

ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ
И МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА

УДК 537.622.6

АНАЛИЗ НЕСОИЗМЕРИМЫХ МАГНИТНЫХ СТРУКТУР
РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ИНТЕРМЕТАЛЛИДОВ Tb_3Ni И Ho_7Rh_3
С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ФОРМАЛИЗМА ГРУПП
МАГНИТНОЙ СУПЕРСИММЕТРИИ

© 2019 г. А. Ф. Губкин^{a, b, *}, А. А. Ваулин^a, Т. Тсутоака^c, Н. В. Баранов^{a, b}

^aИнститут физики металлов им. М.Н. Михеева УрО РАН, ул. С. Ковалевской, 18, Екатеринбург, 620108 Россия

^bИнститут естественных наук, Уральский федеральный университет им. Первого Президента России Б.Н. Ельцина, ул. Мира, 19, Екатеринбург, 620002 Россия

^cВысшая школа образования, Университет г. Хиросимы, Хигаси-Хиросима, 739-8524 Япония

*e-mail: agubkin@imp.uran.ru

Поступила в редакцию 22.07.2019 г.

После доработки 25.07.2019 г.

Принята к публикации 29.07.2019 г.

Проведен анализ сложных несоизмеримых магнитных структур соединений Tb_3Ni и Ho_7Rh_3 с использованием подхода групп магнитной суперсимметрии. Установлено, что высокотемпературная несоизмеримая магнитная структура соединения Tb_3Ni описывается группой магнитной суперсимметрии $P112_1/a1'(ab)0ss$, несоизмеримая магнитная структура соединения Ho_7Rh_3 — группой магнитной суперсимметрии $P6_31'(00g)hs$. На примере соединений Tb_3Ni и Ho_7Rh_3 показано, что формализм групп магнитной суперсимметрии является наиболее эффективным подходом к установлению и описанию сложных несоизмеримых магнитных структур.

Ключевые слова: группы магнитной суперсимметрии, несоизмеримая структура, редкоземельные интерметаллиды, нейтронография

DOI: 10.1134/S0015323019120064

ВВЕДЕНИЕ

Магнитные фазовые переходы играют ключевую роль в понимании фундаментальных свойств магнитных материалов и определяют возможность их использования для решения прикладных задач. Поэтому установление магнитных структур материалов имеет принципиальное значение для изучения механизмов магнитных фазовых переходов в твердых телах. Первые теоретические и экспериментальные работы, направленные на установление характера магнитного упорядочения, были предприняты в первой половине XX века П. Вейсом [1], П. Дираком [2], В. Гайзенбергом [3], Дж. Ван-Флеком [4], Л.Д. Ландау [5] еще до того, как Л. Неель предположил существование “антиферромагнитного” упорядочения [6]. Экспериментальное доказательство существования антиферромагнетизма впервые было получено при помощи нейтронно-дифракционного эксперимента на порошковом образце MnO [7]. Это открытие стало отправной точкой для бурного развития нейтронных центров во всем мире и показало, что эксперименты по рассеянию нейтронов — один из

самых эффективных методов определения магнитных структур в магнитоупорядоченных материалах.

Параллельно с развитием экспериментальной нейтронографии развивались и теоретические подходы к описанию и анализу магнитоупорядоченных состояний. В середине XX века сформировались два альтернативных направления описания магнитных структур: формализм групп магнитной симметрии (Шубниковских групп) и теоретико-групповой подход, использующий формализм волнового вектора и неприводимые представления кристаллографических пространственных групп. Метод групп магнитной симметрии основан на математическом моделировании магнитных моментов атомов аксиальными векторами [8]. Магнитная структура, смоделированная конфигурацией аксиальных векторов, остается инвариантной под действием элементов симметрии и антисимметрии, составляющих Шубниковскую группу магнитной симметрии [8, 9]. Второй подход основан на теории фазовых переходов 2-го рода Л.Д. Ландау и предполагает установление одного неприводимого представления пространственной группы (их линейной ком-

бинации в общем случае), ответственного за магнитный фазовый переход в магнитоупорядоченное состояние [10, 11]. При этом конфигурация магнитных моментов в магнитоупорядоченной фазе задается линейной комбинацией базисных векторов ответственного неприводимого представления, а их коэффициенты смещения являются компонентами вектора параметра порядка [11, 12]. Сопоставление этих двух подходов вызвало бурную дискуссию в литературе [11]. В частности, одним из главных ограничений формализма Шубниковских групп является невозможность описания магнитных структур несоизмеримых с трансляционной симметрией кристаллической решетки. С другой стороны, симметричное описание несоизмеримых магнитных структур в рамках представленческого подхода также может быть неполным [13].

