3+}$  и  $\text{Ce}^{4+}$  с помощью метода аналитических функций

спектра на комбинацию функций Лоренца и арктангенса с наложенными ограничениями на их полуширину и энергетическое положение (рис. 1). Пики  $\text{Ce}^{3+}$  и  $\text{Ce}^{4+}$  сильно перекрываются, что затрудняет однозначное извлечение спектральных вкладов. Чтобы решить эту проблему, было проделано несколько разложений каждого спектра с небольшими вариациями параметров разложения, таких как ширина лоренциана, интервал между валентными компонентами и др. Таким образом, была получена статистика, позволившая уточнить значения валентности Ce.

Полученные результаты в общем случае отвечают представлению о кристаллохимическом сжатии, как основном механизме изменения эффективной валентности редкоземельных ионов. Введение ионов различного

Все спектры содержат интенсивный пик энергии  $\sim 5723.5\text{ эВ}$ , отвечающей  $L_3$ -Ce краю поглощения трехвалентной электронной конфигурации. Слабо разрешенный вклад конфигурации  $\text{Ce}^{4+}$  при энергии  $\sim 5732\text{ эВ}$  становится заметен при увеличении концентрации допирующего компонента Pr, Nd, Gd. Оценка вкладов компонент, соответствующих различной валентности церия, в экспериментальный XANES-спектр осуществлялась с помощью традиционного разложения [3] сложного

радиуса и охлаждение материала приводит к кристаллохимическому сжатию решетки, способствующему делокализации  $4f$ -состояний и росту эффективной валентности Ce. Для наименьшей концентрации Gd  $x = 0.05$  эффективная валентность церия в образце  $Gd_xCe_{1-x}Ni$  при комнатной температуре составила  $\sim 3.07$ . С повышением концентрации Gd до  $x = 0.85$  валентность монотонно возрастает до  $\sim 3.15$ . В  $Nd_xCe_{1-x}Ni$  валентность изменяется от  $\sim 3.09$  при  $x = 0.25$  до  $\sim 3.16$  при  $x = 0.8$ . В  $Pr_xCe_{1-x}Ni$  валентность церия слабо растет от  $\sim 3.04$  при  $x = 0.25$  до  $\sim 3.08$  при  $x = 0.85$ , и, соответственно, наиболее близка к +3, так как ионные радиусы  $Ce^{3+}$  и  $Pr^{3+}$  очень близки. Температурные зависимости эффективной валентности церия в соединениях  $Gd_xCe_{1-x}Ni$  и  $Pr_xCe_{1-x}Ni$  приведены на рис. 2. Во всех образцах эффективная валентность церия монотонно возрастает при понижении температуры. При этом тип и концентрация допирующего иона, по-видимому, влияют на коэффициент теплового расширения соединения, влияющий в свою очередь на форму температурной зависимости валентности.

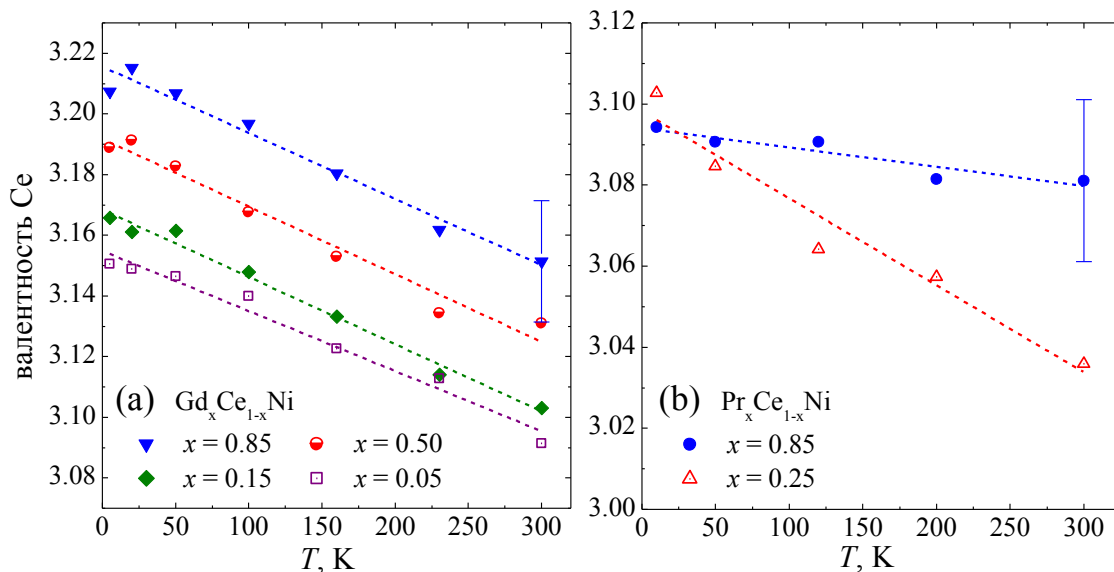


Рис. 2 Температурные зависимости валентности Ce в образцах (a)  $Gd_xCe_{1-x}Ni$  и (b)  $Pr_xCe_{1-x}Ni$  разных стехиометрических составов

Таким образом, во всех образцах валентность церия не достигает целочисленного значения +3, указывая на наличие в решетке ионов церия в состоянии с промежуточной валентностью или немагнитных ионов  $Ce^{4+}$ . Это свидетельствует о том, что упорядочение магнитных моментов церия, вероятно, не является стабильным, в отличие от упорядочения моментов Gd, Pr и Nd [1,2].

В главе 4 представлены результаты исследования интерметаллических систем  $\text{Ce}_9\text{Ru}_4\text{Ga}_5$  и  $\text{Ce}_2\text{Ru}_2\text{Ga}_3$  с помощью XANES-спектроскопии. Обсуждается взаимосвязь между валентностью церия, особенностями кристаллической структуры и физическими свойствами. Интерметаллиды Ce-Ru-Ga относятся к небольшому числу систем, в которых формируются существенно более короткие (2.3-2.4 Å), чем сумма ковалентных радиусов атомов церия и рутения (~2.89 Å), межатомные расстояния Ce-Ru, что нетипично для металлического типа связи [4,5]. Одной из возможных причин возникновения коротких связей Ce-Ru является нестабильность валентности церия.

