

ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРНЫХ ПЕРЕХОДОВ В КВАЗИБИНАРНОЙ СИСТЕМЕ $Du(Fe_{1-x}Mn_x)_2$, СИНТЕЗИРОВАННОЙ ПРИ ВЫСОКИХ ДАВЛЕНИЯХ

© А.С.Илюшин, В.С.Русаков, И.А.Никанорова, И.А.Авдеева,
И.В.Корчажкин, Э.Я.Граудиньш

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова,
119899 Москва, Россия
(Поступила в Редакцию 16 апреля 1996 г.)

Проведены рентгеновские и мессбауэровские исследования сплавов квазибинарной системы $Du(Fe_{1-x}Mn_x)_2$, синтезированных при высоких давлениях. Обнаружен концентрационный структурный фазовый переход $C15 \rightarrow C14$ морфотропного типа и показано, что он осуществляется путем возникновения дефектов упаковки. Установлено, что в отсутствие структурного превращения параметры сверхтонкого взаимодействия ядер ^{57}Fe совпадают для соединений, синтезированных под давлением и в нормальных условиях. Показано, что величина сверхтонкого магнитного поля определяется числом атомов железа в ближайшем окружении мессбауэровского атома. Установлено, что атомы железа в сплавах системы $Du(Fe_{1-x}Mn_x)_2$, изоструктурных фазе Лавеса $C14$, занимают только позиции $T^{(2)}$ с точечной симметрией tm .

Интерметаллические соединения редкоземельных металлов R с переходными $3d$ -металлами T нашли широкое применение благодаря своим разнообразным физическим свойствам [1-3]. Наибольший интерес для практики представляют соединения из трех и более компонентов, позволяющих в широких пределах варьировать их состав, а следовательно, и свойства. Изучение таких систем представляет также и научный интерес в связи с тем, что в процессе замещения атомов одного переходного металла (T^1) на атомы другого (T^2) не только существенным образом меняются обменные взаимодействия [4], но и в ряде случаев наблюдается структурный фазовый переход [5]. Применение методики синтеза при высоких давлениях позволяет существенно расширить круг таких веществ. В связи с этим получение информации об особенностях кристаллической, электронной и магнитной структур квазибинарных редкоземельных соединений, полученных при высоких давлениях, является весьма актуальным.

Применение мессбауэровской спектроскопии в комплексе с традиционными рентгеновскими методами исследования позволяет получить как информацию локального характера, так и сведения о кооперативных явлениях.

Работа посвящена синтезу в широком интервале давлений и концентраций сплавов квазибинарной системы $Du(Fe_{1-x}Mn_x)_2$, изучению

структурных переходов, а также установлению корреляций параметров сверхтонких взаимодействий ядер ^{57}Fe с особенностями атомно-кристаллической структуры этих соединений.

1. Методика эксперимента

Синтез образцов исследуемой системы при высоком давлении проводился методом закалки из расплава в камере типа «Тороид» [6]. Сплавы синтезировались из порошков соответствующих интерметаллидов, выплавленных при атмосферном давлении.

Рентгеновские исследования проводились при комнатной температуре на дифрактометре ДРОН-1.5 с использованием фильтрованного излучения от железного анода в интервале углов 2θ от 20 до 90°.

Мессбауэровские исследования проводились при комнатной температуре на спектрометре МС1101Э в геометрии поглощения в режиме постоянных ускорений. В эксперименте использовался источник ^{57}Co в матрице Rh активностью 20 мКи. Обработка и анализ мессбауэровских данных осуществлялись с помощью программного комплекса MStools [7].

2. Результаты и обсуждение

Рентгеновские исследования были проведены на образцах системы $\text{Dy}(\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x)_2$ всех синтезированных составов.

Ранее нами было показано, что в ряде систем типа $\text{R}_{1-x}\text{R}'_x\text{T}_2$ и $\text{R}(\text{T}_{1-x}\text{T}'_x)_2$, синтезированных при нормальных условиях и при высоких давлениях, происходит морфотропный фазовый переход из одной фазы Лавеса в другую ($\text{C14} \rightarrow \text{C15}$) с образованием двухфазной области [5,8-10]. Поскольку атомно-кристаллические структуры фаз C14 и C15 построены из одних и тех же элементов, возникают трудности при идентификации структурного состояния сплавов, состоящих из смеси этих двух фаз. При этом на порошковых дифрактограммах все дифракционные максимумы кубической фазы Лавеса совпадают по положению с частью максимумов гексагональной фазы. Вследствие этого при проведении рентгеновских исследований двухфазных сплавов необходим анализ формы профилей определенных дифракционных максимумов фазы C14 и их интегральной интенсивности. Подробно методика такого анализа описана в [3].

