

УДК 669.15'74'71;546.3

ТРОЙНАЯ СВЕРХСТРУКТУРА В СПЛАВАХ КВАЗИБИНАРНОЙ СИСТЕМЫ
Ho(Fe_{1-x}Mn_x)₂

А. С. Илюшин

(кафедра физики твердого тела)

В последние годы в качестве перспективных магнитострикционных материалов внимание исследователей привлекают соединения редкоземельных металлов с железом стехиометрии RFe₂, кристаллизующиеся в структурном типе кубических фаз Лавеса C15 [1—7]. На соединении TbFe₂ при комнатной температуре получены гигантские значения константы магнитострикции $\sim 10^{-3}$ [5].

Одним из возможных путей целенаправленного поиска новых магнитострикционных материалов на базе редкоземельных интерметаллидов является синтез и систематическое изучение структуры и свойств квазибинарных систем типа R'_{1-x}R_x"T₂ или R(T'_{1-x}T_x")₂, изоструктурных фазам Лавеса типа C15. Атомно-кристаллическую структуру фазы Лавеса типа C15 стехиометрии RT₂ можно рассматривать как состоящую из двух подрешеток, узлы одной из которых заняты атомами редкоземельного R-металла, а узлы другой — атомами T-металла. Вторая подрешетка состоит из правильных тетраэдров, сочлененных между собой либо вершинами, либо основаниями [1]. При синтезе квазибинарных систем типа R(T'_{1-x}T_x")₂ атомы T' и T'' распределяются по узлам второй подрешетки, образуя твердый раствор.

Соединения типа RFe₂ с тяжелыми редкоземельными металлами представляют собой ферромагнетики, магнитная структура которых состоит из двух подрешеток с противоположно направленными намагниченностями [2, 5]. В работе [6] было показано, что в тройной системе Tb(Fe_{1-x}Rh_x)₂ при концентрациях $x=0,5$ в 3d-подрешетке возникает антипараллельная ориентация локальных магнитных моментов на атомах железа и родия, приводящая к значительному уменьшению магнитного момента 3d-подрешетки и к соответствующему росту среднего момента тройного соединения Tb(Fe_{0,5}Rh_{0,5})₂. В результате этого константа магнитострикции λ тройного соединения заметно превышает λ для соединения TbFe₂. Подобный эффект был обнаружен и в системе Tb(Fe_{1-x}Mn_x)₂ при $x=0,6$ [7]. Поскольку характер локального распределения атомов по 3d-подрешетке квазибинарных систем интерметаллидов существенным образом влияет на их физические свойства, экспериментальное изучение такого распределения представляет собой актуальную задачу.

Целью настоящей работы явилось изучение локального распределения атомов железа и марганца в 3d-подрешетке интерметаллидов квазибинарной системы Ho(Fe_{1-x}Mn_x)₂.

Методики синтеза и термической обработки образцов интерметаллидов системы Ho(Fe_{1-x}Mn_x)₂ подробно описаны в работе [3]. Были синтезированы образцы системы Ho(Fe_{1-x}Mn_x)₂ следующих составов по x : 0; 0,2; 0,4; 0,6; 0,7; 0,75; 0,8. Рентгеновский фазовый анализ подтвердил их однофазность и изоструктурность фазе Лавеса C15.

Атомные амплитуды рассеяния для железа и марганца близки по величине, поэтому традиционные рентгеновские методы изучения атомного распределения в случае системы Ho(Fe_{1-x}Mn_x)₂ малоэффектив-

ны. В работах [8—10] были развиты методики исследования локального атомного порядка в сплавах с помощью ядерного гамма-резонанса (ЯГР). Они позволяют изучать распределение резонансных атомов в кристаллических решетках тройных и многокомпонентных сплавов с различными атомными структурами. В настоящей работе исследование интерметаллидов системы $\text{Ho}(\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x)_2$ проводилось при комнатной температуре методом ЯГР в мёссбауэровском спектрометре типа «Эльрон» по схеме «на поглощение» с источником $^{57}\text{Co}(\text{Pd})$. Калибровка спектрометра осуществлялась по эталону α -железа. Методика приготовления образцов для мёссбауэровских измерений описана в [3].

