

- [1] Белов А. А., Сафонов В. А., Хвостиков В. А. // Журн. физ. химии. 1986. 60, № 5. С. 1253. [2] Белов А. А., Шахпаронов М. И. // Журн. физ. химии. 1987. 61, № 10. С. 2848. [3] Белов А. А., Потемкин В. В., Усанов А. А., Шетинин М. В. Деп. ВИНТИ № 5049. М., 1985.

Поступила в редакцию
26.10.87

ВЕСТН. МОСК. УН-ТА. СЕР. 3, ФИЗИКА. АСТРОНОМИЯ. 1989. Т. 30, № 1

ФИЗИКА ТВЕРДОГО ТЕЛА

УДК 537.611.46

СВЕРХТОНКИЕ ПОЛЯ В СОЕДИНЕНИЯХ $Gd(Fe_{1-x}M_x)_2$

А. К. Куприянов

(кафедра общей физики для естественных факультетов)

Показано, что «наведенные» на ядрах Gd поля обусловлены не только поляризацией электронов проводимости, но и дополнительной обменной поляризацией атомного остова иона РЗМ, возникающей как следствие межподрешеточного обменного взаимодействия.

В фазах Лавеса, образованных железом и тяжелыми редкоземельными металлами (ТРЗМ), на ядрах последних существуют сверхтонкие поля порядка 100 Тл, которые принято объяснять влиянием 3d-атомов [1]. Подробное изучение этих полей в соединениях $GdFe_2$ показывает, что на самом деле они обусловлены почти в равной мере и 4f-подрешеткой, и величина «наведенных» атомами 3d-металла сверхтонких полей снижается вдвое [2]. Наиболее вероятным источником таких наведенных полей можно считать поляризованные обменным взаимодействием электроны проводимости [3]. Привлечение этого механизма позволило объяснить целый ряд свойств соединений железа — иттрий [4, 5]. Для соединений гадолиния применение этой модели дает менее удовлетворительное согласие с экспериментом. Это связано с тем, что в соединениях с гадолинием кроме прямого обмена железо—железо появляются еще два типа обменных взаимодействий: редкая земля (РЗ)—железо и РЗ—РЗ, стимулируя тем самым возникновение других вкладов в общее значение сверхтонких полей на ядрах Gd.

Для выявления роли этих новых вкладов и выяснения их природы в настоящей работе было предпринято изучение сверхтонких полей на ядрах гадолиния в соединениях $GdFe_{1,9}M_{0,1}$, где $M=Al, Cu, Co, Ni$ и Re. Первые два металла немагнитны, и замещение ими атомов железа эквивалентно выключению последних из анализа механизма наведения. Вместе с этим медь, кобальт и никель являются элементами 3d-переходной группы, т. е. для них сохраняется понятие 3d-зоны. Наконец, рений имеет недостроенную 5d-оболочку, подмагничивание которой создает более сильную обменную поляризацию s-оболочек атомов по сравнению с 3d-уровнями. Образцы исследованных сплавов готовились по стандартной методике в индукционной печи в атмосфере очищенного гелия с последующим гомогенизирующим отжигом. Рентгеноструктурный анализ показал, что все наблюдаемые ре-

флексы идентифицируются с межплоскостными расстояниями структуры RFe_2 .

Сверхтонкие поля на ядрах гадолиния измерялись методом импульсного ЯМР в режиме максимального эха при температуре жидкого азота. Линии ЯМР всех исследованных образцов имеют несимметричный характер с «раздутым» низкочастотным крылом линии Gd. Такие искажения линий ЯМР обычно связываются с нарушением симметрии ближайшего окружения гадолиния, когда суммарная электронная спиновая плотность на ядре есть результат аддитивной поляризации электронов проводимости магнитными моментами атомов железа. При случайном замещении железа в ближайшем окружении гадолиния наиболее вероятными в соединениях $GdFe_{1,9}M_{0,1}$ являются две конфигурации: 1) в ближайшем окружении гадолиния нет атомов примеси, 2) в числе 12 ближайших соседей есть один атом примеси.

Величина смещения добавочных сигналов (сателлитов) в соединениях $GdFe_{1,9}M_{0,1}$ (ЯМР ^{157}Gd)

Замещающий металл (M)	Сдвиг сателлита, МГц	Конфигурация d-оболочки
Cu	$3,8 \pm 0,2$	$3d^{10}$
Al	$6,0 \pm 0,4$	$3s^2 3p^1$
Co	$4,2 \pm 0,2$	$3d^7$
Ni	$3,0 \pm 0,2$	$3d^8$
Re	$2,5 \pm 0,2$	$5d^5$

Поскольку эти конфигурации обладают различным числом поляризующих спинов, то и электронная спиновая плотность на ядрах гадолиния будет различной, т. е. появятся два

значения сверхтонкого поля. Следовательно, появляется дополнительная линия ЯМР — сателлит. Если искажение формы линии ЯМР обусловлено сателлитом, то нетрудно подобрать его положение, при котором суммирование отдельных резонансных кривых от обеих конфигураций ближайшего окружения даст наблюдаемый спектр ЯМР. Величины частотного сдвига первых сателлитов, полученных таким способом, представлены в таблице.