Решением проблемы описания несоизмеримых магнитных структур может быть подход групп магнитной суперсимметрии [14], основанный на математической теории супер-пространства [15]. Как было показано в работах [13, 16], современный формализм групп магнитной суперсимметрии объединяет в себе представленческий подход и подход групп магнитной симметрии, позволяя наиболее полно описывать симметричные свойства несоизмеримых магнитных структур. Тем не менее, ввиду популярности программного пакета *Fullprof* [17] и интегрированного в него представленческого подхода для анализа и описания магнитных структур, количество работ по определению несоизмеримых магнитных структур в рамках формализма групп магнитной суперсимметрии невелико. Целью данной работы является апробация подхода групп магнитной суперсимметрии на бинарных редкоземельных интерметаллидах Tb₃Ni и Ho₇Rh₃ со сложными несоизмеримыми магнитными структурами.

ФОРМАЛИЗМ ГРУПП МАГНИТНОЙ СУПЕРСИММЕТРИИ

Детальный обзор теории групп магнитной суперсимметрии опубликован в работах [13, 15, 16]. В данном параграфе мы приведем лишь основные рабочие формулы, необходимые для построения групп магнитной суперсимметрии соединений Tb₃Ni и Ho₇Rh₃.

Магнитный момент на атоме μ в позиции \mathbf{r}_μ в элементарной ячейке, связанной трансляцией \mathbf{l} с нулевой ячейкой кристалла, выражается следующей формулой для случая несоизмеримой магнитной структуры, описываемой одной гармоникой:

$$\mathbf{M}_{\mu,l} = \mathbf{M}_\mu e^{-2\pi i \mathbf{k} \cdot (\mathbf{r}_\mu + \mathbf{l})} + \mathbf{M}_\mu^* e^{2\pi i \mathbf{k} \cdot (\mathbf{r}_\mu + \mathbf{l})}. \quad (1)$$

Тогда использование подхода групп магнитной суперсимметрии предполагает введение модулиру-

ющих функций магнитного момента, определенных на координате внутреннего (фазового) пространстве x_4 [13, 16]:

$$\mathbf{M}_\mu(x_4) = \mathbf{M}_{\mu,0} + \sum_n [\mathbf{M}_{\mu,ns} \sin(2\pi n x_4) + \mathbf{M}_{\mu,nc} \cos(2\pi n x_4)]. \quad (2)$$

Уравнение (2) означает, что магнитный момент на атоме μ в позиции \mathbf{r}_μ в элементарной ячейке \mathbf{l} задается значением модулирующей функции в точке с координатой $x_4 = \mathbf{k}(\mathbf{l} + \mathbf{r}_\mu)$.

Каждый элемент симметрии $\{\mathbf{R}, \theta|\mathbf{t}, \tau\}$ ($\theta = +1$ или -1 в зависимости от наличия операции инверсии времени) группы магнитной суперсимметрии, определенный в пространстве с размерностью $(3 + 1)$, представляет собой обычный элемент симметрии серой парамагнитной группы $\{\mathbf{R}, \theta|\mathbf{t}\}$ с добавкой элементарной трансляции τ по координате внутреннего пространства x_4 . Совокупность элементов симметрии $\{\mathbf{R}, \theta|\mathbf{t}, \tau\}$ может налагать ряд ограничений на форму модулирующих функций магнитного момента и связывает между собой модулирующие функции симметрично связанных атомов. Для простой несоизмеримой магнитной структуры с волновым вектором \mathbf{k} , не имеющим соизмеримой компоненты, связь модулирующих функций магнитного момента двух атомов, связанных операцией симметрии $\{\mathbf{R}|\mathbf{t}\}$: $\{\mathbf{R}|\mathbf{t}\} \mathbf{r}_\nu = \mathbf{r}_\mu + \mathbf{l}$, задается уравнением

$$\mathbf{M}_\mu(\mathbf{R}_l x_4 + \tau_0) = \theta \det(\mathbf{R}) \mathbf{R} \mathbf{M}_\nu(x_4). \quad (3)$$

Здесь $\tau_0 = \tau + \mathbf{k}\mathbf{t}$, \mathbf{R}_l равно 1 для операции, сохраняющей волновой вектор \mathbf{k} инвариантным, и -1 для операции, преобразующей \mathbf{k} в $-\mathbf{k}$. Для случая $\mu = \nu$ уравнение (3) может накладывать ограничения на возможные ориентации модулирующих функций магнитного момента.

Для построения группы магнитной суперсимметрии рассматривается серая магнитная группа симметрии Ω_p , описывающая парамагнитное состояние выше температуры фазового перехода. Операции симметрии серой группы Ω_p , сохраняющие волновой вектор \mathbf{k} инвариантным, образуют группу волнового вектора G_k . В отличие от представленческого подхода, где предполагается нахождение неприводимых представлений группы волнового вектора G_k , в рамках подхода групп магнитной суперсимметрии используется расширенная группа волнового вектора $G_{k,-k}$, состоящая из совокупности всех элементов симметрии, сохраняющих волновой вектор \mathbf{k} инвариантным, и преобразующих \mathbf{k} в $-\mathbf{k}$.