Мёссбауэровские спектры поглощения интерметаллидов системы $\text{Ho}(\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x)_2$ различных составов приведены на рис. 1. Видно, что

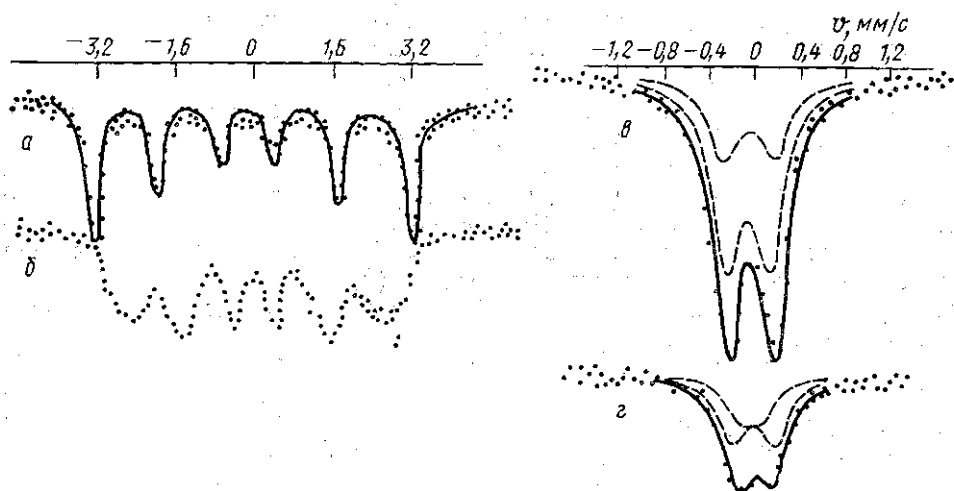


Рис. 1. Мёссбауэровские ЯГР-спектры поглощения интерметаллидов квазибинарной системы $\text{Ho}(\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x)_2$ составов (по x): 0 (*a*), 0,2 (*б*), 0,4 (*в*) и 0,8 (*г*)

все ЯГР-спектры обладают сверхтонкой структурой (СТС), характер которой изменяется по мере увеличения концентрации марганца в системе.

ЯГР-спектр интерметаллида HoFe_2 обладает СТС, состоящей из одного спектрального секстета, обусловленного зеемановским расщеплением (рис. 1, *a*). Такая СТС ЯГР-спектра интерметаллида HoFe_2 соответствует ориентации вектора спонтанного магнитного момента вдоль оси $\langle 100 \rangle$ кубической фазы $C15$ [5].

Изоморфное замещение 20% атомов железа атомами марганца в системе $\text{Ho}(\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x)_2$ приводит к заметной трансформации СТС ЯГР-спектра сплава $\text{Ho}(\text{Fe}_{0,8}\text{Mn}_{0,2})_2$ (рис. 1, *б*). Компоненты зеемановского секстета ЯГР-спектра этого сплава уширяются, и соотношение интенсивностей компонент секстета изменяется по сравнению со случаем СТС ЯГР-спектра интерметаллида HoFe_2 . Такая трансформация СТС обусловлена тем обстоятельством, что сплав $\text{Ho}(\text{Fe}_{0,8}\text{Mn}_{0,2})_2$ представляет собой фазу переменного состава и резонансные атомы железа имеют «разброс» эффективных магнитных полей. Увеличение концентрации марганца в системе $\text{Ho}(\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x)_2$ до 40 ат. % приводит к тому, что СТС ЯГР спектра сплава $\text{Ho}(\text{Fe}_{0,6}\text{Mn}_{0,4})_2$ трансформируется

в асимметричный дублет. Общий вид СТС не меняется при дальнейшем повышении концентрации марганца (рис. 1, в—г).

