

## СВЕРХТОНКИЕ ПОЛЯ В ТРОЙНЫХ ИНТЕРМЕТАЛЛИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЯХ СО СТРУКТУРОЙ ФАЗ ЛАВЕСА

А. К. Курпьянов, В. А. Васильковский, В. Ф. Островский

Методом импульсного спин-эха при 4.2 К изучены сверхтонкие поля на ядрах гадолиния и иттрия в квазибинарных и тройных сплавах редкоземельных металлов (РЗМ) с железом. Показано, что наблюдающееся неоднородное уширение линий ЯМР связано с нарушением симметрии ближайшего окружения рассматриваемого атома. Предполагается, что изменение сверхтонких полей может быть представлено как сумма двух вкладов, один из которых связан с поляризацией  $s$ -электронов проводимости, а второй обусловлен наличием  $5d$ -момента электронов РЗМ.

Расчеты зонной структуры интерметаллических соединений редкоземельных металлов (РЗМ) и железа являются основой для изучения микроскопической природы ферромагнитного упорядочения спинов РЗМ и  $3d$ -элемента [1, 2]. Установлено, что в межподрешеточном обмене интерметаллидов принимают участие зонные  $d$ -электроны [3-5], которые хотя бы частично могут быть отнесены к коллективизированным электронам РЗМ [6]. С целью получения дополнительных сведений о природе этих электронов нами предпринято изучение спектров ЯМР  $^{89}\text{Y}$  и  $^{155}\text{Gd}$  в ряде фаз Лавеса, где атомы иттрия и гадолиния замещаются тербием и самарием. Выбор замещения связан с тем, что тербий и самарий являются ближайшими соседями гадолиния в периодической таблице, причем у самария орбитальный момент имеет противоположную ориентацию по сравнению с тербием.

Образцы сплавов выплавлены по стандартной методике, описанной ранее [7]. Всего было приготовлено 8 образцов системы  $\text{R}_x\text{T}_{1-x}\text{Fe}_2$ , где  $\text{R} = \text{Tb}, \text{Sm}, \text{T} = \text{Gd}, \text{Y}$ , а  $x = 0.1$  и  $0.2$ . По результатам рентгенографического анализа образцы сплавов  $\text{Sm}_x\text{Y}_{1-x}\text{Fe}_2$  были исключены из дальнейшего рассмотрения как неоднородные. Спектры ЯМР  $^{89}\text{Y}$  и  $^{155}\text{Gd}$  получены на спектрометре некогерентного спинового эха при 4.2 К в режиме максимального разрешения. Все линии ЯМР имели несимметричную форму, что позволило выделить сигналы, связанные с нарушением регулярности окружения атомов РЗ-подрешетки. Известно, что результирующее сверхтонкое поле на ядрах этих атомов состоит из суммы вкладов от различных источников; одним из таких вкладов является индуцированное поле, т. е. поле, обусловленное влиянием соседних атомов из РЗ-подрешетки.

Как показано в работе [5], индуцированное сверхтонкое поле можно представить в виде

$$H_{\text{инд}} = \frac{18\pi}{g\mu_{\text{Я}}} \sum_j^{s,d} \frac{n_j^2 A_j \Gamma_j}{E_j^F} \sum_{i \neq j}^n F_j (2k_j^F R_{ji}) S_j^z, \quad (1)$$

