

## ЭЛЕКТРОННЫЕ СТРУКТУРА И СВОЙСТВА

PACS numbers: 61.50.Ks, 71.20.Eh, 71.30.+h, 75.10.Dg, 75.30.Kz, 75.30.Mb

### **3d–4f-интерметаллиды. Обмен и анизотропия. Многоэлектронная статистика**

А. И. Мицек, В. Н. Пушкарь

*Институт металлофизики им. Г. В. Курдюмова НАН Украины,  
бульв. Акад. Вернадского, 36,  
03142 Киев, Украина*

Магнитные свойства 3d(Fe)–4f(RE)-интерметаллидов рассчитываются введением многоэлектронных операторных спинов (МЭОС) и флуктуаций химических связей как фурье-образов МЭОС. Получены зависимости  $T_c$  и температуры компенсации  $T_k$  от спина  $S_f(T)$  редкоземельного иона (РЗИ). Они согласуются с данными для Fe<sub>2</sub>RE и Fe<sub>3</sub>RE. Одноосность Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B связывается с орбитальным моментом  $L_f$  иона В<sup>5</sup> при неоднородной связи (ковалентной) В–Fe. Прямой обмен Fe–Fe объясняет зависимость  $T_{c0} \cong T_c(\text{Fe})x_D^2$  от концентрации  $x_D$  ионов Fe. Добавка  $\Delta T_c \propto S_f^2$  для ферромагнетиков Fe<sub>2</sub>RE даётся прямым обменом Fe–RE, для ферримангнетиков — косвенным антиферромагнитным обменом RE–e<sub>g</sub>–RE. Температура компенсации намагниченности  $M_s(T)$  зависит от углового момента  $J$  РЗИ. Для ферримангнетика Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B получаем аналогичные свойства (перегиб функции  $M_s(T)$ , поле ферромагнитной анизотропии  $B_A \propto (1 + AT)^{-2}$  и др.), согласующиеся с литературными данными.

**Ключевые слова:** РЗИ–Fe-интерметаллиды, многоэлектронные операторные спиноры, теория прямого ковалентного ферромагнитного и косвенного зонно-ковалентного антиферромагнитного обмена, одноосная деформация, ферромагнитная анизотропия.

Магнетні властивості 3d(Fe)–4f(RE)-інтерметалідів розраховуються введенням багатоелектронних операторних спінів (БЕОС) і флуктуацій

Corresponding author: Oleksandr Ivanovych Mitsek  
E-mail: amitsek@gmail.com

*G. V. Kurdyumov Institute for Metal Physics, N.A.S. of Ukraine,  
36 Academician Vernadsky Blvd., UA-03142 Kyiv, Ukraine*

Please cite this article as: O. I. Mitsek and V. M. Pushkar, 3d–4f-Intermetallides. Exchange and Anisotropy. Many-Electron Statistics, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, 39, No. 4: 425–439 (2017) (in Russian), DOI: 10.15407/mfint.39.04.0425.

хемічних зв'язків як Фур'є-образів БЕОС. Одержано залежності  $T_c$  і температури компенсації  $T_k$  від спіна  $S_f(T)$  рідкісноземельного йона (РЗІ). Вони узгоджуються з даними для  $\text{Fe}_2\text{RE}$  та  $\text{Fe}_3\text{RE}$ . Одновісність  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  пов'язується з орбітальним моментом  $L_r$  йона  $\text{B}^5$  при неоднорідному (ковалентному) зв'язку  $\text{B}-\text{Fe}$ . Прямий обмін  $\text{Fe}-\text{Fe}$  пояснює залежність  $T_{c0} \cong T_c(\text{Fe})x_D^2$  від концентрації  $x_D$  йонів  $\text{Fe}$ . Додаток  $\Delta T_c \propto S_f^2$  для ферромагнетиків  $\text{Fe}_2\text{RE}$  дається прямим обміном  $\text{Fe}-\text{RE}$ , для ферімагнетиків — непрямим антиферромагнетним обміном  $\text{RE}-e_g-\text{RE}$ . Температура компенсації намагнетованості  $M_s(T)$  залежить від кутового моменту  $J$  РЗІ. Для ферімагнетика  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  одержуємо аналогічні властивості (перегин функції  $M_s(T)$ , поле ферромагнетної анізотропії  $B_A \propto (1 + AT)^{-2}$  та ін.), які узгоджуються з літературними даними.

**Ключові слова:** РЗІ–Fe-інтерметаліди, багатоелектронні операторні спінори, теорія прямого ковалентного ферромагнетного і непрямого зонно-ковалентного антиферромагнетного обміну, одновісна деформація, ферромагнетна анізотропія.

Magnetic properties of the  $3d(\text{Fe})-4f(\text{RE})$  intermetallides are calculated by introduction of both the many-electron operator spinors (MEOS) and the chemical-bonds' fluctuations as MEOS Fourier images. Dependences of both the critical temperature  $T_c$  and the compensation temperature  $T_k$  on the rare-earth ion (REI) spin  $S_f(T)$  are obtained. They agree with data for  $\text{Fe}_2\text{RE}$  and  $\text{Fe}_3\text{RE}$ . Axial symmetry of  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  is connected with orbital moment  $L_r$  of the  $\text{B}^5$  ion with inhomogeneous (covalent)  $\text{B}-\text{Fe}$  bond. Direct  $\text{Fe}-\text{Fe}$  exchange explains the dependence  $T_{c0} \cong T_c(\text{Fe})x_D^2$  on the concentration  $x_D$  of  $\text{Fe}$  ions. Additional term  $\Delta T_c \propto S_f^2$  for  $\text{Fe}_2\text{RE}$  ferromagnets is given by direct  $\text{Fe}-\text{RE}$  exchange, and for ferrimagnets, it is conditioned by indirect antiferromagnetic  $\text{RE}-e_g-\text{RE}$  exchange. The magnetization ( $M_s$ ) compensation temperature depends on the REI angular moment  $J$ . Analogous properties for  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  ferrimagnet (such as inflection of the  $M_s(T)$  function, ferromagnetic anisotropy field  $B_A \propto (1 + AT)^{-2}$ , etc.) are obtained and agree with literature data.