Элементы симметрии $\{\mathbf{R}, \theta|\mathbf{t}, \tau\}$, входящие в группу магнитной суперсимметрии, сохраняют магнитную структуру инвариантной, т.е. суще-

стует трансляция τ по координате внутреннего пространства, такая, что выполняется соотношение [13]:

$$\begin{pmatrix} \mathbf{S}(\mathbf{k}) \\ \mathbf{S}(-\mathbf{k}) \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \mathbf{1} \cdot e^{i2\pi\tau} & \mathbf{0} \\ \mathbf{0} & \mathbf{1} \cdot e^{-i2\pi\tau} \end{pmatrix} mT(\mathbf{R}, \theta | t) \begin{pmatrix} \mathbf{S}(\mathbf{k}) \\ \mathbf{S}(-\mathbf{k}) \end{pmatrix}. \quad (4)$$

Здесь $\mathbf{S}(\mathbf{k})$ комплексные амплитуды ($S_1(\mathbf{k}), \dots, S_N(\mathbf{k})$) и их комплексно сопряженные ($S_1(-\mathbf{k}), \dots, S_N(-\mathbf{k})$), определяющие вектор параметра порядка размерностью $2N$; $\mathbf{1}$ и $\mathbf{0}$ – единичная и нулевая матрицы размерностью $N \times N$, $mT(\mathbf{R}, \theta | t)$ матрица физически неприводимого представления размерностью $2N \times 2N$, которая может быть выражена на следующем образом [13]:

$$mT(\mathbf{R}, \theta | t) = \begin{pmatrix} \theta \mathbf{D}_T(\mathbf{R}) \cdot e^{i2\pi\mathbf{k}t} & \mathbf{0} \\ \mathbf{0} & \theta \mathbf{D}_T^*(\mathbf{R}) \cdot e^{-i2\pi\mathbf{k}t} \end{pmatrix}. \quad (5)$$

Здесь $\mathbf{D}_T(\mathbf{R})$ – матрицы проективных представлений размерности $N \times N$, табулированные в справочнике [9]. Тогда в соответствии с терминологией Ю.А. Изюмова [11] $\mathbf{D}_T(\mathbf{R}) \cdot e^{i2\pi\mathbf{k}t}$ – малые неприводимые представления группы волнового вектора \mathbf{k} , используемые в традиционном представлении анализе по методу Э. Берто–Ю.А. Изюмова. Фактор θ учитывает магнитный характер неприводимого представления mT и равняется -1 для всех элементов симметрии, где присутствует операция инверсии времени.

Из уравнения (4) следует, что для случая малых неприводимых представлений с размерностью $N = 1$ каждому неприводимому представлению mT можно поставить в соответствие только одну группу магнитной суперсимметрии, состоящую из всех элементов расширенной группы волнового вектора. Тем не менее, при $N > 1$ решение уравнения (4) зависит от вида N -компонентного вектора ($S_1(\mathbf{k}), \dots, S_N(\mathbf{k})$). Это означает, что для одного неприводимого представления mT может существовать несколько групп магнитной суперсимметрии, удовлетворяющих уравнению (4) и содержащих меньше элементов симметрии, чем входит в расширенную группу волнового вектора.

В работе [13] показано, что в рамках формализма групп магнитной суперсимметрии можно обойтись без теории копредставлений для операций симметрии, преобразующих \mathbf{k} в $-\mathbf{k}$. Математического аппарата обычных неприводимых представлений достаточно для получения соответствующего набора матриц, которые представляют элементы расширенной группы волнового вектора в пространстве параметра порядка.

ЭКСПЕРИМЕНТ

Поликристаллические слитки Tb_3Ni и Ho_7Rh_3 были синтезированы методом дуговой плавки из металлических компонентов с чистотой Ho, Tb – 99.9%; Ni, Rh – 99.99%. Рентгенофазовая аттестация образцов показала наличие посторонних фаз в образце Ho_7Rh_3 : ~7% фазы Ho_5Rh_3 и ~2% фазы Ho_2O_3 . В образце Tb_3Ni посторонних фаз в пределах чувствительности метода рентгеновской дифракции выявлено не было. Нейтронно-дифракционный эксперимент на порошковом образце Tb_3Ni был проведен на базе Института Пауля Шеррера, Швейцария, с использованием установки ДМС. Длина волны нейтронного излучения, использованного в эксперименте, $\lambda = 2.4 \text{ \AA}$. Нейтронно-дифракционный эксперимент на порошковом образце Ho_7Rh_3 был проведен на установке HERMES в Японском институте исследования атомной энергии JAERI. Длина волны нейтронного излучения, использованного в эксперименте, $\lambda = 1.8 \text{ \AA}$. Уточнение магнитных структур было проведено при помощи программного пакета JANA2006 [18].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Магнитная структура соединения Tb_3Ni