Номер образца	Соединение	Тип ядра	Число замещенных атомов		
			0	1	2
1	Gd <sub>0.1</sub> Y <sub>0.9</sub> Fe <sub>2</sub>	<sup>89</sup> Y	45.9±0.1	48.1±0.2	50.5±0.2
2	Gd <sub>0.2</sub> Y <sub>0.8</sub> Fe <sub>2</sub>	<sup>89</sup> Y	46.3±0.1	48.7±0.2	51.0±0.4
3	Tb <sub>0.1</sub> Y <sub>0.9</sub> Fe <sub>2</sub>	<sup>89</sup> Y	46.2±0.1	48.1±0.2	50.0±0.2
4	Tb <sub>0.2</sub> Y <sub>0.8</sub> Fe <sub>2</sub>	<sup>89</sup> Y	47.0±0.1	48.8±0.2	50.8±0.2
5	Gd <sub>0.9</sub> Y <sub>0.1</sub> Fe <sub>2</sub>	<sup>155</sup> Gd	56.1±0.1	53.8±0.2	51.5±0.4
6	Gd <sub>0.8</sub> Y <sub>0.2</sub> Fe <sub>2</sub>	<sup>155</sup> Gd	55.9±0.1	53.5±0.2	51.0±0.4
7	Tb <sub>0.1</sub> Gd <sub>0.9</sub> Fe <sub>2</sub>	<sup>155</sup> Gd	56.1±0.1	55.4±0.2	54.5±0.2
8	Tb <sub>0.2</sub> Gd <sub>0.8</sub> Fe <sub>2</sub>	<sup>155</sup> Gd	55.9±0.1	54.5±0.2	53.9±0.2
9	Sm <sub>0.1</sub> Gd <sub>0.9</sub> Fe <sub>2</sub>	<sup>155</sup> Gd	55.4±0.1	55.5±0.2	51.3±0.4
10	Sm <sub>0.2</sub> Gd <sub>0.8</sub> Fe <sub>2</sub>	<sup>155</sup> Gd	54.9±0.1	52.9±0.2	50.9±0.4

где  $n_j$  — концентрация коллективизированных электронов,  $A_j$  — сверхтонкая константа,  $S_j^z$  — поляризующие спины,  $F_j$  — РККИ-функции,  $\Gamma_j$  — соответствующие обменные интегралы, а индекс  $j$  принимает два значения:  $s$  и  $d$ . Остальные обозначения имеют общепринятый смысл:  $k_j^f$  и  $E_j^f$  представляют собой волновой вектор и уровень Ферми,  $g_\gamma$  и  $\mu_\gamma$  — ядерное гиромагнитное отношение и ядерный магнетон Бора соответственно. Обычно считается, что  $A_d \approx 0.1 A_s$ , т. е. учет  $d$ -поляризации играет роль небольшой поправки и в первом приближении может не учитываться.

При замещении атомов Gd(Y) другими РЗМ последние располагаются в координационных сферах случайным образом. Особенностью интерметаллических фаз Лавеса является главенствующая роль, которую играет первая координационная сфера в создании полей, описываемых выражением (1). В нашем случае значение этой сферы еще более увеличивается, так как замещающие атомы несут орбитальный момент, приводящий к возникновению локальной анизотропии. Эта анизотропия заметно уменьшает вклад последующих координационных сфер в общую форму линии ЯМР так, что приближение первых соседей в нашем случае оказывается достаточным.

Среди четырех РЗ-атомов в первой сфере могут оказаться замещенными 0, 1, 2 и т. д. атомов Gd(Y), что соответствует основной линии ЯМР, первой и второй дополнительным линиям, обычно называемым спутниками. Положения основных линий ЯМР и двух первых спутников показаны в таблице, где для сравнения приведены ранее полученные результаты для системы Gd<sub>x</sub>Y<sub>1-x</sub>Fe<sub>2</sub> [4].

Для приближения ближайших соседей и области слабых замещений выражение для индуцированного сверхтонкого поля упрощается, так как среди ближайших соседей наиболее вероятными оказываются две конфигурации, одна из которых вообще не содержит замещающих атомов, а во второй замещается всего лишь один атом. Очевидно, что в этом случае суммирование по координационным сферам не проводится и выражение (1) приобретает более простой вид

$$H_{\text{инд}} = H_s + H_d \quad (2)$$

где члены  $H_s$  и  $H_d$  обусловлены взаимодействием поляризующих спинов с  $s$ - и  $d$ -электронами соответственно. Атомы примеси изменяют лишь величину поляризующего спина  $S_j^z$ , оставляя неизменными остальные параметры. Косвенным подтверждением этого могут служить частотные сдвиги вторых спутников, хотя их амплитуда и частотный сдвиг определены с относительно невысокой точностью. Для количественных оценок сдвиги вторых спутников не используются.

