

## Анионный и катионный эффекты в магнитной анизотропии редкоземельных соединений: экранирование заряда электронами проводимости

© Ю.П. Ирхин, В.Ю. Ирхин

Институт физики металлов Уральского отделения Российской академии наук,  
620219 Екатеринбург, Россия

E-mail: Valentin.Irkhin@imp.uran.ru

(Поступила в Редакцию 2 ноября 1999 г.)

Проведен анализ формирования магнитной анизотропии (МА) в соединениях редкоземельных элементов с переходными металлами. Продемонстрирована важная роль экранирования зарядов, создающих кристаллическое поле, электронами проводимости. При этом учтены фриделевские осцилляции зарядовой плотности. В случае  $\text{RCO}_5$  использована модель кристаллического поля с точечными зарядами с учетом неоднородного экранирования электронами проводимости с анизотропной поверхностью Ферми. Рассмотрены механизмы сильной МА от примесей легких элементов (водорода и азота). Эффективный заряд примеси может сильно зависеть от ионного радиуса примеси и характеристик поверхности Ферми (в частности, величины фермиевского импульса  $k_f$ ) экранирующих электронов. Обсуждается экранирование зарядов катионов и анионов в гидридах и нитридах на основе интерметаллидов  $\text{R}_2\text{Fe}_{17}$  и  $\text{RFe}_{11}\text{Ti}$ .

Работа частично финансирована грантом РФФИ № 99-02-16268.

Как известно, основным механизмом формирования магнитной анизотропии в системах на основе редких земель является кристаллическое поле (КП), см., например, [1–3]. Однако простейшая модель точечных зарядов часто ведет к трудностям и противоречиям с экспериментальными данными. Например, вычисленные по ней константы МА  $K_1$  в  $\text{RCO}_5$  очень велики и имеют неправильный знак [4]. Аналогичные трудности возникают для системы  $\text{R}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  [5].

В последнее время появился ряд исследований, посвященных влиянию внедренных атомов водорода и азота на магнитные свойства соединений редких земель с переходными металлами. Особое внимание привлекает необычное поведение МА. Эффекты легирования оказываются большими и могут как уменьшать, так и увеличивать константы МА вплоть до изменения их знака. При этом использование номинальных значений зарядов примесных атомов также не дает согласия с экспериментальными данными.

Таким образом, в модели КП во всех обсуждаемых случаях важную роль играет его экранирование. Оно часто учитывается путем введения эффективных зарядов ионов  $Q^*$ , которые могут значительно отличаться от затравочных ионных зарядов. Следует подчеркнуть, что в теории КП необходимо рассматривать неоднородное распределение заряда около иона, поскольку именно градиент электрического потенциала определяет величину КП.

Ни с точки зрения теории, ни с точки зрения эксперимента простое введение параметров эффективных зарядов не является удовлетворительным: в металлических РЗ соединениях мы получаем весьма нерегулярную картину, причем значения  $Q^*$  часто бывают отрицательными. Наиболее вероятной причиной указанных трудностей

является неучет экранирования КП электронами проводимости. Однако рассмотрение такого экранирования не слишком просто совместить с приближением точечных зарядов. Для более детального описания пространственной неоднородности экранирующего заряда достаточно физически прозрачной нам представляется модель Даниэля [6], учитывающая фриделевские осцилляции плотности электронов. Эта модель и будет использована далее.

Другой подход к проблеме МА основан на первопринципных зонных расчетах. РЗ системы представляют собой трудный объект для стандартных методов зонной теории, и здесь приходится использовать приближения и модельные представления (например, приближение атомных сфер, включение  $f$ -состояний в остов). Современные вычисления [7,8] более детально рассматривают анизотропный вклад электронов проводимости в атомной сфере с центром в РЗ ионе, а оставшийся "решеточный" вклад вычисляется в приближении точечных зарядов с экранированными зарядовыми плотностями других ячеек, которые не перекрываются с  $f$ -оболочкой. Атомный и решеточный вклады в действительности не являются независимыми и частично компенсируют друг друга. Подходы, основанные на вычислении энергии с полным потенциалом в рамках метода функционала плотности [8], дают правильный порядок величины энергии анизотропии, но количественное согласие с экспериментом пока неудовлетворительно. Таким образом, несмотря на последние успехи зонной теории, полезно простое качественное рассмотрение, основанное на физически ясной картине точечных зарядов с введением эффективных ионных зарядов, зависящих от расстояния.

## 1. Простая модель экранирования электронами проводимости

Итак, проанализируем формирование МА с учетом пространственного экранирования электронами проводимости.