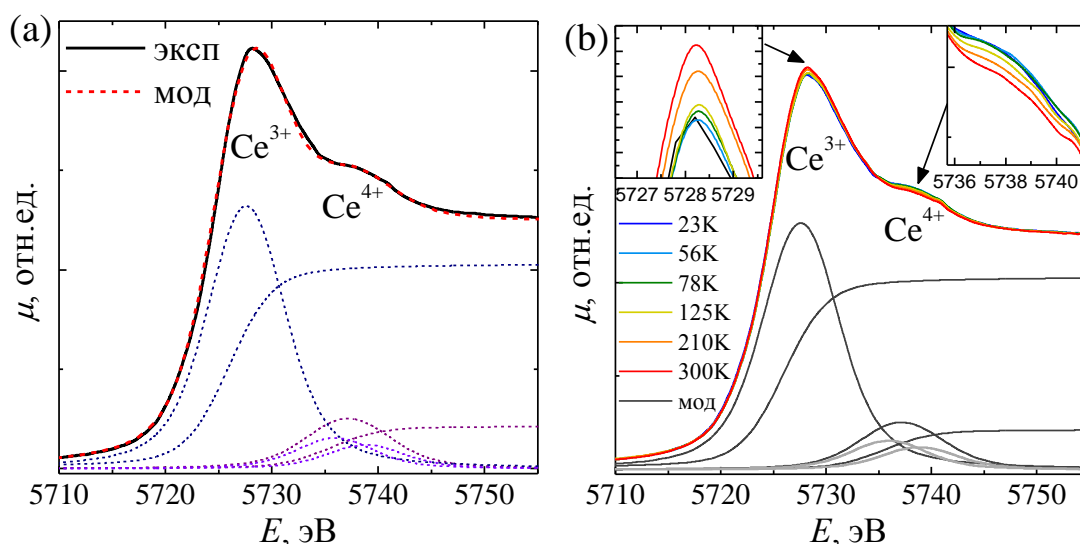


Рис. 3 (a) XANES-спектр образца  $\text{Ce}_9\text{Ru}_4\text{Ga}_5$  и его моделирование по методу аналитических функций (b) XANES-спектры образца  $\text{Ce}_2\text{Ru}_2\text{Ga}_3$  при различных температурах в диапазоне 23-300 К. Изменения интенсивностей вкладов  $\text{Ce}^{3+}$  и  $\text{Ce}^{4+}$  показаны во вкладках. Также показаны лоренцианы и арктангенсоиды, составляющие модельную функцию для спектра при температуре 23 К

Образцы  $\text{Ce}_9\text{Ru}_4\text{Ga}_5$  и  $\text{Ce}_2\text{Ru}_2\text{Ga}_3$  были синтезированы сотрудниками кафедры общей химии химического факультета Московского государственного университета им. М.В. Ломоносова методом дуговой плавки исходных компонентов в атмосфере аргона под давлением  $0.7 \times 10^5$  Па и прокаливания полученных слитков в вакуумированных кварцевых ампулах при температуре  $600^\circ\text{C}$  в течение 30 дней. XANES-спектры  $\text{Ce}_9\text{Ru}_4\text{Ga}_5$  и  $\text{Ce}_2\text{Ru}_2\text{Ga}_3$  были получены на линии A1 позитронного накопительного кольца DORIS-III (DESY,

Гамбург, Германия) выше  $L_3$ -края поглощения церия (5723 эВ) в геометрии на пропускание при комнатной температуре ( $\text{Ce}_9\text{Ru}_4\text{Ga}_5$ ) и в диапазоне температур 23-300 К ( $\text{Ce}_2\text{Ru}_2\text{Ga}_3$ ).

Экспериментальные XANES-спектры на  $L_3$ -Ce крае поглощения образцов  $\text{Ce}_9\text{Ru}_4\text{Ga}_5$ , и  $\text{Ce}_2\text{Ru}_2\text{Ga}_3$  приведены на рис. 3. Пик поглощения содержит две компоненты с энергетическими положениями 5727.5 эВ и 5737.4 эВ, что соответствует валентным состояниям церия  $\text{Ce}^{3+}$  и  $\text{Ce}^{4+}$  соответственно. Два максимума, отвечающие вкладам различной валентности, разрешены частично. На вкладках рис. 3(b) показано, что при увеличении температуры образца  $\text{Ce}_2\text{Ru}_2\text{Ga}_3$  происходит незначительный спад амплитуды пика  $\text{Ce}^{4+}$  и рост пика  $\text{Ce}^{3+}$ . Подобный перенос интенсивности между компонентами соответствует небольшому уменьшению валентности церия при нагреве. Моделирование экспериментальных XANES-спектров и оценка вкладов  $\text{Ce}^{3+}$  и  $\text{Ce}^{4+}$  были произведены с помощью метода аналитических функций [3] (рис. 3).

