

УДК 537.622

**ИССЛЕДОВАНИЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ  
 ЭЛЕКТРОННОЙ СПИНОВОЙ ПЛОТНОСТИ  
 В ИНТЕРМЕТАЛЛИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЯХ РЗЭ  
 С ЖЕЛЕЗОМ И КОБАЛЬТОМ МЕТОДОМ ЯМР**

*В. А. Васильковский, А. А. Горленко,  
 А. К. Курриянов, В. Ф. Островский*

Показано, что в интерметаллических соединениях локальные поля на ядрах редкоземельных элементов (РЗЭ), наведенные атомами  $3d$ -подрешетки, зависят от типа  $3d$ -атома, однако практически не зависят от величины его магнитного момента и стехиометрии соединения. Результаты объясняются в предположении о наличии системы коллективизированных электронов, спиновая поляризация которых определяет поле на ядрах РЗЭ и вносит вклад в магнитный момент  $3d$ -атомов.

Изучение локальных полей на ядрах немагнитных ионов в магнетиках является распространенным методом исследования свойств металлов и сплавов. Механизм наведения таких полей до сих пор не совсем ясен, однако принято считать, что их величина  $H$  пропорциональна моменту  $\mu$  магнитных атомов матрицы сплава (или магнитной подрешетки соединения)

$$H = A\mu. \quad (1)$$

На этом предположении основано обсуждение ряда экспериментов по изучению ядерного магнитного резонанса (ЯМР) на ядрах иттрия в замещенных интерметаллических соединениях  $Y(Fe_xM_{1-x})_2$ , где  $M=Co, Ni, V, Mn, Al$  [1-3]. По мнению авторов этих работ, изменение локального поля на иттрии при замещении отражает такое же изменение среднего магнитного момента  $3d$ -атомов, т. е. считается, что параметр сверхтонкого взаимодействия  $A$  в (1) не зависит от типа переходного  $3d$ -элемента. Между тем имеются экспериментальные факты, свидетельствующие об обратном. Сравнение магнитных характеристик изоструктурных соединений  $Y_2Co_{17}$  и  $Y_2Fe_{17}$  показывает, что поля  $H^Y$  в этих веществах отличаются более чем в 2 раза, в то время как различие в намагниченности насыщения не превышает 20 % [4].

С целью изучения характера связи между наведенным полем и магнитным моментом ближайших атомов, ответственных за это поле, нами были получены спектры ЯМР ядер иттрия и гадолиния в соединениях  $Y(Fe_xM_{1-x})_2$  и  $Gd(Fe_xM_{1-x})_2$ , где  $M=Co, Al$ . Анализ экспериментальных данных, проведенный в этой работе, выявил новые детали механизма наведения полей на ядрах в интерметаллических соединениях.

**Экспериментальные результаты  
 и их обсуждение**

Локальные поля изучались с помощью ядерного спектрометра спин-эхо при температуре 4.2 К. Соединение  $Y(Fe_{0.95}Co_{0.05})_2$  подвергалось действию внешнего всестороннего давления до 8 кбар. Образцы для исследований приготавливались и их состав контролировался по стандартной методике [5].

На рис. 1 представлены спектры ЯМР  $Y^{89}$  и  $Gd^{155, 157}$  в составах, содержащих небольшие концентрации алюминия. Как видно из рисунка, замещение атомов железа алюминием вызывает уширение спектров ЯМР, причем с низкочастотной стороны основной линии появляются дополнительные сигналы — сателлиты, отстоящие от основного на 3.5 МГц для ядер иттрия и 7.0 МГц для ядер гадолиния.

На рис. 2 показаны аналогичные спектры для квазибинарных систем, содержащих кобальт. Видно, что в этом случае дополнительные сигналы (сателлиты) отстоят по частоте от основной линии на значительно меньшую величину (1.4 МГц для  $Y$  и 3.0 МГц для  $Gd$ ).