Константы МА определяются из угловой зависимости энергии магнитных ионов

$$\delta\mathcal{E}_{cf} = K_1 \sin^2 \theta + \dots \quad (1)$$

Мы рассматриваем магнитный ион в точке  $\mathbf{r} = 0$  в поле окружающих ионов. Вклад в КП затравочного заряда  $Q_0$  в точке  $\mathbf{R}$  может быть представлен как

$$V_{cf}(\mathbf{r}) = \frac{Q_0 + Q_{el}(\mathbf{R} - \mathbf{r})}{|\mathbf{R} - \mathbf{r}|}, \quad (2)$$

где заряд измеряется в единицах заряда электрона  $|e|$ ,  $Q_{el}(\mathbf{R})$  — заряд электронов проводимости, экранирующий примесный ион. После разложения (2) по  $r$  до членов порядка  $r^2$  выражение  $K_1$  можно записать в виде (ср. [4,9])

$$K_1 = 3e^2 \Lambda \langle r_f^2 \rangle \alpha_J J(J - 1/2). \quad (3)$$

Здесь  $\langle r_f^2 \rangle$  — средний квадрат радиуса  $f$ -оболочки,  $J$  — полный угловой момент РЗ иона,  $\alpha_J$  — фактор Стивенса,

$$\Lambda = \sum_{\mathbf{R}} Q^*(\mathbf{R}) \frac{3 \cos^2 \theta_{\mathbf{R}} - 1}{2R^3}, \quad (4)$$

где суммирование проводится по всей решетке,  $\theta_{\mathbf{R}}$  — полярный угол вектора  $\mathbf{R}$ ,  $Q^*(\mathbf{R})$  — соответствующие экранированные ионные заряды (отметим, что в [9] ошибочно пропущена двойка в знаменателе). Можно отметить разницу с зонными подходами (см., например, [7]), где, грубо говоря, вычисляется экранирующий заряд внутри сферы с центром в магнитном РЗ ионе.

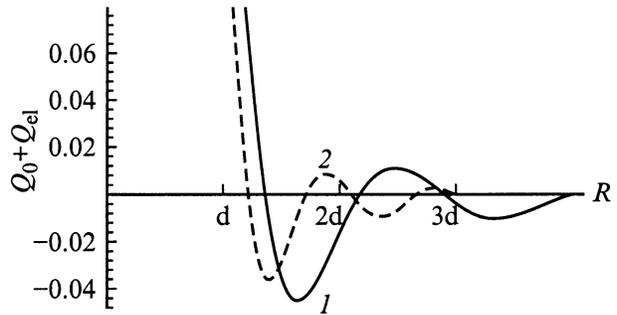
В приближении сферической зарядовой плотности имеем [9]

$$Q^*(\mathbf{R}) = Q_0 + Q_{el}(R) - \frac{4}{3} \pi R^3 [Z(R) - RZ'(R)], \quad (5)$$

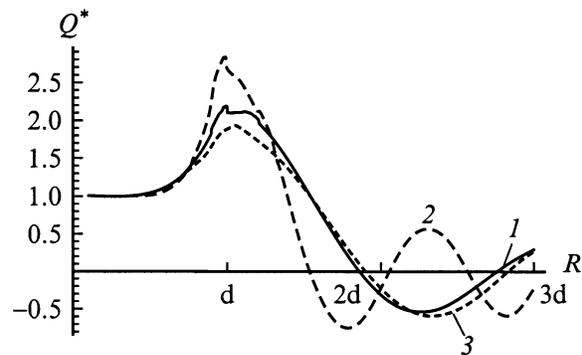
где  $Q_{el}(R)$  — заряд электронов проводимости внутри сферы с центром в точечном заряде и радиусом  $R$ ,

$$Q_{el}(R) = 4\pi \int_0^R \rho^2 d\rho Z(\rho), \quad (6)$$

$Z(R)$  — зарядовая плотность, причем  $Q'_{el}(R) = 4\pi r^2 Z(R)$ . Видно, что величина  $Q^*(\mathbf{R})$  явно включает, помимо полного заряда  $Q_{el}(R)$ , зарядовую плотность  $Z(R)$  и ее производную  $Z'(R)$ . Такие члены не возникают в вычислениях [7], где "решеточная" зарядовая плотность не перекрывается с  $f$ -оболочкой. Отметим, что высшие константы МА, которые получаются после вычисления членов следующего порядка по  $r$ , содержат высшие



**Рис. 1.** Зависимость от расстояния суммы затравочного заряда иона и заряда экранирующих электронов  $Q_0 + Q_{el}(R)$  ( $Q_0 = 1$ ) для  $k_F d = 2$  (1) и  $k_F d = 3$  (2); при этом уравнение (7) дает  $k_0 d = 1.46$  и  $1.235$  соответственно.



**Рис. 2.** Зависимость от расстояния эффективного заряда  $Q^*(R)$  (5) для тех же значений параметров, что и на рис. 1 (1, 2) и  $k_F d = 1.5$  (3),  $k_0 d = 1.61$ .

производные  $Z(R)$ . Следует подчеркнуть, что выражения для разных констант анизотропии содержат, таким образом, различные эффективные заряды. Это может быть важным при интерпретации экспериментальных данных. Для получения конкретной величины  $Q^*(\mathbf{R})$  необходимо исследовать экранирование заряда для данного электронного спектра. В работе [9] одноцентровая задача экранирования рассматривалась в рамках простой модели свободных электронов проводимости ( $E = k^2/2$ ) в прямоугольной потенциальной яме шириной  $d$  и глубиной  $E_0 = k_0^2/2$  [6]. Эта модель позволяет вычислить распределение заряда электронов проводимости через сферические функции Бесселя и Неймана  $j_l(kr)$  и  $n_l(kr)$  ( $r > d$ ) и сдвиги фаз рассеяния  $\eta_l$ . Значение  $k_0$  определяется для данных  $d$  и импульса Ферми  $k_F$  из правила сумм Фриделя

$$Q_0 = \frac{2}{\pi} \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1) \eta_l(k_F). \quad (7)$$

Параметр  $d$  зависит от геометрии решетки вблизи примеси. В работе [6], где рассматривались примеси в матрице серебра, значение  $d$  выбиралось равным радиусу Вигнера–Зейтца, так что  $k_F d = 2$ . Результаты вычислений для  $Q_0 = 1$ ,  $k_F d = 1.5, 2, 3$  показаны на рис. 1, 2.

