

УДК 538

©1995

## СПОНТАННЫЕ МАГНИТОУПРУГИЕ ДЕФОРМАЦИИ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ РЕШЕТКИ В ОБЛАСТИ ТЕМПЕРАТУР СПИНОВОЙ ПЕРЕОРИЕНТАЦИИ СОЕДИНЕНИЯ $\text{SmFe}_2$

*В.С.Гавико, А.В.Королев, Н.В.Мушников*

Институт физики металлов Уральского отделения  
Российской академии наук,  
620219, Екатеринбург, Россия  
(Поступила в Редакцию 9 марта 1995 г.)

С помощью рентгеновского метода исследований на поликристаллических образцах  $\text{SmFe}_2$  установлены тип и величина магнитоупругих деформаций кристаллической решетки в области спиновой переориентации. Используя методы аппроксимации дифракционных линий, удалось показать, что спин-переориентационный переход в  $\text{SmFe}_2$  является фазовым переходом I рода, а не II, как считалось ранее на основании анализа мессбауэровских спектров, и осуществляется через смесь симметричных фаз с ориентациями осей легкого намагничивания вдоль кристаллографических направлений [111] и [110]. Определена температурная зависимость относительной концентрации этих фаз в области температур спин-переориентационного фазового перехода.

Интерметаллическое редкоземельное соединение  $\text{SmFe}_2$  обладает кубической решеткой типа  $\text{MgCu}_2$  пространственной группы  $Fd\bar{3}m$  (фаза Лавеса C15). По данным мессбауэровских исследований [1-3], в отсутствие внешнего магнитного поля результирующий магнитный момент  $\mu_0$  этого соединения при комнатной температуре ориентируется вдоль кристаллографического направления [111], а при охлаждении переориентируется в направлении [110]. Наличие спин-переориентационного фазового перехода (СПФП) в  $\text{SmFe}_2$  подтверждается температурными рентгеновскими исследованиями и измерениями намагниченности  $M(T)$  [4], скоростей распространения поперечных  $V_l(T)$  и продольных  $V_t(T)$  ультразвуковых волн [5,6]. В вышеупомянутых работах приводятся разные значения температур начала и конца СПФП. Наиболее широкий интервал перехода обнаруживается в экспериментах по эффекту Мессбауэра (140-240 K) [2].

Ориентация вектора  $\mu_0$  при СПФП в соединении  $\text{SmFe}_2$  также установлена по данным мессбауэровских исследований [2,7], при которых было показано, что спиновая переориентация в  $\text{SmFe}_2$  осуществляется путем вращения вектора  $\mu_0$  при охлаждении от направления [111]

к направлению [110] с образованием угловой фазы  $\langle uuv \rangle$ . В этих же работах приводится температурная зависимость угла  $\varphi$  между кристаллографической осью [100] и направлением вектора  $\mu_0$  в фазе  $\langle uuv \rangle$ . Согласно [8], такой переход является типичным фазовым переходом II рода. С другой стороны, характер зависимостей  $M(T)$ ,  $V_i(T)$  и  $V_t(T)$  (в частности, наблюдаемый температурный гистерезис) [4-6] объяснить в рамках теории фазовых переходов II рода затруднительно.

Кроме того, если действительно в  $\text{SmFe}_2$  имеет место фазовый переход II рода, то, используя широко распространенный феноменологический подход для кубических магнетиков, описать его можно при непрерывном условии положительного и достаточно существенного значения константы кубической магнитной анизотропии  $K_3$ , являющейся коэффициентом шестого порядка в разложении энергии анизотропии по направляющим косинусам вектора намагниченности [7,8]. В то же время объяснить появление относительно большой величины  $K_3$  в теории одноионной магнитной анизотропии затруднительно даже с учетом примешивания к основному мультиплету иона  $\text{Sm } J = 5/2$  возбужденных мультиплетов  $J = 7/2$  и  $9/2$ .

Вышеперечисленные противоречия могут быть сняты дополнительным, более детальным изучением характера спиновой ориентации в  $\text{SmFe}_2$  с использованием других методов исследования. Для непосредственного измерения магнитного момента вдоль различных кристаллографических направлений необходимы монокристаллические образцы, получение которых из-за особенности фазовой диаграммы системы  $\text{Sm-Fe}$  затруднено. В данном случае наличие гигантских спонтанных магнитоупругих деформаций кристаллической решетки позволяет успешно использовать рентгенографический способ определения ориентации  $\mu_0$ , основанный на измерении величины и определении типа этих деформаций. Хорошо известно, что каждой ориентации  $\mu_0$  соответствует вполне определенная магнитоупругая деформация кристаллической решетки, которую, зная значения констант магнитострикции  $\lambda_{111}$  и  $\lambda_{100}$ , заранее можно рассчитать для кубических материалов с помощью известной формулы Акулова [9]

$$\begin{aligned} \Delta l/l = & 3/2\lambda_{100}(\alpha_1\beta_1\alpha_2\beta_2 + \alpha_3\beta_3 - 1/3) + \\ & + 3\lambda_{111}(\alpha_1\alpha_2\beta_1\beta_2 + \alpha_2\alpha_3\beta_2\beta_3 + \alpha_3\alpha_1\beta_3\beta_1), \end{aligned} \quad (1)$$

