

ЭЛЕКТРОННЫЕ СТРУКТУРА И СВОЙСТВА

PACS numbers: 71.70.Gm, 75.30.Cr, 75.30.Et, 75.50.Cc

Парамагнитная температура Кюри и косвенное обменное взаимодействие в системах РЗМ–In

Х. О. Шакаров

*Самаркандский государственный университет,
Университетский бульвар, 15,
703004 Самарканд, Узбекистан*

Впервые полуэмпирически исследовано обменное взаимодействие типа Рудермана–Киттеля–Касуи–Йосиды (РККИ) в бинарных системах РЗМ–In (РЗМ = Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm) с использованием экспериментальных значений парамагнитной температуры Кюри (θ_p) образцов этих систем. Подтверждено предсказание теории РККИ о существовании пропорциональной зависимости значения θ_p от фактора де Жена для РЗМ. Полуэмпирически оценены значения параметра косвенного обменного взаимодействия в изучаемых соединениях. В целом установлено, что для соединений изучаемых систем РЗМ–In, как и для чистых РЗМ, характерно обменное взаимодействие типа РККИ.

Уперше напівемпірично вивчено обмінну взаємодію типу Рудермана–Кіттеля–Касуї–Йосіди (РККІ) в бінарних системах РЗМ–In (РЗМ = Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm) з використанням експериментальних значень парамагнітної температури Кюрі (θ_p) зразків цих систем. Підтверджено передбачення теорії РККІ про існування пропорційної залежності значення θ_p від фактора де Жена для РЗМ. Напівемпірично оцінено значення параметра непрямої обмінної взаємодії в досліджуваних сполуках. У цілому встановлено, що для сполук досліджуваних систем РЗМ–In, як і для чистих РЗМ, характерна обмінна взаємодія типу РККІ.

Exchange interaction of Ruderman–Kittel–Kasuya–Yosida (RKKY) type in binary REM–In systems (REM = Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm) is investigated for the first time semi-empirically, using experimental data on the paramagnetic Curie temperature (θ_p) of the samples. Prediction of the RKKY theory concerning proportional dependence of θ_p on the de Gennes factor for REM is confirmed. The parameter of indirect exchange interaction in the studied systems is evaluated semi-empirically. As found, the exchange interaction of RKKY type is typical for studied samples of REM–In systems as well as for pure REM.

Ключевые слова: редкоземельный металл, магнитная восприимчивость,

обменное взаимодействие, магнитный момент, парамагнитная температура, фактор де Жена.

(Получено 26 марта 2013 г.)

1. ВВЕДЕНИЕ

Для редкоземельных металлов (РЗМ) и соединений на их основе приобретает особенно большое значение вопрос о происхождении атомного магнитного порядка. В изолированных атомах РЗМ происходит последовательная застройка ранее пропущенного $4f$ -слоя электронной оболочки. Этот слой лежит глубоко и экранирован от внешних воздействий слоем $5s^25p^6$ даже в кристаллическом состоянии РЗМ. Для тяжёлых РЗМ характерно, что средний радиус $4f$ -оболочки составляет $1/10$ межионного расстояния. Поэтому, прямое обменное взаимодействие (перекрывание) между электронами $4f$ -слоев соседних ионов почти невозможно. Однако исследования показывают, что РЗМ и их соединения с другими металлами обладают магнитным упорядочением, обусловленным обменным взаимодействием локализованных в узлах кристаллической решётки $4f$ -электронов через электроны проводимости, называемое косвенным обменным взаимодействием Рудермана–Киттеля–Касуи–Иосиды (РККИ) [1–5]. Такое взаимодействие осуществляется следующим образом: электроны $4f$ -слоя, расположенные в узле n (определяемом радиус-вектором \mathbf{R}_n) кристаллической решётки, влияют на электроны проводимости и магнитно поляризуют их. Поляризованные электроны проводимости, в свою очередь, влияют на электроны $4f$ -слоя, расположенные в узле m (определяемом радиус-вектором \mathbf{R}_m) решётки. При этом возникающее упорядоченное состояние магнитных моментов электронов $4f$ -слоев разрушается при их нагреве до определённой температуры $T = \theta_p$ (называемой парамагнитной температурой Кюри), характерной для каждого РЗМ. При температуре $T = \theta_p$ происходит магнитный фазовый переход магнитное упорядочение–магнитный беспорядок (парамагнетизм). Температура θ_p связана с энергетическим параметром $k_B\theta_p = A$, характеризующим энергию косвенного обменного взаимодействия электронов $4f$ -слоев до такого магнитного перехода. Таким образом, θ_p является энергетической характеристикой (мерой) обменного взаимодействия типа РККИ в РЗМ и соединениях на их основе.