**Key words:** REI–Fe intermetallides, many-electron operator spinors, theory of direct covalent ferromagnetic and indirect band-covalent antiferromagnetic exchange, uniaxial deformation, ferromagnetic anisotropy.

(Получено 13 марта 2017 г.)

## 1. ВВЕДЕНИЕ. КВАНТОВАЯ СТАТИСТИКА

Противопоставление разновидностей теорий больших групп металлов (здесь  $4f$  и  $3d$ ) позволяет выявить оттенки природы магнитного порядка и ферромагнитной анизотропии (ФМА). В практике крайности сходятся, приводя к взрыву научных и технических открытий [1–3]. Сверху таблицы Менделеева ковалентные  $3d$ -металлы ( $\text{Fe}$ ,  $\text{Co}$ , ...) имеют высокие температуры Кюри  $T_c \sim 10^3 \text{ K}$ , но низкие значения ФМА (её поле  $B_A \sim 0,1-1 \text{ Тл}$ ). Ниже в таблице Менделеева

идет группа редкоземельных ионов (РЗИ) и металлов (РЗМ) с низкими  $T_N \sim 10^2$  К, но высокими значениями ФМА ( $B_A \sim 10$  Тл). Исключение — зонно-ковалентный Gd (ферромагнетик (ФМ) с  $T_c \cong \cong 300$  К и малой ФМА, меняющей к тому же знак) Это также подтверждает слабость зонно-ковалентного ( $4f-f_r^+ - 4f$ ) обмена через зонные фермионы  $f_r$  антиферромагнитной (АФМ) природы.

Первое следствие сочетания крайностей свойств металлов 3d- и 4f-групп проявляется в ферримагнетизме (ФИМ) 4f-3d-соединений. Для них температуры компенсации намагниченности  $T_k > 10^2$  К [3]. Иной уникальный пример такой крайности свойств даёт РЗМ Се; его момент спина зануляется гибридизацией 4f-6s [4]. Внутрионный переход  $4f^2-5d^2$  не только сопровождается изоморфным (ГЦК-ГЦК)-переходом в чистом Се [1-3], но и метамагнитным АФМ-ФМ-переходом в соединении Fe<sub>2</sub>Се [5, 6]. Многоэлектронная теория [6] описывает последний как переход от зонно-локальных (косвенных) обменных связей к чисто ковалентным (4f(Се)- $t_{2g}$ (Fe)-Се)-связям.

Удачное раздвоение 3d-оболочки Fe на ковалентные ( $t_{2g}$ ) и близкие к зонным  $e_g$ -подуровни [1] обогащает атомную фазовую диаграмму (АФД) и магнитную фазовую диаграмму (МФД) соединений Fe. Введение в теорию многоэлектронных атомных спинов (МЭОС) позволяет определить локальный спин ( $S_r \cong 1$ ) [1-4]. Практически замороженный орбитальный момент Fe ( $L_r \rightarrow 0$ ) [1], как и высокие  $T_c \sim 10^3$  К, связываются с частичной делокализацией  $t_{2g}$ -электронов (хотя сильно экранированной зонными фермионами) на ковалентных связях (орбиталях).

Сильная локализация 4f-оболочек сохраняет моменты ( $S_r, L_r, J_r$ ) РЗИ и увеличивает ФМА и намагниченности 3d-4f-соединений, изменяя их МФД [3]. Ещё сложнее (из-за изоморфизма) АФД и МФД с участием Се [4-6].

Многоэлектронная теория конденсированного состояния [4] вводит МЭОС ( $D_r^2$  для Fe и т.п.) и их фурье-образы ( $D_k^2$ ) в качестве флуктуаций химических (ковалентных) связей (ФХС), и волновая функция Fe (с введением подуровней 3d) на узле  $r$  принимает вид

$$\Psi_r^+ = \sum_j \xi_j D_r^j + \sum_\sigma \xi_{b\sigma} f_{r\sigma}^+, \quad D_r^+ = \bar{D}_r, \quad \sum_j \xi_j^2 = 1, \quad D_r \bar{D}_r = 1, \quad (1.1)$$

с амплитудами  $\xi_j$  подрешёток  $e_g$  (1) и  $t_{2g}$  (2). Фурье-образы МЭОС

$$D_k^j = \sum_r D_r^j \exp(-ikr) / N_j, \quad [D_k^j, \bar{D}_q^j]_\pm = \delta_{kq} / N_j, \quad (j=1, 2) \quad (1.2)$$

разделяют фермионы (1, +) и бозоны (2, -),  $N_j$  — суммарное число электронов в  $j$ -подуровнях. Факторизация МЭОС

$$D_r^j = d_{r\sigma}^j, c_{jr\sigma}, v_{rl}, \quad d_{r\sigma} = \sum_k d_{k\sigma} \exp(ikr), \quad [d_{k\sigma}, \bar{d}_{q\sigma'}]_\pm = \delta_{kq} \delta_{\sigma\sigma'}. \quad (1.3)$$

Спиновые и орбитальные факторы

$$c_{jr}^2 = (1 + \sigma \mathbf{S}_{rj}) / 2, \quad v_{rl}^2 = (1 + \mathbf{L}_r) / 5, \quad \sum_l v_{rl}^2 = 1. \quad (1.4)$$

При расчёте АФД (без учёта спина) отождествляем  $D_r$  и  $d_{r\sigma}$ . Аналогично вводятся волновые функции РЗИ, В<sup>5</sup> и других ионов.

Бинарный гамильтониан ковалентных  $t_{2g}$ - $t_{2g}$ -связей

$$H_2 = -\sum_{rR} \Gamma^{22}(\rho) D_r^2 \bar{D}_R^2 = -N_2 \{ \Gamma^{22}(\mathbf{0}) D_0 \bar{D}_0 + \sum_k \Gamma^{22}(\mathbf{k}) D_k^2 \bar{D}_k^2 \} \quad (\rho = r - R), \quad (1.5)$$

преобразуем согласно

$$D_0 \bar{D}_0 = 1 - \sum_k N_k^2, \quad D_k^2 \bar{D}_k^2 = N_k^2, \quad H_{2k} = -N_2 \Gamma^{22}(\mathbf{0}) + N_2 \sum_k \Gamma^{22}(\mathbf{k}) N_k^2, \quad (1.6)$$

где

$$\Gamma_k^{22} = \Gamma^{22}(\mathbf{0}) - \Gamma^{22}(\mathbf{k}) \cong \Gamma_{22} k^2 \quad \text{при } k \ll 1, \quad \langle D_0^2 \bar{D}_0^2 \rangle = \rho_2^2(T). \quad (1.7)$$

Для ФМ-фазы вводится ФХС ( $\Gamma_k^{22}$ ), обменный интеграл  $A_{22}$ , ФМ-магноны:

$$N_{k2}^m = \langle S_{k2}^- S_{k2}^+ \rangle, \quad S_{kj}^- = \sum_r S_{jr}^- / N_j, \quad (1.8)$$

что лежит в основе расчётов МФД.