Обсуждаемая модель имеет качественный характер и более пригодна для случая примесей, которые приводят к сильному возмущению зарядовой плотности (например, для РЗ систем, содержащих примеси водорода и азота, см. раздел 3). Разумеется, в случае периодической решетки, когда имеет место интерференция экранирующих облаков от различных центров, выбор  $d$  может быть другим и требуются более сложные модели. В металлах значение ионного заряда  $Q_0$  может быть взято равным заряду в некоторой сфере (например, в [7] рассматривался перенос заряда в атомной сфере) и не обязательно совпадает с номинальным значением для свободного иона. Кроме того, зависимость  $Q^*(\mathbf{R})$  в решетке может стать анизотропной.

Из рис. 2 видно, что при  $R < d$  (исключая очень малые  $R$ , где  $Q^*(R)$  несколько возрастает) член с производной в (5) приводит к росту  $Q^*(R)$ , несмотря на рост  $|Q_{el}(R)|$ . Для  $R \simeq d$ , где  $Z'$  максимально, неоднородное распределение электронной плотности приводит к тому, что эффективный заряд  $Q^*$  положителен и значительно превышает затравочное значение  $Q_0$  (в нашем случае  $Q_0 = 1$ ). Однако с дальнейшим ростом  $R$  ситуация резко меняется: величина  $Z'$  уменьшается и становится отрицательной, так что возникает "переэкранирование" заряда иона. На больших расстояниях  $Q^*$  стремится к нулю, но имеют место заметные осцилляции эффективного заряда со сменой его знака, которые медленно затухают. С другой стороны, величина  $Q_0 + Q_{el}(R)$  монотонно падает до  $R \simeq d$ , а затем очень быстро стремится к нулю, демонстрируя лишь слабые осцилляции (рис. 1). Это согласуется с тем фактом, что зонные расчеты обычно дают очень малые значения переноса заряда в атомной сфере (см., например, [7]). Хоть резкий спад величины  $Q^*$  происходит на расстоянии  $d$ , период осцилляций и положение следующих максимумов и минимумов зависимости  $Q^*(R)$  слабо чувствительны к значениям  $Q_0$  и  $d$ , но в основном определяются параметром  $k_F$ .

## 2. Экранирование заряда в системе $RCo_5$

В качестве достаточного простого, но практически важного примера рассмотрим конкретную геометрию решетки  $RCo_5$  (структура  $SrCu_5$ , рис. 3) с  $c \simeq 4 \text{ \AA}$ ,  $a \simeq 5 \text{ \AA}$ . Ионы кобальта занимают две позиции в двух разных типах гексагональных слоев: узлы  $2c$  (Co I) в слоях, содержащих РЗ ионы с  $R = a/\sqrt{3} \simeq 0.57a$ , и узлы  $3g$  (Co II) в слоях без РЗ ионов с  $R = \frac{1}{2}\sqrt{a^2 + c^2} \simeq 0.64a$ . Хотя позиции всех РЗ ионов эквивалентны, вклады в КП на данном узле от зарядов в той же плоскости (узлы RI,  $R = a$ ) и в соседних плоскостях (узлы RII,  $R = c$ ) могут быть различными, поскольку эффективный заряд зависит от расстояния между двумя узлами. Тогда мы

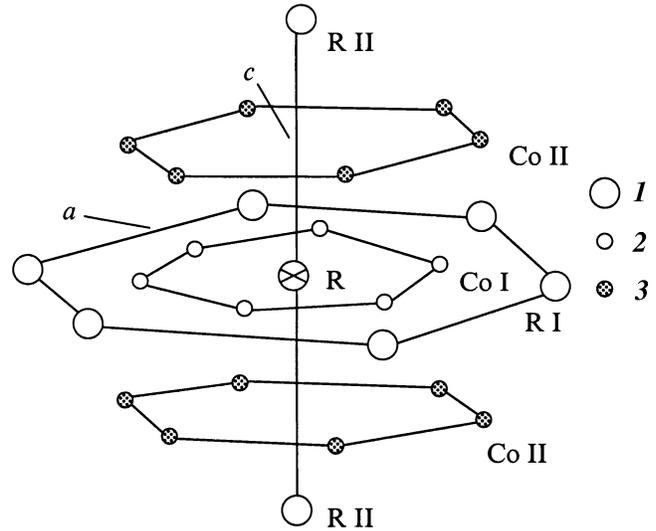


Рис. 3. Локальное окружение узла  $R$  в кристаллической структуре  $RCo_5$ . 1 — ионы  $R$ , 2 — узлы Co I ( $2c$ ), 3 — узлы Co II ( $3g$ ).