Температурная зависимость магнитной восприимчивости РЗМ и соединений на их основе непосредственно содержит информацию о парамагнитной температуре Кюри (согласно закону Кюри–Вейсса $\chi = C/(T - \theta_p)$), особенностях заполнения $4f$ -оболочки, их степени локализации, а также их трансформации с изменением температуры и состава. Информация о парамагнитной температуре Кюри

РЗМ в зависимости от их атомного номера, а в соединениях на их основе в зависимости от концентрации сплавляемых компонентов, необходима для развития теоретических представлений о природе обменных взаимодействий в этих объектах.

Цель настоящей работы — изучение влияния немагнитного металла индия на косвенное обменное взаимодействие в тяжелых РЗМ и проверка применимости теории РККИ для интерметаллидов в бинарных системах РЗМ–In (РЗМ = Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm), с использованием их экспериментальных значений θ_p .

2. РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В ряде работ, например в [6–10], ранее было установлено, что зависимости $\chi(T)$ тяжелых РЗМ (РЗМ = Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm) и их соединений с немагнитным металлом индием в широком интервале температур (300–2000 К), охватывающем их твердое состояние, процесс плавления и жидкое состояние, описываются законом Кюри–Вейсса. По экспериментальным зависимостям $\chi^{-1}(T)$ были определены значения θ_p .

В рамках теории РККИ [1–5] использование представления молекулярного поля для объяснения экспериментальных значений θ_p РЗМ позволяет получить следующее выражение [1, 5, 11, 12]:

$$\theta_p = \frac{3\pi n^2}{k_B \Omega^2 E_F} A_{sf}^2(0) G \sum_{n \neq m} F(2k_F |\mathbf{R}_n - \mathbf{R}_m|), \quad (1)$$

где n — число электронов проводимости на атом, Ω — атомный объём, $A_{sf}(0)$ — интеграл s – f -обменного взаимодействия, не зависящий от \mathbf{k}_F , E_F и \mathbf{k}_F — энергия и волновой вектор на поверхности Ферми, $|\mathbf{R}_n - \mathbf{R}_m|$ — расстояние между магнитными ионами, находящимися в узлах кристаллической решётки n и m , $F(2k_F |\mathbf{R}_n - \mathbf{R}_m|) = F(y)$ — функция Рудермана–Киттеля, определяемая выражением

$$F(y) = (y \cos y - \sin y) / y^4, \quad (2)$$

$$G = (g_J - 1)^2 J(J + 1). \quad (3)$$

Формула (3) определяет фактор де Жена [12] для РЗМ, зависящий от фактора Ланде:

$$g_J = 1 + [J(J + 1) + S(S + 1) - L(L + 1)] / 2J(J + 1), \quad (4)$$

где S , L и J — суммарные значения квантовых чисел спинового, орбитального и полного механических моментов электронов $4f$ -слоя

соответственно.

В рамках теории РККИ для вычисления интеграла косвенного обменного взаимодействия получено следующее выражение [1, 5]:

$$A = \frac{9\pi n^2}{E_F \Omega^2} A_{sf}^2(0) \sum_{n \neq m} F(2k_F |\mathbf{R}_n - \mathbf{R}_m|). \quad (5)$$

Учитывая это и (3), из выражения (1) для значения θ_p чистых РЗМ, находим:

$$\theta_p = AG/(3k_B). \quad (6)$$

Фактор де Жена для изучаемых соединений можно вычислить по правилу аддитивности:

$$G = (1 - x)G_{\text{РЗМ}} + xG_{\text{In}}, \quad (7)$$

где x — содержание индия в атомных долях, $G_{\text{РЗМ}}$ и G_{In} — соответственно факторы де Жена для РЗМ и In.

Поскольку терм основного состояния трехвалентного иона индия — 1S_0 , то $G_{\text{In}} = 0$. Учитывая это и (7), для значения θ_p изучаемых соединений находим:

$$\theta_p = \frac{A}{k_B} (1 - x)(g_J - 1)^2 J(J + 1). \quad (8)$$

Внешняя электронная оболочка трехвалентных ионов РЗМ практически одинакова ($5s^2 5p^6$), причем они находятся в узлах кристаллической гексагональной решётки, которая почти не изменяется при переходе от одного металла к другому. Согласно (5), интеграл косвенного обмена A зависит от n , $A_{sf}(0)$, Ω , E_F и решеточных сумм (функция $F(y)$). Все эти величины в первом приближении можно считать постоянными [13]. Поэтому, как следует из (6) и (8), θ_p тяжелых РЗМ и их соединений должна быть пропорциональна фактору де Жена. Эти выражения дают возможность полуэмпирически проверить это предсказание теории РККИ.