Поскольку ФМА однозначно связана с одноосной деформацией ОЦК- или ГЦК-решёток, начинаем с расчёта деформации интерметаллида  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  (разд. 2). Природа косвенного обмена  $4f$ - $f_r$ - $4f$  и  $4f$ - $D_r^1$ - $4f$  даётся в разд. 3 на примере  $\text{Fe}_3\text{RE}$  для РЗИ (RE) разного типа. Расчёты  $T_c$  и  $T_k$  для них суммируются здесь же. Обмен и  $T_c$  ферромагнетиков  $\text{Fe}_2\text{RE}$  рассчитаны в разд. 4. Детали МФД ферримагнетиков  $\text{Fe}_3\text{RE}$  сравниваются с опытом в разд. 5. Обмен ( $T_c$ ), ФМА ферримагнетиков  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  и детали МФД сравниваются с опытом в разд. 6. Обсуждение и выводы — в разд. 7.

## 2. ПРИРОДА ОДНООСНОСТИ ИНТЕРМЕТАЛЛИДА $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$

Симметрия ионных (и ковалентно-ионных) связей в диэлектриках и полупроводниках определяется направленными кулоновскими взаимодействиями. Симметрия их электрических полей (не экранированных, как в металлах, зонными электронами) определяет пространственную ориентацию атомных решёток и локальную симметрию (гексагональную, ромбическую и т.д.).

Рекордные магнитные свойства  $4f$ - $3d$ -соединений типа  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  [7] основываются на базовой решётке ионов Fe (и их АФД), создающей МФД подрешёток Nd и стабилизирующей одноосность ансам-

бля ионов  $B^5(2s^2 2p^1)$ . Интересно, что конденсат  $B^5$  варьирует АФД: от аморфного до типа алмаза. Это позволяет предположить важную роль  $2p$ -электрона, дающего атомный орбитальный момент  $L = 1$ . Расшифруем его роль, вводя волновую функцию иона  $B^5$  в узле  $r$

$$V_r^+(B^5) = V_r = V_{rL}, c_{r\sigma}, c_{rL}, \quad V_{rL} = a_{rL}^+, \quad c_{rL}^2 = (1 + \mathbf{I}_r) / 3, \quad (2.1)$$

для данного МЭОС пренебрегаем (пока) спином

$$c_{r\sigma} = 1, \quad V_r \bar{V}_r = 1, \quad l = \pm 1, 0 \quad (2.2)$$

и учитываем ковалентную локальность  $2p$ -орбиты.

Вводим ковалентные связи ионов В

$$H^V = -x_B \sum_{rR} [\Gamma^{V1} \xi_1 D_r^1 \bar{V}_R + \sum_{r'} \gamma^{V2} D_r^2 \bar{V}_{Rr'} f_{r'} + \text{H.c.}] x_D \quad (2.3)$$

для концентраций ионов Fe ( $x_D = 0,8$ ), В ( $x_B = 0,06$ ); амплитуда  $\xi_1 \sim 0,1$ . Ниже полагаем эти концентрации постоянными.

Векторный фактор МЭОС

$$c_{rL} \cong (1 + l^j L_r^j / 2), \quad H_r(B^5) = U_B (\text{const} + \mathbf{s}_r^2 - \alpha_{sL} \mathbf{s}_r \mathbf{L}_r), \quad (2.4)$$

и хаббардовское отталкивание в узле  $r$  дают возможность ввести в гамильтониан (2.3) тензор деформаций  $u_{ij}$ . Разлагаем энергию связи Fe–В в ряд по  $u_{ij}$

$$\Gamma^{Vj}(\hat{u}) = \Gamma^{Vj}(0) + \Gamma'_{Vj}(a_3 u_{33}) + \dots \quad (2.5)$$

для  $j = 1, 2$ . Введение (2.4) и (2.5) выделяет в гамильтониане (2.3) член  $\Delta H[\hat{u}]$

$$\Delta H^{VD}[\mathbf{L}_r] = -x_B \xi_1 \sum_{rR} (\Gamma^{V1} D_0^1 \bar{V}_0 q_L \mathbf{L}_R + \text{H.c.}). \quad (2.6)$$

Совместно с (2.4) варьируем (2.6) по  $L_R$ . Получаем

$$\mathbf{L}_R = \xi_1 \Gamma^{V1} q_L \rho_{V1} \mathbf{1} / U_B, \quad \rho_{V1} = \langle D_0^1 \bar{V}_0 \rangle. \quad (2.7)$$

Подставляем (2.7) в (2.6) после введения  $\hat{u}$  (2.5). Имеем часть (2.6)

$$\Delta H^{VD}[\mathbf{L}_r, \hat{u}] = -\xi_1^2 x_B \rho_{V1}^2 q_L^2 (\Gamma'_{V1} / U_B) u_{33} a_3 \quad \text{при } L_3^2 = 1. \quad (2.8)$$

Добавляем упругий ТДП (не выписывая комбинации упругих модулей  $C_3$ )

$$\Phi_u = C_3 u_{33}^2 / 2 \quad (2.9)$$

и варьируем по  $u_{33}$ . Получаем одноосную деформацию исходной (кубической) решётки

$$u_{33} = (\Gamma^{V1} \Gamma'_{V1} a_3 / C_3 U_B) (q_L \rho_{V1})^2 \xi_1^2. \quad (2.10)$$

Она полностью определяется градиентом ковалентной Fe–B-связи ( $\Gamma'_{V1}$ ) и энергией этой связи  $\Gamma^{V1}$ . Малая величина этой деформации  $u_{33} \sim 0,1$  [7] вытекает из малости концентрации B<sup>5</sup> ( $x_B = 1/17$ ), амплитуды  $e_g$ -электронов ( $\xi_1^2 \sim 0,1$ ) и  $|\Gamma'_{V1}| \ll C_3$ . Сравнение энергетических параметров (Хаббарда, ковалентной связи и др.), а также оценки корреляторов типа  $\rho_{V1}$  (2.7) желательны извлечь из данных энергетических спектров.