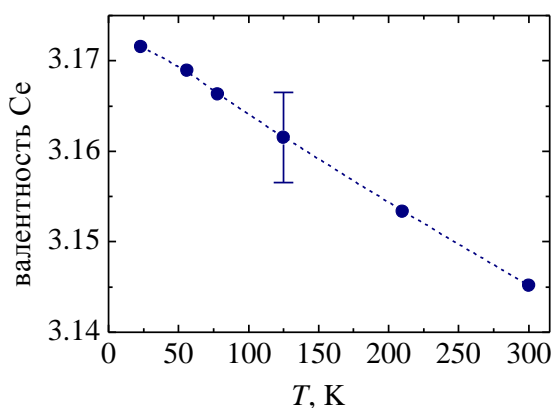


Рис. 4 Температурная зависимость средней валентности Ce в  $\text{Ce}_2\text{Ru}_2\text{Ga}_3$ , полученная с помощью XANES

Эффективная валентность Ce в интерметаллиде  $\text{Ce}_9\text{Ru}_4\text{Ga}_5$  составила ~ 3.10 при комнатной температуре. Этот результат согласуется с данными рентгеновской дифракции, в соответствии с которыми один из трех атомов церия в структуре  $\text{Ce}_9\text{Ru}_4\text{Ga}_5$  формирует с атомом рутения anomalно короткую связь Ce1-Ru1 длиной 2.366 Å [4]. Следовательно, Ce1 обладает наименьшим ионным радиусом, что, в свою очередь, возможно, если степень окисления этого иона превышает +3. И хотя результат анализа XANES строго не является доказательством состояния однородной промежуточной валентности у церия, он однозначно показывает, что в структуре присутствуют ионы церия со степенью окисления, превышающей +3. Это могут быть как промежуточновалентные ионы, так и ионы  $\text{Ce}^{4+}$ , но в любом случае они обладают меньшим ионным радиусом, чем  $\text{Ce}^{3+}$ , и могут формировать короткие

связи с атомами Ru. В случае состояния с промежуточной валентностью церия можно говорить также о частичной гибридизации  $4f$ -уровня Ce и  $4d$ -состояниями Ru.

В образце  $\text{Ce}_2\text{Ru}_2\text{Ga}_3$  валентность церия уменьшается практически линейно от  $\sim 3.17$  при 23 К до  $\sim 3.14$  при 300 К (рис. 4). Исследование температурных зависимостей магнитной восприимчивости и удельного электрического сопротивления  $\text{Ce}_2\text{Ru}_2\text{Ga}_3$  в работе [5] позволило авторам выдвинуть гипотезу о существовании в структуре двух цериевых подрешеток, одна из которых содержит стабильные ионы  $\text{Ce}^{3+}$ , а другая – ионы церия в состоянии с ПВ, незначительно уменьшающейся с ростом температуры. Результаты нашего анализа XANES подтверждают уменьшение валентности церия в  $\text{Ce}_2\text{Ru}_2\text{Ga}_3$  при увеличении температуры (рис. 4) и в целом не противоречат этой гипотезе.

Таким образом, наличие anomalно коротких связей Ce2-Ru1 (2.331(4) Å) и Ce2-Ru2 (2.434(4) Å) в структуре  $\text{Ce}_2\text{Ru}_2\text{Ga}_3$  [5] можно связать с нестабильностью валентности церия из тех же соображений, которые приведены выше для  $\text{Ce}_9\text{Ru}_4\text{Ga}_5$ . Это справедливо как для случая состояния с промежуточной валентностью, так и для возможного случая примеси состояния  $\text{Ce}^{4+}$  (смешанная валентность).

Глава 5 посвящена результатам исследования валентности церия и европия, а также особенностей локальной кристаллической структуры в серии фосфидов РЗЭ и кобальта  $\text{RCo}_2\text{P}_2$  при помощи XAFS-спектроскопии и RIXS. На тип магнитного упорядочения соединений  $\text{RCo}_2\text{P}_2$  влияют особенности электронной зонной структуры вблизи уровня Ферми [6,7]. Поэтому представляло интерес подробное исследование валентного состояния РЗЭ ионов в  $\text{RCo}_2\text{P}_2$  в зависимости от температуры и особенностей состава.

Образцы  $(\text{Pr,Nd})_{1-x}\text{Eu}_x\text{Co}_2\text{P}_2$  ( $x = 0.1; 0.2; 0.3; 0.4; 1.0$ ) и  $\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{Co}_2\text{P}_2$  ( $x = 0.3; 0.6; 0.9$ ) были синтезированы сотрудниками факультета химии и биохимии Университета штата Флорида (Таллахасси, Флорида, США). Смеси исходных материалов отжигались в вакуумированных кремниевых трубках при температуре 1155 К в течение 10 дней. EXAFS и XANES спектры были

получены на станциях С и А1 накопительного кольца DORIS-III в режиме пропускания выше краев поглощения  $L_3$ -La (5483 эВ),  $L_3$ -Ce (5723 эВ),  $L_3$ -Pr (5964 эВ),  $L_3$ -Eu (6977 эВ) и  $K$ -Co (7709 эВ) в интервале температур 5 - 300 К.

Особенности локальной электронной структуры Eu-содержащих образцов  $\text{RCo}_2\text{P}_2$  при комнатной температуре были исследованы также с помощью резонансного неупругого рентгеновского рассеяния (RIXS). Спектры RIXS были получены на станции W1 накопительного кольца DORIS-III выше края поглощения  $L_3$ -Eu (6977 эВ) при комнатной температуре. Спектр эмиссии образца регистрировался при помощи рентгеновского спектрометра высокого разрешения, оснащенного сферически изогнутым кристаллом-анализатором Si(531). Измерялась интенсивность флуоресценции Eu  $L\beta_{2,15}$  с максимумом при энергии 6843.2 эВ при сканировании энергии падающего фотона  $h\nu_{\text{in}}$ . За счет выбранного канала распада основной вакансии  $2p^5 4f^N \epsilon d \rightarrow 4d^9 4f^N \epsilon d$  уширение спектра RIXS определяется не временем жизни  $2p$ -вакансии, как в традиционной XANES-спектроскопии на  $L_3$ -крае поглощения, а более длительным временем жизни вакансии на внутреннем уровне  $4d$ .

