



ОБЪЕДИНЕННЫЙ  
ИНСТИТУТ  
ЯДЕРНЫХ  
ИССЛЕДОВАНИЙ  
ДУБНА

2936/2-81

15/6-81

P17-81-179

В.Л.Аксенов, В.Сикора, Т.Фраунхайм

МАГНИТНАЯ СТРУКТУРА  
И ДЕФОРМАЦИИ РЕШЕТКИ В  $UO_2$

Направлено в "Physics Letters"

1981

Интерес к соединениям типа  $UO_2$  вызван тем, что они являются удобными модельными системами для изучения магнетизма в  $5f$ -материалах<sup>1/</sup>. В нейтронографических исследованиях<sup>2,3/</sup> было обнаружено, что возникновение антиферромагнитного состояния в  $UO_2$  при  $T_N = 30,8$  К сопровождается структурным искажением кислородной подрешетки и была предложена модель коллинеарных смещений ионов кислорода вдоль одного из ребер куба. Эта модель получила широкое распространение<sup>1/</sup> и послужила основой для объяснения механизма деформаций решетки /как с помощью Ян-теллеровского механизма<sup>4/</sup>, так и с включением прямого электростатического квадруполь-квадруполь взаимодействия<sup>5/</sup>/. Однако модель<sup>2,3/</sup> противоречит известной из экспериментов<sup>6/</sup> кубической симметрии  $UO_2$  ниже  $T_N$ , так как она соответствует переходу по одному лучу звезды  $\{k_{10}\}$  /пространственной группы  $O_h^5$  /, что, согласно<sup>7/</sup>, приводит к тетрагональной симметрии.

Кубическая симметрия сохраняется в том случае, если ионы кислорода смещаются вдоль пространственных диагоналей куба. Эти смещения, предложенные в работах<sup>6,8/</sup>, тесно связаны с предполагаемыми моделями неколлинеарных магнитных структур с ориентацией магнитных моментов на ионах урана вдоль пространственных диагоналей куба. Разрешенные симметрией магнитные структуры описываются одномерным  $\tau_3$  и двумерным  $\tau_9$  неприводимыми представлениями, а кристаллические структуры - неприводимыми представлениями  $\tau_1$ ,  $\tau_4$  - одномерными и  $\tau_9$ ,  $\tau_{10}$  - двумерными /указанные представления относятся к пространственной группе  $Fm\bar{3}m(O_h^5)$ , ниже мы используем обозначения по таблицам<sup>9/</sup>). В работе<sup>6/</sup> был предсказан трехлучевой характер магнитной и кристаллической структур, т.е. переход по всем трем лучам звезды  $\{k_{10}\}$ . Мы вычислили дополнительные вклады в сечения рассеяния от ядерного рассеяния в результате искажения кислородной подрешетки тем же способом, что и в работе<sup>3/</sup> для моделей<sup>6,8/</sup>. Ни один из возможных вариантов не удовлетворяет экспериментальным данным. В этой связи ниже проведен более детальный симметричный анализ.

Мы будем следовать методу определения магнитной структуры по нейтронографическим данным, изложенному в обзоре<sup>6/</sup>. Согласно<sup>6/</sup>, для полного описания магнитной /или кристаллической/ структуры необходимо знать: ее волновые векторы, принадлежащие к одной звезде  $\{k\}$ , номер  $\nu$  неприводимого представления пространственной группы и коэффициенты смешивания базисных

функций  $\{c_{\lambda}^{L\nu}\}$ . Для звезды  $\{k_{10}\}$ , на которую указывают эксперименты <sup>2,3/</sup>, возможен <sup>7/</sup> переход из гранцентрированной кубической структуры  $Fm\bar{3}m$  в простую кубическую  $Pm\bar{3}m(O_h^1)$ , если переход происходит по всем трем лучам звезды. Смещение ионов кислорода /как некоторую векторную функцию, определенную на точках неискаженного кристалла/ представим <sup>6/</sup> в виде разложения по базисным функциям  $\vec{U}_{\lambda}^{(kL\nu)} | i)$  неприводимых представлений группы волнового вектора  $\vec{k} / L$  - номер луча звезды/:

$$\vec{u}_{ni}^{\nu} = \sum_{\lambda} \sum_L e^{i\vec{k}_L \vec{r}_n} c_{\lambda}^{L\nu} \vec{U}_{\lambda}^{(kL\nu)} | i), \quad /1/$$

$\vec{u}_{ni}^{\nu}$  - смещение  $i$ -го иона в  $n$ -ой примитивной ячейке, соответствующее  $\nu$ -му представлению размерности  $\lambda$ ,  $\vec{r}_n$  - вектор трансляции, связывающий нулевую примитивную ячейку с  $n$ -й.