В работах [6–10] было установлено, что экспериментальные значения эффективных чисел магнитных моментов, приходящиеся на один ион РЗМ³⁺ ($\mu_{\text{эфф}}$), во всех изученных РЗМ и соединениях с индием удовлетворительно соответствуют значениям $\mu_{\text{эфф}}$ свободных ионов РЗМ³⁺. Это свидетельствует о том, что $4f$ -электроны, ответственные за магнитные свойства изучаемых РЗМ и их соединений, локализованы в узлах кристаллической решётки так же, как в чистых РЗМ. Немагнитная среда при высокой температуре ($T \cong 2000$ К) не влияет на энергетическое состояние $4f$ -электронов в изучаемых объектах. Энергетический интервал между основным и пер-

вым возбуждённым уровнями велик по сравнению с $k_B T$, и заселённость возбуждённого уровня очень мала. Поэтому при расчетах G для РЗМ и их соединений с индием можно использовать значения J и g_J для основных уровней ионов РЗМ³⁺: Gd³⁺ — $J = 7/2$, $g_J = 2$; Tb³⁺ — $J = 6$, $g_J = 3/2$; Dy³⁺ — $J = 15/2$, $g_J = 4/3$; Ho³⁺ — $J = 8$, $g_J = 5/4$; Er³⁺ — $J = 15/2$, $g_J = 6/5$; Tm³⁺ — $J = 6$, $g_J = 7/6$.

Результаты вычислений по формулам (6) и (8) представлены на рис. 1. Из рисунка 1 видно, что зависимости $\theta_p(G)$ для изучаемых соединений приблизительно имеют линейный характер, аналогичный зависимостям $\theta_p(G)$ для тяжёлых РЗМ. Следовательно, изменение θ_p в изучаемых соединениях довольно близко к тому, что предсказывает теория РККИ. Это свидетельствует о том, что обменное взаимодействие в изучаемых соединениях является взаимодействием типа РККИ, как в чистых Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm.

Для вычисления (оценки) значения интеграла (параметра) косвенного взаимодействия A/k_B в изучаемых чистых тяжёлых РЗМ и в их соединениях соответствующие формулы (6) и (8) запишем в более удобном виде:

$$A/k_B = 3\theta_p / G_{\text{РЗМ}}, \quad (9)$$

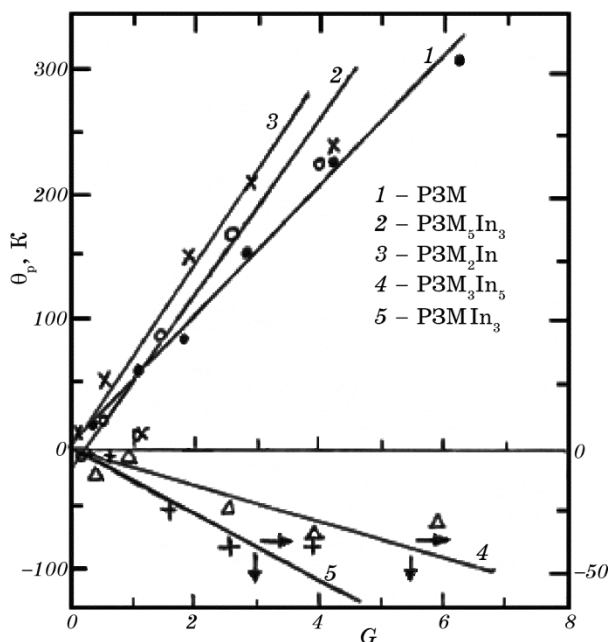


Рис. 1. Зависимости $\theta_p(G)$: 1 — для РЗМ (РЗМ = Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm); 2, 3, 4 и 5 — для РЗМ₅In₃, РЗМ₂In, РЗМ₃In₅ и РЗМ In₃ соответственно.

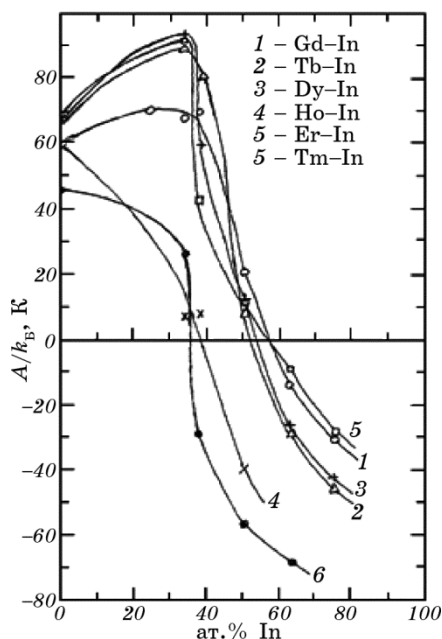


Рис. 2. Зависимости параметра A/k_B от концентрации индия.

