

Электронная структура интерметаллидов $\text{Ce}_2\text{Fe}_{17}$ и $\text{Ce}_2\text{Fe}_{15.3}\text{M}_{1.7}$ ($\text{M} = \text{Al}$ и Si): эксперимент и теория

© А.В. Лукоянов^{*,**}, А.С. Шкварин^{*}, Ю.В. Князев^{*}, Ю.И. Кузьмин^{*}, А.Г. Кучин^{*},
Н.Н. Ефремова^{*}, Л.Д. Финкельштейн^{*}, И.А. Некрасов^{***}, В.И. Анисимов^{*}

^{*} Институт физики металлов Уральского отделения Российской академии наук,
620041 Екатеринбург, Россия

^{**} Уральский государственный технический университет (УПИ),
620002 Екатеринбург, Россия

^{***} Институт электрофизики Уральского отделения Российской академии наук,
620046 Екатеринбург, Россия

(Поступила в Редакцию 4 апреля 2006 г.)

Проведены теоретические расчеты электронной структуры интерметаллических соединений $\text{Ce}_2\text{Fe}_{17}$ и $\text{Ce}_2\text{Fe}_{15.3}\text{M}_{1.7}$ ($\text{M} = \text{Al}$ и Si) в приближении локальной электронной спиновой плотности. Показано, что существенное увеличение температуры Кюри при внесении примесей Al и Si сопровождается пропорциональным увеличением параметров обменных взаимодействий J_{ij} в модели Гейзенберга для ионов Fe в структурных позициях 6c. На основе результатов расчета электронной структуры предложена интерпретация экспериментальной оптической проводимости для данных систем. Из анализа рентгеновских L_3 -спектров поглощения для ионов Ce получены экспериментальные значения валентностей, которые свидетельствуют о том, что церий в данных интерметаллидах находится в состоянии промежуточной валентности.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (гранты № 05-02-17244, 05-02-16301, 04-02-16096), Совета по грантам Президента Российской Федерации для поддержки ведущих научных школ (грант НШ-1026.2003.2), программы Президиума РАН „Квантовая макрофизика“ и программы УрО РАН „Сильнокоррелированные электроны в полупроводниках, металлах, сверхпроводниках и магнитных материалах“. А.В.Л. и И.А.Н. благодарят за поддержку Фонд „Династия“ и Международный центр фундаментальной физики (г. Москва). И.А.Н. также благодарит Фонд содействия отечественной науке за поддержку в рамках программы для молодых кандидатов наук Российской академии наук на 2005 г. и грант Президента РФ МК-2118.2005.02.

PACS: 71.20.-b, 71.20.Eh, 78.70.Dm

1. Введение

Редкоземельные интерметаллические соединения типа $R_2\text{Fe}_{17}$ (R — редкоземельный элемент) известны большими магнитными моментами и сравнительно низкими температурами Кюри T_C [1]. Значения T_C увеличиваются после небольшого частичного замещения железа алюминием, кремнием, галлием и др. [1,2] или внедрения атомов водорода, азота, углерода [3]. Модифицированные таким способом соединения $R_2\text{Fe}_{17}$ становятся пригодными для изготовления высокоэнергоемких и сравнительно дешевых постоянных магнитов.

В настоящее время существуют различные предположения относительно механизма увеличения T_C в сплавах замещения $R_2\text{Fe}_{15.3}\text{M}_{1.7}$, $\text{M} = \text{Al}$ и Si . Первоначально предполагалось, что рост T_C обусловлен расширением кристаллической решетки и как следствие увеличением межатомных расстояний Fe–Fe [1]. В этом подходе исходили из того, что обменные взаимодействия Fe–Fe положительно или отрицательно, если межатомные расстояния больше или меньше критического значения 0.25 nm [4]. Поскольку в бинарных сплавах $R_2\text{Fe}_{17}$ расстояния между соседними атомами железа находятся вблизи этого значения, увеличение или уменьшение его при легировании или под давлением будет вызывать соответственно рост или уменьшение T_C [2]. Однако

при легировании рядом элементов, например кремнием, наблюдался рост T_C при сжимающейся решетке, что противоречило изложенным в работе [4] представлениям. Альтернативный вариант — учет значений плотности состояний вблизи уровня Ферми — позволяет объяснить рост T_C сплавов замещения $R_2\text{Fe}_{17-x}\text{M}_x$ независимо от характера параметров решетки [3,5–7]. Однако подход к объяснению магнитных параметров интерметаллидов редкоземельных металлов с железом, имеющих важное практическое значение, с точки зрения параметров электронной структуры пока не получил в литературе должного развития. Между тем компьютерное моделирование электронных и магнитных параметров из первых принципов [8] позволяет не только объяснить уже известные экспериментальные значения, но и в принципе предсказать свойства новых интерметаллидов [9].

В настоящей работе проведено комплексное экспериментальное и теоретическое исследования магнитных и электронных характеристик соединений $\text{Ce}_2\text{Fe}_{17}$ и $\text{Ce}_2\text{Fe}_{15.3}\text{M}_{1.7}$. Приводятся экспериментальные результаты магнитных исследований, измерения оптической проводимости и рентгеновских L_3 -спектров поглощения Ce. Теоретическая интерпретация полученных экспериментальных данных проведена на основе зонных расчетов из первых принципов электронной структуры данных систем.