можем записать (ср. [4])

$$\Lambda = 3a^{-3} \left( 16 \frac{2y^2 - 1}{(1 + y^2)^{5/2}} Q_{CoII}^* - 3^{3/2} Q_{CoI}^* + \frac{2}{3} y^{-3} Q_{RII}^* - Q_{RI}^* \right), \quad (8)$$

где  $y = c/a \simeq 0.8$ . Вклады соседей узла  $R$  в плоскости (I) и из других плоскостей (II) имеют противоположные знаки. Однако в отличие от чистых РЗ металлов с ГПУ-структурой [1] здесь не возникает малого множителя типа  $\sqrt{8/3} - c/a \sim 0.05$ , так что вычисленное значение  $K_1$  оказывается на два порядка больше. Экспериментальные данные по величине  $c/a$  и константе  $K_1$  для соединений  $RCo_{5+x}$  при низких температурах приведены в табл. 1. Отметим монотонный рост  $c/a$  в ряду РЗ (за исключением четырехвалентного церия). Можно видеть, что экспериментальные значения  $K_1^{exp}$  для тяжелых РЗ и Sm получаются при  $\Lambda a^3 \simeq 1$ . Учитывая только вклад ионов Co в (8) и предполагая  $Q_{CoI}^* = Q_{CoII}^* = \bar{Q}_{Co}^*$ , находим

$$\Lambda \simeq - \frac{11.7}{a^3} \bar{Q}_{Co}^*. \quad (9)$$

Таким образом, для  $\bar{Q}_{Co}^* \sim 1$  величина  $K_1$  имеет неправильный знак и очень велика по абсолютной величине (порядка 1000 К). Следует отметить, что такие большие значения  $K_1$  на самом деле несамосогласованы: они разрушили бы связь Рассела–Саундерса и заморозили полные моменты ионов. Моменты в случае легких РЗ (Ce, Pr, Nd и Sm), полученные из измерений намагнитченности [13], действительно заметно подавлены. В случае церия (который считается четырехвалентным)  $f$ -электроны имеют частично зонный характер: для остальных легких РЗ важны эффекты сильного КП и

**Таблица 1.** Полный угловой момент  $J$ , факторы Стивенса  $\alpha_J$ , средний квадрат радиуса  $f$ -оболочки  $\langle r_f^2 \rangle$  (в атомных единицах) для свободных ионов R; отношение  $c/a$  и экспериментальные значения  $K_1$  ( $K/P3$  ион) в системах  $RCO_{5+x}$  (для легких R — данные [10,11], для тяжелых R — вклад P3 подрешетки согласно [12])

$RCO_{5+x}$	CeCo <sub>5</sub>	PrCo <sub>5</sub>	NdCo <sub>5</sub>	SmCo <sub>5</sub>	TbCo <sub>5.1</sub>	DyCo <sub>5.2</sub>	HoCo <sub>5.2</sub>	ErCo <sub>6</sub>
$J$	5/2	4	9/2	5/2	6	15/2	8	15/2
$\alpha_J \times 100$	-5.7	-3.4	-7.1	4.1	-1.0	-0.63	-0.22	0.25
$\langle r_f^2 \rangle$	1.20	1.09	1.00	0.88	0.76	0.73	0.69	0.67
$c/a$	0.817	0.797	0.796	0.795	0.803	0.810	0.817	0.821
$K_1^{\text{exp}}$	-61	-44	-220	190	-96	-211	-203	80
$\bar{Q}_{Co}^*$	-0.015	-0.006	-0.01	-0.08	-0.04	-0.06	-0.2	-0.08

Примечание. Соответствующие значения  $\bar{Q}_{Co}^*$  вычислены с использованием (9), (3).

обменных взаимодействий. С другой стороны, в Tb, Dy, Ho и Er моменты насыщения близки к их значениям для свободных ионов [14].

Для компенсации большого численного множителя в (9) нужно считать  $\bar{Q}_{Co}^*$  отрицательным и очень малым по абсолютной величине (табл. 1). Хотя нельзя исключить, что расстояние между ионами Co соответствует  $Q^* < 0$ ,  $|Q^*| \ll 1$  на рис. 2, такая ситуация довольно необычна. Поэтому простая модель с равными зарядами Co вряд ли может объяснить наблюдаемые значения  $K_1$ , необходим более детальный анализ экранирования.

В работах [11,15] было сделано предположение, что главный вклад в КП вносят ионы R, а величинами  $Q_{Co}^*$  можно пренебречь. Мы предположили, что эффективные заряды  $Q_R^*$  порядка единицы, как и для чистых P3, где этот параметр составляет около 2 [9]. Тогда мы получим правильный знак и порядок величины  $K_1$ , поскольку вклад ионов R II доминирует. Однако расстояния между P3 ионами в  $RCO_5$ , равные  $c$  и  $a$ , значительно больше, чем в чистых P3 (порядка 3.5 Å), поэтому значения  $Q_R^*$  могут быть значительно меньше. Кроме того, изменение эффективных зарядов в ряду  $RCO_5$  значительно сильнее, чем для чистых P3. Это изменение может быть связано с вкладом узлов Co II, так как множитель в первом члене в скобках (8) заметно зависит от  $y = c/a$ .