где  $\Delta l/l$  — относительная деформация,  $\alpha_i$  и  $\beta_i$  — направляющие косинусы вектора спонтанного магнитного момента и направления измерения деформации.

Константа магнитострикции  $\lambda_{111}$  в этом случае является ответственной за ромбоэдрические, а  $\lambda_{100}$  — за тетрагональные магнитоупругие деформации решетки. В настоящей работе с помощью рентгеновских дифракционных методов определен тип спонтанных магнитоупругих деформаций решетки в области спиновой переориентации.

# 1. Используемые методики исследований и приготовления образцов

Сплавы состава  $\text{SmFe}_x$  (где  $x$  изменяется от 2.1 до 1.7 шагом 0.1) выплавляли в индукционной печи в атмосфере очищенного аргона. Использовали исходные металлы чистотой: Sm — 99.9%, Fe — 99.99%. Полученные слитки подвергали гомогенизирующему отжигу при температуре 750 К в атмосфере очищенного гелия в течение двух недель.

Рентгеноструктурные исследования проводили на дифрактометре ДРОН-1УМ в монохроматизированных излучениях  $K_\alpha\text{Cu}$  и  $K_\alpha\text{Fe}$  анодов в области температур от 80 до 300 К.

По данным рентгеноструктурного анализа, в исследуемых образцах с  $x < 1.9$  кроме основной фазы  $\text{SmFe}_2$  присутствовала фаза типа  $\text{SmFe}_3$ , количество которой менялось в зависимости от величины отклонения состава от стехиометрии 1:1.9, а в образцах с  $x > 1.9$  присутствовали следы чистого Sm. В сплавах, близких к  $x = 1:1.9$ , никаких кристаллических фаз, кроме основной фазы  $\text{SmFe}_2$ , обнаружено не было. Рентгеновские исследования проводились как на свежеприготовленных порошках, так и на порошках, выдержанных на воздухе более ста дней. Оказалось, что форма дифракционных линий фазы  $\text{SmFe}_2$  в области СПФП не зависела от присутствия дополнительных фаз или длительности выдержки порошков на воздухе.

Экспериментальная форма дифракционных линий аппроксимировалась расчетными профилями, построенными по формуле

$$I_c(\theta) = \sum_{i=1}^N y_i(\theta), \quad (2)$$

где  $y_i(x)$  — функция типа

$$y = 1 - \exp(-\alpha x^2) \quad (3)$$

или

$$y = 1/(1 + \alpha x^2)^2, \quad (3a)$$

где  $\alpha$  является подгоночным параметром.

Процедура построения расчетных профилей была следующей. Для данного направления  $[hkl]$ , используя выражение (1), находили деформацию — изменение межплоскостных расстояний, определяющих положение каждой из составляющих рассматриваемой расщепленной в результате магнитоупругих деформаций псевдокубической дифракционной линии. Положение каждой составляющей, их количество ( $N$ ) и относительную интенсивность, зависящую от фактора повторяемости, находили, учитывая весь набор семейства направлений  $\langle hkl \rangle$ . Строили штрих-диаграмму расщепления данной линии, учитывая также дублетность  $K_\alpha$ -излучения, что приводило к удвоению числа составляющих каждой линии. Соотношение интенсивностей  $I_{\alpha_1}/I_{\alpha_2}$  в дублете принималось равным 2:1. Значение констант магнитострикции  $\lambda_{111}$ ,  $\lambda_{100}$  определяли рентгенографически в области существования симметричных фаз  $\{111\}$  и  $\{110\}$  в непосредственной близости от интервала температур СПФП. При аппроксимации профилей симметричных фаз подбирали также значение параметра  $\alpha$  для выражения (3) или (3a), которое затем использовалось при моделировании формы линий в области СПФП.