Соединение Tb_3Ni кристаллизуется в орторомбическую структуру, описываемую пространственной группой $Pnma$ [19]. Результат уточнения кристаллической структуры соединения Tb_3Ni по данным нейтронной дифракции в парамагнитном состоянии при $T = 65 \text{ K}$ приведен в табл. 1 и хорошо согласуется с литературными данными. Атомы $3d$ металла в структуре соединений R_3T не обладают магнитным моментом [20, 21]. Атомы редкоземельных ионов обладают хорошо локализованным магнитным моментом и могут образовывать сложные магнитные структуры [21–23]. Как было показано в работе [21], волновой вектор магнитной структуры соединения Tb_3Ni при охлаждении чуть ниже температуры Нееля составляет $\mathbf{k} = [1/2 + \delta, \mu, 0]$, где $\delta = 0.006 \pm 0.001$, $\mu = 0.299 \pm 0.001$.

Для определения группы магнитной суперсимметрии соединения Tb_3Ni рассматривали серую магнитную группу $Pnma1'$, описывающую парамагнитное состояние выше температуры Нееля $T_N = 65 \text{ K}$. Данная группа состоит из совокупности всех операций симметрии пространственной группы $Pnma$ и такой же совокупности операций симметрии после их умножения на операцию инверсии времени $1'$. Группа волнового вектора G_k включает в себя 4 элемента симметрии: $\{E, m_z, 1', m'_z\}$. Расширенная группа волнового вектора $G_{k, -k}$ также включает в себя эле-

Таблица 1. Уточненная кристаллическая структура Tb₃Ni при T = 65 K

Атомы	x	y	z
Ni (4c)	0.3918(5)	0.25	0.5531(6)
Tb (4c)	0.0309(7)	0.25	0.3562(9)
Tb (8d)	0.1800(5)	0.0651(3)	0.8209(7)

$$a = 6.8342(3) \text{ \AA}, b = 9.5262(4) \text{ \AA}, c = 6.3306(3) \text{ \AA}, \chi^2 = 2.8, R_B = 5.2\%, R_F = 4.2\%$$

менты, преобразующие k в $-k$: $\{\bar{1}, 2_z, \bar{1}', 2'_z\}$. Существует два физически неприводимых представления mV_1 и mV_2 группы волнового вектора G_k , полученные из малых неприводимых представлений пространственных групп с размерностью $N = 1$. Неприводимые представления для элементов симметрии, преобразующих k в $-k$, могут быть получены из малых неприводимых представлений группы волнового вектора G_k тривиальным образом [13]. Характеристики неприводимых представлений группы волнового вектора G_k приведены в табл. 2. Таким образом, группа магнитной суперсимметрии состоит из всех элементов симметрии расширенной группы волнового вектора $G_{k,-k}$ и операции инверсии времени $\{1|0\ 0\ 0\ \frac{1}{2}\}$. Кроме того, дополнительные трансляции по координате внутреннего пространства $\{0\ 0\ 0\ \frac{1}{2}\}$ должны быть добавлены ко всем элементам симметрии расширенной группы с отрицательным характером матрицы неприводимого представления. Таким образом, две группы магнитной суперсимметрии $P112_1/a1'(ab0)00s$ и $P112_1/a1'(ab0)0ss$ могут быть получены вручную или автоматически сгенерированы программным пакетом JANA2006. Уточнение магнитной структуры по методу Ритвельда показало, что в соединении Tb₃Ni при охлаждении ниже температуры Нееля $T_N = 62$ K реализуется несоизмеримая магнитная структура, описываемая группой магнитной суперсимметрии $P112_1/a1'(ab0)0ss$.