Появление сателлитов в спектрах ЯМР связывается [1, 5] с нарушением симметрии в ближайшем магнитном окружении центрального атома

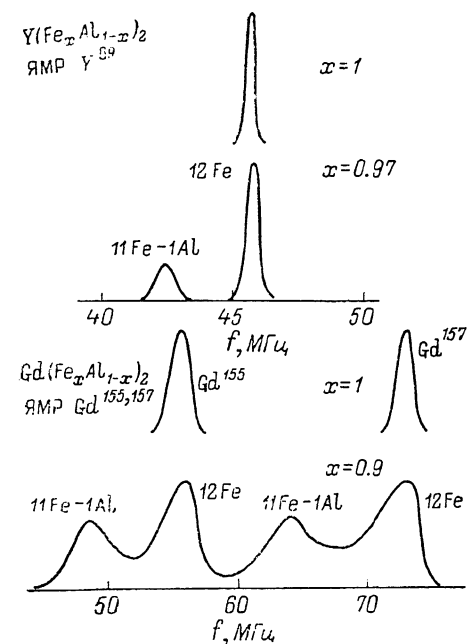


Рис. 1. Спектры ЯМР  $Y^{89}$  и  $Gd^{155, 157}$  в соединениях  $Y(Fe_xAl_{1-x})_2$  и  $Gd(Fe_xAl_{1-x})_2$  при 4.2 К.

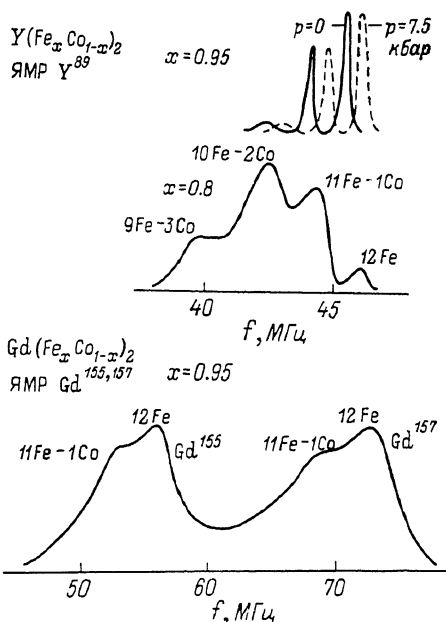


Рис. 2. Спектры ЯМР  $Y^{89}$  и  $Gd^{155, 157}$  в соединениях  $Y(Fe_xCo_{1-x})_2$  и  $Gd(Fe_xCo_{1-x})_2$  при 4.2 К.

Штриховой линией показан спектр, полученный при гидростатическом сжатии образца.

$Y(Gd)$ . При замещениях с  $x=0.95$  наиболее вероятными являются две конфигурации: в первой — все 12 ближайших соседей являются атомами железа, а во второй — среди них появляется один атом примеси. Если предположить, что локальное поле на иттрии аддитивно зависит от числа магнитных соседей, то различие в значениях  $H^Y$  между двумя ближайшими сателлитами в  $Y(Fe_xAl_{1-x})_2$  соответствует 1/12 общего наведенного поля со стороны  $3d$ -подрешетки.

Сопоставление спектров ЯМР в случае замещения железа алюминием и кобальтом позволило нам выделить вклады атомов Fe и Co в поля на ядрах иттрия и гадолиния. Вычисленные локальные поля и их зависимость от состава приведены на рис. 3. При этом были использованы значения соответствующих вкладов от 12 ближайших  $3d$ -атомов. Процедура оценки этих вкладов проста и подробно описана в литературе [1]. Она основана на том, что каждому сателлиту в спектрах ЯМР можно сопоставить определенную конфигурацию ближайшего атомного окружения. Поэтому, чтобы найти вклады  $H$  (12Fe) и  $H$  (12Co) достаточно провести графическую экстраполяцию полей (частот сателлитов) до их значений, отвечающих окружению только из атомов Fe или Co.