## 2. Результаты эксперимента и обсуждение

Используя описанную выше процедуру, мы построили штрих-диаграммы дифракционных линий псевдокубической фазы  $\text{SmFe}_2$ , расщепленных в результате магнитоупругих деформаций решетки, для двух альтернативных вариантов СПФП: для случая, когда переориентация вектора  $\mu_0$  происходит путем вращения через угловую фазу  $[u\bar{u}w]$ , и для случая, при котором переход осуществляется через состояние со смесью симметричных фаз  $[111]$  и  $[110]$ . На рис. 1 приведены такие штрих-диаграммы для линии (440). Как видно из этого рисунка, в фазе  $[u\bar{u}w]$  линия (440) расщепляется на четыре составляющие с соотношением интенсивности 1:2:2:1. В симметричных фазах  $[111]$  и

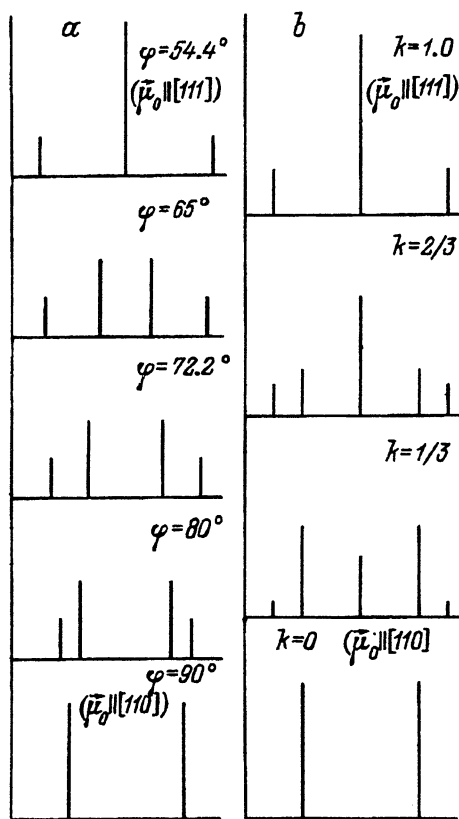


Рис. 1. Штрих-диаграмма расщепления дифракционной линии (440) псевдокубической фазы  $\text{SmFe}_2$  в зависимости от ориентации оси легкого намагничивания.

*a* — угловая фаза  $[u\bar{u}w]$ , *b* — смесь симметричных фаз  $[111]$  и  $[110]$ .

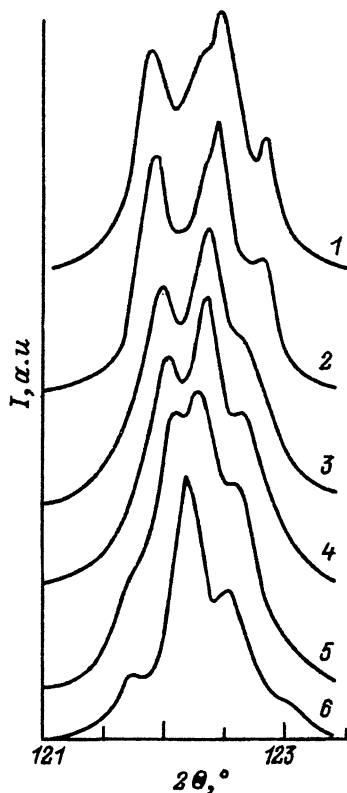


Рис. 2. Расчетные профили дифракционной линии (440) для случая угловой фазы  $[u\bar{u}w]$ .

1 —  $\varphi = 54.4^\circ$ ,  $T \geq 240$  K,  $\mu_0 \parallel [111]$ ,  
 2 —  $\varphi = 62^\circ$ ,  $T = 222$  K, 3 —  $\varphi = 72^\circ$ ,  
 $T = 190$  K, 4 —  $\varphi = 46^\circ$ ,  $T = 178$  K, 5 —  
 $\varphi = 86^\circ$ ,  $T = 152$  K, 6 —  $\varphi = 90^\circ$ ,  $T \leq 140$  K,  
 $\mu_0 \parallel [110]$ . Приведенные значения температуры определены из зависимости  $\varphi(T)$  [7].

Значения констант магнитострикции  $\lambda_{111}$  и  $\lambda_{100}$  вблизи области температур спиновой переориентации соединения  $\text{SmFe}_2$

$T, \text{K}$	$\lambda_{111} \cdot 10^3$	$\lambda_{100} \cdot 10^3$
90	-4.0	-0.15
140	-3.5	-0.11
220	-2.6	-
300	-1.8	-
Погрешность:	$\pm 0.05$	$\pm 0.05$

[110] — на две и три составляющие с соотношениями интенсивностей 3:3 и 1:4:1 соответственно. С учетом дублетности  $K_\alpha$ -спектра количество составляющих увеличится в двое.

