

## К Р А Т К И Е С О О Б Щ Е Н И Я

УДК 537.6  
© 1993

### ИСКАЖЕНИЯ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ РЕШЕТКИ В ФОСФИДЕ ЖЕЛЕЗА

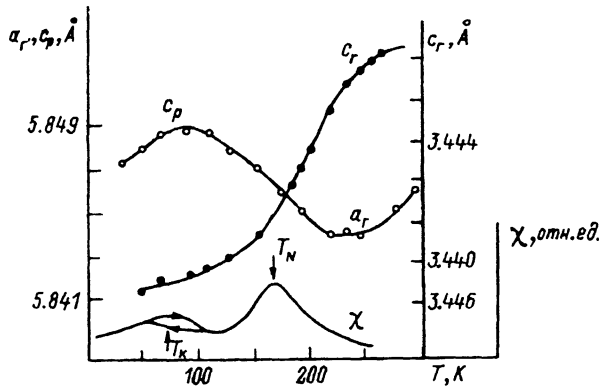
Ю.Д.Заворотнев, С.С.Звада, Л.И.Медведева

Фосфид железа ( $\text{Fe}_2\text{P}$ ) обладает гексагональной структурой типа  $C22$ , принадлежащей пространственной группе  $D_{3h}^3$  [1]. В зависимости от изменения состава либо внешних условий — давления, магнитного поля, температуры — в  $\text{Fe}_2\text{P}$  реализуется ряд магнитных фаз и фазовых переходов между ними (см., например, [2–5]). В основном состоянии фосфид железа — ферромагнетик ( $\Phi\text{M}$ ), с ростом температуры переходящий в парамагнитное ( $\text{ПМ}$ ) состояние через неколлинеарную магнитную структуру (фаза  $\text{ММ}_1$  в [4]). Отклонение от идеальной формулы  $\text{Fe}_2\text{P}$  за счет дефицита атомов железа, так же как и действие внешнего давления, приводит к сужению температурного диапазона устойчивости этой фазы вплоть до смены ее антиферромагнитным ( $\text{АФ}$ ) состоянием (фаза  $\text{ММ}_2$  в [5]), промежуточным по температуре между  $\text{ПМ}$  и  $\Phi\text{M}$  фазами [5]. Структура обеих промежуточных фаз однозначно не установлена, но возможные типы магнитного упорядочения в структурах типа  $\text{Fe}_2\text{P}$  определялись с позиций симметричного анализа в работе [6]. При этом взаимосвязь процессов магнитного и структурного упорядочений осталась неясной. Для установления этой взаимосвязи прежде всего необходимо ясное представление о поведении параметров кристаллической решетки с температурой.

В настоящей работе исследованы температурные зависимости решеточных параметров на монокристалле  $\text{Fe}_{1.94}\text{P}$ , обладающем достаточно широким температурным интервалом существования  $\text{АФ}$  фазы. Эти исследования проводились методом рентгеноструктурного анализа на дифрактометре ДРОН-3 в интервале 25–300 К.

Эксперимент демонстрирует монотонное уменьшение параметра  $c$  при понижении температуры и немонотонное изменение параметра  $a$ . Вначале, ниже  $T_{\text{комн}}$ ,  $a$  уменьшается, а затем, пройдя через минимум, возрастает и, достигнув максимума, вновь несколько понижается. Наблюдаемое немонотонное изменение параметра  $a$  связано со смещением атомов  $\text{Fe}$  из центральных позиций. Возникающую при этих смещениях решетку можно рассматривать как ромбически искаженную решетку типа  $C22$  с отношением кристаллических осей  $c_p/b_p = \sqrt{3}$ , где  $c_p, b_p$  — параметры ор-

Температурные зависимости параметров кристаллической решетки и магнитной восприимчивости  $\chi$  образца  $\text{Fe}_{1.94}\text{P}$ .  $a_r$  и  $c_r$  — параметры гексагональной решетки,  $c_p$  — орторомбической.



торомбической решетки. Соотношение  $c_p - b_p\sqrt{3}$ , обращающееся в нуль для гексагональной решетки, служит количественной характеристикой искажения.

Результаты рентгеноструктурного анализа сопоставлялись с данными по исследованию магнитной восприимчивости  $\chi$ , полученными в работе [5]. Оказалось, что нарастание ромбических искажений, сопровождающих рост параметра  $a$  при понижении температуры, соответствует области магнитного перехода ПМ-АФ, определяемого по пику при  $T_N$  на кривой  $\chi(T)$  (см. рисунок). Максимум на зависимости  $a(T)$  расположен в районе перехода АФ-ФМ при  $T_k$ . Таким образом, можно утверждать, что между появлением структурных искажений и переходом в магнитоупорядоченное состояние существует корреляция, поскольку протекают они в одном температурном интервале.