В контексте примера несоизмеримой магнитной структуры соединения Tb₃Ni необходимо отметить в чем заключается преимущество подхода групп магнитной суперсимметрии по сравнению с представлением анализом по методу Э. Берто—Ю.А. Изюмова. Использование группы волнового вектора G_k , содержащей только элементы симметрии $\{E, m_z\}$, приводит к расщеплению позиции Tb(4c) на 2 независимые магнитные орбиты, а позиции Tb(8d) — на 4 независимые магнитные орбиты. Формализм групп магнитной суперсимметрии предполагает использование расширенной группы волнового вектора. В этом случае действие элементов симметрии группы $P112_1/a$ сохраняет пози-

Таблица 2. Характеристики неприводимых представлений mV_1 и mV_2 группы волнового вектора G_k для соединения Tb₃Ni ($a = \exp[2\pi \times 0.253]$)

Irrep	E	m_z	1'	Группа магнитной суперсимметрии
mV_1	1	a	-1	$P112_1/a1'(ab0)00s$
mV_2	1	$-a$	-1	$P112_1/a1'(ab0)0ss$

цию Tb(4c) нерасщепленной, а позиция Tb(8d) расщепляется на 2 независимые магнитные орбиты. Модулирующие функции магнитного момента в одной позиции, которая является общей для группы $P112_1/a$, связаны между собой уравнением (3). Таким образом, благодаря использованию расширенной группы волнового вектора в подходе групп магнитной суперсимметрии количество симметрично независимых орбит уменьшается в 2 раза. Визуализация магнитной структуры соединения Tb₃Ni при температуре $T = 58$ K показана на рис. 1.

Магнитная структура соединения Ho₇Rh₃. Соединение Ho₇Rh₃ кристаллизуется в гексагональную кристаллическую структуру, описываемую полярной пространственной группой $P6_3mc$ [24]. Атомы Rh в этой структуре не обладают магнитным моментом и занимают частную позицию Rh(6c). Магнитные атомы Ho занимают три неэквивалентные позиции Ho1(2b), Ho2(6c) и Ho3(6c). Результат уточнения кристаллической структуры соединения Ho₇Rh₃ по данным нейтронной дифракции в парамагнитном состоянии при $T = 70$ K приведен

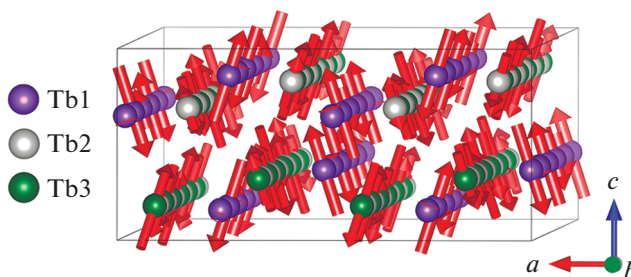


Рис. 1. Визуализация магнитной структуры соединения Tb₃Ni при температуре $T = 58$ K.

Таблица 3. Уточненная кристаллическая структура Ho_7Rh_3 при $T = 70 \text{ K}$

Атомы	x	y	z
Ho1 (2b)	0.33333	0.66666	0.0148(3)
Ho2 (6c)	0.8755(4)	0.1244(4)	0.3173(2)
Ho3 (6c)	0.5412(5)	0.4598(5)	0.0198(2)
Rh (6c)	0.1877(5)	0.8122(5)	0.2493(2)

$a = 9.6904(7) \text{ \AA}, c = 6.0877(5) \text{ \AA}, \chi^2 = 2.9, R_B = 6.2\%, R_F = 4.3\%$

Таблица 4. Матрицы малых неприводимых представлений группы волнового вектора $\mathbf{k} = [0, 0, 0.38]$, полученные с использованием программного пакета BASIREPS [17]. $a = e^{2\pi i \cdot 0.1945}$, $-a = e^{2\pi i \cdot 0.6945}$, $c = e^{2\pi i \cdot \frac{1}{3}}$, $d = e^{2\pi i \cdot \frac{2}{3}}$, $e = e^{2\pi i \cdot 0.5278}$, $f = e^{2\pi i \cdot 0.8612}$, $-e = e^{2\pi i \cdot 0.0278}$, $f = e^{2\pi i \cdot 0.3612}$

МНП	$\{E 0 0 0\}$	$\{2_z 0 0 \frac{1}{2}\}$	$\{3_z^+ 0 0 0\}$	$\{6_z^- 0 0 \frac{1}{2}\}$	$\{3_z^- 0 0 0\}$	$\{6_z^+ 0 0 \frac{1}{2}\}$
mDT_6	$\begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} -a & 0 \\ 0 & -a \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} c & 0 \\ 0 & d \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} -e & 0 \\ 0 & -f \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} d & 0 \\ 0 & c \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} -f & 0 \\ 0 & -e \end{pmatrix}$
	$\{m_{x, -x, z} 0 0 0\}$	$\{m_{x, x, z} 0 0 \frac{1}{2}\}$	$\{m_{x, 2x, z} 0 0 0\}$	$\{m_{x, 0, z} 0 0 \frac{1}{2}\}$	$\{m_{2x, x, 2z} 0 0 0\}$	$\{m_{0, y, z} 0 0 \frac{1}{2}\}$
	$\begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 0 & -a \\ -a & 0 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 0 & d \\ c & 0 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 0 & -f \\ -e & 0 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 0 & c \\ d & 0 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 0 & -e \\ -f & 0 \end{pmatrix}$

в табл. 3 и хорошо согласуется с литературными данными. Как было показано в работе [25], волновой вектор магнитной структуры соединения Ho_7Rh_3 при охлаждении чуть ниже температуры Нееля $T_N = 32 \text{ K}$ составляет $\mathbf{k} = [0, 0, 0.38]$.