Согласно данным магнитных измерений [4], температуры Кюри T_C сплавов системы $\text{Ho}(\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x)_2$ при $0,4 \leq x \leq 1$ расположены ниже 300 К, т. е. при комнатной температуре эти сплавы находятся в парамагнитном состоянии. Отсюда ясно, что наблюдающаяся в виде слегка асимметричного дублета СТС ЯГР спектра сплава $\text{Ho}(\text{Fe}_{0,6}\text{Mn}_{0,4})_2$ обусловлена квадрупольным электрическим взаимодействием (рис. 1, в).

Дальнейшее последовательное увеличение концентрации марганца в системе $\text{Ho}(\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x)_2$ от $x=0,6$ до $x=0,8$ не изменяет общего вида СТС ЯГР спектров сплавов (ср. рис. 1, в и г).

Из [1] известно, что структура тройной фазы Лавеса типа $C15$ допускает образование упорядоченного распределения атомов в $3d$ -подрешетке с образованием сверхструктуры стехиометрии $R \times (\text{T}'_{0,25}\text{T}''_{0,75})_2$. В этом случае структурный тип тройной фазы будет относиться к тригональной сингонии с ромбоэдрической пространственной группой $R\bar{3}m-D^5_{3d}$. В гексагональном описании в ее элементарной ячейке насчитывается 18 атомов в трех структурно неэквивалентных положениях: $6R$ в $6(c)$, $3T'$ в $3(b)$ и $9T''$ в $9(e)$.

Расчет СТС ЯГР-спектров проводился с использованием модели, предложенной в работе [11] для интерпретации данных мёссбауэровских исследований системы $\text{Ti}(\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x)_2$. В этой модели в подрешетке $3d$ -металла интерметаллидов системы $\text{Ho}(\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x)_2$ имеется два типа неэквивалентных положений: (e) и (b) , каждое из которых характеризуется своей конфигурацией локального окружения и своей позиционной симметрией.

Резонансные атомы железа, занимающие положения (e) и (b) , будут давать два симметричных спектральных дублета, отличающихся друг от друга величинами изоморфных химических сдвигов $\delta_{(e)}$ и $\delta_{(b)}$ и квадрупольных расщеплений $\Delta E_{(e)}$ и $\Delta E_{(b)}$.

При статистическом распределении атомов железа по положениям (e) и (b) в $3d$ -подрешетке тройных интерметаллидов системы $\text{Ho}(\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x)_2$ соотношение интегральных интенсивностей спектральных дублетов должно быть равным отношению числа этих положений друг к другу в структуре типа $C15$, т. е. трем, и не должно зависеть от состава интерметаллидов. В случае же упорядоченного распределения атомов железа и марганца по узлам (e) и (b) отношение интегральных интенсивностей будет отличным от 3.

Результаты расчетов СТС ЯГР-спектров интерметаллидов системы $\text{Ho}(\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x)_2$ показаны на рис. 1, в, г штриховыми и сплошными линиями (штриховые линии — спектральные дублеты от резонансных атомов в положениях (e) и (b) , сплошные — теоретические спектры). Точки изображают экспериментальные ЯГР-спектры. Данные расчета хорошо согласуются с экспериментом.

На рис. 2 изображена кривая (1) концентрационной зависимости отношения интегральных интенсивностей $I_{(e)}/I_{(b)}$ спектральных дублетов, относящихся к резонансным атомам железа в положе-

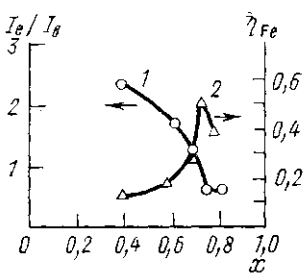


Рис. 2. Кривые концентрационных зависимостей отношения интегральных интенсивностей $I_{(e)}/I_{(b)}$ (1) и параметра дальнего порядка η_{Fe} (2) для системы $\text{Ho}(\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x)_2$

ниях (e) и (b). Видно, что с ростом концентрации марганца в системе $\text{Ho}(\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x)_2$ отношение $I_{(e)}/I_{(b)}$ резко уменьшается и достигает значения 0,57 вблизи $x=0,75$.