На рис. 5 приведены карты RIXS для образцов  $\text{EuCo}_2\text{P}_2$  и  $\text{Nd}_{0.6}\text{Eu}_{0.4}\text{Co}_2\text{P}_2$ . Для удобства по вертикальной оси отложена энергия, переданная образцу, т.е.  $h\nu_{\text{T}} = h\nu_{\text{in}} - h\nu_{\text{out}}$ . На карте образца  $\text{Nd}_{0.6}\text{Eu}_{0.4}\text{Co}_2\text{P}_2$  ярко выражены два резонанса при энергиях  $h\nu_{\text{in},1} \sim 6975.5$  эВ и  $h\nu_{\text{in},2} \sim 6982.0$  эВ, соответствующие конфигурациям  $\text{Eu}^{2+}$  и  $\text{Eu}^{3+}$ . Оба резонанса наблюдаются при одной и той же энергии эмиссии  $h\nu_{\text{out}} = 6843.2$  эВ, поскольку уровни  $2p$  и  $4d$  локализованы и одинаково экранированы оболочкой  $4f$ . На карте недопированного образца  $\text{EuCo}_2\text{P}_2$  четко различим лишь резонанс  $\text{Eu}^{2+}$ , а резонанс  $\text{Eu}^{3+}$  разрешен частично.

На рис. 6 представлены флуоресцентные спектры поглощения высокого энергетического разрешения HERFD, взятые по максимуму интенсивности флуоресценции Eu  $L\beta_{2,15}$  в сравнении с XANES-спектрами образцов, измеренных в режиме пропускания. На обеих сериях спектров наблюдается структура, состоящая из двух максимумов при энергиях  $h\nu_{\text{in},1} \sim 6975.5$  эВ и  $h\nu_{\text{in},2} \sim 6982.0$  эВ, отвечающих валентным вкладам  $\text{Eu}^{2+}$  и  $\text{Eu}^{3+}$ . При этом спектры



HERFD уширены заметно меньше ( $\sim 2.75$  эВ), чем спектры XANES ( $\sim 3.6-4.1$  эВ), что обеспечивает преимущество в точности определения соотношения амплитуд резонансов  $\text{Eu}^{2+}$  и  $\text{Eu}^{3+}$ .

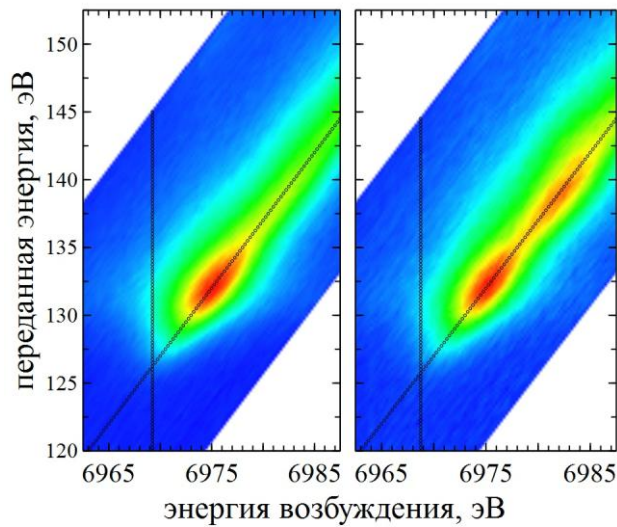


Рис. 5 Карты RIXS образцов  $\text{EuCo}_2\text{P}_2$  (слева) и  $\text{Nd}_{0.6}\text{Eu}_{0.4}\text{Co}_2\text{P}_2$  (справа). Диагональной линией обозначен максимум интенсивности флуоресценции  $\text{Eu } L\beta_{2,15}$ . Вертикальная линия соответствует спектру эмиссии при энергии возбуждения  $h\nu_{\text{in}} = 6970.7$  эВ

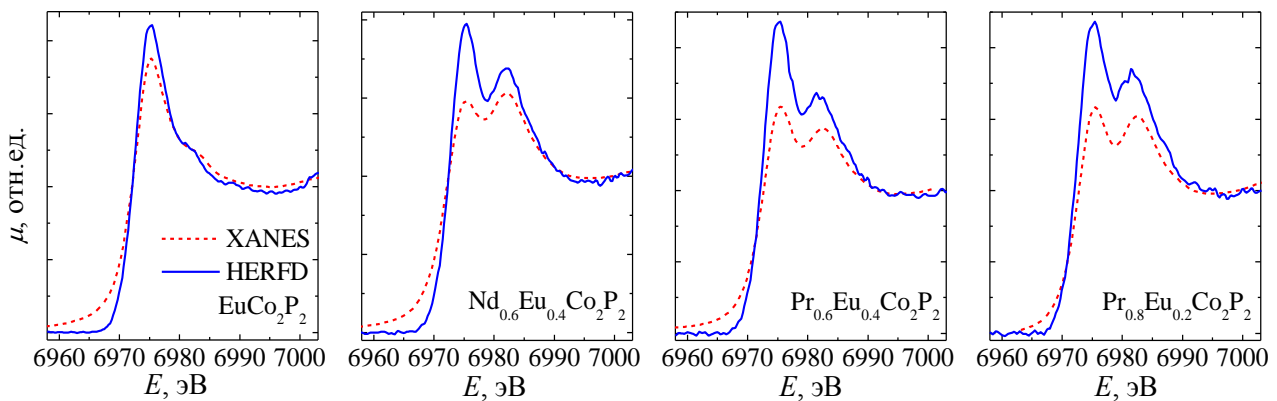


Рис. 6 Сравнение флуоресцентных спектров поглощения высокого энергетического разрешения HERFD вблизи  $L_3$ -Eu края поглощения, полученных из спектров RIXS, с XANES-спектрами для различных образцов

С помощью анализа вкладов  $\text{Eu}^{2+}$  и  $\text{Eu}^{3+}$  в спектрах HERFD, а также в спектрах резонансной рентгеновской эмиссии RXES были получены точные значения валентности европия в образцах на основе  $\text{EuCo}_2\text{P}_2$ . Результаты RIXS, проанализированные совместно с данными мессбауэровской спектроскопии [6,7], указывают на состояние с однородной промежуточной валентностью европия в соединениях этого типа. Интересно то, что даже в недопированном образце  $\text{EuCo}_2\text{P}_2$  валентность  $\text{Eu}$  оказывается промежуточной и составляет  $\sim 2.15$ , несмотря на антиферромагнитное упорядочение европиевой подрешетки [6].