Учет анизотропию экранирования зарядов Co, связанную с анизотропией поверхности Ферми в гексагональной решетке. Тогда величина экранирования определяется волновым вектором поверхности Ферми в данном направлении. Можно предположить, что эффективные значения  $k_F$  в направлениях обратной решетки, соответствующих гексагональным плоскостям, меньше, чем в направлениях на узлы Co I. Поэтому заряд ионов Co II экранируется с расстоянием медленнее, чем для ионов Co I, и может доминировать в  $K_1$ , несмотря на большее расстояние и численный множитель в (8). Это обстоятельство может также привести к дополнительной (кроме чисто геометрической) зависимости анизотропии от  $y$ . Следует отметить, что вычисления в случае  $SmCo_5$  [7] дают для переноса заряда в атомных сферах

кобальта  $q_{Co}$  (а также для магнитных моментов Co I и Co II) разные значения:  $q_{Co I} \simeq 0$ ,  $q_{Co II} \simeq -0.03$ .

Экспериментальные значения  $K_1$  из табл. 1 могут быть получены, например, для  $Q_{Co II}^* \simeq 4Q_{Co I}^* \simeq 0.3$ ,  $Q_R^* = 0$  или для  $Q_{Co II}^* \simeq 3Q_{Co I}^* \simeq 0.2$ ,  $Q_R^* \simeq 1$  (в последнем случае знак  $K_1$  определяется вкладом ионов R, который частично компенсируется вкладом ионов Co). Таким образом, возникновение очень малых значений  $Q_{Co}^*$  по случайным причинам здесь не требуется.

Анализ для системы  $R_2Fe_{14}V$ , проведенный в работе [16], показал, что ионам железа должны быть приписаны малые заряды.

Аналогичные вычисления могут быть приведены для локальной МА, индуцированной примесями. При этом малый множитель 1.633 —  $c/a$  для примесей в междоузлиях чистых P3 металлов отсутствует, что приводит к большой величине соответствующей константы анизотропии [17].

### 3. Обсуждение экспериментальных данных по гидридам и нитридам

Рассмотрим некоторые важные экспериментальные результаты по гидридам и нитридам P3 соединений, полученные в последние годы. Уже при исследовании МА в наиболее простых соединениях — кубических фазах Лавеса  $RFe_2H_x$  (см., например, [18]) — было обнаружено сильное влияние внедренного водорода. Оно было интерпретировано как появление локальной одноосной анизотропии со значением локальной константы  $K_1$  вблизи ионов водорода порядка  $10^9 \text{ erg/cm}^3$ , причем оценки в рамках приближения точечных зарядов давали для этих ионов  $Q_H \simeq -1$ . Отрицательное значение соответствует так называемой анионной модели водорода, предложенной ранее в работе [19], где обсуждалось образование локализованных уровней на примеси H.

Сильные эффекты наблюдаются и в кристаллах с однородной симметрией. Соединения  $R_2Fe_{17}(H,N)_x$  (ромбоэдрическая структура  $Th_2Zn_{17}$  для легких R и гексагональная структура  $Th_2Ni_{17}$  для тяжелых R) и

**Таблица 2.** Экспериментальные данные по константам магнитной анизотропии ( $10^7 \text{ erg/cm}^3$ ) и полю анизотропии соединений  $\text{R}_2\text{Fe}_{17}$ 

R	$K_1$	$K_2$	$T, \text{K}$	$H_A, \text{T}$	Ref.
Y	$-2.3 \pm 0.1$	$-1.1 \pm 0.8$	4.2	4	[24]
Y				4.2*	[25]
Y	-3.7	1.2	4.2		[26]
Y	-2.55		50	4	[25]
Y			78	4.7	[27]
Sm	1.25	-2	$\rightarrow 0$		[21]
Sm	-1.2	$\sim 0$	293	2.7	[28]
Sm	-3	$< 0.1$	$\rightarrow 0$		[29]
Sm	-1.75	$< 0.05$	300		[29]
Sm	-8.1	3.7	4.2		[26]
Sm	-0.8	0.2	300		[26]
Sm	-6.3		78	9.8	[27]

\* — данные для монокристалла.

$\text{RFe}_{11}\text{Ti}(\text{H,N})_x$  (гексагональная решетка  $\text{ThMn}_{12}$ ) были исследованы в работах [20–23]. Вклад водорода и азота выделялся путем вычитания констант при  $x = 0$ . Уже при малых концентрациях этих примесей наблюдалось заметное изменение констант МА.

Отдельные вклады в МА от подрешетки редкоземельного элемента и железа могут быть разделены путем использования данных по  $\text{Y}_2\text{Fe}_{17}$ . Изменение при легировании вклада в  $K_1$  от подрешетки железа можно не учитывать, поскольку эта величина начинает изменяться только при концентрации водорода  $x > 3$  [23] (это коррелирует с величиной параметра решетки  $c$ , который начинает расти именно при таких значениях  $x$ ).