Параметры решетки сплавов с гексагональной структурой типа фазы Лавеса C14 рассчитывались по рефлексам (300), (006) и (220), а для образцов со структурой типа фазы Лавеса C15 — по рефлексам (422), (333) и (440). В качестве примера на рис. 1 представлены концентрационные зависимости параметров элементарной ячейки и объема V , приходящегося на одну формульную единицу, для образцов исследованной системы, синтезированных при давлении 6.0 ГПа. Из этого рисунка видно, что изоморфное замещение атомов железа атомами марганца приводит к монотонному увеличению объема V . Это увеличение вызвано различием атомных радиусов переходных металлов Fe и Mn.

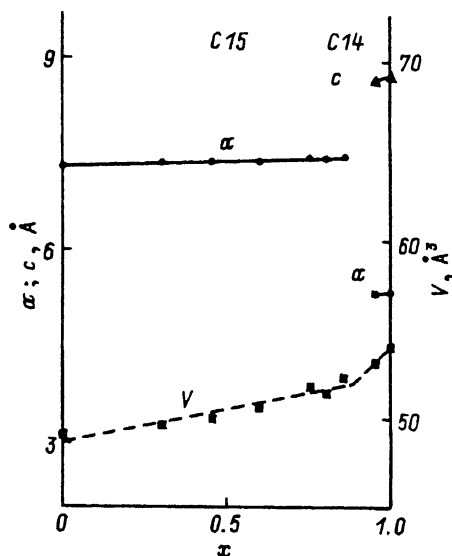


Рис. 1. Концентрационные зависимости параметров элементарной ячейки и объема, приходящегося на одну формульную единицу, для системы $\text{Dy}(\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x)_2$, синтезированной при $P = 6.0 \text{ GPa}$.

Рентгеновский фазовый анализ сплавов, полученных при атмосферном давлении, показал, что все они однофазны и индуцируются в кубической фазе Лавеса типа MgCu_2 (C15).

Однофазным и изоструктурным кубической фазе Лавеса C15 оказался интерметаллид DyFe_2 , синтезированный при различных давлениях в интервале от 2.5 до 8.0 GPa. У интерметаллида DyMn_2 были обнаружены изменения атомно-кристаллической структуры. Образцы DyMn_2 , синтезированные при давлениях 4.0, 6.0 и 8.0 GPa, были однофазными, а их атомно-кристаллическая структура изотипна гексагональной фазе Лавеса типа MgZn_2 (C14). Синтез при давлениях 2.5 и 3.0 GPa привел к формированию двухфазного состояния из смеси фаз C14 и C15.

Структурные изменения в системе $\text{Dy}(\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x)_2$ в зависимости от давления были обнаружены у сплавов в области составов $0.85 \leq x \leq 0.95$. В результате синтеза при давлениях от 4.0 до 8.0 GPa гексагональная фаза C14 не формировалась в сплавах при $0 \leq x \leq 0.85$. Все сплавы с $x \leq 0.2$ были однофазны и изоструктурны кубической фазе Лавеса C15.

По результатам анализа полученных экспериментальных данных была построена фазовая диаграмма системы $\text{Dy}(\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x)_2$ в координатах «состав–давление» (рис. 2), а также было установлено, что морфотропный фазовый переход осуществляется с помощью механизма возникновения дефектов упаковки преимущественно деформационного типа. Из фазовой диаграммы следует, что при атмосферном давлении в системе образуется непрерывный ряд твердых растворов, кристаллизующихся в кубической фазе Лавеса C15, что позволяет исследовать влияние изоморфного замещения атомов на физические свойства сплавов. В узкой области концентраций марганца при использовании

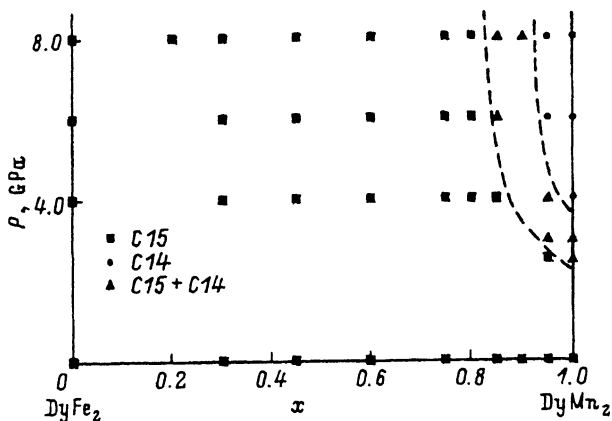


Рис. 2. Фазовая диаграмма системы $\text{Dy}(\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x)_2$.