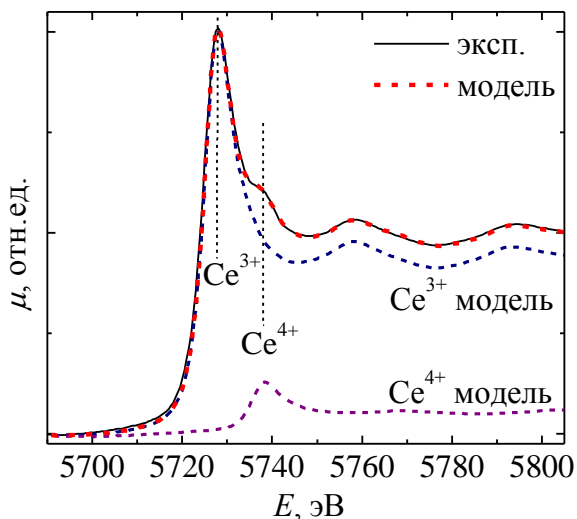


Рис. 7 Моделирование эксп. XANES-спектра  $L_3$ -Ce образца  $\text{La}_{0.4}\text{Ce}_{0.6}\text{Co}_2\text{P}_2$  при 170 К с помощью двух эксп.

XANES-спектров  $L_3$ -La

валентности, содержащих нерасщепленный пик. За эти стандарты принимались как теоретические спектры, рассчитанные *ab initio* с помощью метода конечных разностей в программе FDMNES [8], так и экспериментальные спектры образца  $\text{La}_{0.7}\text{Ce}_{0.3}\text{Co}_2\text{P}_2$  при 300 К на крае  $L_3$ -Ce (пик  $\text{Ce}^{4+}$  отсутствует) и образца  $\text{La}_{0.4}\text{Ce}_{0.6}\text{Co}_2\text{P}_2$  при 125 К на крае  $L_3$ -La (рис. 7). Этот метод более точен, чем метод аналитических функций, так как позволяет учесть все тонкие особенности XANES-спектров в данных конкретных образцах, точно промоделировать как сам расщепленный пик, так и области перед и за краем поглощения, включая даже начальную область EXAFS.

В целом, полученные зависимости валентности европия и церия (рис.8) отвечают как сжатию решетки при охлаждении, так и соответствующему росту химического давления при допировании, в результате чего меньшие по объему состояния  $\text{Eu}^{3+}$  и  $\text{Ce}^{4+}$  становятся более предпочтительными. Рост валентности формально можно связать с частичной гибридизацией  $4f$ -орбитали Ce/Eu с  $3d$ -уровнем Co, что ведет к модификации зонной структуры вблизи уровня Ферми, подтвержденной расчетами электронной зонной структуры [7], и, по-видимому, является причиной возникновения различных типов дальнего магнитного порядка в  $\text{RCo}_2\text{P}_2$ .

Температурные зависимости валентности в системах  $(\text{Pr},\text{Nd})_{1-x}\text{Eu}_x\text{Co}_2\text{P}_2$  и  $\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{Co}_2\text{P}_2$  были получены методом XANES-спектроскопии. Обработка XANES-спектров на крае  $L_3$ -Eu и оценка вклада валентных компонент  $\text{Eu}^{2+}$  и  $\text{Eu}^{3+}$  проводилась с помощью метода разложения на аналитические функции [3].  $L_3$ -Ce XANES-спектры моделировались с помощью комбинации двух стандартов целочисленной

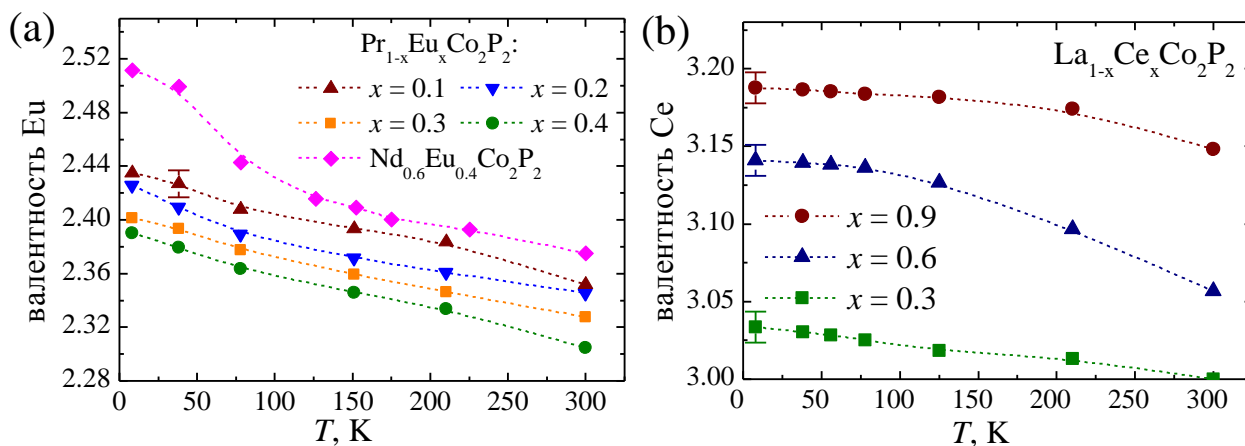


Рис. 8 Температурные зависимости валентности Eu и Ce в образцах  $(\text{Pr,Nd})_{1-x}\text{Eu}_x\text{Co}_2\text{P}_2$  (a) и  $\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{Co}_2\text{P}_2$  (b) соответственно

Одновременно, локальное окружение РЗЭ и кобальта было исследовано в образцах  $\text{RCo}_2\text{P}_2$  с помощью EXAFS-спектроскопии. Установлено, что изменение длины межатомной связи R-Co коррелирует с изменением валентности РЗЭ-иона: чем больше валентность, тем короче связь. Также обнаружено расщепление координационной сферы из редкоземельных элементов вокруг кобальта в соответствии с величинами ионных радиусов РЗЭ. Такие явления часто встречаются в системах с промежуточной валентностью, модифицируемой за счет химического давления. Другой интересный результат – это наблюдаемая корреляция между расстоянием Co-Co и валентностью церия. При охлаждении валентность Ce возрастает, и чем больше растет степень делокализации 4f-уровня церия, тем более заселенными становятся антисвязывающие состояния кобальта. Из-за этого связи Co-Co ослабевают, что приводит к небольшому увеличению расстояний Co-Co.