Как видно из таблицы, появление немагнитного атома Cu в ближайшем окружении гадолиния вызывает появление сателлита примерно на 4,0 МГц ниже основного сигнала.

Учитывая аддитивный (в первом приближении) характер поляризации электронов проводимости, можно найти, что общий сдвиг линий ЯМР ^{157}Gd по частоте при замещении 12 ближайших атомов железа равен 47 МГц. А так как ближайшие соседи создают около 80% общей поляризации, то общее сверхтонкое поле составит не более 35 Тл. Необходимо отметить, что хотя атомы меди не несут собственного магнитного момента, соответствующие им $3d^{10}$ -состояния сохраняют обменное расщепление и могут образовывать совместно с 4f-атомами гибридную d-зону, в которой индуцируется d-момент, параллельный магнитному моменту железа. В то же время для атомов Al, у которых валентные электроны носят преимущественно p- и s-характер, d-поляризация отсутствует, а сдвиг сателлита достигает $6,0 \pm 0,2$ МГц.

Таким образом, видно, что кроме поляризации s-электронов имеется второй вклад в сверхтонкое поле на ядрах Gd, величина которого составляет около 15 Тл. Причиной появления этого вклада следует, по-видимому, считать обменное взаимодействие между 3d- и 4f-подрешетками, а создающим это поле механизмом, вероятно, служит компенсация замкнутых 5s-оболочек атомов гадолиния.

Известно [6], что раскомпенсация этой оболочки может создавать поле до 4000 Тл, так что для нашего случая достаточно раскомпенса-

ции менее чем на 0,5%. Однако остается неясным, почему эта раскомпенсация не возникает под действием спина самого атома гадолиния и появляется под действием момента почти в пять раз меньшего по величине и к тому же экранированного $5p$ -электронами.

Возникновение раскомпенсации легко объяснить, если предположить, что межподрешеточное f — d -обменное взаимодействие происходит по типу межполосного s — f -обмена. Как показано в работах [7, 8], величину магнитного момента железа в интерметаллических соединениях с $4f$ -металлами можно рассчитать, если предположить, что в этих соединениях происходит гибридизация $3d$ - и $5d$ -зон, приводящая к образованию широкой d -зоны с 10 возможными уровнями. Эта гибридная зона заполнена меньше, чем наполовину, так что виртуальные f — d -переходы более вероятны, чем аналогичные s — f -переходы. При этом, вообще говоря, матричный элемент потенциала взаимодействия $5s$ -электронов с $f(d)$ -электронами должен быть отличным от нуля. Возникающая d -поляризация отрицательна, т. е. направлена против магнитного момента гадолиния, что соответствует ранее сделанным выводам [9].

Альтернативным объяснением существования второго вклада является дополнительная обменная поляризация электронного остова индуцированным $5d$ -моментом в оболочке гадолиния. Поскольку один $5d$ -электрон создает на ядре поле около 75 Тл [10], то величина индуцированного момента не должна превышать 0,2 мБ, однако направление момента в этом случае должно совпадать с направлением атомного магнитного момента гадолиния [11], а индуцированное им сверхтонкое поле должно уменьшать суммарное поле на ядре. Кроме того, параллельная ориентация $5d$ и $4f$ -моментов должна приводить к увеличению эффективного обменного интеграла s — d -взаимодействия с ростом всестороннего сжатия, что противоречит результатам нашего эксперимента [9].

На основании изложенного можно сделать вывод о том, что приближение РККИ недостаточно для описания межподрешеточного взаимодействия, а требуется учет в разложении обменного интеграла A_{fd} членов более высокого порядка. Можно предположить [12], что кроме нулевого приближения нужно учитывать парциальный вклад с $l=2$, в котором функция Рудермана—Киттеля заменяется функцией вида

$$F_2(x) = -(x + 84/x - 720/x^3) \cos x + (10 - 234/x^2 + 720/x^4) \sin x,$$

где по-прежнему $x = 2k_f R_{mn}$, а k_f и R_{mn} имеют общепринятый смысл. В этом случае f — d -обмен можно трактовать как двухэлектронный (через s - и d -электроны), где, как известно [13], необходимо учитывать биквадратный обмен и его влияние на значение магнитоупругой энергии [14].

