

Автор благодарит Ю. П. Пытьева и А. Г. Свешникова за обсуждение проблемы интерпретации экспериментальных данных, а также В. И. Николаева и В. С. Русакова за предоставленный экспериментальный материал и неоднократные обсуждения физического содержания математической модели мессбауэровского эксперимента.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- [1] Николаев В. И. и др. ДАН СССР, 1981, 260, № 4, с. 848. [2] Пытьев Ю. П. ДАН СССР, 1979, 245, № 2, с. 315. [3] Коренчук А. Ф., Николаев В. И., Пытьев Ю. П., Русаков В. С., Свешников А. Г., Терентьев Е. Н. Новый метод повышения разрешения в эффекте Мессбауэра. Препринт № 7/1981, физ. фак. МГУ, М., 1981. [4] Шеффе Г. Дисперсионный анализ. М.: Наука, 1980. [5] Николаев В. И., Русаков В. С., Якимов С. С. Программа обработки мессбауэровских спектров. Препринт № 2541 ИАЭ им. Курчатова, М., 1975. [6] Василенко Г. И. Теория восстановления сигналов. М.: Сов. радио, 1979.

Поступила в редакцию
17.12.82

ВЕСТН. МОСК. УН-ТА. СЕР. 3. ФИЗИКА. АСТРОНОМИЯ, 1983, Т. 24, № 6

УДК 669.15.865 : 536.413.2

СМЕЩЕНИЯ АТОМОВ ТЕРБИЯ В КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ РЕШЕТКЕ МАГНИТОУПОРЯДОЧИВАЮЩЕГОСЯ ИНТЕРМЕТАЛЛИДА TbFe₂

А. С. Илюшин, Л. А. Кирилчева, А. П. Перов, Ю. В. Тебеньков

(кафедра физики твердого тела)

Из работы [1] известно, что интерметаллическое соединение TbFe₂ в парамагнитном состоянии изоструктурно фазе Лавеса MgCu₂ с пространственной группой $O_h^7 - Fd\bar{3}m$ (тип C15). В работах [2—5] показано, что в магнитоупорядоченном состоянии, характеризующемся появлением спонтанного магнитного момента M вдоль направления $\langle 111 \rangle$, структура интерметаллида TbFe₂ испытывает небольшие ромбоэдрические искажения из-за спонтанной магнитоупорядоченности. Однако в этих работах не было сделано полного определения кристаллической структуры интерметаллида TbFe₂. Теоретико-групповой и симметричный анализ, проведенный в работе [6], показал, что единственной возможной пространственной (Федоровской) группой, описывающей ромбоэдрическую структуру магнитоупорядоченного интерметаллида TbFe₂, является группа $R\bar{3}m - D_{3d}^5$. В этом случае элементарная ячейка содержит шесть атомов, располагающихся в трех структурно неэквивалентных положениях: (a), 2(c), и 3(d) [7]. Атомы железа занимают положения (a) и 3(d) с координатами 000, 1/2 00, 0 1/2 0 и 00 1/2, а атомы тербия — положения 2(c) с координатами 3/8 + x, 3/8 + x, 3/8 + x и 5/8 - x, 5/8 - x, 5/8 - x, т. е. для атомов тербия возможны смещения по направлениям $\langle 111 \rangle$. Отсюда видно, что для полного определения кристаллической структуры TbFe₂ в магнитоупорядоченной фазе необходимо найти не только тип и размеры элементарной ячейки, но также и значения координат атомов тербия.

В настоящей работе проведено определение атомно-кристаллической структуры магнитоупорядоченного интерметаллического соединения TbFe₂ и изучено влияние температуры на закономерности ее трансформации.

Исследование проводилось методом низкотемпературной рентгено-

графии поликристаллов на дифрактометре УРС-50ИМ с приставкой, обеспечивающей возможность рентгеносъемки в интервале температур от 4,5 до 300 К. Съемка производилась на FeK_α -излучении. Дифракционный спектр регистрировался как в автоматическом режиме с записью на ленту электронного потенциометра, так и «по точкам» методом шагового сканирования. Методика синтеза интерметаллидов и их термическая обработка подробно описаны в [8].