Из этого рисунка следует, что незначительное увеличение наведенного атомами Fe локального поля на ядрах иттрия и гадолиния логично было бы

связывать с предполагаемым увеличением магнитного момента железа, аналогично тому, как это было отмечено в обзоре [6]. Однако наши измерения показывают, что увеличение содержания кобальта при переходе от  $Y(Fe_{0.95}Co_{0.05})_2$  к  $Y(Fe_{0.8}Co_{0.2})_2$  сопровождается уменьшением размера элементарной ячейки от 7.360 до 7.342 Å соответственно. Такое же уменьшение постоянной решетки для состава с  $x=0.95$  можно получить при наложении всестороннего давления 7.5 кбар с учетом сжимаемости  $K = -10^{-3}$  кбар<sup>-1</sup> [7].

Как видно из рис. 2, при всестороннем давлении 7.5 кбар основная линия спектра ЯМР  $Y^{89}$  состава  $Y(Fe_{0.95}Co_{0.05})_2$  сдвигается вверх по частоте и совпадает с основной линией образца  $Y(Fe_{0.8}Co_{0.2})_2$ . Отсюда можно сделать вывод, что изменение резонансной частоты для  $Y^{89}$  связано не с увеличением магнитного момента железа, как это принято в работе [1], а с изменением межатомного расстояния. Более того, данные работы [8] указывают на уменьшение магнитного момента железа с давлением. Аналогичный результат можно получить и для соединений на основе гадолиния, если использовать данные о сжимаемости и влиянии давления на локальные поля  $H^{Gd}$  и  $H^{Fe}$  в  $GdFe_2$  [9, 10].

Особый интерес представляет сравнение вкладов в локальные поля со стороны атомов железа и кобальта. Из рис. 3 видно, что вклады от атомов Co не только меньше соответствующих вкладов от атомов Fe, но и в случае соединений  $Y(Fe_xCo_{1-x})_2$  сильно зависят от  $x$ . При малых концентра-

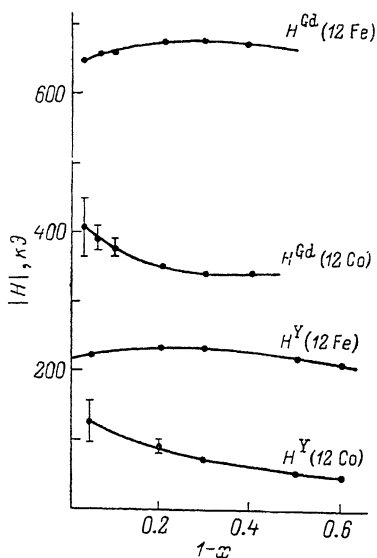


Рис. 3. Сверхтонкие вклады от атомов Fe и Co в локальные поля на ядрах иттрия и гадолиния для различных составов соединений  $Y(Fe_xCo_{1-x})_2$  и  $Gd(Fe_xCo_{1-x})_2$ .

циях Co на величину  $H^Y(Co)$  оказывают влияние нелинейные по  $x$  эффекты зарядового и спинового экранирования [11] примесных атомов Co, а при больших концентрациях магнитный момент этих атомов уменьшается и исчезает в  $YCo_2$  [6]. Более удобными для сравнения вкладов  $H(Co)$  и  $H(Fe)$  являются соединения на основе гадолиния, в которых атомы кобальта сохраняют магнитный момент при всех значениях  $x$ . В этих соединениях вклады со стороны кобальта примерно в 2 раза меньше вкладов от атомов железа.

Если рассматривать локальные поля на иттрии не только в фазах Лавеса, но и в других стехиометриях, то можно обнаружить (см. таблицу), что статистическое среднее локальное поле (центр тяжести спектра ЯМР) в первом приближении остается постоянным и не зависит от химического состава соединений, причем среднее поле от железа оказывается опять примерно в 2 раза выше, чем от кобальта. Для сравнения интересно отметить, что средний магнитный момент 3d-подрешетки изменяется на 30 % для железа и более чем в 2 раза для кобальта при переходе от одной стехиометрии к другой. Становится очевидным, что обсуждение полученных нами экспериментальных результатов необходимо проводить в комплексе с известными данными для соединений  $Y_xFe_y$  и  $Y_xCo_y$ .