При рассмотрении спектров ЯМР сплава $GdFe_{1-x}Co_x$ обращают на себя внимание две особенности: появление сателлита на низкочастотной стороне основной линии и уменьшение частоты основного резонанса на 1 МГц. Система $Gd(Co_xFe_{1-x})_2$ изучена достаточно подробно [15, 16]. Установлено, что при малых x магнитный момент $3d$ -подрешетки возрастает, сверхтонкое поле на ядрах гадолиния также должно иметь тенденцию к увеличению, т. е. сателлит должен появляться на высокочастотной стороне спектра, а резонансная частота — увеличиваться. Однако противоречие между экспериментом и предположениями является кажущимся, так как известно [17], что атомы железа и кобальта создают на ядрах соседних атомов поле противоположных

знаков. Значения спиновой плотности, осциллирующей по веществу, оказываются сдвинутыми по фазе на 180° . Возникновение такого сдвига фаз вытекает из теории Кэмпбелла [18], если предположить, что атомный потенциал примеси достигает критического значения при переходе от железа к кобальту, когда фазовый сдвиг d -электронов, рассеянных примесными атомами, изменяется скачком от нуля до $-\pi$.

Уменьшение резонансной частоты основного сигнала связано с соответствующим изменением магнитного момента, индуцированного атомами $3d$ -металла в окрестности атомов Gd. В свою очередь изменение этого индуцированного момента при слабом замещении в $3d$ -подрешетке можно рассматривать как свидетельство зонного характера $3d$ -момента.

Сравнение резонансных кривых образцов $\text{GdFe}_{1,9}\text{Co}_{0,1}$ и $\text{GdFe}_{1,9}\text{Ni}_{0,1}$ показывает, что для «никелевых» образцов резонансная частота снова возвращается к прежнему «невозмущенному» значению, а сдвиг сателлита уменьшается до 3,0 МГц.

Причина этого очевидна, поскольку известно, что атомы никеля в этих соединениях имеют заполненную $3d$ -оболочку и не обладают магнитным моментом. Что касается различного сдвига частот сателлитов для Cu и Ni, то наблюдаемое различие около одного мегагерца может быть связано как с общим уменьшением поляризации электронов проводимости, так и с уменьшением «наведенного» $3d$ -момента.

В этом отношении весьма показателен малый сдвиг (всего на 2,5 МГц) сателлита для образца $\text{GdFe}_{1,9}\text{Re}_{0,1}$, где рений имеет полузаполненную $5d$ -оболочку, которая может взаимодействовать с $5d$ -оболочкой гадолиния. В этом случае поляризация еще более усиливается и сдвиг сверхтонкого поля должен быть еще меньшим.

Таким образом, изучение сверхтонких полей в слабозамещенных фазах Лавеса показывает, что природа «наведенных» сверхтонких полей двоякая: связанная с поляризацией s - и d -электронов, образующих зону, причем поляризация d -электронов на атомах гадолиния отрицательна по отношению к направлению момента гадолиния.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- [1] Gegenwarth R., Budnick J., Skalski S. // Phys. Lett. 1967. 18. P. 9.
[2] Васильковский В. А., Ковтун Н. М., Куприянов А. К. и др. // ЖЭТФ. 1973. 65. С. 693. [3] Stearns M. B. // Phys. Rev. 1971. B4. P. 4081. [4] Orpell A., Buschow K. H. J. // Phys. Rev. 1976. B13. P. 4698. [5] Yamada Y., Ohmae H. // J. Phys. Soc. Japan. 1980. 48. P. 1513. [6] Ватсон Р. Е. // Сверхтонкие взаимодействия в твердых телах / Под ред. Е. А. Турова. М., 1970. С. 100. [7] Cyrot M., Lavagna M. // J. Appl. Phys. 1979. 50(3). P. 2333. [8] Yamada H., Inoue J., Terao K. et al. // J. Phys. F. 1984. 14. P. 1943. [9] Куприянов А. К., Васильковский В. А. // Вестн. Моск. ун-та. Физ. Астрон. 1986. 27, № 3. С. 49. [10] Freeman A. J., Bagus P., Watson R. E. La Structure Hyperfine des Atomes et des Molecules. Paris, 1966. [11] Campbell I. A. // J. Phys. F. 1972. 2. P. 47. [12] Davidov D. // Solid State Comm. 1973. 12. P. 621. [13] Нагаев Э. Л. // УФН. 1982. 136. P. 59. [14] Morin P., Schmitt D. // Phys. Rev. 1981. B23. P. 2278. [15] Тейлор К. Н. Интерметаллические соединения редкоземельных металлов. М., 1974. С. 57. [16] Белов К. П., Васильковский В. А., Ковтун Н. М. и др. // ФТТ. 1976. 18. С. 2244. [17] Grüner G., Tompa K. // J. Phys. F. 1973. 3. P. 189. [18] Campbell I. A., Gomes A. A. // Proc. Phys. Soc. 1967. 91. P. 319.

Поступила в редакцию
10.08.87