## ОСНОВНЫЕ ВЫВОДЫ

1. Методом XANES-спектроскопии исследованы температурные и концентрационные зависимости эффективной валентности церия и европия в системах  $\text{Ln}_x\text{Ce}_{1-x}\text{Ni}$  ( $\text{Ln} = \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Gd}$ ). Показано, что концентрационные и температурные зависимости эффективной валентности церия отвечают представлению о кристаллохимическом сжатии, как основном механизме роста эффективной валентности редкоземельных ионов при допировании и уменьшении температуры.
2. Обнаружено, что во всех исследованных соединениях на основе  $\text{CeNi}$  валентность церия нецелочисленна. В связи с наличием в решетке ионов церия в состоянии с промежуточной валентностью или немагнитных ионов  $\text{Ce}^{4+}$  можно предположить, что упорядочение магнитных моментов церия в этих соединениях нестабильно в отличие от упорядочения магнитных моментов валентно-стабильных редкоземельных ионов  $\text{Gd}, \text{Pr}$  и  $\text{Nd}$ .
3. С помощью анализа XANES-спектров впервые установлено, что эффективная валентность церия в интерметаллидах  $\text{Ce}_9\text{Ru}_4\text{Ga}_5$  и  $\text{Ce}_2\text{Ru}_2\text{Ga}_3$  превышает +3, что говорит о промежуточной или смешанной валентности церия. Вследствие этого происходит уменьшение эффективного радиуса ионов церия по сравнению с  $\text{Ce}^{3+}$ , а также, возможно, частичная гибридизация между  $4f$ -уровнем церия и  $4d$ -уровнем рутения, объясняющие наличие коротких межатомных связей  $\text{Ce-Ru}$ . Показано, что валентность  $\text{Ce}$  в образце  $\text{Ce}_9\text{Ru}_4\text{Ga}_5$  незначительно уменьшается при нагреве от 23 до 300 К. Этот результат согласуется с предположением, сделанным ранее из анализа кристаллической структуры и физических свойств  $\text{Ce}_9\text{Ru}_4\text{Ga}_5$ , о присутствии ионов церия в разном валентном состоянии с преобладанием состояния  $\text{Ce}^{3+}$  при увеличении температуры.
4. С помощью методов XANES и RIXS впервые определены значения промежуточной валентности европия и церия в ряде фосфидов РЗЭ и кобальта  $\text{RCO}_2\text{P}_2$  ( $\text{R} = \text{La}, \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Eu}$ ), с высокой точностью (до  $5 \times 10^{-3}$ ) получены температурные и концентрационные зависимости валентности.

Одновременно методом EXAFS-спектроскопии исследованы особенности локальной кристаллической структуры. Обнаружено, что сжатие решетки как за счет химического давления в результате замещения La на Ce и Eu на Pr/Nd, так и при охлаждении, приводит к увеличению валентности Ce и Eu, т.е. меньшие по эффективному объему состояния  $\text{Eu}^{3+}$  и  $\text{Ce}^{4+}$  становятся более предпочтительными.

5. Установлено, что валентность европия превышает +2 даже в недопированном  $\text{EuCo}_2\text{P}_2$ , несмотря на установленное ранее в этом соединении антиферромагнитное упорядочение европиевой подрешетки. Кроме того, тип магнитного упорядочения в близких по структуре соединениях  $\text{RCo}_2\text{P}_2$  определяется присутствием, или отсутствием в них валентно-нестабильных ионов. Это говорит о том, что в формировании магнитного упорядочения в системах  $\text{RCo}_2\text{P}_2$  важную роль играют не только структурные факторы, но и электронное состояние редкоземельных ионов.
6. Анализ экспериментально полученных температурных и концентрационных зависимостей валентности Ce и Eu и длин межатомных связей R-Co и Co-Co в соединениях  $\text{RCo}_2\text{P}_2$  дает основание утверждать, что локализованная  $4f$ -орбиталь РЗЭ частично гибридизирована с  $3d$ -подзоной Co. По-видимому, эта гибридизация воздействует на электронную зонную структуру, в результате чего формируются различные типы магнитного упорядочения в системе  $\text{RCo}_2\text{P}_2$ .

## СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. E.S. Clementyev, A.V. Mirmelstein, P.A. Alekseev, V.N. Lazukov, A.V. Griбанov, G. Lapertot, Enhancement of localized magnetism due to Kondo ions // *Proc. of Int. Symp. "Phase transitions in alloys" OMA-12, Loo.*, 2009. V. 2 p. 7.
2. A. Mirmelstein, E. Clementyev, G. Lapertot, Enhancement of localized magnetism due to Kondo ions // *Proc. of 6th US-Russian Pu science Workshop, Livermore.* 2006. p. 56.
3. J. Röhler,  $L_{III}$ -absorption on valence fluctuating materials // *J. Magn. Magn. Mater.*, 1975, V. 47, p. 175.
4. K.V. Shablinskaya, E.V. Murashova, A.I. Tursina, Z.M. Kurenbaeva, A.A. Yaroslavtsev, Y.D. Seropegin, Intermetallics  $La_9Ru_4In_5$  and  $Ce_9Ru_4Ga_5$  with new types of structures. Synthesis, crystal structures, physical properties // *Intermetallics*, 2012, V. 23, p. 106.
5. E.V. Murashova, K.V. Shablinskaya, Z.M. Kurenbaeva, S.N. Nesterenko, Y.D. Seropegin, Synthesis and crystal structure  $Ce_2Ru_2Ga_3$  with a new structure type // *Abstracts of 18th International Conference on Solid Compounds of Transition Elements. SCTE 2012. Lisboa. 31st March – 5th April 2012.*
6. M. Chefki, M.M. Abd-Elmeguid, H. Micklitz, C. Huhnt, W. Schlabit, M. Reehuis, W. Jeitschko, Pressure-induced Transition of the Sublattice Magnetization in  $EuCo_2P_2$ : Change from Local Moment  $Eu(4f)$  to Itinerant  $Co(3d)$  Magnetism // *Phys. Rev. Lett.*, 1998, V. 80, p. 802.
7. K. Kovnir, W.M. Reiff, A.P. Menushenkov, A.A. Yaroslavtsev, R.V. Chernikov, M. Shatruk, "Chemical Metamagnetism": From Antiferromagnetic  $PrCo_2P_2$  to Ferromagnetic  $Pr_{0.8}Eu_{0.2}Co_2P_2$  via Chemical Compression // *Chem. Mater.*, 2011, V. 23, p. 3021.
8. Y. Joly, X-ray absorption near edge structure calculations beyond the muffin-tin approximation // *Phys. Rev. B.*, 2001, V. 63, p. 125120.

## ОСНОВНЫЕ ПУБЛИКАЦИИ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

1. А.А. Ярославцев, А.П. Менушенков, Р.В. Черников, В. Калибе, И.А. Залужный, К.М. Томпсон, К.А. Ковнир, М.М. Шатрук, Резонансное неупругое рентгеновское рассеяние (RIXS) в магнитных системах на основе  $\text{EuCo}_2\text{P}_2$  // *Письма в ЖЭТФ*, 2012, т. 96, № 1, с. 46-51.
2. K. Kovnir, W.M. Reiff, A.P. Menushenkov, A.A. Yaroslavtsev, R.V. Chernikov, M. Shatruk, "Chemical Metamagnetism": From Antiferromagnetic  $\text{PrCo}_2\text{P}_2$  to Ferromagnetic  $\text{Pr}_{0.8}\text{Eu}_{0.2}\text{Co}_2\text{P}_2$  via Chemical Compression // *Chem. Mater.*, 2011, V. 23, p. 3021–3024.
3. A.A. Yaroslavtsev, A.P. Menushenkov, R.V. Chernikov, E.S. Clementyev, V.N. Lazukov, J.V. Zubavichus, A.A. Veligzhanin, N.N. Efremova, A.V. Griбанov, A.G. Kuchin, Ce valence in intermetallic compounds by means of XANES spectroscopy // *Z. Kristallogr.*, 2010, V. 225, p. 482-486.
4. K.V. Shablinskaya, E.V. Murashova, A.I. Tursina, Z.M. Kurenbaeva, A.A. Yaroslavtsev, Y.D. Seropegin, Intermetallics  $\text{La}_9\text{Ru}_4\text{In}_5$  and  $\text{Ce}_9\text{Ru}_4\text{Ga}_5$  with new types of structures. Synthesis, crystal structures, physical properties // *Intermetallics*, 2012, V. 23, p. 106-110.
5. P.A. Alekseev, K.S. Nemkovski, J-M. Mignot, V.N. Lazukov, A.A. Nikonov, A.P. Menushenkov, A.A. Yaroslavtsev, R.I. Bewley, J.R. Stewart, A.V. Griбанov, Magnetic excitations in  $\text{EuCu}_2(\text{Si}_x\text{Ge}_{1-x})_2$ : from mixed valence towards magnetism // *J. Phys.: Condens. Matter*, 2012, V. 24, p. 375601 (8pp).
6. A.P. Menushenkov, A.A. Yaroslavtsev, O.V. Grishina, R.V. Chernikov, A.A. Arico, C.M. Thompson, K. Kovnir, M. Shatruk, Local electronic and crystal structure of rare-earth cobalt phosphides  $\text{RCO}_2\text{P}_2$  studied by XAFS spectroscopy // *Solid State Phenom.*, 2012, V. 190, p. 200-203.
7. А.А. Ярославцев, А.П. Менушенков, Р.В. Черников, Е.С. Клементьев, В.Н. Лазуков, Я.В. Зубавичус, А.А. Велигжанин, Н.Н. Ефремова, А.Г. Кучин, А.В. Грибанов, Рентгеновская  $L_3$ -XANES-спектроскопия поглощения валентно-нестабильного церия в интерметаллических соединениях с  $3d$ -металлами // *Металлы*, 2011, № 4, с. 44-49.