Набор коэффициентов  $\{c_{\lambda}^{L\nu}\}$  представляет собой  $\lambda \cdot L$ -компонентный параметр порядка. Задача состоит в вычислении коэффициентов  $\{c_{\lambda}^{L\nu}\}$  и определении их группы симметрии. Для этого нужно перебрать все подгруппы  $\{G\}$  исходной группы  $Fm\bar{3}m$ , соответствующих решетке  $P$ , и выбрать группу параметра порядка из условия

$$d^{\nu}(g) \{c_{\lambda}^{L\nu}\} = \{c_{\lambda}^{L\nu}\}, \quad g \in G. \quad /2/$$

Выражение /2/ означает действие матриц представления соответствующих генераторам групп на "вектор" параметра порядка. При этом необходимо учитывать, что для звезды  $\{k_{10}\}$  имеются трансляции симметричной фазы ( $\vec{t}_1, \vec{t}_2, \vec{t}_3$ ), запрещенные в новой фазе - пропавшие трансляции. В этом случае необходимо учитывать подгруппу прафазы /исходной фазы/, где генераторами являются элементы, связанные с пропавшими трансляциями <sup>10/</sup>, то есть кроме генераторов нулевого блока /элементов пространственной группы вида  $(h/0)$  необходимо рассматривать также генераторы  $(h/\vec{t}_i)$ . Из явного вида матриц всех рассматриваемых представлений следует, что коэффициенты смешивания имеют вид:  $c_{\lambda}^{L\nu} = \pm c$ . Для представления  $\tau_9$  получаем:

$$\begin{aligned} (h_4/\vec{t}_2) \tilde{c}_{++} &= \tilde{c}_{++} & (h_4/\vec{t}_1) \tilde{c}_{+-} &= \tilde{c}_{+-} \\ (h_2/\vec{t}_3) \tilde{c}_{++} &= \tilde{c}_{++} & (h_2/\vec{t}_2) \tilde{c}_{+-} &= \tilde{c}_{+-} \\ (h_9/0) \tilde{c}_{++} &= \tilde{c}_{++} & (h_9/0) \tilde{c}_{+-} &= \tilde{c}_{+-} \\ (h_{26}/\vec{t}_3) \tilde{c}_{++} &= \tilde{c}_{++} & (h_{26}/\vec{t}_2) \tilde{c}_{+-} &= \tilde{c}_{+-} \\ (h_{37}/\vec{t}_1) \tilde{c}_{++} &\neq \tilde{c}_{++} & (h_{37}/\vec{t}_1) \tilde{c}_{+-} &\neq \tilde{c}_{+-} \quad (i=1,2,3), \end{aligned} \quad /3/$$

где введены обозначения  $\tilde{c}_{++} = (cccccc)$  и  $\tilde{c}_{+-} = (c-c-c-c-c-c)$ . Условию <sup>2/</sup> удовлетворяют генераторы группы  $Ra3(T_h^6)$ . Из <sup>3/</sup> также видно, что одни и те же элементы симметрии группы  $Ra3$  сохраняют параметры  $\tilde{c}_{++}$  и  $\tilde{c}_{+-}$  с разными пропавшими трансляциями. В этом смысле два столбца <sup>3/</sup> определяют два типа трансляционных доменов.

Смещения восьми ионов кислорода в кубической ячейке, с использованием базисных функций  $\vec{U}_{\lambda}^{(kL\nu)} | i)$ , приведенных в работе <sup>6/</sup>, получаем в виде:

$\vec{u}(1)$	$\vec{u}(3)$	$\vec{u}(5)$	$\vec{u}(7)$			
(III)	( $\bar{I}\bar{I}\bar{I}$ )	( $I\bar{I}\bar{I}$ )	( $\bar{I}\bar{I}\bar{I}$ )	$\tilde{c}_{++}$	$Ra3$	/4/
(III)	( $\bar{I}\bar{I}\bar{I}$ )	( $\bar{I}\bar{I}\bar{I}$ )	( $I\bar{I}\bar{I}$ )	$\tilde{c}_{+-}$	$Ra3$	

$$\vec{u}(2) = -\vec{u}(1), \quad \vec{u}(4) = -\vec{u}(3), \quad \vec{u}(6) = -\vec{u}(5), \quad \vec{u}(8) = -\vec{u}(7).$$

Смещения /4/ совпадают с полученными в работах <sup>6,8/</sup> \*. Приведенный в данной работе анализ позволяет сделать заключение о том, что структура должна описываться не одной из двух строчек в /4/, а обеими вместе. Другими словами, система разбивается на трансляционные домены. Заметим, что в случае трехлучевого канала перехода структура представляет собой монодоменное состояние в обычном смысле поворотных доменов. Для остальных представлений смещения ионов кислорода также совпадают с полученными в <sup>8,8/</sup>, а группы имеют следующий вид: для  $\tau_{10}$  - два типа трансляционных доменов симметрии  $P2_13(T^4)$ , для  $\tau_1, \tau_4$  - однодоменные состояния с группами  $Pm\bar{3}m$  и  $P\bar{4}3m(T_d^1)$ , соответственно.