2. Электронная структура

Интерметаллид $\text{Ce}_2\text{Fe}_{17}$ кристаллизуется в ромбоэдрической структуре $\text{Th}_2\text{Zn}_{17}$ -типа (пространственная группа симметрии $R\bar{3}m$, см. рис. 1). Структурные параметры для соединений $\text{Ce}_2\text{Fe}_{17}$ и $\text{Ce}_2\text{Fe}_{15.3}\text{M}_{1.7}$ сообщались в работах [6,10]. При внесении в $\text{Ce}_2\text{Fe}_{17}$ примеси Al наблюдается увеличение параметров a , c и, следовательно, объема элементарной ячейки V , в случае примеси Si параметр a уменьшается, параметр c увеличивается, а объем элементарной ячейки V становится меньше [6,11]. Следует отметить, что обычно частичное замещение в $R_2\text{Fe}_{17}$ ионов Fe ионами Si приводит к уменьшению параметра c [2,5,6,12,13]. Ионы Fe занимают в $R_2\text{Fe}_{17}$ четыре неэквивалентные кристаллографические позиции: $6c$, $9d$, $18h$, $18f$ [1]. В исследованных образцах $\text{Ce}_2\text{Fe}_{15.3}\text{Al}_{1.7}$ ионы Al замещают Fe преимущественно в позиции $18h$ симметрии, в меньшей степени — $18f$ и $6c$ и отсутствуют в позициях $9d$. В свою очередь ионы Si сильнее заселяют позиции $18h$, очень слабо заселяют позиции $18f$ и $9d$ и полностью отсутствуют в $6c$ [10]. Аналогичная ситуация наблюдается в интерметаллидах $\text{Y}_2\text{Fe}_{17-x}\text{M}_x$ [12], $\text{Er}_2\text{Fe}_{17-x}\text{Al}_x$ [13]. Температура Кюри составляет для $\text{Ce}_2\text{Fe}_{15.3}\text{Al}_{1.7}$ и $\text{Ce}_2\text{Fe}_{15.3}\text{Si}_{1.7}$ 314 и 386 К соответственно [6].

В работе [10] методами нейтронной дифракции для $\text{Ce}_2\text{Fe}_{17-x}\text{M}_x$ были найдены дробные заселенности узлов кристаллической решетки, в которых ионы Al и Si замещают Fe. Поскольку примесям замещения Al, Si и т.д. соответствует нецелая заселенность симметричных позиций железа, для моделирования электронной структуры псевдобинарных соединений $\text{Ce}_2\text{Fe}_{15.3}\text{M}_{1.7}$ в настоящей работе использовался подход „эффективного“ легирования. Присутствие примеси в данном подходе учитывается только через изменение кристаллической

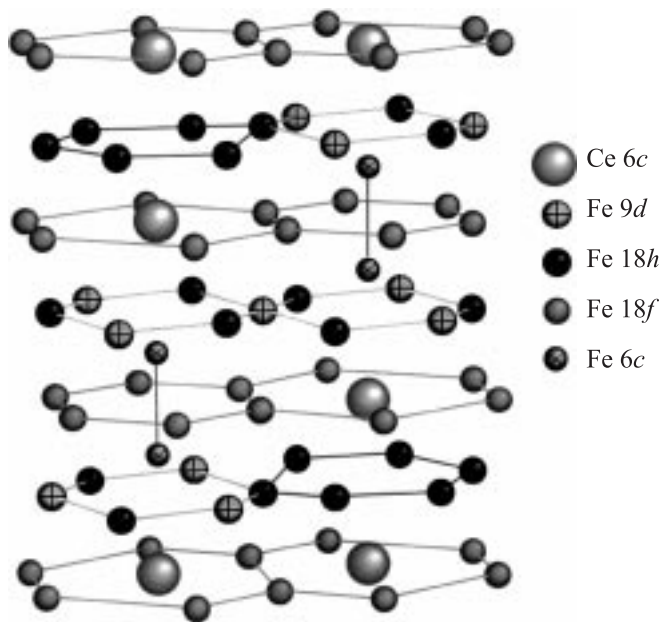


Рис. 1. Кристаллическая структура интерметаллида $\text{Ce}_2\text{Fe}_{17}$.

структуры исходного стехиометрического соединения, а атомы примеси в явном виде не рассматриваются. Данный подход предпочтительнее альтернативного метода, когда явным образом часть атомов Fe замещается атомами примеси в стехиометрических позициях, поскольку в последнем случае размеры сверхъядейки ограничивают возможные концентрации примеси (см., например, для $\text{Nd}_2\text{Fe}_{17-x}\text{Al}_x$ и $\text{Nd}_2\text{Fe}_{17-x}\text{Si}_x$ [14,15]).

В рамках теории функционала электронной плотности [16] в приближении локальной электронной спиновой плотности LSDA (Local Spin Density Approximation) [17] без учета спин-орбитального взаимодействия были выполнены самосогласованные расчеты электронной структуры интерметаллидов $\text{Ce}_2\text{Fe}_{17}$ и $\text{Ce}_2\text{Fe}_{15.3}\text{M}_{1.7}$. Расчеты были проведены с помощью программного пакета TB-LMTO-ASA (Tight Binding Linear Muffin-Tin Orbitals–Atomic Sphere Approximation — Метод сильной связи в базисе линейризованных MT орбиталей в приближении атомных сфер) версии 47 [18]. Использовалась сетка из 32 неприводимых k -точек в первой зоне Бриллюэна (полное число k -точек — $8 \times 8 \times 8 = 216$). В орбитальный базис были включены маффин-тин-орбитали, соответствующие $6s$ -, $6p$ -, $5d$ - и $4f$ -состояниям Ce, а также $4s$ -, $4p$ - и $3d$ -Fe. Радиус атомной сферы Ce составлял $R(\text{Ce}) = 3.1$ а.е., для Fe — $R(\text{Fe}) = 2.6$ а.е. Для $5p$ -, $4f$ -состояний Ce и $3d$ -состояний Fe энергетическая точка линеаризации МТО была зафиксирована в центре тяжести соответствующих зон. Для полного заполнения объема элементарной ячейки были введены пустые сферы — атомные сферы, не содержащие „ядра“. В расчетах электронной структуры интерметаллидов моделировалось ферромагнитное коллинеарное упорядочение локальных магнитных моментов ионов Fe. Необходимо отметить, что для $\text{Ce}_2\text{Fe}_{17}$ при высоких температурах характерны более сложные типы магнитного упорядочения [4].