### 3. ПРЯМОЙ ОБМЕН (Fe<sub>2</sub>–Fe<sub>2</sub>) И КОСВЕННЫЙ ОБМЕН (Fe<sub>1</sub>–Nd)

Величина обменной связи и температура  $T_c$  интерметаллида Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B, в основном, определяется прямым (ковалентным) Fe–Fe обменом. Косвенный обмен в чистом РЗМ 4f–6s–4f (через зонные 6s-электроны) АФМ типа достаточно слаб (низкие  $T_N \leq 100$  К [3]). Это обусловлено малой энергией ковалентно-зонной связи [4, 6], дающей небольшую ( $\cong 10\%$ ) добавку к металлической (зонной) связи и к температурам плавления и Дебая [4]. Наоборот, большой угловой ( $J$ ) и орбитальный ( $L$ ) моменты создают сильную магнитную анизотропию ( $B_A \sim 1-10$  Тл).

Различие прямого и косвенного обмена в интерметаллидах удобно выяснить на примере бинарных Fe–RE-соединений. Аналогично (1.1) вводим волновые функции РЗИ

$$\psi_r^+(4f) = \xi_F F_r + \xi_d D_r^2 + \sum \xi_{fr} f_r^+, F_r = \{F_{r\sigma}, c_{r\sigma}, v_l\}, \quad (3.1)$$

вводя МЭОС ( $F_r$ ) с аналогичными (1.4) спиновым  $c_{r\sigma}$  и орбитальным  $v_l$  факторами. Моменты  $L_r$  ионов Fe (и Co) здесь пренебрежимо малы. Магнитные моменты ФМ (Fe и Gd) складываются при  $T \rightarrow 0$  из малого  $M_{Fe}$  ( $3d-t_{2g}$ ,  $m_2 \cong 1,7 \mu_B$ ) и большого  $M_{RE}$  (Gd имеет  $S = 7/2$ ,  $m_{RE} = 6,6 \mu_B$ ).

Основная часть энергии металлической связи дается зонными фермионами. В море зонных электронов она сферически симметрична.

Детали АФД возникают из ковалентных связей (анизотропия, фазовые переходы, атомное и магнитное упорядочение...). При расчете МФД ими часто ограничиваются. Здесь при расчёте МФД мы привлекаем косвенные связи через делокализованные электроны, хотя и частично, как  $3d-e_g$ .

Вводим прямые парные ковалентные связи  $e_g-e_g$  (1) и  $t_{2g}-t_{2g}$  (2) при заданном числе ковалентных электронов  $n_D$

$$H^{DD} = -\sum \Gamma^{jj} D_r^j \bar{D}_R^j, \quad \sum_p \Gamma^{jj}(\rho) \exp(ik\rho) = \Gamma(k)x_D^2, \quad \rho = r - R, \quad (3.2)$$

не учитывая пока гибридизацию внутри иона Fe, здесь  $x_D$  — концентрация Fe. Косвенную связь RE–RE вводим как через зонные ( $f_r$ ), так и через  $e_g$ -электроны. Эти зонно-ковалентные связи  $\Gamma^{F1}$  и определяют МФД

$$H^{FF} = -x_F \sum \{ \Gamma^{F1}(F_r \bar{D}_P^1)(D_R^1 \bar{F}_{R'}) + \gamma^{F1}(F_r f_P)(f_r^+ \bar{F}_{R'}) \}, \quad (3.3)$$

где  $x_F$  — концентрация РЗИ, а парными операторами ( $F_r \bar{D}_R$ ) и др. обозначаются перескоки ковалентных электронов либо между Fe и РЗИ, либо в зону ( $F_r f_R$ ).

Обменную часть (3.3) получаем разложением фактора

$$c_{2rs} \cong (1 + \sigma S_r / 2), \quad S_r = S_2 \cong 1, \quad \text{или} \quad S_{1r} = s_r \cong 1 / 2 \quad (3.4)$$

для иона Fe. Аналогичны разложения для факторов МЭОС иона RE

$$c_{fr\sigma}(S_{fr}) \text{ и } v_{lr} \cong 1 + \mathbf{I}_r / 2. \quad (3.5)$$

Подставляем (3.4) в (3.2) и получаем ФМ обмен Fe–Fe

$$H_{22}^{ex} = -\sum A(\rho) S_{2r} S_{2R}, \quad A(\rho) = A_{Fe}(\rho) x_D^2 \cong x_D^2 \cdot 10^3 \text{ К}, \quad (3.6)$$

т.е. падение  $T_c(x_D)$  при уменьшении  $x_D$  — содержания Fe в соединении. Далее следует учесть относительно небольшую добавку в  $T_c$  от RE-ионов.

Более существенной оказывается роль (3.3) в наличии температуры компенсации  $T_k(x_D)$  из-за большой разницы магнитных моментов подрешёток Fe( $M_D$ ) и RE ( $M_{4f} \gg M_D$ ). Большая величина  $T_k \gg T_N$  (РЗМ)  $\sim 10^2$  К указывает на более важную роль косвенного (ковалентного) 4f–3d( $e_g$ ) — обмена (первый член в (3.3)). На языке операторов перескоков ковалентных электронов ( $F_r \bar{D}_R^1$ ) член (3.3) можно полагать бинарным. Однако для усреднения его следует представить в стандартной (Гейзенберга) форме

$$H^{F-1-F} = -H^{F1} = c_F^2 \sum \Gamma^{F1} F_r (D_{R'}^1 \bar{D}_R^1) \bar{F}_{r'}, \quad c_F^2 \sim 10^{-1}; \quad (3.7)$$

см. разд. 5.