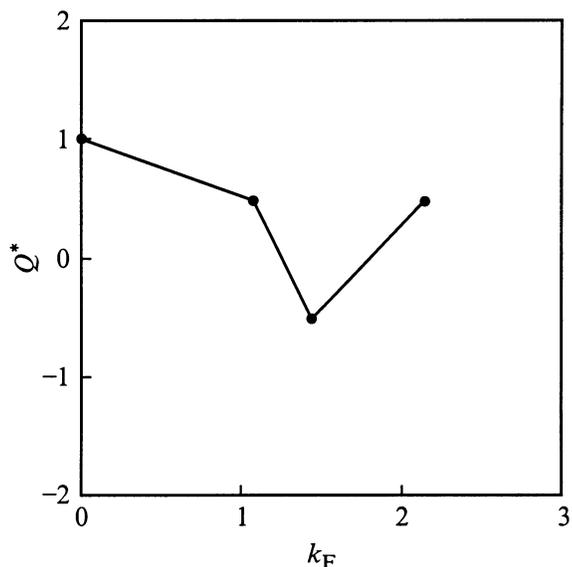
Результаты по МА чистых соединений  $\text{R}_2\text{Fe}_{17}$  приведены в табл. 2. Детальный количественный анализ достаточно затруднителен из-за сильного разброса значений  $K_1$  и особенно  $K_2$  (наблюдаемая ориентация намагниченности определяется линейной комбинацией  $K_1 + 2K_2$ ). Наиболее правдоподобным результатом для  $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$  нам представляется значение из работы [26],  $K_1 \simeq 8.1 \cdot 10^7 \text{ erg/cm}^3$ , а для  $\text{Y}_2\text{Fe}_{17}$  — значение  $K_1 \simeq 2.3 \cdot 10^7 \text{ erg/cm}^3$  [24]. Тогда вклад от ионов самария в  $K_1$  можно оценить как разность этих значений, т.е.  $-5.8 \cdot 10^7 \text{ erg/cm}^3$ . Используя соответствующие данные для системы  $\text{RFe}_{11}\text{Ti}$  [22],  $7.2 \cdot 10^7$  и  $2 \cdot 10^7 \text{ erg/cm}^3$  (значения при гелиевых температурах получены экстраполяцией), находим вклад от иона самария противоположного знака,  $5.2 \cdot 10^7 \text{ erg/cm}^3$ . Скорее всего, это обусловлено разными знаками геометрического фактора. В то же время существенный вклад в МА может вносить замещение одного из ионов Fe в ближайшем окружении иона Sm ионом Ti. Эти данные представляют интерес для определения эффективных зарядов ионов Fe и Ti в обсуждаемых системах. Однако вычисление соответствующих геометрических факторов (4) усложняется большим числом позиций ионов.

Более удобными в этом отношении являются гидриды и нитриды, поскольку вклад в геометрический фактор  $\Lambda$  (4) от примесей в приближении ближайших соседей определяется простой формулой. Согласно [20], параметр кристаллического поля как функция концентрации примесей может быть записан в виде

$$A_2^0(x) = A_2^0(0) + \frac{1}{2}xz(3 \cos^2 \theta - 1)\tilde{A}_2, \quad (10)$$

где  $z$  — число ближайших междоузлий для иона редкой земли,  $\theta$  — угол между осью  $c$  и направлением на междоузлие ( $z = 3$ ,  $\theta = \pi/2$  для  $\text{R}_2\text{Fe}_{17}$  и  $z = 2$ ,  $\theta = 0$  для  $\text{RFe}_{11}\text{Ti}$ ),  $K_1 \sim -\alpha_I A_2^0$ . Множитель перед параметром  $\tilde{A}_2$ , который имеет противоположные знаки для наших структур, соответствует фактору (4). Оценки на основе экспериментальных данных по влиянию азота, проведенные в [20], показывают, что, несмотря на сильное различие значений  $K_1$ , в обеих рассматриваемых структурах параметры  $\tilde{A}_2$  составляют порядка  $200 \text{ K}/a_0^2$  ( $a_0$  — радиус Бора) и примерно одинаковы, так что определяющую роль играет отличие геометрии. В то же время оценка  $\tilde{A}_2$  в модели точечных зарядов с  $Q_N = -3$  для системы  $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$  дает гигантскую величину  $\tilde{A} = 4500 \text{ K}/a_0^2$ , примерно в двадцать раз превышающую экспериментальное значение. Тем самым имеет место очень сильное экранирование заряда ионов азота, так что эффективное значение  $Q_N^* = -0.15$ . Отметим, что в работе [20] было взято максимальное экспериментальное значение константы  $K_1$ ; использование других данных приводит к еще более сильному уменьшению  $Q_N^*$ . Сильный эффект экранирования отрицательного заряда в металле, который может быть назван катионным эффектом, не является тривиальным. Для отрицательных точечных зарядов экранирование соответствует уменьшению плотности электронов вблизи них. Поэтому в рамках модели Даниэля [6] потенциальная яма должна быть ямой для дырок.