Известно [9], что низкотемпературные фазы, возникающие при структурных фазовых переходах в интерметаллидах типа C15 , представляют собой слегка искаженные кубические структуры. Поэтому при описании фазовых переходов целесообразно выбирать элементарные ячейки фаз так, чтобы они оставались общими для этих фаз до и после перехода. Так как при переходе из парамагнитной фазы в магнитоупорядоченную кубическая структура C15 становится ромбоэдрической с пространственной группой D_{3d}^5 , в элементарной ячейке которой находится шесть атомов, то для описания фазы C15 следует выбрать примитивную ячейку, также содержащую шесть атомов. Переход от кубической элементарной ячейки к примитивной осуществляется стандартным образом (см., например, [10]). Новая ячейка будет ромбоэдрической с углом ромбоэдра $\alpha = 60^\circ$, и координаты атомов в ней будут для железа $000, 0\ 1/2\ 0, 1/2\ 00$ и $00\ 1/2$, а для тербия — $3/8\ 3/8\ 3/8$ и $5/8\ 5/8\ 5/8$.

Такое описание кристаллических структур парамагнитной и магнитоупорядоченной фаз интерметаллида TbFe_2 позволяет охарактеризовать наблюдающийся структурный фазовый переход двумя параметрами: ϵ и x . Здесь ϵ означает отклонение угла ромбоэдра магнитоупорядоченной фазы от $\pi/3$ и измеряется в радианах, а x представляет собой смещение центров атомов тербия из положений $3/8\ 3/8\ 3/8$ и $5/8\ 5/8\ 5/8$ и измеряется в долях параметра элементарной ячейки a .

Легко показать [11], что при ромбоэдрическом искажении кубической структуры C15 будет происходить трансформация рентгеновского дифракционного спектра поликристаллического образца, заключающаяся в расщеплении отдельных дифракционных максимумов фазы C15 на мультиплеты различной четности. Например, максимум 222 расщепится на два максимума: 222 и 200 ромбоэдрической фазы, максимум 440 — также на два максимума: 220 и 224, а максимум 422 — на три: 031, 211 и 233. Если ромбоэдрическое искажение кубической фазы происходит однородно, т. е. без смещения атомов тербия ($x=0$), то соотношение интегральных интенсивностей компонент мультиплетов расщепившихся максимумов будет определяться лишь соотношением факторов повторяемости соответствующих плоскостей ромбоэдрической фазы. Если же ромбоэдрическое искажение происходит неоднородно ($x \neq 0$), то соотношение интегральных интенсивностей компонент мультиплетов будет зависеть еще и от величины и знака x .

Проведенный в работе [12] анализ влияния смещений атомов тербия на характер трансформации дифракционного спектра интерметаллида TbFe_2 при структурном фазовом переходе показал, что оптимальным дифракционным максимумом исходной фазы C15 для определения величины x является максимум 222. При ромбоэдрическом искажении структуры C15 этот максимум расщепляется на дублет, состоящий из двух максимумов различной интенсивности: 222 и 200, и отношение интегральных интенсивностей этих максимумов I_{200}/I_{222} сильно зависит от величины и знака x . Из приведенного на рис. 1 графика зависимости отношения I_{200}/I_{222} от x видно, что это отношение монотонно возрастает от 1,9 до 4,8 при изменении x от $-3 \cdot 10^{-3}$ до $+3 \cdot 10^{-3}$. При $x = 0$ это

отношение равно трем, т. е. равно отношению факторов повторяемости плоскостей (200) и (222) ромбоэдрической структуры. Отсюда следует, что, измеряя экспериментальные значения отношений интегральных интенсивностей максимумов 200 и 222, можно однозначно определить величину и знак χ , а проводя эти измерения при различных температурах, можно получить и температурную зависимость для χ .

Рентгеновские исследования, проведенные в настоящей работе, показали, что при температуре 295 К дифракционный спектр интерметаллида $TbFe_2$ полностью соответствует ромбоэдрической структуре с параметрами элементарной ячейки $a=5,191 \text{ \AA}$ и $\epsilon=1,8 \cdot 10^{-3}$ рад. Величина ромбоэдрических искажений ϵ , пересчитанная в расчете на элементарную ячейку фазы C15, составила $2,1 \cdot 10^{-3}$ рад, что хорошо согласуется с литературными данными [3, 4]. Понижение температуры вплоть до

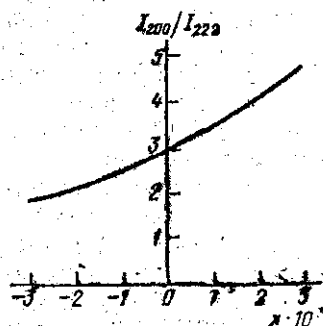


Рис. 1. Зависимость отношения интегральных интенсивностей компонент мультиплета 222 ромбоэдрической модификации интерметаллида $TbFe_2$ от смещения атомов Tb

5 К не привело к принципиальной трансформации дифракционного спектра, который по числу и относительному расположению дифракционных максимумов также соответствует ромбоэдрической структуре с параметрами $a=5,170 \text{ \AA}$ и $\epsilon=3,5 \cdot 10^{-3}$ рад. Из этого можно заключить, что ромбоэдрическая фаза устойчива во всем исследованном температурном интервале от 300 до 5 К.