$$\frac{A}{k_B} = \frac{3\theta_p}{(1-x)G_{\text{РЗМ}}}. \quad (10)$$

Результаты вычисления значений A/k_B представлены на рис. 2. Из рисунка 2 видно, что параметр A/k_B оказался весьма чувствителен к изменению концентрации In в соединениях. Значение A/k_B для соединений систем Gd-In, Tb-In, Dy-In и Er-In с увеличением концентрации индия сначала немного растёт (по сравнению с A/k_B магнитных матриц Gd, Tb, Dy, Er), затем резко уменьшается, становится меньше параметра магнитной матрицы, и меняет свой знак с положительного на отрицательный при содержании индия более 50 ат.%, а дальше опять уменьшается. Параметр A/k_B для соединений систем Ho-In и Tm-In с ростом концентрации индия уменьшается и меняет свой знак с положительного на отрицательный в системе Ho-In при содержании индия более 37,5 ат.%, а в системе Tm-In — при 37,5 ат.%.

Как уже отмечалось выше, величина и знак интеграла A определяются числом электронов проводимости на атом и сильной зависимостью функции Рудермана-Киттеля $F(y)$ от расстояния между магнитными ионами ($|\mathbf{R}_n - \mathbf{R}_m|$). По-видимому, смена знака A в изучаемых соединениях связана с осциллирующим характером функции $F(y)$ (решеточной суммы), т.е. с изменением знака реше-

точной суммы.

Анализ результатов кристаллоструктурных исследований в изучаемых системах РЗМ–In, проведенных ранее [14], показал, что параметры всех структурных типов кристаллической решётки изучаемых соединений больше по сравнению с параметрами кристаллической решётки чистых РЗМ. Следовательно, присутствие немагнитных ионов индия в кристаллической решётке изучаемых соединений увеличивает расстояния между магнитными ионами РЗМ³⁺. По-видимому, этим объясняется уменьшение значения интеграла A и, следовательно, ослабление взаимодействия типа РККИ в изучаемых соединениях с ростом концентрации немагнитного металла индия.

3. ВЫВОДЫ

1. Впервые сделана попытка полуэмпирической оценки интеграла косвенного обменного взаимодействия в бинарных системах РЗМ–In (РЗМ = Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm) с использованием экспериментальных значений парамагнитной температуры Кюри образцов этих систем.

2. Подтверждено предсказание теории РККИ, т.е. установлена такая же пропорциональная зависимость между экспериментальными значениями парамагнитных температур Кюри и фактором де Жена для изучаемых соединений, как для чистых тяжёлых РЗМ.

3. Полуэмпирическая оценка значения интеграла косвенного обменного взаимодействия A в изучаемых соединениях показала, что с увеличением концентрации индия A меняется следующим образом: для соединений систем (Gd, Tb, Dy)–In с увеличением концентрации индия сначала немного растёт, затем резко уменьшается и меняет свой знак с положительного на отрицательный при содержании индия более 50 ат.%; для соединений систем (Ho, Tm)–In с ростом концентрации индия уменьшается и меняет свой знак с положительного на отрицательный при содержании индия в системе Ho–In более 37,5 ат.%, а системе Tm–In — при 37,5 ат.%.

В целом установлено, что для соединений изучаемых систем РЗМ–In, как и для чистых тяжёлых РЗМ, характерно обменное взаимодействие типа РККИ.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. С. В. Вонсовский, *Магнетизм* (Москва: Наука: 1971).
2. М. А. Ruderman and C. Kittel, *Phys. Rev.*, **96**, No. 1: 99 (1954).
3. Т. А. Kasuya, *Prog. Theor. Phys.*, **16**, No. 1: 45 (1956).
4. К. Yosida, *Phys. Rev.*, **106**, No. 5: 893 (1957).
5. К. Тейлор, *Интерметаллические соединения редкоземельных металлов*

- (Москва: Мир: 1974).
6. А. А. Алүф, Х. О. Шакаров, А. А. Семянников, С. П. Яценко, О. К. Кувандиков, *Известия вузов. Цветная металлургия*, № 5: 90 (1983).
 7. О. К. Кувандиков, Н. С. Хамраев, Ш. Х. Усанов, Х. О. Шакаров, *Известия вузов. Физика*, № 7: 115 (1988).
 8. Х. О. Шакаров, *Известия вузов. Физика*, № 12: 7 (2004).
 9. Х. О. Шакаров, *Известия вузов. Физика*, № 1: 88 (2005).
 10. Х. О. Шакаров, *Перекрестки науки. Физика* (Самарканд: 2006).
 11. Y. A. Rocher, *Phys. Chem. Sol.*, **247**: 1621 (1962).
 12. G. de Gennes, *Compt. Rend.*, **247**: 1836 (1958).
 13. С. А. Никитин, *ЖЭТФ*, **77**, вып. 1: 343 (1979).
 14. S. P. Yatsenko, A. A. Semyannikov, H. O. Shakarov, and E. G. Fedorova, *J. Less. Common Met.*, **90**, No. 1: 95 (1983).