На рис. 2 приведены расчетные профили линии (440), полученные в предположении вращения вектора  $\mu_0$  в области СПФП. Значения констант магнитострикции  $\lambda_{111}$  и  $\lambda_{100}$ , измеренные в помощью рентгеновского метода и используемые для данного построения, приведены в таблице. Предполагалось, что в области СПФП значения констант изменяются линейно с температурой. На рис. 3 показаны экспериментально наблюдаемые профили дифракционных линий. Хорошо видно, что эти два набора спектров различны. Совпадают только профили, соответствующие симметричным фазам. Данное обстоятельство свидетельствует о том, что спиновая переориентация в  $\text{SmFe}_2$  осуществляется не через угловую фазу  $[uvw]$ , как предполагалось в [2,7].

Альтернативным типом СПФП является переход через набор симметричных фаз. Такой тип перехода использовался при построении профилей, показанных на рис. 4. Сравнивая эти профили с экспериментальными (рис. 3), видим, что для каждой линии экспериментального дифракционного спектра можно подобрать аналог, построенный по этой альтернативной модели.

Используя данную модель, добиваясь минимального значения  $m$

$$m = \sum_{i=1}^N [I_r(\theta_i) - I_c(\theta_i)]^2,$$

где  $I_r$  и  $I_c$  — экспериментальная и расчетная интенсивности соответственно, а разность  $\theta_i - \theta_{i-1}$  (шаг сканирования) равнялась  $0.02^\circ$ , мы получили температурную зависимость концентрации  $k$  фазы [110] в области СПФП (рис. 5), где

$$k = V_{(110)} / (V_{(111)} + V_{(110)}).$$

Таким образом, проведенные рентгеновские исследования свидетельствуют о том, что спиновая переориентация в  $\text{SmFe}_2$  происходит через смесь двух симметричных фаз по типу фазовых переходов I рода, а не вращением вектора намагниченности, как предполагалось ранее из анализа мессбауэровских спектров. Причины принципиальных различий могут быть связаны с тем, что при расчете мессбауэровских спектров магнитоупругие деформации решетки за редким исключением не учитываются [10,11], тогда как в соединении  $\text{SmFe}_2$  такие деформации достигают гигантских значений (см. таблицу).

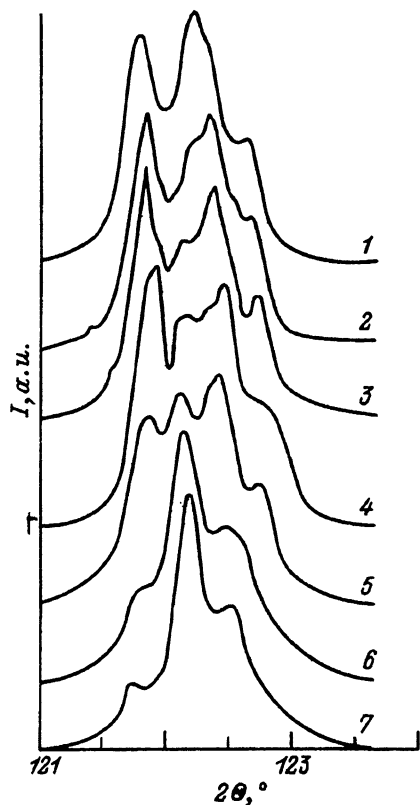


Рис. 3. Экспериментальные профили дифракционной линии (440) соединения  $\text{SmFe}_2$  в области температур спиновой переориентации.

$T$  (K): 1 — 240, 2 — 225, 3 — 212, 4 — 205, 5 — 200, 6 — 189, 7 — 169.

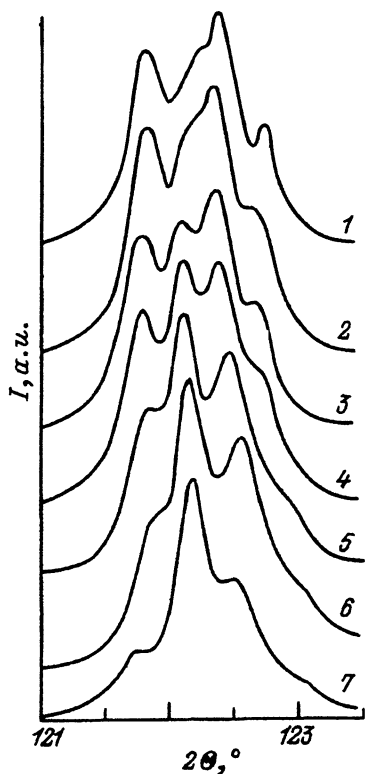


Рис. 4. Расчетные профили дифракционной линии (440) при различной относительной концентрации двух симметричных фаз [111] и [110].