Типичный пример анионного и катионного эффектов дают также гидриды и нитриды  $\text{Ho}_2\text{Fe}_{17}(\text{H,N})_x$ , исследованные в работе [23]. Вклады H и N в константу  $K_1$  (точнее,  $K_1 + 2K_2$  от подрешетки Sm) при  $x = 2$  и  $T = 80 \text{ K}$  составляют около  $10^7$  и  $-4 \cdot 10^7 \text{ erg/cm}^3$ , т.е. оказываются противоположными по знаку (ближние к последнему значению результаты получаются для  $\text{Dy}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_2$ , несмотря на втрое большую величину  $\alpha_I$  для Dy). Соответствующие параметры кристаллического поля на атом водорода и азота оцениваются как  $25 \text{ K}/a_0^2$  и  $-60 \text{ K}/a_0^2$ . Поскольку геометрия для обоих типов примеси одинакова, эта разница знаков обусловлена противоположностью знаков эффективных зарядов: ион водорода сохраняет катионные свойства, а ион азота ведет себя как анион. Учитывая, что в обсуждаемом случае в (3)  $\Lambda = x/(2R^3)$ ,  $R \simeq 2.5 \text{ \AA}$  — расстояние R–N, из данных по  $K_1$  находим  $Q_H^* \simeq 0.02$  и  $\simeq -0.05$ . Эти результаты качественно могут быть объяснены на основе рис. 2.



**Рис. 4.** Схематическая зависимость эффективного заряда от параметра  $k_F$  ( $\text{\AA}^{-1}$ ), соответствующая рис. 2, для  $d = 1.4 \text{\AA}$ .

Помимо функции  $Q^*(R)$ , рассмотрим также в рамках модели [6] зависимость  $Q^*(k_F)$ . Эта зависимость может представлять интерес для объяснения концентрационной зависимости МА сплавов типа  $\text{RM}_x\text{T}_y$  (например,  $\text{Sm}_2(\text{FeTi})_{17}$ ), где параметр  $k_F$  зависит от концентраций компонент  $x$ ,  $y$ , а также в гидридах и нитридах, где введение примесей заметно влияет на решетку. Зависимость  $Q^*(k_F)$  для значений  $1 < k_F < 2 \text{\AA}^{-1}$  изображена на рис. 4. Величина  $d$ , как и выше, может быть взята равной удвоенному радиусу Вигнера–Зейтца. Последний для примеси азота в  $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$  можно оценить как разность расстояния между ионами  $\text{Sm-N}$  и радиусом трехвалентного иона  $\text{Sm}$  в металле, что дает величину около  $0.7 \text{\AA}$ . Это значение совпадает с длиной связи азота, приведенной в работе [20]. Разумеется, в реальной ситуации, особенно в одноосном кристалле, поверхность Ферми сильно анизотропна, что требует обобщения модели прямоугольной ямы.

Видно, что при изменении величины  $k_F$  эффективный заряд иона может менять знак (физически этот эффект также связан с осцилляциями Фриделя). Первый раз такое изменение происходит, когда  $k_F$  становится порядка обратной ширины потенциальной ямы вблизи примеси. Хотя приведенные соображения являются качественными и используют простейшую модель, принципиальная возможность такого объяснения малой величины эффективного заряда и его высокой чувствительности представляется разумной.

Проведем теперь сравнение с другими теоретическими методами. В работах [30] распределение экранирующего заряда  $Q_{\text{cf}}(R)$  исследовалось в рамках модели Томаса–Ферми, область применимости которой достаточно ограничена. При этом было показано, что существуют отри-

цательные вклады в  $Q_{\text{cf}}$ , обусловленные конечными размерами электронных остовов окружающих ионов. Для случая иона азота в системе  $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$  при параметре экранирования  $q = 3 \text{\AA}^{-1}$  было получено значение  $Q_{\text{cf}}(R = 2.5 \text{\AA}) = -9.2$ , которое дало удовлетворительное согласие константы магнитной анизотропии  $K_1$  с экспериментом. По-видимому, такое большое значение  $|Q_{\text{cf}}|$  связано с быстрым (экспоненциальным) убыванием плотности заряда в методе Томаса–Ферми.

Следует отметить еще работу [31], где в рамках первопринципного расчета зонной структуры системы  $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$  было найдено число экранирующих электронов в зависимости от расстояния до иона азота (к сожалению, лишь до расстояний меньше  $1.5 \text{\AA}$ ). Осцилляций Фриделевского типа здесь получено не было.

Физической причиной всех рассмотренных эффектов является сильная зависимость экранирования от градиента электрического потенциала. При этом, как отмечалось в [20], существенным может явиться изменение потенциала при переходе через границу ячейки Вигнера–Зейтца, которое возникает в расчетных методах (реально это изменение может быть достаточно резким).

Основной вывод настоящего рассмотрения состоит в том, что заряды ионов примеси сильно экранируются; при этом принципиальную роль играет неоднородность распределения электронов проводимости (член с производной в выражении для эффективного заряда (5), который не учитывается в обычных подходах). Такое экранирование может вести как к изменению знака эффективного заряда, так и к существенному изменению его абсолютной величины.

Авторы благодарны Н.В. Мушникову, Е.А. Щербаковой, С.А. Никитину и И.С. Терешинной за обсуждения.