На рис. 2 представлены полная $N(E)$ и парциальные плотности $4f$ - и $5d$ -состояний Ce, а также $3d$ - и $4p$ -плотности состояний Fe для различных типов ионов железа интерметаллидов $\text{Ce}_2\text{Fe}_{17}$ и $\text{Ce}_2\text{Fe}_{15.3}\text{M}_{1.7}$. Поскольку основной вклад в $N(E)$ состояний вносят $3d$ -состояния различных типов ионов железа, профиль энергетической зависимости $N(E)$ сходен по форме с плотностью состояний чистого Fe в ОЦК фазе [19]. Мощный узкий пик в районе $+1$ eV образован незаполненными $4f$ -состояниями Ce для проекции спина вверх, более широкая зона $4f$ -состояний Ce для проекции спина вниз располагается на $+0.6$ eV. $5d$ -состояния Ce практически не заселены (табл. 1) и образуют протяженную зону выше уровня Ферми. Вид плотности состояний слабо зависит от кристаллографического типа ионов железа и практически идентичен для всех случаев, хотя можно отметить перераспределение $N(E)$ на уровне Ферми в зависимости от типа иона железа. Влияние эффектов гибридизации обсуждалось в [11] как возможная причина увеличения T_C в интерметаллидах при внесении примесей.

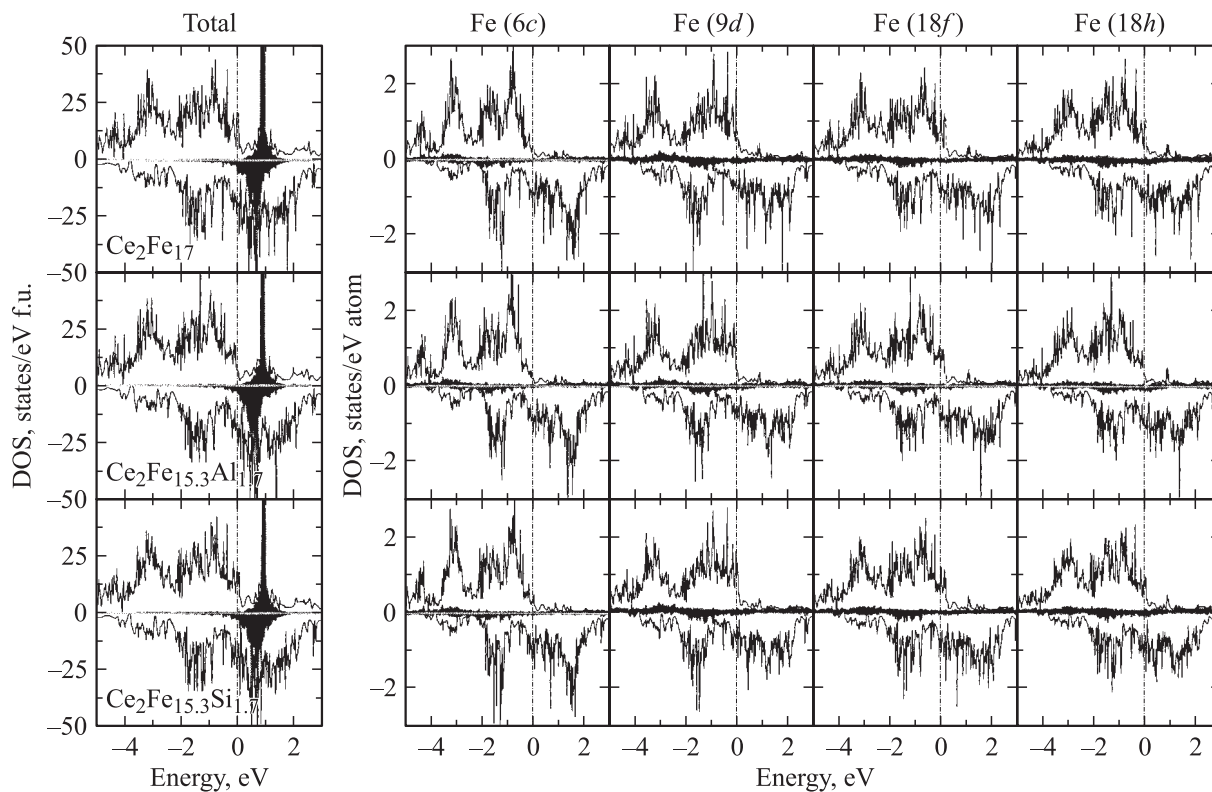


Рис. 2. Полные (слева) и парциальные для ионов Fe (справа) плотности состояний в интерметаллидах Ce_2Fe_{17} и $Ce_2Fe_{15.3}M_{1.7}$ ($M = Al$ и Si) из LSDA расчета. Затемнение на рисунках слева представляет вклад $4f$ -состояний Ce в общую плотность состояний, на рисунках справа — вклад $4p$ -состояний Fe.