давления от 4.0 ГПа и выше можно получить сплавы одного и того же состава в двух структурных типах (C14 и C15), что дает возможность изучать влияние полиморфизма сплавов на их свойства. Однофазные области, в которых существуют сплавы с гексагональной и кубической атомно-кристаллическими структурами, разделены двухфазной областью, состоящей из смеси фаз C14 и C15.

Мессбауэровские исследования показали, что в тех случаях, когда структурных превращений в исследуемой системе не наблюдается, полученные мессбауэровские спектры, а также значения сверхтонких параметров этих спектров для образцов одинакового стехиометрического состава, синтезированных при различных давлениях, практически совпадают. В качестве примера на рис. 3, а приведены мессбауэровские спектры соединений $\text{Dy}(\text{Fe}_{0.7}\text{Mn}_{0.3})_2$, синтезированных без давления и при 8.0 ГПа.

В отличие от соединения DyFe_2 , мессбауэровский спектр которого представлял собой хорошо разрешенный и несколько асимметричный зеемановский секстет, наблюдаемый спектр соединения $\text{Dy}(\text{Fe}_{0.7}\text{Mn}_{0.3})_2$, как видно на рис. 3, представляется значительно более сложным. Для данного сплава в ближайшем окружении атома Fe с некоторой вероятностью появляются атомы Mn. Принимая во внимание тот факт, что в ближайшем окружении атома Fe находятся шесть атомов переходного металла T [3], и предполагая равновероятное распределение атомов Fe и Mn по позициям T в структуре C15, можно рассчитать вероятность появления определенного числа m атомов Mn в ближайшем окружении, используя биномиальное распределение $P_6(m) = C_6^m x^m (1-x)^{6-m}$. В этом случае для соединения с $x = 0.3$ необходимо рассматривать, как минимум, четыре различные конфигурации атомов переходных металлов в ближайшем окружении атома Fe с $m = 0, 1, 2$ и 3. При этом число парциальных спектров может определяться не только конкретными конфигурациями атомов, но и магнитной неэквивалентностью атомов из-за существующих выделенных направлений, задаваемых локальными направлениями магнитных моментов атомов [11]. В общем случае задача расшифровки становится не простой, и возникает необходимость получения дополнительной информации.

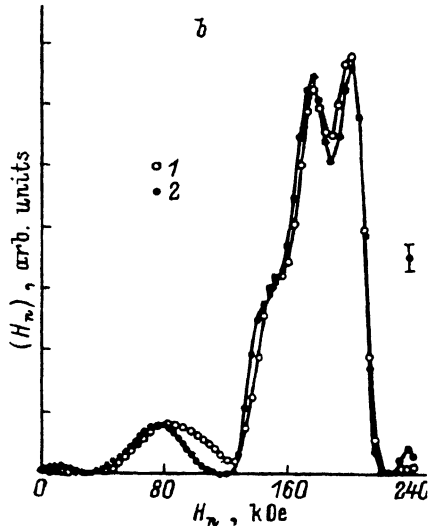
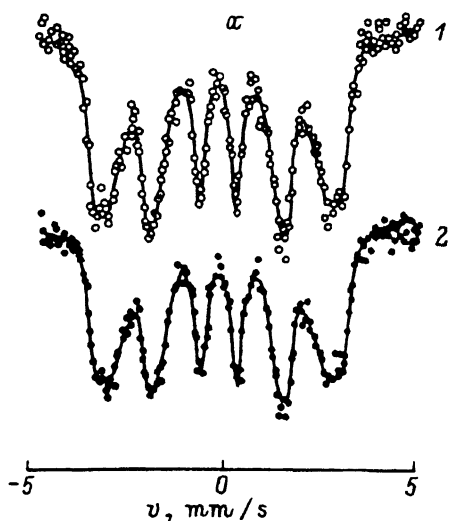


Рис. 3. Мессбауэровские спектры (а) и результат реставрации функций распределения $P(H_n)$ сверхтонкого поля H_n на ядрах ^{57}Fe (б) в соединении $\text{Dy}(\text{Fe}_{0.7}\text{Mn}_{0.3})_2$, синтезированном без давления (1) и при $P = 8.0 \text{ GPa}$ (2).