Однако следует отметить, что распределение интенсивностей компонент мультиплетов в расщепившихся дифракционных максимумах интерметаллида $TbFe_2$ изменяется с температурой. На рис. 2 приведены фрагменты дифрактограмм интерметаллида $TbFe_2$, полученные при температурах 200, 100 и 5 К в области углов дифракции θ , соответствующих максимуму 222 кубической фазы C15. Видно, что распределение интенсивности в этом угловом интервале представляет собой дублет, состоящий из двух максимумов: 222 и 200 — различной интенсивности; менее интенсивный максимум 222 располагается под меньшими углами θ .

Анализ распределения интенсивностей компонент дублета дифракционного максимума 222 проводили следующим образом. Вначале по хорошо разрешенным компонентам мультиплета дифракционного максимума 440 определяли параметры a и ϵ ромбоэдрической структуры интерметаллида $TbFe_2$ для разных температур. По найденным значениям a и ϵ рассчитывали координаты положений θ_1 и θ_2 компонент дублета 222.

Затем, варьируя отношение интегральных интенсивностей двух эталонных максимумов, центры тяжести которых имели координаты θ_1 и θ_2 , добивались наилучшего согласия между рассчитанной суммарной интегральной интенсивностью дифракционного максимума 222 и ее экспериментальной величиной. В качестве эталона использовали экспериментальный дифракционный профиль максимума 222 интерметаллида YFe_2 , который не трансформируется при охлаждении вплоть до 4,2 К. С изменением температуры от 300 до 5 К происходит монотонное возрастание отношения интегральных интенсивностей отражений 200 и 222. Кривая температурной зависимости отношения I_{200}/I_{222} приведена

на рис. 3, а. На этой кривой можно выделить три температурных интервала, в пределах которых отношение I_{200}/I_{222} имеет существенно разные значения. В интервале температур от 300 до 210 К величина I_{200}/I_{222} равна 3, т. е. в этой области атомы тербия не смещаются из своих положений $3/8$, $3/8$ и $5/8$, $5/8$. При дальнейшем понижении температуры от 210 до 150 К значение отношения I_{200}/I_{222} монотонно

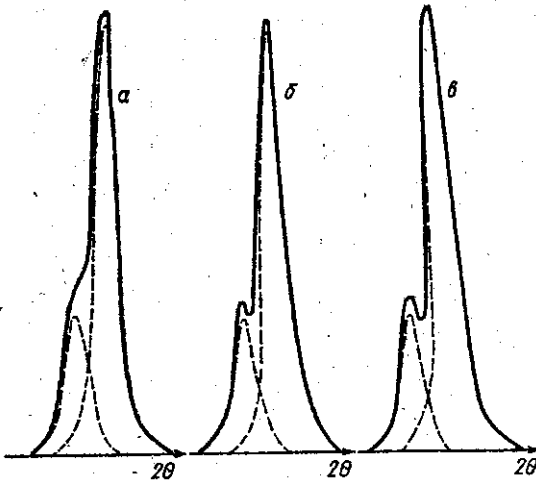


Рис. 2. Фрагменты дифрактограмм интерметаллида $TbFe_2$ в области углов дифракции, отвечающих положению максимума 222 фазы $C15$, при температурах 200 (а), 100 (б) и 5 (в) К

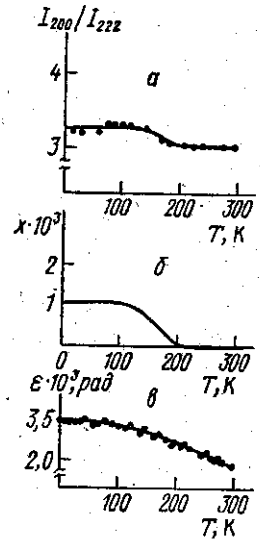


Рис. 3. Температурные зависимости отношения интегральных интенсивностей I_{200}/I_{222} (а), смещений атомов тербия (б) и величины ромбоэдрических искажений ϵ (в) для интерметаллида $TbFe_2$

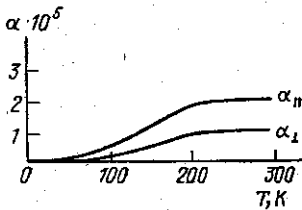


Рис. 4. Температурные зависимости главных КТР интерметаллида $TbFe_2$ (α_{\parallel} и α_{\perp} — КТР по направлению вектора спонтанного магнитного момента M и перпендикулярно к нему)