3. Экспериментальная и теоретическая оценки валентности ионов церия

Рентгеновские Ce L_3 -спектры поглощения (электронный дипольный переход $2p \rightarrow 5d$) были получены на вакуумном рентгеновском спектрометре APC-КД-2 с регистрацией координатным детектором. В качестве

кристалла-анализатора использовалась плоскость $(10\bar{1}1)$ изогнутого монокристалла кварца с радиусом кривизны 1.940 м. Спектры измерялись во втором порядке отражения с линейной дисперсией 15.8 eV/mm и разрешением $E/\Delta E \sim 8500$. Для определения значения валентности применялось традиционное разложение сложного спектра на комбинацию функций Лоренца и арктангенса,

Таблица 1. Величины магнитных моментов ионов (M, μ_B) и заселенности s -, p -, d - и f -оболочек ионов Ce и Fe в Ce_2Fe_{17} и $Ce_2Fe_{15.3}M_{1.7}$ ($M = Al$ и Si) с различными проекциями спинов

Соединение	Ион	M, μ_B	s^\uparrow	p^\uparrow	d^\uparrow	f^\uparrow	s^\downarrow	p^\downarrow	d^\downarrow	f^\downarrow
Ce_2Fe_{17}	Ce(6c)	-0.61	0.11	0.11	0.53	0.29	0.13	0.08	0.73	0.72
	Fe(6c)	2.47	0.25	0.27	4.48	—	0.26	0.31	1.96	—
	Fe(9d)	2.06	0.31	0.33	4.33	—	0.32	0.36	2.24	—
	Fe(18f)	2.25	0.28	0.28	4.39	—	0.28	0.31	2.11	—
	Fe(18h)	2.15	0.30	0.29	4.36	—	0.29	0.31	2.19	—
$Ce_2Fe_{15.3}Al_{1.7}$	Ce(6c)	-0.67	0.11	0.10	0.49	0.26	0.12	0.07	0.71	0.74
	Fe(6c)	2.44	0.26	0.28	4.49	—	0.27	0.32	2.00	—
	Fe(9d)	2.27	0.31	0.33	4.44	—	0.32	0.36	2.12	—
	Fe(18f)	2.34	0.28	0.28	4.45	—	0.29	0.31	2.08	—
	Fe(18h)	2.33	0.31	0.29	4.46	—	0.30	0.31	2.10	—
$Ce_2Fe_{15.3}Si_{1.7}$	Ce(6c)	-0.62	0.11	0.11	0.54	0.29	0.13	0.07	0.74	0.73
	Fe(6c)	2.4	0.26	0.29	4.47	—	0.27	0.33	2.02	—
	Fe(9d)	2.09	0.32	0.34	4.36	—	0.32	0.37	2.23	—
	Fe(18f)	2.24	0.28	0.29	4.40	—	0.28	0.31	2.13	—
	Fe(18h)	2.18	0.30	0.29	4.37	—	0.30	0.31	2.17	—

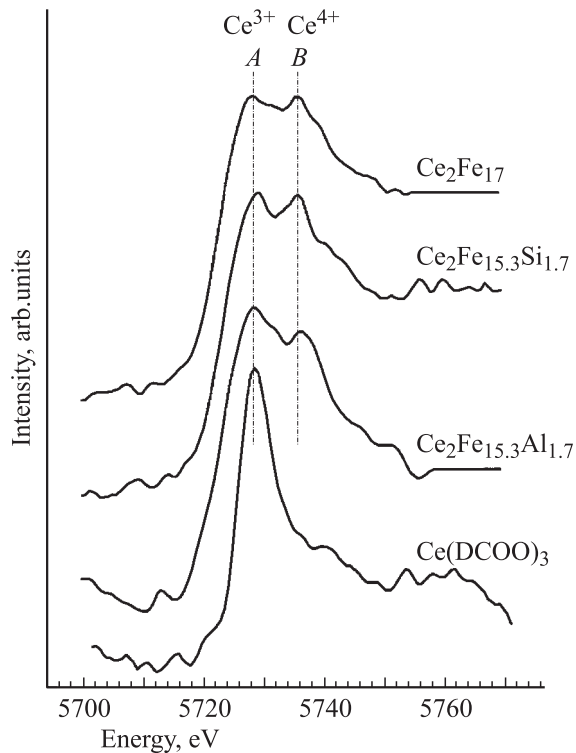


Рис. 3. Рентгеновские $Ce L_3$ -спектры поглощения от Ce_2Fe_{17} и $Ce_2Fe_{15.3}M_{1.7}$ ($M = Al$ и Si).

чтобы моделировать процесс перехода электрона после поглощения рентгеновского кванта в связанные состояния и непрерывный спектр соответственно [20].

Площади, заключенные под кривыми, описываемыми функциями Лоренца ($S_{Ce^{+3}}$ и $S_{Ce^{+4}}$), пропорциональны числу атомов с разной валентностью. Валентность церия (V_{Ce}) вычислялась по формуле

$$V_{Ce} = 3 + [S_{Ce^{+4}} / (S_{Ce^{+3}} + S_{Ce^{+4}})]. \quad (1)$$

На рис. 3 показаны рентгеновские L_3 -спектры поглощения церия в Ce_2Fe_{17} и $Ce_2Fe_{15.3}M_{1.7}$, а также в эталонном соединении трехвалентного церия (Ce^{+3})— $Ce(DCOO)_3$ (максимум А).

Из сопоставления спектров видно, что основной максимум А в $Ce L_3$ -спектрах поглощения исследуемых соединений проявляется при энергии $E = 5728.2 \pm 0.02$ eV, которая в пределах точности измерений совпадает с энергетическим положением сигнала от Ce^{+3} в эталонном соединении $Ce(DCOO)_3$. Максимум В спектра поглощения, расположенный при энергии $E = 5735.8$ eV на расстоянии $E = 7.6$ eV от максимума А, соответствует сигналу Ce^{+4} в металлических системах.

Разложение спектров показало, что валентность церия в сплавах Ce_2Fe_{17} и $Ce_2Fe_{15.3}Si_{1.7}$ равна +3.30, а в $Ce_2Fe_{15.3}Al_{1.7}$ наблюдается понижение валентности до +3.25, что можно связать с увеличением объема элементарной ячейки и, следовательно, расстояний $Ce-Fe$.