С этой целью нами была восстановлена функция распределения $P(H_n)$ сверхтонкого магнитного поля H_n (рис. 3, б) с помощью программы DISTRI [7]. Как видно, функции $P(H_n)$ для соединения $\text{Dy}(\text{Fe}_{0.7}\text{Mn}_{0.3})_2$, синтезированного без давления и при $8,0 \text{ GPa}$, практически совпадают. Заметим, что средние значения сдвига линии δ , квадрупольного смещения ϵ и сверхтонкого магнитного поля H_n с точностью до стандартного отклонения случайных ошибок также совпадают (см. таблицу). Для обоих распределений $P(H_n)$ характерно наличие нескольких локальных максимумов, каждый из которых соответствует конкретному локальному окружению атома железа с определенным числом атомов Fe и Mn. При этом чем больше число атомов Fe, тем больше сверхтонкое магнитное поле H_n . Последующая модельная расшифровка спектров показала, что увеличение числа атомов Fe в ближайшем окружении приводит практически к аддитивному увеличению поля H_n (на $\sim 25 \text{ kOe}$ при замене одного атома Mn на атом Fe).

При больших концентрациях атомов Mn, где температура Кюри синтезированных сплавов лежит ниже комнатной, при которой проводился мессбауэровский эксперимент, спектры соединений исследуемой системы представляют собой суперпозицию квадрупольных ду-

Средние значения сдвига линии δ квадрупольного смещения ϵ и сверхтонкого магнитного поля H_n для мессбауэровских спектров ядер ^{57}Fe в соединениях квазибинарной системы $\text{Dy}(\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x)_2$ (сдвиг линии δ приведен относительно $\alpha\text{-Fe}$).

$P, \text{ GPa}$	$x = 0.30$			$x = 0.95$	
	$\delta, \text{ mm/s}$	$\epsilon, \text{ mm/s}$	$H_n, \text{ kOe}$	$\delta, \text{ mm/s}$	$\epsilon, \text{ mm/s}$
0	-0.09(3)	+0.01(4)	170(3)	-0.049(2)	0.160(7)
80	-0.09(3)	+0.01(3)	169(3)	-0.052(2)	0.127(2)

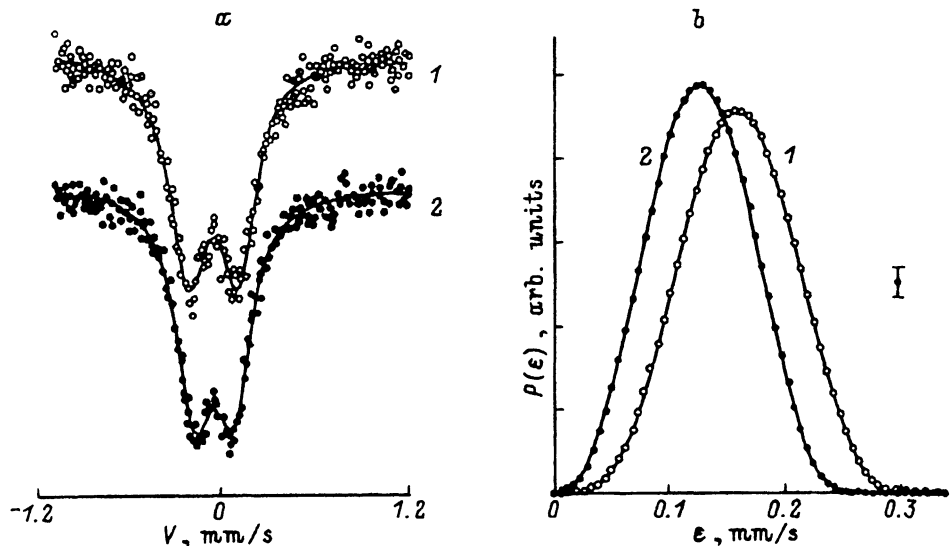


Рис. 4. Мессбауэровские спектры (а) и результат реставрации функций распределения $P(\epsilon)$ квадрупольного смещения ϵ мессбауэровской линии (б) для соединения $\text{Dy}(\text{Fe}_{0.05}\text{Mn}_{0.95})_2$, синтезированного без давления (1) и при $P = 8.0 \text{ GPa}$ (2).