$k$ : 1 — 0, 2 — 0.1, 3 — 0.2, 4 — 0.35, 5 — 0.6, 6 — 0.7, 7 — 1.0.

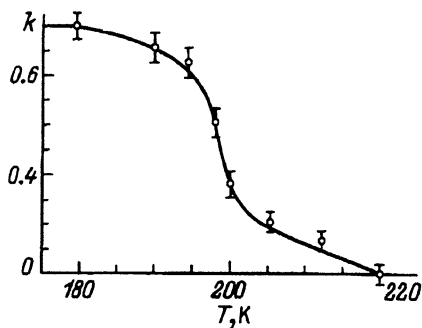


Рис. 5. Температурная зависимость относительной концентрации фазы [110] в области спиновой переориентации соединения  $\text{SmFe}_2$ .

Другой причиной, которая, возможно, могла бы привести к изменению типа фазового перехода, является присутствие небольших примесей некубической высокоанизотропной фазы, какой является в данном случае фаза  $\text{SmFe}_3$ . С целью обнаружения влияния данной фазы на характер спиновой переориентации в  $\text{SmFe}_2$  исследовались сплавы с

разной степенью отклонения от стехиометрии как в область, богатую Sm, так и в область, богатую Fe. Однако никаких различий в характере СПФП в этих сплавах обнаружено не было.

Еще одной причиной, которая, по нашему мнению также могла бы привести к изменению характера фазового перехода при спиновой переориентации, является упорядочение в соединении  $\text{SmFe}_2$  атомов внедрения, например, водорода. В этом случае, как известно, может возникнуть дополнительная магнитно-одноосная анизотропия [12,13]. Однако при детальном сравнительном исследовании порошков, пролежавших на воздухе длительное время и содержащих примеси поглощенного непосредственно из атмосферы водорода и свежеприготовленных порошков, отожженных в вакууме при  $700^\circ\text{C}$  с целью удаления растворенных газов, нам не удалось зафиксировать сколько-нибудь заметного изменения формы дифракционных линий в области СПФП.

Таким образом, в данной работе показано, что рентгеновский метод исследований спонтанных магнитоупругих деформаций кристаллической решетки может успешно конкурировать с мессбауэровским методом в определении характера СПФП кубических материалов, обладающих гигантской величиной магнитострикции. Используя предложенный метод, мы установили, что спиновая переориентация в соединении  $\text{SmFe}_2$  осуществляется через смесь симметричных фаз [111], [110], и рассматривали температурную зависимость относительных концентраций этих фаз в области спиновой переориентации изученного соединения.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект 93-02-2076).

#### Список литературы

- [1] Atzmony U., Dariel M.P., Bauminger E.R., Lebenbaum D., Nowik I., Ofer S. Phys. Rev. **B7**, 9, 4220 (1973).
- [2] Atzmony U., Dariel M.P., Bauminger E.R., Lebenbaum D., Nowik I., Ofer S. Proc. Tenth Rare-Earth Conf. Arizona (1973). P. 605-614.
- [3] van Diepen A.M., de Wijn H.W., Buschow K.H.J. Phys. Rev. **B8**, 3, 1125 (1973).
- [4] Королев А.В., Мухников Н.В., Андреев А.В., Гавико В.С. ФММ, 2, 92 (1990).
- [5] Rosen M., Klimker H., Atzmony U., Dariel M.P. Phys. Rev. **B9**, 1, 254 (1974).
- [6] Artma E.E., Zinoveva G.P., Korolyov A.V., Gaviko V.S. Phys. Stat. Sol. (b) **168**, 91 (1991).
- [7] Atzmony U., Dariel M.P. Phys. Rev. **B13**, 9, 4006 (1976).
- [8] Белов К.П., Звездин А.К., Кадомцева А.М., Левитин Р.З. Ориентационные переходы в редкоземельных магнитах. М. (1979). 317 с.
- [9] Вонсовский С.В. Магнетизм. М. (1971). 1031 с.
- [10] Николаев В.И., Русаков В.С., Федоренко И.В. Методы мессбауэровских исследований спиновой переориентации. М. (1988). 107 с.
- [11] Sen M., Nowik I. J. Magn. Magn. Mater. **22**, 3, 239 (1981).
- [12] Gaviko V.S., Korolyov A.V., Mushnikov N.V. J. Less-Common Met. **167**, 119 (1990).
- [13] Mushnikov N.V., Korolyov A.V., Gaviko V.S., Raevski Ye.I., Pareti L. J. Appl. Phys. **70**, 5, 2768 (1991).