#### 4. ФЕРРОМАГНЕТИКИ Fe<sub>2</sub>RE

Совокупность экспериментальных данных для ферромагнетиков Fe<sub>2</sub>RE позволяет предположить наличие только 3d( $t_{2g}$ )-электронов ( $\xi_2 \cong 1, \xi_1 \rightarrow 0$ ). Прямой Fe–Fe-обмен из гамильтониана

$$H^{dd} = -\sum \Gamma^{22} D_r^2 \bar{D}_R^2 = H_0 + H_{ex} \quad (4.1)$$

выделяет обменную связь спинов

$$H_{dd}^{ex} = \sum A_{22} \mathbf{S}_{2r} \mathbf{S}_{2R}, \quad A_{22} = x_D^2 \Gamma_{22} q_2^2, \quad T_{c0} = x_D^2 T_c \text{ (Fe, ОЦК)}, \quad (4.2)$$

где сравнение с чистым ОЦК-Fe даёт

$$T_{c0} \cong 5 \cdot 10^2 \text{ К для } x_D = 2/3. \quad (4.3)$$

Добавление косвенной (ковалентной) связи

$$H^{df} = -\sum \Gamma^{df} F_r D_R^2 \bar{F}_{r'} \bar{D}_{R'}^2, \quad H_{df}^{ex} = -\sum A_{df} (\mathbf{S}_{fr} \mathbf{S}_{2R}) (\mathbf{S}_{fr'} \mathbf{S}_{2R'}) \quad (4.4)$$

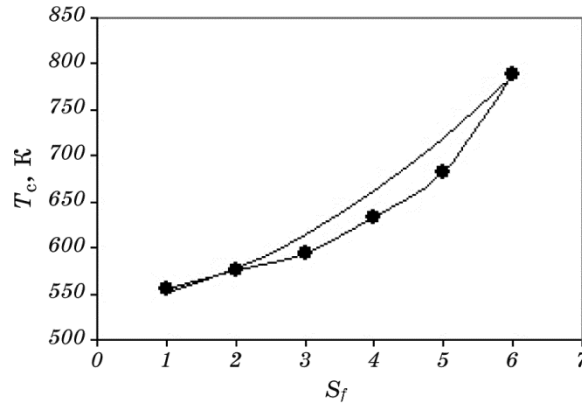
даёт также добавку к обменной энергии интерметаллида

$$H_{ex} = H_{dd}^{ex} + H_{df}^{ex} \cong -\sum A_{22} \mathbf{S}_{2r} \mathbf{S}_{2R} [1 + (A_{df} / A_{22}) S_f^2]. \quad (4.5)$$

В модели среднего поля [8] получаем из (2.5) перенормировку  $T_c[S_f]$

$$T_c = T_{c0} + \bar{A}_{df} S_f^2, \quad (4.6)$$

где  $S_f$  — спин RE-иона. Сравнение с опытом [3] представлено на рис. 1, где при расчёте (4.6) использовались спины РЗИ [1–3]. Дальнейшее уточнение теории требует расчёта магнонов в двухподрешёточной (данной здесь) ФМ-модели.



**Рис. 1.** Рассчитанная температура Кюри  $T_c$  для  $\text{Fe}_2\text{RE}$  как функция спина  $S_f$  ионов РЗИ (сплошная линия); экспериментальные точки из [3].

**Fig. 1.** The calculated Curie temperature  $T_c$  for  $\text{Fe}_2\text{RE}$  as a function of the spin  $S_f$  of the rare-earth ions (solid line); the experimental points from [3].



## 5. ФЕРРИМАГНЕТИКИ Fe<sub>3</sub>RE

Косвенный обмен (разд. 2–3) разделяет моменты подрешёток Fe ( $\uparrow$ ) и RE ( $\downarrow$ ). Их различие по порядку величины ( $1,7\mu_B$  иона Fe, или  $7\mu_B$  иона РЗИ) при больших  $x_D = 3/4$  стирается в точке компенсации  $T_k$ . Конкурируют ФМ обмен Fe–Fe ( $A_{22}$ , точнее  $\Gamma^{22}$ )

$$H^{dd} = -\sum_{rR} [\Gamma^{22} D_r^2 \bar{D}_R^2 + \Gamma^{11} D_r^1 \bar{D}_R^1] x_D^2 \quad (5.1)$$

и АФМ обмен RE– $e_g$ –RE через  $3d(e_g)$ -подуровень Fe

$$H^{df} = -\sum \Gamma^{df} (F_r \bar{D}_R^1) (D_{r'} \bar{F}_{R'}) = +\sum \Gamma^{df} (D_r^1 \bar{D}_{r'}^1) (F_R \bar{F}_{R'}), \quad (5.2)$$

знак (+) которого ( $A_{ex}^{df} < 0$ ) обусловлен фермионностью  $D_r^1$ ; см. (3.8).

Прямой обмен Fe–Fe ( $D_r^2 - D_p^2$ ) создаёт ферромагнитную связь и намагниченность Fe-подрешётки. В модели среднего поля [8] это

$$M_2(T) = B_1(T), \text{ при } T < T_{c0} + \Delta T_c(\text{AFM}), T_{c0} = x_D^2 T_c(\text{Fe}) \cong 500 \text{ К.} \quad (5.3)$$

Косвенный обмен ограничен сильной зависимостью намагниченности  $M_{\text{RE}}(T)$  [3]. Её расчёт различён для  $T < T_c$  (предел 1) и  $T > T_c$  (предел 2). В пределе 1 имеем ансамбль спинов  $S_f$  и ТДП подрешётки RE

$$\Phi[\text{RE}] = (RT + x_D^2 A_{ex}^{fd} x_f) x_f S_f^2 + A_{ex}^{fd} (x_f x_D)^2 S_2 S_f, \quad (5.4)$$

где последние члены получаются разложением спиновых факторов МЭОС (см. [6]). Здесь

$$A_{ex}^{fd} = A^{df} \xi_1^2 / 8 \quad (5.4')$$

относительно мало. Варьируем (5.4) по  $S_f(T)$   $S_2 \cong 1$ . Имеем

$$S_f = -A_{ex}^{fd} S_2(T) x_D^2 / (RT + A_{ex}^{fd} x_D^2) \cong -1(1 + A_R T)^{-2} \quad (5.5)$$