Причиной повышения валентности неустойчивых R ионов в интерметаллических соединениях с $3d$ -элементами является наличие ионной составляющей в межатомном взаимодействии (на фоне основного металлического взаимодействия), определяемой разностью электроотрицательностей R и M элементов и акцепторным характером d -оболочки элементов IV периода [21]. Электроотрицательности элементов, из которых состоят исследуемые соединения, следующие: Ce — 1.08, Fe — 1.64, Si — 1.74, Al — 1.46. Из сравнения электроотрицательностей видно, что церий может служить донором электронов по отношению к остальным элементам. Появление ионной составляющей приводит к уменьшению объема элементарной ячейки по отношению к объему, вычисленному по металлическим радиусам. Повышение валентности церия вызывает дополнительное сжатие объема по сравнению с другими R элементами, и это проявляется в отклонениях кристаллической решетки a и c от экстраполированного хода, определяемого лантаноидным сжатием (рис. 1 в работе [22]).

По современным представлениям, состояние с промежуточной валентностью Ce в металлических сплавах и соединениях с d -металлами обусловлено не электронным $4f \rightarrow 5d$ переходом, как в других лантаноидах с неустойчивой валентностью, а, скорее, делокализацией самих $4f$ -состояний за счет перекрытия $4f$ -волновых функций на разных узлах [23–25]. В [24] высказано предположение, что четырехвалентный церий в металле происходит от первой возбужденной конфигурации атома $Ce 4f^2 6s^2$, а не от следующей возбужденной конфигурации $4f^0 5d^2 6s^2$, как, например в CeO_2 , причем делокализация $4f$ -электрона при переходе от основной конфигурации $4f^1 5d^1 6s^2$ к конфигурации $4f^2 6s^2$ связана с известным эффектом „просачивания“ f -электронов через центробежный барьер. Это приводит к резкому изменению радиуса и энергии $4f$ -состояний при малом возмущении параметров атома [25].

В твердом теле электронная конфигурация свободного атома $Ce 4f^2 6s^2$ вряд ли реализуется и привлекается здесь лишь для обоснования возможности сохранения электроном f -характера после его делокализации. Если в случае других валентно-неустойчивых лантаноидов процесс делокализации f -электрона непременно сопровождается изменением его симметрии ($4f \rightarrow 5d$ переход), то в металлических соединениях церия более корректно представить процесс делокализации как электронный переход $4f_{loc} \rightarrow 4f_{deloc}$.

Зонный расчет в настоящей работе показывает, что в исследованных соединениях заселенность $4f$ -состояний церия действительно не изменяется по сравнению с γ - Ce , оставаясь вблизи 1 (при этом точно разделить вклады $4f_{loc}$ и $4f_{deloc}$ в расчете LSDA не удается), хотя $Ce L_3$ -спектры и физические свойства соединений свидетельствуют об изменении валентности церия.

Промежуточная валентность церия, кроме исследованных соединений, была ранее обнаружена в других металлических соединениях (см., например, [21,22,26]).

Замечено, что значение промежуточной валентности церия в металлических соединениях не превышает величины ~ 3.4 . Попытка объяснить данный феномен сделана в работе [27].

4. Оптическая проводимость

Экспериментальные кривые оптической проводимости $\sigma(\omega)$ для Ce_2Fe_{17} и $Ce_2Fe_{15.3}M_{1.7}$ были приведены в работах [6,28], детали эксперимента изложены в [28]. На рис. 4, *a* представлена экспериментальная кривая оптической проводимости для Ce_2Fe_{17} [28]. В области межзонного поглощения наблюдается один асимметричный пик около 1–2 eV с резким низкоэнергетическим краем и пологим спадом в высокоэнергетической части спектра. Поскольку в [28] было показано, что кривые оптической проводимости для соединений Ce_2Fe_{17} и $Ce_2Fe_{15.3}M_{1.7}$ различаются незначительно, в настоящей работе будут рассматриваться только оптические характеристики интерметаллида Ce_2Fe_{17} .

Используя полученные выше парциальные плотности состояний для церия и железа, можно оценить вклад от межзонных переходов в оптическую проводимость $\sigma(\omega)$. Для моделирования $\sigma(\omega)$ использовалась формула Берглунга–Спайсера [29], согласно которой теоретическая кривая оптической проводимости представляется в виде суммы всех межзонных переходов в соединении; при этом учитываются только прямые переходы с сохранением волнового вектора \mathbf{k} и дипольные правила отбора по орбитальному квантовому числу. Применение данной формулы основано на предположении, что рассчитанные плотности состояний правильно описывают реальные электронные состояния интерметаллидов, а процессы рассеяния влияют незначительно. Хорошее согласие теоретической и экспериментальной кривых оправдывает справедливость этого предположения. Данный подход ранее успешно применялся для расчета электронной структуры Ce_2Fe_{17} (в приближении локальной электронной плотности) [30], а также для других интерметаллидов данной серии Pr_2Fe_{17} и Gd_2Fe_{17} [31].

Все парные свертки были просуммированы в соответствии с количеством ионов различных типов в элементарной ячейке. Для редкоземельных атомов учитывались переходы между $R-4f$ и $R-5d$ состояниями, для атомов железа — между $Fe-3d$ и $Fe-4p$, а также $Fe-4s$ и $Fe-4p$ состояниями. Электронные состояния $Ce-6s$ и $Ce-6p$ в $R-T$ интерметаллидах практически не заполнены (заселенности приведены в табл. 1), поэтому вкладом от переходов данного типа можно пренебречь.