При этих условиях в используемом РККИ-приближении сдвиг спателлита относительно основного сигнала должен определяться величиной изменения спина ближайших соседей. Для концентраций  $x=0.1$  и  $0.2$  в системе  $Tb_xY_{1-x}Fe_2$  изменение поляризующего спина по отношению к аналогичным концентрациям в системе  $Gd_xY_{1-x}Fe_2$  составляет чуть более 15% [ $S_{Gd}=7/2$ ;  $S_{Tb}=3$ ]. Сравнение этих величин со значениями сдвигов соответствующих спателлитов в таблице (образцы № 1, 2 и № 3, 4) показывает, что действительно имеет место пропорциональное спину изменение наблюдаемого сверхтонкого поля.

Однако эта пропорциональность нарушается, если замещения в РЗМ-подрешетке осуществляются атомами, которые обладают магнитными моментами. Так при замещении гадолиния тербием ( $S=3$ ) и самарием ( $S=5/2$ ) изменение спина составляет примерно 15 и 30% по отношению к спину гадолиния, тогда как значения сдвигов соответствующих спателлитов составляют 0.7 МГц для Tb (образцы № 7, 8) и 1.9 МГц для Sm (образцы № 9, 10), т. е. величина парциального вклада в сверхтонкое поле изменяется на 30% для Tb и на 80% для Sm. Здесь необходимо отметить, что все относительные изменения определяются по сопоставлению с системой  $Gd_xY_{1-x}Fe_2$ , где замещение одного атома Gd немагнитным иттрием соответствует изменению спина на  $7/2$ , а сдвиг спателлита относительно основного сигнала Gd оказывается равным 2.3 МГц (см. таблицу). Наблюдающееся нарушение пропорциональности между изменением поляризующего спина и сдвигом резонансных частот ЯМР не может быть обусловлено недостаточностью используемого приближения ближайших соседей. Общеизвестно, что РККИ-взаимодействие является дальнедействующим, но конкретный расчет, выполненный для второй и третьей координационных сфер в  $GdAl_2$  [8], показывает, что учет последующих сфер не может повысить ожидаемый результат более чем на 20% от вклада первой сферы, тогда как наблюдаемые эффекты сравнимы с вкладом этой сферы.

Нетрудно видеть, что изменение вкладов в системе  $R_xGd_{1-x}Fe_2$  по отношению к  $Gd_xY_{1-x}Fe_2$  не может быть связано с наличием орбитальных моментов у Tb и Sm, так как в этом случае наблюдался бы сдвиг спателлитов в разные стороны в соответствии с противоположной ориентацией этих моментов относительно спинового момента, сохраняющего свое направление.

В связи с изложенным кажется достаточно очевидным наличие некоторого дополнительного механизма, приводящего к возникновению сверхтонких полей, который ранее не рассматривался. На основании выражения (1) можно предположить, что наличие такого вклада связано с повышенной ролью  $d$ -электронов. Маловероятно, однако, чтобы эти электроны имели сверхтонкую константу  $A_d=125$  кЭ  $\cdot \mu_B^{-1}$ , т. е. принадлежали бы к  $3d$ -электронам, как это принято в работе [5]. Для того чтобы вклады от  $s$ - и  $d$ -электронов были сравнимы по величине, требуется довольно значительная поляризация последних. Следствием такой поляризации должно быть существование дополнительного макроскопического магнитного момента, наличие которого экспериментально не подтверждается. Ранее выполненные измерения ЯМР в бинарных сплавах [9, 10] позволяют высказать предположение, что рассматриваемые электроны являются коллективизированными  $5d$ -электронами РЗМ. В этом случае сверхтонкая константа  $A_d$  становится почти в пять раз больше и степень требуемой поляризации значительно снижается. Ширина зоны, которую образуют эти электроны, по-видимому, достаточно мала, так что они слабо взаимодействуют между собой. Поэтому их вклад в обменное взаимодействие внутри РЗ-подрешетки оказывается незначительным. В то же время их взаимодействие с  $3d$ -электронами может быть заметным прежде всего из-за  $3d-5d$  гибридизации, существование которой вытекает из расчетов зонной структуры интерметаллидов.