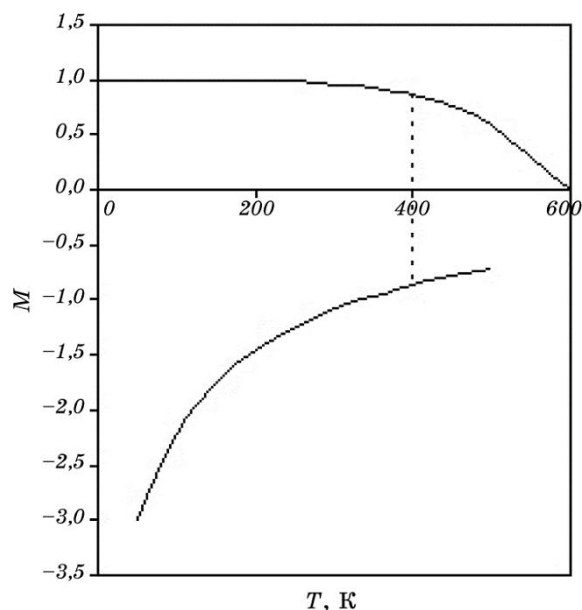
и намагниченности подрешёток разных РЗИ в интерметаллидах Fe<sub>3</sub>RE

$$M_{\text{RE}}(T) = -J S_f(T) = -J / (1 + A_R T), \text{ при } A_R = R / A_{ex}^{fd} x_D^2; \quad (5.5')$$

см. рис. 2, где экспериментальные точки взяты из [3].

Компенсация суммарной намагниченности  $M_s(T_k) = M_2 + M_{\text{RE}} \rightarrow 0$  показана на рис. 3;

$$T_k = (J - 1) / A_R. \quad (5.5')$$



**Рис. 2.** Рассчитанные намагниченности  $M_s(T)$  подрешётки Fe (верхняя кривая) и  $M_{RE}(T)$  (нижняя кривая) как функции температуры  $T$  ферри-магнетика  $Fe_3RE$ .

**Fig. 2.** The calculated magnetizations  $M_s(T)$  of Fe sublattice (upper curve) and  $M_{RE}(T)$  (lower curve) as a function of the temperature  $T$  of the ferrimagnet  $Fe_3RE$ .

Для расчёта  $T_c(J)$  добавляем к ТДП (5.4), при  $S_1 = \xi_1 S_2 / 2$ , член

$$\Phi[S_2] = (RT - A_{22}x_D^2)S_2^2. \quad (5.6)$$

Варьирование суммы (5.6) и (5.4) дает

$$T_c(J) = A_{22}x_D^2 + (A_{ex}^{fd} \xi_1 x_f)^2 J^2 / A_{22}, \quad (5.7)$$

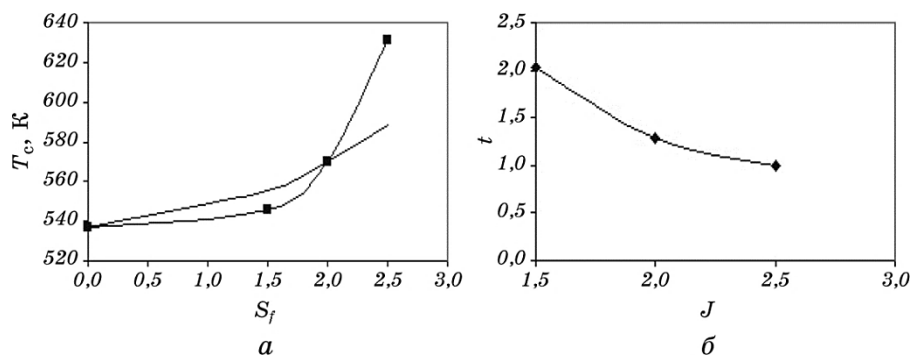
т.е. (см. рис. 3)

$$T_c(J) \cong T_c(Fe)x_D^2 + J^2(\tilde{A}_{fd} \xi_1 x_f)^2 / A_{22} \cong 600 \text{ K} + A_c J^2, \quad (5.7')$$

что интерпретирует экспериментальные данные [3], точки на рис. 2.

## 6. МФД И ФМА ИНТЕРМЕТАЛЛИДА $Nd_2Fe_{14}B$

Из множества теорий ФМА [1–3] выделяем основную идею: её константа  $K_1(T)$  привязана к одноосной деформации наиболее распро-



**Рис. 3.** Рассчитанные зависимости  $T_c(S_f)$  от спина РЗИ (а) и  $T_k(J)$  (б) (сплошные линии); экспериментальные точки [3]; для  $\text{Fe}_3\text{RE}$  здесь обозначено  $t = T_k(\text{RE})/T_k(\text{Dy})$ .

**Fig. 3.** The calculated dependences of  $T_c(S_f)$  on the spin of the rare-earth ions (а) and  $T_k(J)$  (б) (solid lines); experimental points [3]; for  $\text{Fe}_3\text{RE}$ , the denotation  $t = T_k(\text{RE})/T_k(\text{Dy})$  is introduced.

страненных кубических (ОЦК, ГЦК, ...) -решёток. Деформацию  $u_{33}$  (одноосное искажение; см. разд. 2) можно столь же прямо связать с вектором орбитального момента  $L_B$  структурообразующего иона (здесь  $\text{V}^5$ ). Однако причиной ФМА становится ион RE и его угловой момент  $J_r$ . Источником (фактически одноионной) ФМА является RE-Fe-RE-связь, т.е. косвенная ковалентная связь

$$H^{fd} = -\sum \Gamma^{f2} F_r D_R^2 \bar{F}_{r'} \bar{D}_R^2 + \sum \Gamma^{f1} F_r D_R^1 \bar{F}_{r'} \bar{D}_R^1, \quad (6.1)$$

где второй член обуславливает ферромагнитную обменную связь Fe-RE (см. разд. 5) и определяет намагниченность RE-подрешётки.