Серая магнитная группа соединения Ho_7Rh_3 , описывающая парамагнитное состояние при температурах выше температуры Нееля – $P6_3mcl'$. Все операции симметрии данной пространственной группы сохраняют волновой вектор \mathbf{k} инвариантным, т.е. расширенная группа волнового вектора совпадает с группой волнового вектора и является точечной парамагнитной группой $6mml'$. Существует 6 физически неприводимых представлений группы волнового вектора: mDT_1 , mDT_2 , mDT_3 , mDT_4 , mDT_5 , mDT_6 . В работе [26] показано, что неприводимое представление mDT_6 описывает симметричные свойства магнитной структуры соединения Ho_7Rh_3 при температурах чуть ниже температуры Нееля. Матрицы малых неприводимых представлений группы волнового вектора с размерностью $N=2$, составляющие физически неприводимое представление mDT_6 , приведены в табл. 4. В соответствии с уравнением инвариантности (4), для неприводимого представления mDT_6 может быть построено несколько групп магнитной суперсимметрии. Состав этих групп зависит от конкретного направления вектора параметра порядка в пространстве неприводимого представления. По-

кажем это на примере элемента симметрии группы волнового вектора $\{3_z^+ | 000\}$. Для физически неприводимого представления mDT_6 , имеющего размерность $2N \times 2N$ с $N=2$, параметр порядка полностью определяется двумя комплексными компонентами вида $(S_1(\mathbf{k}), S_2(\mathbf{k})) = (S_1 e^{2\pi i \phi_1}, S_2 e^{2\pi i \phi_2})$. Матрица неприводимого представления для оператора 3_z^+ (см. табл. 4) преобразует компоненты параметра порядка следующим образом: $(S_1 e^{2\pi i \phi_1 + 2\pi i/3}, S_2 e^{2\pi i \phi_2 + 4\pi i/3})$. Тогда операция суперсимметрии $\{3_z^+ | 000 \frac{2}{3}\}$ будет удовлетворять уравнению инвариантности (4) только для конфигурации параметра порядка вида $(S_1 e^{2\pi i \phi_1}, 0)$. С другой стороны, операция суперсимметрии $\{3_z^+ | 000 \frac{1}{3}\}$ будет удовлетворять уравнению инвариантности только для конфигурации параметра порядка вида $(0, S_2 e^{2\pi i \phi_2})$. Для конфигурации ПП $(S_1 e^{2\pi i \phi_1}, S_1 e^{2\pi i \phi_1})$ или $(S_1 e^{2\pi i \phi_1}, S_2 e^{2\pi i \phi_2})$ элемент симметрии 3_z^+ не входит в группу магнитной суперсимметрии. Исследование всех возможных групп суперсимметрии, сохраняющих инвариантными различные частные направления вектора параметра порядка для неприводимого представления mDT_6 , было проведено при помощи программного па-

Таблица 5. Четыре группы магнитной суперсимметрии, найденные для неприводимого представления mDT_6 программным пакетом ISODISTORT, и соответствующие направления вектора параметра порядка (ПП)

НП	Направление ПП	Группа магнитной суперсимметрии
mDT_6	$(a, 0, a, 0)$	$P6_31'(00g)hs$
	(a, a, b, b)	$Cmc2_1'(00g)s0ss$
	$(a, -a, b, -b)$	$Cmc2_1'(00g)0sss$
	(a, b, c, d)	$P2_1'(0b0)ss$

кета ISODISTORT [27]. Результаты анализа приведены в табл. 5.

Уточнение магнитной структуры по методу Ритвельда показало, что группа магнитной суперсимметрии $P6_31'(00g)hs$ описывает магнитную структуру соединения Ho_7Rh_3 в области температур чуть ниже температуры Нееля $T_N = 32$ К. В общем случае при уточнении необходимо осуществить подгонку 6 магнитных параметров $M_{\sin 1}^x, M_{\cos 1}^x, M_{\sin 1}^y, M_{\cos 1}^y, M_{\sin 1}^z, M_{\cos 1}^z$ для каждой из 3 позиций, занимаемых атомами Ho (18 параметров). Тем не менее уравнение (3) накладывает существенные ограничения на возможные ориентации модулирующих функций магнитного момента для атома Ho1 в частной позиции $2b$. Так, например, элементы симметрии $\left\{3_z^+ \mid 000 \frac{2}{3}\right\}$ и $\left\{3_z^- \mid 000 \frac{1}{3}\right\}$ переводят атом Ho1 с координатами $(1/3 \ 2/3 \ z)$ сам в себя. Тогда из уравнения (3) при условии $\mu = \nu$ для данных элементов симметрии можно записать систему уравнений:

$$\begin{cases} \mathbf{M}_i(x_4 + 1/3) = 3_z^+ \mathbf{M}_i(x_4) \\ \mathbf{M}_i(x_4 + 2/3) = 3_z^- \mathbf{M}_i(x_4). \end{cases} \quad (6)$$