Величину  $5d$ -вклада в сверхтонкое поле можно оценить, полагая, что для поляризации  $s$ -электронов сохраняется пропорциональность спиновому моменту.

Как уже упоминалось, при замещении гадолиния тербием изменение поляризуемого спина не превышает 15%, тогда как изменение частотного сдвига спателлита равно 30%. Отсюда следует, что вклад от  $5d$ -поляризации оказывается примерно равным вкладу от поляризации  $s$ -электронов. Для замещения гадолиния самарием изменение спина увеличивается по отношению к Tb в два раза, так что изменение положения спателлита должно составлять 60% от 2.3 МГц или около 1.4 МГц. Сравнение с экспериментальной величиной 1.9 МГц показывает достаточно хорошее совпадение. Наблюдающееся различие в 0.5 МГц связано, по-видимому, с переориентацией орбитального момента при переходе от тербия к самарию.

Важно отметить, что вклады от  $s$ - и  $d$ -электронов имеют одинаковый знак, вследствие чего можно прийти к выводу об отрицательной поляризации  $5d$ -электронов относительно магнитного момента гадолиния.

По аналогии с  $s-f$  смешиванием [<sup>11</sup>, <sup>12</sup>] можно считать, что источником такой отрицательной поляризации является  $f-d$  смешивание, когда вероятность виртуальных переходов на  $d$ -уровень, лежащий выше уровня Ферми, зависит не только от величины энергетической щели, но и от направления спина. Поскольку виртуальный  $d$ -уровень оказывается немного ближе к уровням с отрицательным направлением спинов, результирующая  $5d$ -плотность ориентируется против магнитного момента атома.

Таким образом, на основании экспериментального исследования ЯМР в системах  $Tb_xGd_{1-x}Fe_2$  и  $Sm_xGd_{1-x}Fe_2$  нам удалось показать, что индуцируемые РЗ-подрешеткой сверхтонкие поля на ядрах гадолиния состоят по крайней мере из двух вкладов, один из которых обусловлен поляризацией  $s$ -электронов проводимости, а второй связан с поляризацией  $5d$ -электронов атомов Gd, причем направление этой поляризации оказывается противоположным магнитному моменту атома.

#### Список литературы

- [1] Cirot M., Lavagna M. // J. de Phys. 1979. V. 40. N 3. Sup. P. 703—711.
- [2] Yamada H. // Physica B. 1988. V. 149. N 3. P. 390—402.
- [3] Васильковский В. А., Ковтун Н. М., Куприянов А. К., Никитин С. А., Островский В. Ф. // ЖЭТФ. 1973. Т. 65. № 8. С. 692—697.
- [4] Никитин С. А., Васильковский В. А., Ковтун Н. М., Куприянов А. К., Островский В. Ф. // ЖЭТФ. 1975. Т. 68. № 2. С. 577—580.
- [5] Berthier Y., Devine R. A., Barbara B. // Phys. Rev. B. 1977. V. 16. N 3. P. 1025—1029.
- [6] Belorizky E., Freym M. A., Gavigan G. P., Givord D. // J. Appl. Phys. 1987. V. 61. N 8. P. 3971—3973.
- [7] Белов К. П., Никитин С. А., Бислиев А. М., Савицкий Е. М., Терехова В. Ф., Колесниченко В. Е. / ЖЭТФ. 1973. Т. 64. № 8. С. 2154—2158.
- [8] Dornann E., Bushow K. H., Taylor K. N. // J. Phys. F. 1973. V. 3. N 1. P. 220—232.
- [9] Куприянов А. К., Васильковский В. А. // Вестник МГУ. Сер. физ. 1986. Т. 27. № 3. С. 49—52.
- [10] Куприянов А. К. // Вестник МГУ. Сер. физ. 1989. Т. 30. № 1. С. 57—62.
- [11] Фримен А., Ватсон Р. // Сверхтонкие взаимодействия в твердых телах. М.: Мир, 1970. С. 62—109.
- [12] Kondo J. // Prog. Theor. Phys. 1962. V. 28. N 5. P. 846—858.

Московский государственный университет  
им. М. В. Ломоносова

Поступило в Редакцию  
19 июня 1992 г.