Как следует из данных таблицы, приведенное локальное поле примерно постоянно в каждой серии соединений и зависит лишь от типа переходного магнитного элемента. Для интерпретации этого результата воспользуемся представлением об электронах, обеспечивающих связь между атомами двух подрешеток. В этом случае происхождение магнитных полей

Соединение	Средний магнитный момент $\mu_{3d}/\mu_B$	Позиции Y	Число ближайших 3d-атомов	$H^Y_{\text{эксп}}$ , кЭ	$H^Y_{\text{ср}}$ , кЭ
$YFe_2$	1.45	8 (a)	12	-219.6	-219.6
$YFe_3$	1.63	{ 3 (a) 6 (c)	{ 18 12	{ -183.7 -230	-214
$Y_2Fe_{17}$	1.9	6 (c)	19	-204	-204
$YCo_3$	0.73	{ 3 (a) 6 (c)	{ 18 12	{ -83 -112	-102
$Y_2Co_7$	1.36	{ 6 (c <sub>1</sub> ) 6 (c <sub>2</sub> )	{ 18 12	{ -83.6 -111.8	-101.7
$YCo_5$	1.56	a	18	-101.7	-101.7
$Y_2Co_{17}$ (ромбоэдрическое)	1.55	6 (c)	19	-87.4	-87.4
$Y_2Co_{17}$ (гексагональное)	1.55	{ 2 (b) 2 (d)	{ 18 20	{ -89.8 -99.9	-94.8

Примечание. Таблица составлена в соответствии с данными работ [12, 13-15].

на ядрах иттрия следует связывать со спиновой поляризацией этих электронов, которые ниже будем называть коллективизированными. При таком подходе распределение зарядовой и спиновой плотности в кристалле можно в первом приближении представить как суперпозицию локализованной и коллективизированной составляющих. В этом приближении нами было ранее [12] показано, что для ряда соединений  $YFe_2$ ,  $YFe_3$  и  $Y_2Fe_{17}$  наблюдаются следующие закономерности.

а) Магнитный момент формульной единицы  $YFe_{y/x}$  можно представить в виде разности двух магнитных вкладов

$$\mu_{YFe_{y/x}} = (y/x) \mu^0 - \mu^k, \quad (2)$$

где  $\mu^0$  — постоянный для всего ряда соединений локализованный магнитный момент, величина которого близка к  $2\mu_B$ , а  $\mu^k$  — магнитный момент также постоянный, однако связанный с поляризованными коллективизированными электронами.

б) Локальные поля на ядрах иттрия пропорциональны последнему магнитному вкладу, т. е.

$$H^Y \sim A^Y \mu^k \sim A^Y \frac{z}{N} \sum_i \frac{N_i J \langle S \rangle}{r_i^5}. \quad (3)$$

Здесь  $z$  — число коллективизированных электронов, обеспечивающих связь иттрия с  $N$  ближайшими атомами железа;  $\langle S \rangle$  — локализованный спиновый момент железа;  $J$  — интеграл обменной связи локализованных электронов железа с коллективизированными электронами, а  $N_i$  в случае незамещенных соединений равна  $N$ . Такая картина распределения спиновой плотности электронов в кристалле объясняет не только локальные поля на ядрах, величины магнитных моментов атомов железа в различных кристаллографических позициях, но и «аномальную» зависимость температуры Кюри этих соединений от состава [16].

Из выражения (3) видно, что постоянство средних значений в  $Y_xFe_y$  означает постоянство электронных и обменных параметров большого числа соединений. Это можно отнести за счет родства кристаллических структур обсуждаемых интерметаллидов, так как все они являются производными от структуры  $CaCu_5$ . Кроме того, как показывает расчет, средние по всем узлам межионные расстояния  $r_{Y-Fe}$  также мало отличаются в пределах серии соединений.