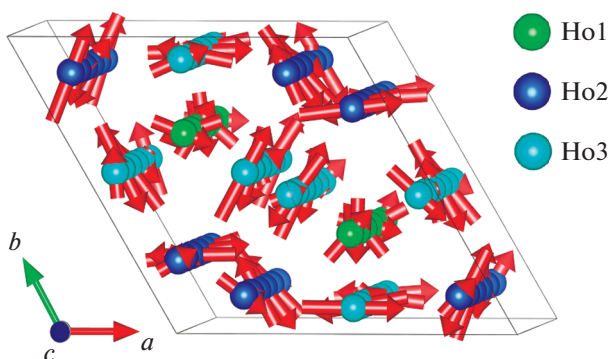


Рис. 2. Визуализация магнитной структуры соединения Ho_7Rh_3 при температуре $T = 28$ К.

Указанные условия фиксируют значение z -компоненты модулирующих функций в ноль. Также x - и y -компоненты ограничены системой уравнений, задающей простую спираль:

$$\begin{cases} M_{x,\cos} = \frac{2\sqrt{3}}{3} M_{y,\sin} - \frac{\sqrt{3}}{3} M_{x,\sin} \\ M_{y,\cos} = \frac{\sqrt{3}}{3} M_{y,\sin} - \frac{2\sqrt{3}}{3} M_{x,\sin} \end{cases} \quad (7)$$

Кроме того, в нецентросимметричной структуре соединения Ho_7Rh_3 начало координатной оси x_4 не зафиксировано симметрией. Потому такая фиксация осуществляется вручную путем фиксирования нулевого значения одной из уточняемых компонент, например, $M_{\cos 1}^y$ для атома Ho2.

Таким образом, уточнение магнитной структуры Ho_7Rh_3 в рамках подхода групп магнитной суперсимметрии требует подгонки 2 магнитных параметров для позиции Ho1, 5 магнитных параметров для позиции Ho2 и 6 магнитных параметров для позиции Ho3 (13 параметров). Уточнение данной структуры по методу Берто–Изюмова потребует подгонки 16 параметров с высокой корреляцией между коэффициентами смешивания подобных базисных векторов. В отличие от представленного анализа, найденные 4 группы магнитной суперсимметрии неприводимого представления mDT_6 задают 4 разных набора ограничений на возможные ориентации модулирующих функций магнитного момента для каждой модели. Визуализация уточненной магнитной структуры соединения Ho_7Rh_3 при температуре $T = 58$ К показана на рис. 2.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Установлено, что в соединении Tb_3Ni при охлаждении ниже температуры Нееля реализуется несоизмеримая магнитная структура, описываемая группой магнитной суперсимметрии $P112_1/a1'(ab0)0ss$. В соединении Ho_7Rh_3 ниже температуры Нееля реализуется несоизмеримая магнитная структура, описываемая группой $P6_31'(00g)hs$. Анализ сложной несоизмеримой магнитной структуры бинарных редкоземельных интерметаллидов с некрамерсовыми R-ионами Tb_3Ni и Ho_7Rh_3 показал, что метод групп магнитной суперсимметрии – более эффективный инструмент исследования несоизмеримых магнитных структур, чем традиционный представленный анализ по методу Э. Берто и Ю.А. Изюмова. В частности, использование расширенной группы волнового вектора $G_{k, -k}$, симметричные ограничения на возможные ориентации модулирующих функций для атомов в частных позициях, и учет всех групп суперсимметрии для малых неприводимых представлений с размерностью $N > 1$

позволяют проводить более полный анализ симметричных свойств несоизмеримых магнитных структур.