Теоретическая кривая оптической проводимости интерметаллида Ce_2Fe_{17} приведена на рис. 4, *b*. Расчет показал, что основной вклад в $\sigma(\omega)$ вносят переходы между $4p-3d$ состояниями ионов железа, а также между $4f-5d$ состояниями ионов церия, при этом главные особенности экспериментальной кривой $\sigma(\omega)$ воспроизводятся теоретической. Переходы $4p-3d$ типа на ионах

железа формируют широкую полосу с длинным пологим склоном в высокоэнергетической области (до 8 eV), $4f-5d$ переходы на ионах церия вносят меньший по интенсивности вклад на интервале до 5 eV. Роль $4s-4p$ переходов в ионах Fe незначительна. Кроме того, на интервале от 0 до 4 eV определяющим является вклад переходов электронов с проекцией спина вниз (рис. 4, *c*)

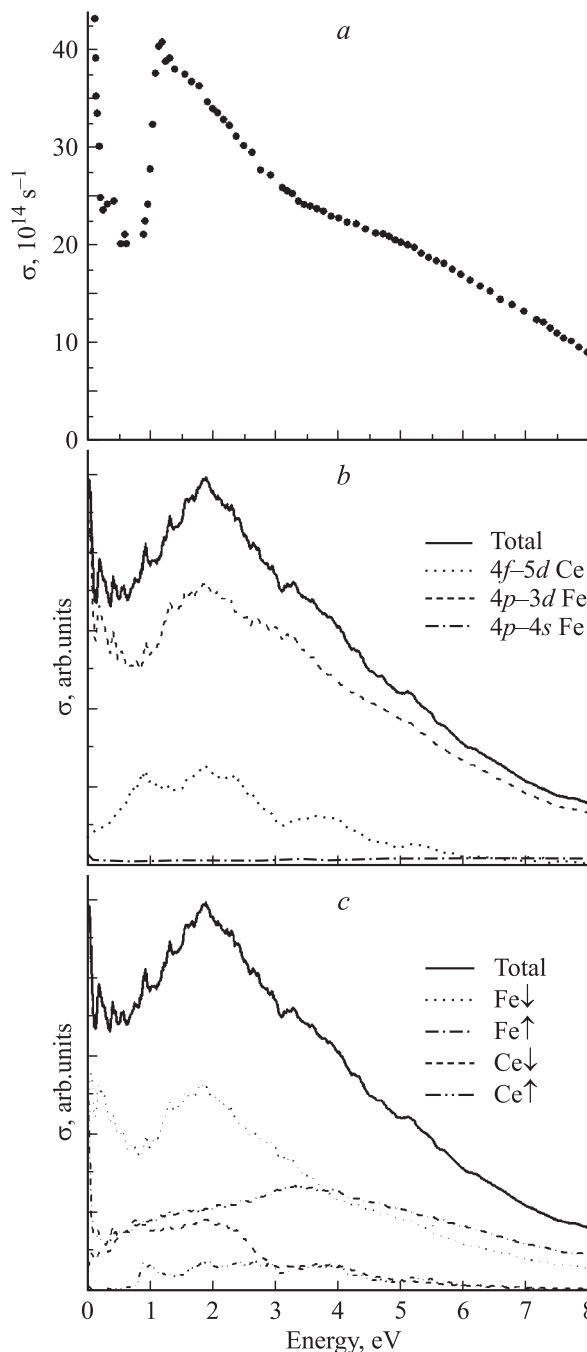


Рис. 4. *a* — экспериментальная кривая оптической проводимости для Ce_2Fe_{17} . *b* — теоретическая кривая оптической проводимости и вклады различных оптических переходов (от $4f-5d$ переходов на ионах Ce, $4p-3d$ и $4p-4s$ переходов на ионах Fe. *c* — вклады в теоретическую кривую от оптических переходов с различными проекциями спинов на ионах Ce и Fe.

Таблица 2. Величины обменных интегралов J_{ij} (meV) в парах ионов Fe в различных симметричных позициях для интерметаллидов $\text{Ce}_2\text{Fe}_{17}$ и $\text{Ce}_2\text{Fe}_{15.3}\text{M}_{1.7}$ ($M = \text{Al}, \text{Si}$)

Соединение	Fe(6c)–Fe(6c)	Fe(9d)–Fe(9d)	Fe(18f)–Fe(18f)	Fe(18h)–Fe(18h)
$\text{Ce}_2\text{Fe}_{17}$	44	2	20	22
$\text{Ce}_2\text{Fe}_{15.3}\text{Al}_{1.7}$	50	5	12	29
$\text{Ce}_2\text{Fe}_{15.3}\text{Si}_{1.7}$	56	5	12	15

для $4f-5d$ Ce и $4p-3d$ и $4p-4s$ Fe переходов. Для больших энергий ($E > 3.5 \text{ eV}$) вклады для электронов с проекцией спина вверх и вниз примерно одинаковы для переходов на Ce и Fe.

Сравнение показывает, что суперпозиция всех сверток довольно хорошо качественно воспроизводит поведение экспериментальной кривой оптической проводимости. Детальный анализ вкладов дипольных переходов различного типа в теоретическую кривую оптической проводимости позволяет качественно интерпретировать опытную зависимость $\sigma(\omega)$.