Идентичный характер распределения локальных полей на иттрии в  $Y_xFe_y$  и  $Y_xCo_y$  позволяет утверждать, что изложенный выше механизм наведения этих полей применим и к соединениям с кобальтом.

Отметим, что постоянство спинового момента  $\langle S \rangle$ , вытекающее из выражения (3), адекватно требованию неизменности (слабого изменения) атомного потенциала  $3d$ -атомов в пределах каждой серии соединений. Для железа это требование выполняется во всех стехиометриях, а для кобальта очевидно нарушение этого условия при переходе к соединению  $YCo_2$ .

Таким образом, в соответствии с выражениями (2) и (3) локальные поля на иттрии пропорциональны спиновому моменту коллективизированных электронов, который является частью общего момента образца и ориентирован антипараллельно намагниченности  $3d$ -подрешетки.

Противоположная ориентация индуцированного момента следует также из теории образования момента на примеси немагнитного металла в ферромагнитной матрице [17]. При наличии в сплаве атомных остовов с различными эффективными зарядами — различными валентностями — происходит перераспределение электронной плотности, одним из эффектов которого является экранирование избыточного заряда. При этом на немагнитных атомах примеси индуцируется конечная спиновая плотность [18], которая для всех  $4d$ -элементов, лежащих в периодической таблице левее  $3d$ -ферромагнетиков, имеет направление, противоположное спиновому моменту атомов матрицы [19]. В случае интерметаллических соединений «примесь» становится регулярной, и спиновый момент появляется у всех ранее немагнитных атомов, образующих свою подрешетку. Иными словами, это означает, что в отличие от нерегулярной примеси, где поляризация носила осциллирующий характер и не вносила существенных вкладов в намагниченность образца, теперь поляризация становится однородной (регулярной) и оказывает свое влияние на величину магнитного момента кристаллической ячейки. При этом сравнимая концентрация «немагнитных» и магнитных ионов в интерметаллидах может привести к появлению дополнительного индуцированного момента также в узлах  $3d$ -атомов.

Расчеты зонной структуры фаз Лавеса  $LuFe_2$ ,  $HfFe_2$ ,  $ZrFe_2$  и, в частности,  $YFe_2$  [20–22] указывают на наличие вблизи ионов иттрия индуцированного спинового момента, ориентированного противоположно моменту железа. По данным указанных выше работ, величина этого момента находится в пределах 0.29–0.45 в единицах магнетона Бора. Согласно нашим оценкам [12, 23], спиновая поляризация коллективизированных электронов также приводит к появлению индуцированного момента  $\mu^k \approx 1.1$  мБ. Однако в последнем случае величина  $\mu^k$  получена в расчете на формульную единицу  $YFe_{x/y}$ , т. е. она учитывает поляризацию не только вблизи иттрия, но и железа.

Описание электронной системы интерметаллидов с помощью разделения электронов на локализованные и коллективизированные состояния, несомненно, является приближенным. Более справедливо говорить о той или иной степени коллективизации электронов или ширине зоны. Вместе с этим качественное согласие некоторых наших выводов и результатов расчета зонной структуры фаз Лавеса дает основание полагать, что это приближение не является слишком грубым. Как показано в работе, с его помощью удастся выявить общие характерные черты распределения спиновой плотности электронов в целом классе интерметаллических соединений РЗМ с железом и кобальтом. В соединениях типа  $Y_xFe_y$  (или  $Y_xCo_y$ , кроме  $YCo_2$ ) средняя по всем узлам спиновая плотность электронов вблизи иттрия практически не зависит от стехиометрии интерметаллида и его намагниченности. Причиной этого является постоянство электронных и обменных параметров, близких по структуре соединений каждой серии.