8. A. Yaroslavtsev, A. Menushenkov, I. Zaluzhnyy, R. Chernikov, W. Caliebe, C. Thompson, A. Arico, K. Kovnir, M. Shatruk, Local electronic and crystal structure of rare-earth cobalt phosphides  $\text{RCo}_2\text{P}_2$  ( $\text{R} = \text{La}, \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Eu}$ ) studied by XAFS and RIXS // *Abstracts of the 15th International Conference on X-ray Absorption Fine Structure (XAFS15), Beijing, China, July 22<sup>th</sup>-28<sup>th</sup>, 2012*, p. 211.
9. A.A. Yaroslavtsev, A.P. Menushenkov, R.V. Chernikov, E.S. Clementyev, J.V. Zubavichus, A.A. Veligzhanin, N.N. Efremova, A.V. Griбанов, A.G. Kuchin Ce valence in intermetallic compounds by means of XANES spectroscopy // *Proc. of International Symposium on Structure-Property Relationships in Solid State Materials, Stuttgart, Germany, 27 June – 2 July. 2010*, p. 84.
10. A.P. Menushenkov, A.A. Yaroslavtsev, O.V. Grishina, R.V. Chernikov, K.A. Kovnir, M.M. Shatruk, XAFS studies of magnetic compounds, based on the rare-earth ions // *Book of Abstracts, Moscow International Symposium on Magnetism (MISM), 21-25 August 2011, Moscow*, p. 437.
11. K. Shablinskaya, E. Murashova, Zh. Kurenbaeva, A. Tursina, A. Yaroslavtsev, Y. Seropegin, Intermetallics  $\text{La}_9\text{Ru}_4\text{In}_5$  and  $\text{Ce}_9\text{Ru}_4\text{Ga}_5$  with new structural types // *Abstracts of 18th International Conference on Solid Compounds of Transition Elements. SCTE 2012, Lisboa, March 31 – April 05, 2012*.
12. А.П. Менушенков, А.А. Ярославцев, О.В. Гришина, Р.В. Черников, К.А. Ковнир, М.М. Шатрук, XAFS-спектроскопия магнитных редкоземельных фосфидов кобальта // *Тезисы докладов VIII Национальной Конференции «Рентгеновское, Синхротронное излучения, Нейтроны и Электроны для исследования наносистем и материалов. Нано-Био-Инфо-Когнитивные технологии». РСНЭ – НБИК 2011, г. Москва, 14-18 ноября 2011*, с. 333.
13. M. Shatruk, C. Thompson, K. Kovnir, A.P. Menushenkov, A.A. Yaroslavtsev, R.V. Chernikov, Overcoming Antiferromagnetism in the  $\text{RCo}_2\text{P}_2$  Series by Controlling the Crystal and Electronic Structures // *Proc. of 4th International Symposium on Structure-Property Relationships in Solid State Materials, Bordeaux, France, June 24<sup>th</sup>–29<sup>th</sup>, 2012*. p. O-28.
14. А.А. Ярославцев, А.П. Менушенков, Р.В. Черников, Е.С. Клементьев, В.Н. Лазуков, Я.В. Зубавичус, А.А. Велигжанин, Н.Н. Ефремова, А.В. Грибанов,



- А.Г. Кучин, Валентность Се в интерметаллических соединениях по данным спектроскопии XANES // *Аннотации III Международного форума по нанотехнологиям RUSNANOTECH 2010, Москва, 1-3 ноября 2010 г., Электронное издание на CD. с. 1.*
15. А.А. Ярославцев, А.П. Менушенков, Р.В. Черников, Е.С. Клементьев, В.Н. Лазуков, Я.В. Зубавичус, А.А. Велигжанин, Н.Н. Ефремова, А.В. Грибанов, А.Г. Кучин,  $L_3$ -XANES спектроскопия валентно-нестабильного Се в интерметаллических соединениях с 3d-металлами // *Сборник аннотаций работ 8-й Курчатовской молодежной научной школы, РНЦ "Курчатовский институт", Москва, 22 ноября - 25 ноября 2010 г., с. 201*
16. Е.С. Клементьев, П.А. Алексеев, В.Н. Лазуков, А.В. Мирмельштейн, А.В. Грибанов, А.А. Ярославцев, Магнетизм и валентная нестабильность в квазибинарных системах // *Тезисы 9-го международного уральского семинара по радиационной физике металлов и сплавов, Кыштым, 20-26 февраля 2011 г., с. 56.*
17. А.А. Ярославцев, А.П. Менушенков, О.В. Гришина, Р.В. Черников, М.М. Шатрук, К.А. Ковнир, XAFS-спектроскопия редкоземельных фосфидов кобальта  $RCo_2P_2$  ( $R = La, Ce, Pr, Eu$ ) // *Аннотации докладов Научной сессии НИЯУ МИФИ-2011, Москва, 1-5 февраля 2011 г., т. 2, с. 62.*
18. K. Kovnir, M. Shatruk, W.M. Reiff, A.P. Menushenkov, A.A. Yaroslavtsev, R.V. Chernikov, V.O. Garlea, C.M. Thompson, H.D. Zhou, A. Ozarowski, Ambient pressure itinerant magnetism and spin-glass behavior owing to the aliovalent doping of the  $ThCr_2Si_2$  structure archetype phases  $PrCo_2P_2$  and  $LaCo_2P_2$  with Eu and Fe respectively // *Abstracts of 31st International Conference on the Applications of the Mössbauer Effect (ICAME2011), Kobe, Japan, September 25<sup>th</sup>-30<sup>th</sup>, 2011.*
19. И.А. Залужный, А.А. Ярославцев, А.П. Менушенков, Р.В. Черников, К.А. Ковнир, М.М. Шатрук, Локальная структура магнитных фосфидов  $RCo_2P_2$  ( $R = Pr, Eu$ ) по данным XAFS-спектроскопии // *Сборник аннотаций работ IX Курчатовской молодежной научной школы, Москва, 22-25 ноября 2011 г., с. 265.*

20. И.А. Залужный, А.А. Ярославцев, А.П. Менушенков, Р.В. Черников, К.А. Ковнир, М.М. Шатрук, XAFS-спектроскопия магнитных фосфидов  $R\text{Co}_2\text{P}_2$  ( $R = \text{Pr}, \text{Eu}$ ) // *Аннотации докладов Научной сессии НИЯУ МИФИ-2012, Москва, 30 января - 4 февраля 2012 г.*, т. 2, с. 85.
21. K. Kovnir, W.M. Reiff, A.P. Menushenkov, A.A. Yaroslavtsev, R.V. Chernikov, M. Shatruk, From antiferromagnetic  $\text{PrCo}_2\text{P}_2$  to ferromagnetic  $\text{Pr}_{0.8}\text{Eu}_{0.2}\text{Co}_2\text{P}_2$  via chemical compression // *Abstracts of 242nd National Meeting of the American-Chemical-Society (ACS), Denver, CO, August 28-September 01, 2011.*