Суммарный магнитный момент  $M_s(T)$  положителен (из-за малости  $x_{\text{RE}} = 2/17$  и отсутствия  $T_k$ ) (см. разд. 5)

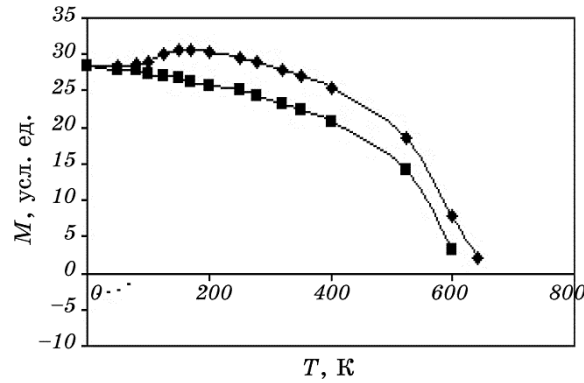
$$M_s(T) = M_{\text{Fe}} (14 / 17) B_1(T) - (2 / 17) M_{\text{RE}}(0) / (1 + AT); \quad (6.2)$$

см. рис. 4. Экспериментальные точки для  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{V}$  [7] (на нижней теоретической кривой) сравниваются с результатами эксперимента  $\text{Y}_2\text{Fe}_{14}\text{V}$  (верхняя кривая). Здесь использована гипотеза

$$M_{\text{RE}}(0) = J(\text{Nd}), M(\text{Y}) = 0. \quad (6.3)$$

Спиновая часть первого члена (6.1) в форме ФМА

$$H_{sp}^{fd} = -\sum (\Gamma_u^2) u_{jj} \langle F_0 \bar{F}_0 \rangle \langle D_o^2 \bar{D}_o^2 \rangle q_s^2 (S_{fr}^j S_{2R}^j) (S_{2R}^j S_{fr'}^j) \quad (6.4)$$



**Рис. 4.** Рассчитанные зависимости спонтанных намагниченностей  $M_s(T)$  как функции температуры  $T$  для ферримагнетика  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  (верхняя кривая) и ферромагнетика  $\text{Y}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  (нижняя кривая). Точки — экспериментальные данные [7].

**Fig. 4.** The calculated dependences of the spontaneous magnetizations  $M_s(T)$  as a function of the temperature  $T$  for the ferrimagnet  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  (higher curve) and the ferromagnetic  $\text{Y}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  (lower curve). Points represent the experimental data [7].

для  $j = z$  и  $R = R'$ . Тогда при аппроксимации

$$\langle S_{2r}^z S_{2R}^z \rangle \rightarrow \langle S_{2r}^z \rangle^2(T), \quad \langle S_{fr}^z S_{fR}^z \rangle \rightarrow [S_f(T)]^2 = p_f S_0^2 / (1 + AT)^2 \quad (6.5)$$

получаем константу ФМА из (6.4)

$$H_A = -N_2 K_A(T) (S_2^z)^2, \quad K_A(T) = (\Gamma_u^{f2})' u_{33} B_1 \rho_f^2 S_d^2 [S_f(T)]^2, \quad (6.6)$$

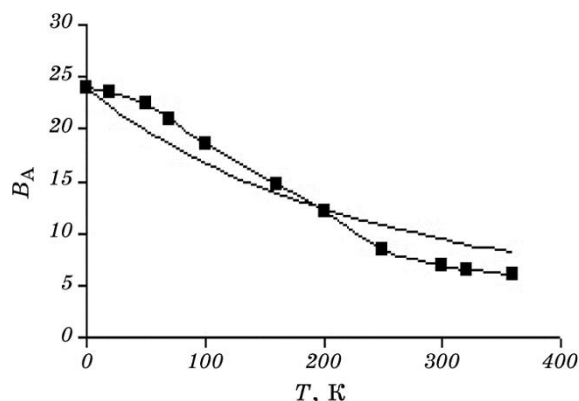
и поле ФМА

$$B_A(T) = 2K_A / M_s \cong 2K_A(T) / M_0 B_1(T) \sim (1 + AT)^{-2}. \quad (6.7)$$

Сравнение теории (6.7), кривая на рис. 5, с экспериментом (точки) [7] даёт удовлетворительное согласие, в отличие от многих теоретических результатов (некоторые из них приведены в [7]).

## 7. ОБЗОР ОПЫТНЫХ ДАННЫХ И ВЫВОДЫ

Из множества рентгеновских и дифракционных данных отметим [9] для  $\text{RE-Fe}_2$  ( $\text{RE} = \text{Gd}, \text{Dy}, \text{Tb}, \dots$ ). Влияние легирования на порошки  $\text{Fe-Nd-B}$  изучалось в [10]. Изменение валентности РЗИ (на примере плёнок  $\text{Ce}$  в соединениях с  $\text{O}, \text{Au}$ ) наблюдалось в [11]. Детальные данные о свойствах РЗМ и их соединений, широко исполь-



**Рис. 5.** Рассчитанная зависимость поля анизотропии  $B_A(T)$  от температуры  $T$  (сплошная линия). Точки — экспериментальные данные для  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  [7].

**Fig. 5.** The calculated dependence of the anisotropy field  $B_A(T)$  on the temperature  $T$  (solid line). The points represent the experimental data for  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  [7].

зуемых в технике, см. в [12]. Сильная зависимость ЭС сплава  $\text{GdCu}_x$  от  $x$  получена в [13]. Изменение под давлением  $\sim 1$  ГПа состояния  $\text{RE-Al}(\text{Co}, \text{Ni})$ , где  $\text{RE} = \text{Ce}, \text{Gd}, \text{Nd}$ , исследовано в [14]. Аморфизация  $\text{RE}_{12}\text{Fe}_{82}\text{B}_6$  ( $\text{RE} = \text{Nd}, \text{Er}$ ) и потеря магнитной жёсткости (коэрцитивная сила  $H_c \rightarrow 0$ , падает  $T_c$ ) показаны в [15]. Интерпретация таких данных требует многоэлектронной квантовой теории, результаты которой суммируются ниже как выводы.

1. Только квантовая статистика на основе МЭОС и ФХС адекватно интерпретирует свойства  $4f$ - $3d$ -интерметаллидов.

2. Расщепление  $3d$ -оболочки Fe на  $t_{2g}(D^2)$ - и  $e_g(D^1)$ -подзоны разделяет детали МФД. Локальный спин  $S_2 \cong 1$  и прямой обмен  $\text{Fe}(D^2)$ - $\text{Fe}(D^2)$  создают  $t_{2g}$ -подуровни. Косвенный обмен  $\text{Fe}(D^1)$ -RE аналогичен ковалентно-зонному.

3. Прямой (ковалентный) обмен Fe-Fe даёт основной вклад в  $T_{c0} = x_D^2 \cdot 10^3$  К, где  $x_D$  — концентрация Fe.