5. Магнитные параметры

Магнитные моменты ионов и заселенности состояний, полученные в результате LSDA расчетов, представлены в табл. 1. Для $\text{Ce}_2\text{Fe}_{17}$ полный магнитный момент $35.98 \mu_B$ на элементарную ячейку согласуется с экспериментальной оценкой намагниченности $32.0 \mu_B$ при 4.2 K [32]. Расчеты электронной структуры показывают, что метод LSDA в рамках подхода TB-LMTO–ASA дает результаты, хорошо воспроизводимые другими методами [33,34]. В отдельных работах было показано (см., например, [33]), что $4f$ -электроны Ce коллективизированы, вследствие чего локальные приближения (такие как LSDA) дают хорошие результаты. Локализованное или коллективизированное поведение электронов валентной оболочки напрямую определяет валентность иона. Гибридизация делокализованных $4f$ -электронов ионов Ce с $3d$ -электронами Fe, по-видимому, приводит к уменьшению среднего момента иона Fe в сплавах $\text{Ce}_2\text{Fe}_{15.3}\text{M}_{1.7}$ по сравнению с соединениями $R_2\text{Fe}_{15.3}\text{M}_{1.7}$, в которых у ионов $R = \text{Y}, \text{Lu}$ стабильная валентность (табл. в [6]). Механизм такого влияния в настоящее время не изучен.

В $R-T$ интерметаллидах присутствуют три типа межузельных обменных взаимодействий: $R-R$ — взаимодействия между магнитными моментами в подрешетке редкоземельных элементов R , $T-T$ — взаимодействия в подрешетке переходных элементов T , а также межузельные обменные взаимодействия $R-T$ -типа. Взаимодействия $T-T$ положительны по знаку и приводят к формированию ферромагнитной связи между $3d$ -моментами. Именно это взаимодействие главным образом определяет температурную зависимость макроскопической намагниченности и величину T_C конкретного $R-T$ интерметаллида. Самым слабым по величине

взаимодействием, как правило, является взаимодействие между локальными спиновыми моментами редкоземельных металлов $R-R$. Достаточно малым также является и косвенное $R-T$ взаимодействие. Экспериментальные и теоретические оценки данного вида обменного взаимодействия в интерметаллидах в настоящее время представляют серьезную проблему. Общепринятым является подход, предложенный в работе [35], при котором $R-T$ обменным взаимодействием пренебрегают, поскольку во многих расчетных и экспериментальных статьях [36–38] показано, что величина косвенного взаимодействия J_{RT} мала и уменьшается с увеличением концентрации переходных $3d$ -элементов. Так, для серии $R_2\text{Fe}_{17}$ интерметаллидов величина J_{RT} составляет менее 11 K (0.9 meV) на R -ион [37] и практически не зависит от концентрации примеси (вплоть до $x = 10$ в соединениях $\text{Ho}_2\text{Fe}_{17-x}\text{Al}_x$ [38]).

В настоящей работе на основании проведенных расчетов электронной структуры $\text{Ce}_2\text{Fe}_{17}$ и $\text{Ce}_2\text{Fe}_{15.3}\text{M}_{1.7}$ получены величины параметра обменного взаимодействия J_{ij} в модели Гейзенберга в подрешетке ионов железа [39]. В табл. 2 приведены значения J_{ij} для узлов одинаковой симметрии в исследованных интерметаллидах. Для интерпретации полученных обменных взаимодействий необходимо обратиться к обсуждавшимся выше заселенностям примесей узлов различной симметрии. В случае обменного взаимодействия $9d-9d$ и $18f-18f$ в соответствующих позициях примеси полностью отсутствуют или представлены слабо, поэтому обменные взаимодействия для Fe в $\text{Ce}_2\text{Fe}_{15.3}\text{Al}_{1.7}$ и $\text{Ce}_2\text{Fe}_{15.3}\text{Si}_{1.7}$ одинаковы. Максимальная концентрация примесей обнаружена в позициях $18h$, что предполагает уменьшение обменного взаимодействия, однако увеличение (в случае Si — уменьшение параметра a) постоянных решетки может привести к обратному эффекту. Главным эффектом внесения примесей является резкое увеличение обменного взаимодействия между узлами $6c$ симметрии. При этом в дополнение к выводу работы [10] о пропорциональном увеличении температуры Кюри и расстояния в „гантельных“ ($6c$) позициях железа в интерметаллиде $\text{Ce}_2\text{Fe}_{17}$ при внесении примесей Al и Si можно добавить, что увеличение T_C также пропорционально росту величины параметра обменного взаимодействия в „гантельных“ позициях. Возможно, что указанный механизм влияния p -примесей на T_C интерметаллидов работает также и в случае других сплавов $R_2(\text{Fe},\text{Si})_{17}$ [2,5,6,10,28].

6. Заключение

В работе исследованы электронная структура, рентгеновские L_3 -спектры поглощения церия, оптическая проводимость и обменные взаимодействия в интерметаллических соединениях Ce_2Fe_{17} и $Ce_2Fe_{15.3}M_{1.7}$. Из L_3 -спектров поглощения Ce получены экспериментальные значения промежуточных валентностей Ce в исследованных интерметаллидах. Анализ параметров обменного взаимодействия магнитных моментов ионов железа в различных симметричных позициях показал, что существенное увеличение температуры Кюри при внесении примесей Al и Si сопровождается пропорциональным увеличением параметров обменных взаимодействий J_{ij} для ионов Fe в структурных позициях bc .