Такое поведение кривой концентрационной зависимости отношения $I_{(e)}/I_{(b)}$ свидетельствует о том, что в системе $\text{Ho}(\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x)_2$ имеет место упорядоченное распределение атомов железа и марганца по узлам $3d$ -подрешетки. Атомы железа преимущественно сосредоточены в вершинах тетраэдров, а атомы марганца — в их основаниях. При таком распределении атомов железа и марганца в структуре тройных интерметаллидов образуются локальные конфигурации, обладающие более высокой концентрацией пар атомов типа «марганец—марганец» и «марганец—железо» по сравнению со случаем статистического распределения атомов по $3d$ -подрешетке. Подобные закономерности в распределении атомов железа и марганца были обнаружены в системах $\text{Ti}(\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x)_2$, $\text{Tb}(\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x)_2$, а также в твердых растворах железа в α - и β -модификациях марганца [8—12].

Согласно данным теоретических расчетов [13], энергии взаимодействия пар атомов Mn—Mn , Mn—Fe , Fe—Fe соотносятся между собой следующим образом:

$$E_{\text{MnMn}} > E_{\text{MnFe}} > E_{\text{FeFe}}.$$

Отсюда можно заключить, что образование упорядоченного атомного распределения в $3d$ -подрешетке системы $\text{Ho}(\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x)_2$ энергетически более выгодно по сравнению со статистическим, так как при этом возрастает число взаимодействующих пар Mn—Mn и Mn—Fe и уменьшается число пар атомов Fe—Fe .

Расчеты параметров дальнего порядка η_{Fe} для интерметаллидов системы $\text{Ho}(\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x)_2$ различного состава, проведенные по методике [14], представлены также на рис. 2 (кривая 2). Легко видеть, что на этой кривой максимальное значение $\eta \approx 0,52$ достигается вблизи $x=0,75$. Таким образом, экспериментально установлено образование в системе $\text{Ho}(\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x)_2$ тройной сверхструктуры стехиометрии $\text{Ho}(\text{Fe}_{0,25}\text{Mn}_{0,75})_2$.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- [1] Теслюк М. Ю. Металлические соединения со структурами фаз Лавеса. М., 1969.
- [2] Wallace W. E. Rare Earth Intermetallics. N. Y.—L.: Academic Press, 1973.
- [3] Ilyushin A. S., Wallace W. E. // J. Solid State Chem. 1976. 17. P. 131—133.
- [4] Merches M., Nagasimhan K. S. V. L., Wallace W. E., Ilyushin A. S. // AIP Conf. Proc. 1976. 34. P. 233—235.
- [5] Белов К. П. Редкоземельные магнетики и их применение. М., 1980.
- [6] Степенко П. Н., Антипов С. Д., Мостафа М. А. // Письма в ЖЭТФ. 1979. 29. С. 684—687.
- [7] Илюшин А. С. Введение в структурную физику редкоземельных интерметаллических соединений. М., 1984.
- [8] Илюшин А. С. // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 3, Физ. Астрон. 1980. 21, № 1. С. 94—95.
- [9] Илюшин А. С., Корчажкин В. В. // ФММ. 1980. 49. С. 1323—1326.
- [10] Ilyushin A. S. // Acta Cryst. 1984. A40. Suppl. P. 145.
- [11] Sharon T. E., Tsuei C. C. // Phys. Rev. 1970. B2, N 7. P. 2302—2308.
- [12] Илюшин А. С., Никанорова И. А. // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 3, Физ. Астрон. 1982. 23, № 5. С. 27—31.
- [13] Панин В. Е. и др. Теория фаз в сплавах. Новосибирск, 1984.
- [14] Кривоглаз М. А., Смирнов А. А. Теория упорядочивающихся сплавов. М., 1958.

Поступила в редакцию
28.03.86