Вместе с этим величина спиновой плотности вблизи иттрия обнаруживает зависимость от межзонного расстояния и типа переходного  $3d$ -элемента, что необходимо учитывать при изучении псевдобинарных металлических соединений.

#### Л и т е р а т у р а

- [1] *Oppelt A., Buschow K. H. J. Phys. Rev.*, 1976, vol. B13, N 11, p. 4698—4704.
- [2] *Yamada Y., Ohmae H. J. Phys. Soc. Jap.*, 1980, vol. 48, N 5, p. 1513—1518.
- [3] *Kazuyoshi I., Katsuyuki F., Hiroshi Y., Hiroyuki N., Akira T. J. Phys. Soc. Jap.*, 1983, vol. 52, N 12, p. 4318—4322.
- [4] *Buschow K. H. J. Rep. Prog. Phys.*, 1977, vol. 40, p. 1179—1256.
- [5] *Васильковский В. А., Ковтун Н. М., Куприянов А. К., Никитин С. А., Островский В. Ф. ЖЭТФ*, 1973, т. 65, № 8, с. 693—697.
- [6] *Тейлор К. Интерметаллические соединения редкоземельных металлов. М.*, 1974, 221 с.
- [7] *Brouha M., Buschow K. H. J., Miedema A. R. IEEE Trans.*, 1974, vol. mag-10, N 2, p. 182—185.
- [8] *Васильковский В. А., Ковтун Н. М., Куприянов А. К., Никитин С. А., Островский В. Ф. ЖЭТФ*, 1981, т. 80, № 1, с. 364—367.
- [9] *Васильковский В. А. Автореф. канд. дис. Донецк: Изд-во ИЭП АН УССР*, 1977.
- [10] *Васильковский В. А., Ковтун Н. М., Островский В. Ф. ФТТ*, 1981, т. 23, № 10, с. 3001—3004.
- [11] *Stearns M. B. Phys. Rev.*, 1971, vol. 4B, N 11, p. 4069—4080.
- [12] *Васильковский В. А., Горленко А. А., Ковтун Н. М., Сирюк В. М. ЖЭТФ*, 1983, т. 85, № 10, с. 1349—1356.
- [13] *Figiel H., Oppelt A., Dormann E., Buschow K. H. J. Phys. St. Sol.*, 1976, vol. 36a, N 1, p. 275—283.
- [14] *Андреев А. В., Барташевич М. И., Дерягин А. В., Тарасов Е. Н. ФММ*, 1986, т. 62, № 5, с. 905—910.
- [15] *Hoffer G., Strnat K. IEEE Trans.*, 1966, vol. mag-2, N 3, p. 487—489.
- [16] *Васильковский В. А., Горленко А. А., Ковтун Н. М., Сирюк В. М. ФТТ*, 1984, т. 26, № 1, с. 267—269.
- [17] *Campbell I. A., Gomes A. A. Proceed. Phys. Soc.*, 1967, vol. 91, N 2, p. 319—331.
- [18] *Clogston A. M. Phys. Rev.*, 1962, vol. 125, N 2, p. 439—443.
- [19] *Kontari M., Hioki T., Masuda Y. J. Phys. Soc. Jap.*, 1972, vol. 32, N 2, p. 416—428.
- [20] *Yamada H., Inoue J., Terao K., Kanda S., Schimizu M. J. Phys.*, 1984, vol. F14, N 8, p. 1943—1960.
- [21] *Yamada H., Schimizu M. J. Phys.*, 1986, vol. F16, N 8, p. 1039—1050.
- [22] *Mohn P., Schwarz K. Physica*, 1985, vol. 130B, N 1—3, p. 26—28.
- [23] *Белов К. П., Васильковский В. А., Ковтун Н. М., Куприянов А. К., Никитин С. А. Письма в ЖЭТФ*, 1981, т. 33, № 11, с. 597—600.

Донецкий физико-технический институт АН УССР  
Донецк

Поступило в Редакцию  
4 декабря 1987 г.