## Список литературы

- [1] Ю.П. Ирхин. УФН **151**, 2, 321 (1988).
- [2] V.Yu. Irkhin, Yu.P. Irkhin. *Electronic Structure. Correlation Effects and Physical Properties in d- and f-Transition Metals and their Compounds*. Cond-mat/9812072.
- [3] K.H.J. Buschow. Rep. Progr. Phys. **54**, 11, 1123 (1991).
- [4] Ю.П. Ирхин, Е.И. Заболотский, Е.В. Розенфельд, В.П. Карпенко. ФТТ **15**, 10, 2963 (1973).
- [5] S. Adam, Gh. Adam, E. Burzo. J. Magn. Magn. Mater. **61**, 3, 260 (1986).
- [6] E. Daniel. J. de Phys. et Radium **20**, 10, 769 (1959).
- [7] M. Richter, P.M. Oppeneer, H. Eschrig, B. Johansson. Phys. Rev. **B46**, 12, 13919 (1992).
- [8] S. Buck, M. Fähnle. J. Magn. Magn. Mater. **166**, 2, 297 (1997).
- [9] V.Yu. Irkhin, Yu.P. Irkhin. Phys. Rev. **B57**, 3, 2697 (1998).
- [10] A.S. Ermolenko. Proc. Int. Conf. on Magnetism MKM-73 (Moscow, 1973). Nauka, Moscow (1974). Vol. 1, p. 231.
- [11] S.G. Sankar, V.U.S. Rao, E. Segal, W.E. Wallace, W. Frederic, H. Garrett. Phys. Rev. **B11**, 1, 435 (1975).
- [12] А.С. Ермоленко. ФММ **53**, 4, 706 (1982); А.С. Ермоленко, А.Ф. Рожда. ФММ **54**, 4, 697 (1982); **55**, 2, 267 (1983).
- [13] E. Tatsumoto, T. Okamoto, H. Fujii, C. Inoue. J. de Phys. **32**, C-1, 550 (1971).

- [14] T. Okamoto, H. Fujii, C. Inoue, E. Tatsumoto. *J. Phys. Soc. Jpn.* **34**, 4, 835 (1973).
- [15] J.E. Greedan, V.U.S. Rao. *J. Solid State Chem.* **6**, 3, 387 (1973).
- [16] А.В. Андреев, А.В. Дерягин, Н.В. Кудреватых, Н.В. Мушников, В.А. Реймер, С.В. Терентьев. *ЖЭТФ* **90**, 3, 1042 (1986).
- [17] Ю.П. Ирхин, В.Ю. Ирхин. *ФТТ* **40**, 7, 1298 (1998).
- [18] N.V. Mushnikov, V.S. Gaviko, A.V. Korolyov, N.K. Zaikov. *J. Alloys. and Compounds* **218**, 2, 165 (1995).
- [19] W.E. Wallace, S.K. Malik, T. Takeshita, S.G. Sankar, D.M. Gualtieri. *J. Appl. Phys.* **49**, 3, 1486 (1978).
- [20] R. Skomski, M.D. Kuz'min, J.M.D. Coey. *J. Appl. Phys.* **73**, 10, 6934 (1993).
- [21] Y. Xu, T. Ba, Y. Liu. *J. Appl. Phys.* **73**, 10, 6937 (1993).
- [22] S.A. Nikitin, E.A. Ovchentsov, A.A. Salamova, V.N. Verbetsky. *J. Alloys and Compounds* **260**, 1, 5 (1997); V.Yu. Bodriakov, T.I. Ivanova, S.A. Nikitin, I.S. Tereshina. *J. Alloys and Compounds* **259**, 2, 265 (1997); С.А. НИКИТИН, Т.И. ИВАНОВА, И.С. ТЕРЕШИНА. *Неорганические материалы* **34**, 5, 566 (1998); S.A. Nikitin, I.S. Tereshina, V.N. Verbetsky, A.A. Salamova. *Proc. Mosc. Int. Symposium on Magnetism (MISM-99)* (1999), in press; I.S. Tereshina, N.Yu. Pankratov, *ibid.*
- [23] S.A. Nikitin, E.A. Ovchentsov, A.A. Salamova, A.Yu. Sokolov, V.N. Verbetsky. *J. Alloys and Compounds* **261**, 1, 15 (1997).
- [24] M.I. Averbuch-Pouchot, R. Shevalier, J. Deportes, R. Kebe, R. Lemaire. *J. Magn. Magn. Mater.* **68**, 2, 190 (1987).
- [25] B. Garsia-Landa, P.A. Algarabel, M.R. Ibarra, F.E. Kayzel, T.H. Ahn, J.J.M. Franse. *J. Magn. Magn. Mater.* **140–144**, pt II, 1085 (1995).
- [26] S. Brennen, R. Skomski, O. Cugat, J.M.D. Coey. *J. Magn. Magn. Mater.* **140–144**, pt II, 971 (1995).
- [27] A. Paoluzi, L. Pareti. *J. Magn. Magn. Mater.* **189**, 1, 89 (1998).
- [28] M. Katter, J. Wecker, C. Kuhrt, L. Shultz, R. Grossinger. *J. Magn. Magn. Mater.* **117**, 3, 419 (1992).
- [29] O. Insard, S. Miraglia, M. Guillot, D. Fruchard. *J. Appl. Phys.* **75**, 10, 5988 (1994).
- [30] R. Skomski. *Phil. Mag.* **B70**, 2, 175 (1994); R. Skomski, J.M.D. Coey. *J. Magn. Magn. Mater.* **140–144**, pt II, 965 (1995).
- [31] Z. Zeng, Q. Zheng, W. Lai, C.Y. Pan. *J. Appl. Phys.* **73**, 10, 6916 (1993).