Список литературы

- [1] K.H.J. Buschow. Handbook of Magnetic Materials **10**, 463 (1997); K.H.J. Buschow. Rep. Prog. Phys. **54**, 1123 (1991).
- [2] В.И. Воронин, А.Г. Кучин, В.П. Глазков, Д.П. Козленко, Б.Н. Савенко. ФТТ **46**, 299 (2004).
- [3] S.S. Jaswal, W.B. Yelon, G.C. Hadjipanayis, Y.Z. Wang, D.J. Sellmyer. Phys. Rev. Lett. **67**, 644 (1991).
- [4] D. Givord, R. Lemaire. IEEE Trans. Magn. **MAG-10**, 109 (1974).
- [5] А.Г. Кучин, Н.И. Коуров, Ю.В. Князев, Н.М. Клейнерман, В.В. Сериков, Г.В. Иванова, А.С. Ермоленко. ФММ **79**, 41 (1995).
- [6] Yu.V. Knyazev, A.G. Kuchin, Yu.I. Kuzmin. J. Alloys Comp. **327**, 34 (2001).
- [7] P. Mohn, E.P. Wohlfarth. J. Phys. F: Metal Phys. **17**, 2421 (1987).
- [8] R.O. Jones, O. Gunnarsson. Rev. Mod. Phys. **61**, 689 (1989).
- [9] M. Richter. J. Phys. D: Appl. Phys. **31**, 1017 (1998); M. Richter. Handbook of Magnetic Materials **13**, 87 (2001).
- [10] В.В. Сериков, В.И. Воронин, Н.М. Клейнерман, А.Г. Кучин. ФММ **94**, 59 (2002).
- [11] S.R. Mishra, G.J. Long, O.A. Pringle, D.P. Middleton, Z. Hu, W.B. Yelon, F. Grandjean, K.H.J. Buschow. J. Appl. Phys. **79**, 3145 (1996); D.P. Middleton, S.R. Mishra, G.J. Long, O.A. Pringle, Z. Hu, W.B. Yelon, F. Grandjean, K.H.J. Buschow. J. Appl. Phys. **78**, 5568 (1995).
- [12] T. Kamimori, K. Koyama, Y. Mori, M. Asano, K. Kinoshita, J. Mochimaru, K. Konishi, H. Tange. J. Magn. Magn. Mater. **177–181**, 1119 (1998).
- [13] Z.H. Cheng, B.G. Shen, Q.W. Yan, H.Q. Guo, D.F. Chen, C. Gou, K. Sun, F.R. de Boer, K.H.J. Buschow. Phys. Rev. B **57**, 14 299 (1998).
- [14] M.Z. Huang, W.Y. Ching. J. Appl. Phys. **76**, 7046 (1994).
- [15] M.Z. Huang, W.Y. Ching, Z.Q. Gu. J. Appl. Phys. **81**, 5112 (1997).
- [16] P. Hohenberg, W. Kohn. Phys. Rev. **136**, B864 (1964); W. Kohn, L.J. Sham. Phys. Rev. **140**, A1133 (1965).
- [17] L. Hedin, B. Lunqvist. J. Phys. C: Solid State Phys. **4**, 2064 (1971); U. von Barth, L. Hedin. J. Phys. C: Solid State Phys. **5**, 1629 (1972).
- [18] O.K. Andersen. Phys. Rev. B **12**, 3060 (1975).
- [19] O. Gunnarsson. Physica B **91**, 329 (1977).
- [20] J. Rühler. Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths. (1987). Vol. 71. P. 454.
- [21] Н.Н. Ефремова, Е.В. Щербакова, А.Г. Кучин, Л.Д. Финкельштейн, Д.В. Вилисов, А.С. Шкварин. ФТТ **47**, 412 (2005).
- [22] J.M.D. Coey, J.E.M. Allan, A.A. Minakov, Yu.V. Bugaslavsky. J. Appl. Phys. **73**, 5430 (1993).
- [23] B. Johansson. Phil. Mag. B **30**, 469 (1974).
- [24] Л.Д. Финкельштейн. ФММ **57**, 402 (1984).
- [25] С.В. Вонсовский, М.И. Качнельсон, А.В. Трефилов. ФММ **76**, 3 (1993).
- [26] R.F. Neifeld, M. Croft, T. Mihalishin, C.U. Serge, M. Madigan, M.S. Toricachvili, M.B. Maple, L.E. DeLong. Phys. Rev. B **32**, 6928 (1985).
- [27] В.А. Шабуров, Ю.П. Смирнов, А.Е. Совестьнов, А.В. Тюнис. Письма в ЖЭТФ **41**, 213 (1985).
- [28] Ю.В. Князев, А.Г. Кучин, Ю.В. Кузьмин. ФММ **89**, 558 (2000).
- [29] C.N. Berglung, W.E. Spicer. Phys. Rev. **136**, A1030 (1964); C.N. Berglung, W.E. Spicer. Phys. Rev. **136**, A1044 (1964).
- [30] И.А. Некрасов, Ю.В. Князев, Ю.И. Кузьмин, А.Г. Кучин, В.И. Анисимов. ФММ **97**, 13 (2004).
- [31] Yu.V. Knyazev, A.V. Lukoyanov, Yu.I. Kuz'min, A.G. Kuchin, I.A. Nekrasov. Phys. Rev. B **73**, 090 285 (2006).
- [32] X.C. Kou, F.R. de Boer, R. Grössinger, G. Wiesinger, H. Suzuki, H. Kitazawa, T. Takamasu, G. Kido. J. Magn. Magn. Mater. **177–181**, 1003 (1998).
- [33] L. Nordström, O. Eriksson, M.S.S. Brooks, B. Johansson. Phys. Rev. B **41**, 9111 (1990).
- [34] P. Uebele, K. Hummler, M. Fähnle. Phys. Rev. B **53**, 3296 (1996).
- [35] N.H. Duc. Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths. (1997). Vol. 24. P. 369.
- [36] M.S.S. Brooks, L. Nordström, B. Johansson. Physica B **172**, 95 (1991).
- [37] J.P. Liu, F.R. de Boer, P.F. de Chatel, R. Coehoorn, K.H.J. Buschow. J. Magn. Magn. Mater. **132**, 159 (1994).
- [38] T.H. Jacobs, K.H.J. Buschow, G.E. Zhou, X. Li, F.G. de Boer. J. Magn. Magn. Mater. **116**, 220 (1992).
- [39] A.I. Liechtenstein, M.I. Katsnelson, V.P. Antropov, V.A. Gubanov. J. Magn. Magn. Mater. **67**, 65 (1987).