Хотя симметричный анализ магнитных структур типа  $\text{Fe}_2\text{P}$  и был проведен, однако возможность появления ромбических искажений кристаллической решетки не была показана. В связи с этим представляется целесообразным проведение подобного анализа, при котором достаточно ограничиться лифшицевскими звездами, приведенными в [7]. Пользуясь такими критериями: 1) антисимметричный квадрат  $\{T\}^2$  с векторным представлением не имеет ни одного общего представления, 2) симметричный куб  $[T]^3$  не содержит единичного представления, легко определить активные представления и возможные переходы. При этом оказалось, что нулевая звезда  $k_{16}$  описывает переходы  $D_{3h}^3 \rightarrow C_{3h}^1(A_2')$ ,  $D_{3h}^3 \rightarrow D_3^1(A_1')$ ,  $D_{3h}^3 \rightarrow C_{3v}^1(A_2'')$ , где в скобках указаны неприводимые представления, по которым преобразуется соответствующий параметр порядка. Видно, что при таких переходах сохраняется ось третьего порядка и ромбические искажения не наступают. Однако если взять любую звезду с волновым вектором, отличным от нуля, то такая возможность появляется. В частности, луч звезды  $k_{12} = 0.5b_i$ , где  $b_i$  ( $i = 1, 2, 3$ ) — векторы обратной решетки, описывает переходы  $D_{3h}^3 \rightarrow C_{2v}^2(B_2)$ ,  $D_{3h}^3 \rightarrow C_{2v}^3(A_2)$ ,  $D_{3h}^3 \rightarrow C_{2v}^2(B_2)$ . Остальные звезды, кроме  $k_{17}$ , также дают фазовые переходы в состояние с некоторой пространственной группой  $C_{2v}^j$ , где  $j$  — номер группы. Следовательно, ромбические искажения являются симметрично разрешенными. Однако установить конкретную группу симметрии затруднительно, так как для этого необходимо знать позиции атомов в ячейке  $\text{Fe}_2\text{P}$ .

Результаты теоретического анализа позволяют утверждать, что при- рода структурного перехода из гексагональной в орторомбическую фазу не обусловлена наличием магнитных фазовых переходов в  $\text{Fe}_2\text{P}$ . Однако, как видно из эксперимента, магнитный переход при  $T_N$  (см. рисунок) и структурные искажения, выраженные в аномальном поведении  $a(T)$ , согласуются по температуре, т.е. между ними существует корреляция. Из этого следует, что структурный переход является основным и «тянет» за собой магнитный переход ПМ-АФ.

### Список литературы

- [1] Goodenough J.B. // *Solid State Chem.* 1973. V. 7. N 1. P. 428-447.
- [2] Lundgren L., Tarmohamed G., Beckman O., Carlsson B., Rundqvist S. // *Phys. Scripta.* 1978. V. 17. N 1. P. 39-48.
- [3] Kadomatsu H., Isoda M., Tohma K. et. al. // *J. Phys. Soc. Japan.* 1985. V. 54. N 7. P. 2690-2699.
- [4] Zavadskii E.A., Medvedeva L.I., Filippov A.E. // *JMMM.* 1984. V. 43. N 1. P. 53-58.
- [5] Khartsev S.I., Medvedeva L.I., Zavadskii E.A. // *JMMM.* 1992. V. 111. N 1. P. 189-198.
- [6] Jablonskii D.A., Medvedeva L.I. // *Physica.* 1990. V. B167. P. 125-132.
- [7] Ковалев О.В. Неприводимые и индуцированные представления и копредставления федоровских групп. М.: Наука, 1986.

Донецкий физико-технический институт  
АН Украины

Поступило в Редакцию  
4 ноября 1992 г.

УДК 535.343.2; 538.95

© Физика твердого тела, том 35, № 6, 1993  
*Solid State Physics, vol. 35, N 6, 1993*

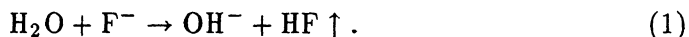
## ОСОБЕННОСТИ ГИДРОЛИЗА И ЗАРЯД ДИСЛОКАЦИЙ В КРИСТАЛЛАХ $\text{LiF}$

*З.Г.Ахведиани, М.В.Галусташвили, Д.Г.Дрияев,  
И.А.Политов, З.К.Саралидзе*

В примесных щелочно-галоидных кристаллах наличие в решетке двухвалентного металла из-за требования электронейтральности приводит к увеличению концентрации катионных вакансий, а присутствие отрицательных двухвалентных ионов (в основном это бывает  $\text{O}^{2-}$ ) — к увеличению концентрации анионных вакансий.

Одним из способов изменения в ионных кристаллах концентрации двухвалентной анионной примеси является их высокотемпературная обработка в парах воды [1]. При такой обработке в объем кристалла проникают возникающие в результате диссоциации молекул воды ионы  $\text{OH}^-$ , которые в дальнейшем могут претерпеть распад с образованием ионов  $\text{O}^{2-}$  в анионных узлах решетки.

В работах [1,2] была предложена следующая реакция, по которой происходит насыщение кристаллов  $\text{CaF}_2$  ионами  $\text{OH}^-$ :



Согласно этой реакции, ион  $\text{H}^+$  объединяется с узельным ионом  $\text{F}^-$ , образуя выделяющийся из кристалла фтористый водород HF. Вакант-