возрастает от 3 до 3,2, а в третьем температурном интервале от 150 до 5 К снова не зависит от температуры, однако остается равным 3,2. Сопоставление температурной зависимости I_{200}/I_{222} с графиком, представленным на рис. 1, показывает, что увеличению значения отношения I_{200}/I_{222} от 3 до 3,2 соответствует смещение атомов тербия по направлению $\langle 111 \rangle$ навстречу друг другу на величину $\sim 1 \cdot 10^{-3}$, выраженную в долях a .

Кривая температурной зависимости величин смещения атомов тербия в решетке интерметаллида $TbFe_2$ показана на рис. 3, б. Удобно сопоставить эту кривую с кривой температурной зависимости величины ромбоэдрических искажений (рис. 3, в). С понижением температуры от 300 до 5 К ϵ монотонно возрастает от $1,8 \cdot 10^{-3}$ до $3,5 \cdot 10^{-3}$ рад, при этом на температурной кривой нет никаких особенностей, т. е. в указанном температурном интервале происходит непрерывное ромбоэдри-

ческое искажение кристаллической решетки интерметаллида $TbFe_2$. На самом же деле, как об этом свидетельствует кривая, показанная на рис. 3, б, структурные изменения в решетке интерметаллида происходят как бы в три стадии. Вначале вся кристаллическая решетка однородно деформируется, сохраняя для атомов тербия положения $3/8$ $3/8$ $3/8$ и $5/8$ $5/8$ $5/8$ в ромбоэдрической ячейке. Затем деформация становится неоднородной, т. е. расстояния между атомами тербия с температурой изменяются быстрее, чем расстояния между атомами железа. В новом структурном состоянии со смещенными атомами тербия при дальнейшем понижении температуры деформация кристаллической решетки интерметаллида опять происходит однородно.

Подобное смещение атомов ранее наблюдали при сегнетоэлектрических фазовых переходах, причем именно смещение атомов и определяло возникновение у кристаллов сегнетоэлектрических свойств [13]. В настоящей работе такие смещения впервые обнаружены при магнитных фазовых переходах.

Представляет интерес сопоставить полученные выше данные о закономерностях структурных изменений в соединении $TbFe_2$ с данными о температурных зависимостях коэффициентов теплового расширения (КТР). Кривые температурных зависимостей КТР интерметаллида $TbFe_2$ показаны на рис. 4, откуда видно, что наиболее существенное изменение значений главных КТР происходит в той же самой температурной области, в которой наблюдается и смещение атомов тербия.

Обнаруженное в настоящей работе смещение атомов тербия можно рассматривать как «внутреннюю спонтанную магнитострикцию» подрешетки тербия. Полученные данные о тонких структурных изменениях, происходящих в интерметаллиде $TbFe_2$, можно было бы использовать при теоретических расчетах интегралов обменного взаимодействия.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- [1] Теслюк М. Ю. Металлические соединения со структурами фаз Лавеса. М.: Наука, 1969. [2] D wight A. E., Kimball C. W. Acta cruyt., 1974, B30, p. 2791. [3] Илюшин А. С., Тебеньков Ю. В. Вестн. Моск. ун-та. Сер. Физ. Астрон., 1977, 18, № 5, с. 139. [4] Варбага В. et al. Physica, 1977, 86—88B, p. 155. [5] Кириличева Л. А., Илюшин А. С., Перов А. П. Физ. мет. и металловед., 1981, 52, с. 430. [6] Тебеньков Ю. В., Илюшин А. С. Деп. ВИНТИ № 300-82 Деп. [7] International Tables for X-ray Crystallography. V. 1. England, 1965. [8] Илюшин А. С. Физ. мет. и металловед., 1977, 43, с. 1249. [9] Изюмов Н. А., Найш В. Е., Сыромятников В. Н. Кристаллография, 1976, 21, с. 256. [10] Сиrotин Ю. Н., Шаскольская М. П. Основы кристаллофизики. М.: Наука, 1975. [11] Финкель В. А. Низкотемпературная рентгенография металлов. М.: Металлургия, 1968. [12] Кириличева Л. А., Илюшин А. С., Тебеньков Ю. В. Деп. ВИНТИ № 775-82 Деп. [13] Фесенко Е. Г. Семейство перовскита и сегнетоэлектричество. М.: Атомиздат, 1972.

Поступила в редакцию
17.12.82