Работа выполнена в рамках государственного задания МИНОБНАУКИ России (тема “Нейтрон”).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Weiss P.* Molecular field and ferromagnetic property // *J. Phys.* 1907. V. 6. P. 667.
2. *Dirac P.A.M.* On the theory of quantum mechanics // *Proc. of the Royal Soc. London.* 1928. V. 112. P. 661.
3. *Heisenberg W.* Mehrkörperproblem und Resonanz in der Quantenmechanik // *Zeits. f. Physik.* 1926. V. 38. P. 411.
4. *Van Vleck J.* Magnetic Susceptibilities and Dielectric Constants in the New Quantum Mechanics // *Nature.* 1926. V. 118. P. 226.
5. *Ландау Л.Д.* К теории фазовых переходов. I // *ЖЭТФ* 1937. № 7. С. 19–32.
6. *Néel L.* Théorie du paramagnétisme constant; application au manganèse // *C. R. Acad. Sc.* 1936. V. 203. P. 304–306.
7. *Shull C.G., Smart J.S.* Detection of antiferromagnetism by neutron diffraction // *Phys Rev.* 1949. V. 76. P. 1256.
8. *Белов Н.В., Неронова Н.Н., Смирнова Т.С.* 1651 шубниковская группа. В сб. Труды Ин-та Кристаллографии АН СССР, 1955. № 11. С. 33–67.
9. *Ковалев О.В.* Неприводимые представления пространственных групп // *Акад. наук УССР. Физ.-техн. ин-т.* — Киев. 1961. 154 с.
10. *Bertaut E.F.* Representation analysis of magnetic structures // *Acta Cryst.* 1968. V. A24. P. 217.
11. *Изюмов Ю.А., Найш В.Е., Озеров Р.П.* Нейтронография магнетиков. М.: Атомиздат. 1981. 311 с.
12. *Изюмов Ю.А., Сыромятников В.Н.* Фазовые переходы и симметрия кристаллов М.: Наука, 1984. 245 с.
13. *Perez-Mato J.M., Ribeiro J.L., Petricek V., Aroyo M.I.* Magnetic superspace groups and symmetry constraints in incommensurate magnetic phases // *J. Phys.: Condens. Matter* 2012. V. 24. P. 163201.
14. *Janner A., Janssen T.* Symmetry of incommensurate crystal phases. I. Commensurate basic structures // *Acta Cryst.* 1980. V. A36. P. 399–408.
15. *Wolff P.M. de.* The pseudo-symmetry of modulated crystal structures. // *Acta Cryst.* 1974. V. A30. P. 777–785.
16. *Petricek V., Fuxka J., Dusek M.* Magnetic space and superspace groups, representation analysis: competing or friendly concepts? // *Acta Cryst.* 2010. V. A66. P. 649–655.
17. *Rodríguez-Carvajal J.* Recent Developments of the Program Fullprof // *Newsletter in Commission on Powder Diffraction (IUCr)*, 2001. V. 26. P. 12–19.
18. *Petricek V., Dusek M., Palatinus L.* Crystallographic Computing System JANA2006: General features // *Z. Kristallogr.* 2014. V. 229(5). P. 345–352.
19. *Cromer D.T., Larson A.C.* The crystal structure of La_3Co // *Acta Crystallogr.* 1961. V. 14. P. 1226.
20. *Gubkin A.F., Podlesnyak A., Baranov N.V.* Single-crystal neutron diffraction study of the magnetic structure of Er_3Co // *Phys. Rev. B* 2010. V. 82. P. 012403.
21. *Gubkin A.F., Wu L.S., Nikitin S.E., Suslov A.V., Podlesnyak A., Prokhnenko O., Prokeš K., Yokaichiya F., Keller L., Baranov N.V.* Field-induced magnetic phase transitions and metastable states in Tb_3Ni // *Phys. Rev. B* 2018. V. 97. P. 134425.
22. *Podlesnyak A., Daoud-Aladine A., Zaharko O., Markin P., Baranov N.V.* Magnetic structures and magnetic phase transitions in Ho_3Co // *J. Magn. Magn. Mater.* 2004. V. 272–276. P. 565.
23. *Herrero A., Oleaga A., Gubkin A.F., Frontzek M.D., Salazar A., Baranov N.V.* Comprehensive study of the magnetic phase transitions in Tb_3Co combining thermal, magnetic and neutron diffraction measurements // *Intermetallics* 20019. V. 111. P. 106519.
24. *Olcese G.* Crystal structure and magnetic properties of some 7:3 binary phases between lanthanides and metals of the 8th group // *J. Less Common Metals* 1973. V. 33. P. 71–81.
25. *Tsutaoka T., Nishiume Y., Tokunaga T., Nakamori Y., Andoh Y., Kawano S., Nakamoto G., Kurisu M.* Magnetic and transport properties of Ho_7Rh_3 // *Physica B* 2003. V. 327. P. 352–356.
26. *Gubkin A.F., Vaulin A.A., Tsutaoka T., Baranov N.V.* Incommensurate magnetic structure of Ho_7Rh_3 // To be submitted in *JMMM*
27. *Campbell B.J., Stokes H.T., Tanner D.E., Hatch D.M.* ISODISPLACE: A web-based tool for exploring structural distortions // *J. Appl. Crystallogr.* 2006. V. 39. P. 607.