блетов. Число парциальных дублетов определяется различными конфигурациями атомов Fe и Mn в ближайшем окружении атомов Fe. При этом число значимых для расшифровки дублетов в случае структуры C15 может достигать шести [12]. Для соединений со структурой C14 (синтезированных в области давлений $4.0 \leq p \leq 8.0 \text{ GPa}$ при $x \geq 0.85$, см. рис. 2), кроме того, характерно наличие двух кристаллографически неэквивалентных позиций переходных металлов $T^{(1)}$ и $T^{(2)}$ с соотношением кратностей 1:3 и разной симметрией ближайшего окружения ($3m$ и tm соответственно) [3].

На рис. 4, б приведены результаты восстановления функции распределения $P(\epsilon)$ квадрупольного смещения ϵ в мессбауэровских спектрах соединения $\text{Dy}(\text{Fe}_{0.05}\text{Mn}_{0.95})_2$, синтезированного без давления и при $p = 8.0 \text{ GPa}$. Как видно, интегральные ширины распределений $P(\epsilon)$ оказались практически одинаковыми; это означает, что атомы железа в структуре C14, так же как и в структуре C15, занимают только одну кристаллографически неэквивалентную позицию. В то же время в отличие от соединения $\text{Dy}(\text{Fe}_{0.7}\text{Mn}_{0.3})_2$ функции распределения $P(\epsilon)$ и средние значения квадрупольного смещения ϵ мессбауэровских линий (см. таблицу) существенно отличаются для этих соединений. Что касается средних значений сдвигов δ мессбауэровской линии, то они практически совпадают (см. таблицу), так как определяются в первую очередь координатой и средними расстояниями атома железа до атомов ближайшего окружения, которые в соединениях одного состава, но разной структуры (C14 и C15) практически совпадают. Следовательно, атомы железа в структуре C14 занимают позиции с той же координатой, но с существенно другой локальной симметрией, чем в C15. Это позиция $T^{(2)}$ с точечной симметрией tm [3].

Заметим, что параметры асимметрии [7] распределений $P(\epsilon)$ для соединений $Dy(Fe_{0.05}Mn_{0.95})_2$, синтезированного без давления и при $p = 8.0$ ГПа, с точностью до второго знака равны нулю. Это указывает на то, что в обоих случаях были получены чистые фазы (C15 и C14), и подтверждает то, что атомы Fe в структуре C14 занимают только одну кристаллографическую позицию T⁽²⁾.

Список литературы

- [1] К. Тейлор. Интерметаллические соединения редкоземельных металлов. Мир. М. (1974). 221 с.
- [2] К. Тейлор, М. Дарби. Физика редкоземельных соединений. Мир. М. (1974). 375 с.
- [3] А.С. Илюшин. Введение в структурную физику редкоземельных интерметаллических соединений. Изд-во МГУ. М. (1991) 177 с.
- [4] A.S. Dyushin, W.E. Wallace. J. Solid State Chem. 17, 131, 373 (1976).
- [5] А.С. Илюшин. ФММ. 43, 1249 (1977).
- [6] L.G. Khvostantsev, L.F. Vereskchagin, A.P. Novikov. High Temp.-High Press. 9, 637 (1977).
- [7] V.S. Rusakov, N.I. Chistyakova. Proc. Latin American Conf. Applications of the Mossbauer Effect. LACAME'92. Buenos Aires (1992). № 7-3.
- [8] А.С. Илюшин, И.А. Никанорова, М. Аль-Дарвиш, А.В. Пвященко, Ши Лей. Металлы, 6, 190 (1993).
- [9] А.С. Илюшин, И.А. Никанорова, М.-А.А. Гудаев, А.В. Пвященко, Ши Лей, Дзо Гуэнь. Вестн. МГУ. Сер. Физика, астрономия 35, 1, 101 (1994).
- [10] А.С. Илюшин, И.А. Никанорова, А.В. Пвященко, И.А. Авдеева, И.В. Корчажкин, В.С. Засимов, Е.У. Юлдашева. Металлы, 1, 169 (1996).
- [11] В.И. Николаев, В.С. Русаков, И.В. Федоренко. Методы мессбауэровских исследований спиновой переориентации. М.: Изд-во МГУ. М. (1988). 108 с.
- [12] В.С. Русаков, А.С. Илюшин, В.Н. Морозов, И.А. Никанорова. Изв. РАН Сер. физ. 58, 24 (1994).