Группы магнитной симметрии находятся таким же способом, и в результате для представления  $\tau_9$  структура имеет два трансляционных домена с группой симметрии  $Ra3$ , а для  $\tau_3$  - однодоменное состояние с группой  $Pm\bar{3}m$ .

Таким образом, при переходе в низкосимметричную фазу возможны переходы в следующие группы: 1/ однодоменную магнитную  $Pm\bar{3}m$  и однодоменные кристаллические, 1а/  $Pm\bar{3}m$  и 1б/  $P\bar{4}3m$ , 2/ двухдоменную магнитную  $Ra3$  и двухдоменные кристаллические 2а/  $Ra3$  и 2б/  $P2_13$ . Вычисление сечений рассеяния и сравнение с нейтронографическими данными <sup>8/</sup> показывает, что эксперименту соответствует /с такой же точностью, как в работе <sup>3/</sup>, т.е.

$$\chi^2 = \frac{d\sigma_{\tau} - d\sigma_T}{d\sigma_0} = 1/ \text{ случай } 2/. \text{ При этом структуры } 2а/ \text{ и } 2б/ \text{ не -}$$

\* В фазе, описываемой группой  $Ra3$ , ионы урана занимают положения /4а/, а ионы кислорода - положения /8с/.

различимы. Однако представляется более вероятным образование высокосимметричной структуры при соответствии магнитной и кристаллической симметрии, т.е.  $R\bar{3} \rightarrow R\bar{3}$ . Величина смещения, определенная из сравнения с экспериментальными данными, равна  $\frac{\Delta}{a} = \sqrt{2}/2,6 \pm 2 \cdot 10^{-3} / a$  - постоянная решетки/, т.е. в  $\sqrt{2}$  раз больше, чем полученная в <sup>3/</sup>.

В заключение кратко обсудим энергию магнитострикции. Разложение свободной энергии по параметру порядка имеет одинаковый вид в случаях кислородных искажений  $2a/$  и  $2b/$ . Согласно <sup>8/</sup>, энергия магнитострикции имеет вид

$$F_{ms} = \alpha(\eta_1^2 + \eta_2^2) + A\eta_3^2 + B\eta_1(s_1^2 + \eta_2 s_2^2) + B\eta_3 s_1 s_2, \quad /5/$$

где  $\eta_{1,2} \cdot s_{1,2}$  - деформационный и магнитный параметры порядка в трансляционных доменах,  $\eta_{1,2}$  - внутренняя неоднородная деформация, ей соответствует "вымораживание" оптического фонона на границе зоны Бриллюэна,  $\eta_3$  - внутренняя однородная деформация, ей соответствует "вымораживание" оптического фонона в центре зоны / A-мода/. Внутренняя однородная деформация возникает в результате появления трансляционных доменов. Наличие ее согласуется с энергетическими оценками <sup>4,5/</sup>, согласно которым Ян-теллеровский механизм должен приводить к A-моде.

Полученные результаты позволяют по-новому интерпретировать нейтронно-графические данные <sup>3/</sup>. В антиферромагнитной фазе реализуется трехлучевая неколлинеарная магнитная структура с двумя типами трансляционных доменов. Магнитное упорядочение приводит к внутренним однородным и неоднородным деформациям, в результате которых устанавливается трехлучевая кристаллическая структура также с двумя типами трансляционных доменов. Дополнительной экспериментальной проверкой полученной структуры могли бы служить более точные измерения деформаций при магнитном переходе с помощью дифракции нейтронов, а также при изучении доменной структуры методом дифракции поляризованных нейтронов на источниках с высокой интенсивностью.

Авторы выражают благодарность В.Н. Сыромятникову за стимулирующие обсуждения и Г. Конвенту за критические замечания при чтении рукописи.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Schoenes J. Phys.Rep., 1980, v. 63, No. 6, p. 301-336.
2. Faber J. Jr., Lander G.H., Cooper B.R. Phys.Rev.Lett., 1975, v. 35, No. 26, p. 1770-1773.

3. Faber J., Jr., Lander G.H. Phys.Rev., 1976, v. B14, No. 3, p. 1151-1164.
4. Siemann R., Cooper R. Phys.Rev., 1979, v. B20, No. 7, p. 2869-2885.
5. Solt G., Erdős P. Physica, 1980, v. 102B, p. 313-315.
6. Изюмов Ю.А. УФН, 1980, т. 131, №3, с. 387-422.
7. Найш В.Е., Сыромятников В.Н. Кристаллография. 1976, т. 21, №6, с. 1085-1092.
8. Dzyaloshinsky I.E. Commun. on Phys., 1977, v. 2, No. 3, p. 69-73.
9. Ковалев О.В. Неприводимые представления пространственных групп, Изд-во АН УССР, Киев, 1961, с. 153.
10. Найш В.Е., Сыромятников В.Н. Кристаллография, 1977, т. 22, №1, с. 7-13.

Рукопись поступила в издательский отдел  
12 марта 1981 года.