4. Добавочный прямой обмен  $\text{Fe}(D^2)$ -RE увеличивает  $T_c$  на  $\Delta T \propto x_{\text{RE}} S_f^2$ , где  $S_f$  — спин РЗИ, а  $x_{\text{RE}}$  — их концентрация.

5. Намагниченность ферромагнетика  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  немонотонна, т.е.  $M_s(T)$  испытывает прогиб, обусловленный вычитанием намагниченности RE-подрешётки.

6. Одноосность данного кристалла связывается с орбитальным моментом  $B^5$  ( $L \cong 1$ ) и градиентом обменной связи Fe-B, определяющим деформацию  $u_{33}$  кубической решётки.

7. Одноосная деформация  $u_{33}$  определяет локальную ФМА, поле которой  $B_A \propto u_{33} S_f^2(T)$  прямо связано с вектором момента  $\mathbf{J}$  РЗИ и выражается через его спин  $S_f(T)$ , сильно зависящий от  $T$ .

8. Интерпретация данных [7] для  $B_A(T)$  по рассчитанной формуле  $B_A \propto (1 + AT)^{-2}$  дает согласие теории с экспериментом.

## ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. С. В. Вонсовский, *Магнетизм* (Москва: Наука: 1971).
2. К. Тейлор, М. Дарби, *Физика редкоземельных соединений* (Москва: Мир: 1974) (пер. с англ.).
3. К. П. Белов, *Магнитные превращения* (Москва: Гос. издат. физ.-мат. лит.: 1959).
4. А. И. Мицек, В. Н. Пушкарь, *Металлофиз. новейшие технол.*, **37**, № 4: 433 (2015).
5. А. В. Вершинин, В. В. Сериков, Н. М. Клейнерман, Н. В. Мушников, Е. Г. Герасимов, В. Г. Гавико, А. В. Прошкин, *Физ. мет. металловед.*, **115**, № 12: 1276 (2014).
6. А. И. Мицек, В. Н. Пушкарь, *Металлофиз. новейшие технол.*, **38**, № 7: 853 (2016).
7. А. В. Андреев, А. В. Дерягин, Н. В. Кудреватых, Н. В. Мушников, В. А. Реймер, С. В. Терентьев, *ЖЭТФ*, **90**, № 3: 1042 (1986).
8. Дж. Смарт, *Эффективное поле в теории магнетизма* (Москва: Мир: 1968) (пер. с англ.).
9. В. М. Федина, Р. Е. Гладышевский, *Укр. хим. журнал*, **80**, № 1/2: 7 (2014).
10. Г. П. Брехаря, Е. А. Харитоновна, Е. В. Гуляева, *Успехи физики металлов*, **15**, № 1: 35 (2014).
11. Y. Pan, *Phys. Rev. Lett.*, **111**, No. 20: 20206 (2013).
12. А. В. Пушин, А. А. Попов, В. Г. Пушин, *Физ. мет. металловед.*, **113**, № 3: 299 (2012).
13. G. Li, Y. Y. Wang, P. K. Liaw, Y. C. Li, and R. P. Liu, *Phys. Rev. Lett.*, **109**, No. 12: 125501 (2012).
14. А. Е. Теплых, Ю. Г. Чукалкин, С. Г. Богданов, Ю. Н. Скрябин, Н. В. Кудреватых, С. В. Андреев, А. С. Волегов, А. И. Козлов, Е. Чой, А. Н. Пирогов, *Физ. мет. металловед.*, **113**, № 6: 597 (2012).
15. А. В. Дерягин, *Успехи физических наук*, **120**, № 3: 391 (1976).

## REFERENCES

1. S. V. Vonsovsky, *Magnetism* (Moscow: Nauka: 1971) (in Russian).
2. K. N. R. Taylor and M. I. Darby, *Physics of Rare Earth Solids* (London: Chapman and Hall LTD: 1972).
3. K. P. Belov, *Magnetic Transformations* (Moscow: Gos. Izd. Fiz.-Mat. Lit.: 1959) (in Russian).
4. O. I. Mitsek and V. N. Pushkar, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **37**, No. 4: 433 (2015) (in Russian).
5. A. V. Vershinin, V. V. Serikov, N. M. Kleinerman, N. V. Mushnikov, E. G. Gerasimov, V. G. Gaviko, and A. V. Proshkin, *Fiz. Met. Metalloved.*, **115**, No. 12: 1276 (2014) (in Russian).
6. O. I. Mitsek and V. N. Pushkar, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **38**, No. 7: 853 (2016) (in Russian).

7. A. V. Andreev, A. V. Deryagin, N. V. Kudrevatykh, N. V. Mushnikov, V. A. Reimer, and S. V. Terentiev, *Zh. Eksp. Teor. Fiz.*, **90**, No. 3: 1042 (1986) (in Russian).
8. J. Smart, *Effective Field in Theories of Magnetism* (Philadelphia–London: W. B. Saunders Company: 1966).
9. V. M. Fedina and P. E. Gladyshevskiy, *Ukr. Khim. Journal*, **80**, Nos. 1/2: 7 (2014) (in Russian).
10. G. P. Brekharya, E. A. Kharitonova, and T. V. Gulyaeva, *Uspehi Fiziki Metallov*, **15**, No. 1: 35 (2014) (in Russian).
11. Y. Pan, *Phys. Rev. Lett.*, **111**, No. 20: 20206 (2013).
12. A. V. Pushin, A. A. Popov, and V. G. Pushin, *Fiz. Met. Metalloved.*, **113**, No. 3: 299 (2012) (in Russian).
13. G. Li, Y. Y. Wang, P. K. Liaw, Y. C. Li, and R. P. Liu, *Phys. Rev. Lett.*, **109**, No. 12: 125501 (2012).
14. A. E. Teplich, Yu. G. Chukalkin, S. G. Bogdanov, Yu. N. Skryabin, N. V. Kudrevatih, S. V. Andreev, A. S. Volegov, A. I. Kozlov, E. Choy, and A. N. Pirogov, *Fiz. Met. Metalloved.*, **113**, No. 6: 597 (2012) (in Russian).
15. A. V. Deryagin, *Uspekhi Fiz. Nauk*, **120**, No. 3: 391 (1976) (in Russian).