

## МАГНИТНЫЕ ПОЛЯ НА ЯДРАХ $^{181}\text{Ta}$ В ФАЗАХ ЛАВЕСА $\text{RFe}_2$ ( $\text{R} = \text{Nd}, \text{Pr}, \text{Sm}, \text{Gd}, \text{Dy}, \text{Yb}, \text{Lu}$ )

*А. А. Сорокин, Б. А. Комиссарова, Г. К. Рясный, Л. Г. Шпинькова,  
З. З. Аксельрод, А. В. Цвященко\*, Е. Н. Ширани\*, Л. Н. Фомичева\**

*Научно-исследовательский институт ядерной физики им. Д. В. Скобельцина  
Московского государственного университета*

*\* Институт физики высоких давлений им. Л. Ф. Верещагина Российской академии наук*

Поступила в редакцию 15 августа 1996 г.

Методом возмущенных угловых корреляций  $\gamma$ -квантов, испускаемых при распаде  $^{181}\text{Hf}$ , исследованы магнитные сверхтонкие взаимодействия ядер дочернего  $^{181}\text{Ta}$  в фазах Лавеса  $\text{PrFe}_2$ ,  $\text{DyFe}_2$  и  $\text{YbFe}_2$  и определены зависимости магнитных сверхтонких полей от температуры. При комнатной температуре получены следующие значения магнитных сверхтонких полей  $B_{hf}$ :  $B_{hf}(\text{PrFe}_2) = 7.6(1)$  Тл,  $B_{hf}(\text{DyFe}_2) = 15.5(5)$  Тл и  $B_{hf}(\text{YbFe}_2) = 18.8(3)$  Тл. Результаты эксперимента совместно с полученными ранее данными показывают, что величины  $B_{hf}$  для ядер Ta резко различаются для фаз Лавеса с легкими и тяжелыми редкоземельными элементами, что позволяет авторам сделать вывод о том, что на примесных ионах Ta индуцируется магнитный момент, величина которого зависит от межатомного расстояния в фазах Лавеса с редкоземельными элементами.

### 1. ВВЕДЕНИЕ

Фазы Лавеса — это обширный класс интерметаллических соединений, имеющих химическую формулу  $\text{AB}_2$  и кристаллизующихся или в кубической структуре типа  $\text{MgCu}_2$  (C15) или гексагональной — типа  $\text{MgZn}_2$  (C14) или  $\text{MgNi}_2$  (C36). Подробная классификация фаз Лавеса приведена в монографии [1]. Особый интерес среди них представляют соединения переходных и редкоземельных элементов, поскольку они проявляют большое разнообразие электрических и магнитных свойств в зависимости от составляющих их атомов. В последнее время развиваются весьма мощные расчетные методы, позволяющие достаточно правдоподобно описывать электронную структуру этих интерметаллидов, и на этой основе делаются попытки предсказать их макроскопические свойства. Среди экспериментальных методов исследования выделяются методы, позволяющие определить параметры сверхтонких взаимодействий ядер ионов, входящих в их состав, поскольку они являются весьма чувствительными к деталям электронной структуры исследуемых интерметаллидов. Это обусловило широкое применение таких методов исследования как ядерный магнитный резонанс (ЯМР), эффект Мессбауэра (или ядерный гамма-резонанс — ЯГР) и метод возмущенных угловых корреляций каскадных гамма-квантов.

Все редкоземельные элементы, за исключением Eu, образуют с железом интерметаллические соединения  $\text{RFe}_2$  со структурой кубических фаз Лавеса. Магнетизм этих интерметаллидов определяется как  $3d$ -зоной Fe, так и хорошо локализованными  $4f$ -моментами ионов редкоземельных элементов. В большинстве случаев, кроме  $\text{PrFe}_2$  и

$\text{NdFe}_2$  [2], магнитные моменты редкоземельных элементов ориентированы антипараллельно моментам Fe, т. е. соответствующие соединения представляют собой не ферро-, а ферримагнетики.  $\text{PrFe}_2$ , по данным работы [3], является ферромагнетиком. У  $\text{NdFe}_2$  взаимная ориентация моментов Fe и Nd гораздо более сложная; в работе [2] было показано, что моменты Nd ориентированы друг относительно друга антипараллельно и практически перпендикулярно по отношению к моментам железа. В фазах Лавеса  $\text{RFe}_2$   $4f$ -моменты редкоземельных элементов взаимодействуют с  $3d$ -зоной через валентные электроны, поляризованные в результате взаимодействия с электронами  $3d$ -зоны. Это взаимодействие и определяет своеобразие магнитных свойств этих интерметаллидов, и его экспериментальное изучение представляет большой интерес.

Некоторые стороны этого взаимодействия мы попытались изучить на основе данных о сверхтонких магнитных полях для примесных ионов Ta в узлах замещения ионов редкоземельных элементов. Ранее нами были изучены соединения на основе легких редкоземельных элементов ( $\text{R} = \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Gd}$ ) и Lu с полностью заполненной  $4f$ -оболочкой. Результаты измерений сверхтонких полей для Ta в  $\text{NdFe}_2$ ,  $\text{SmFe}_2$ ,  $\text{GdFe}_2$  и  $\text{LuFe}_2$  были опубликованы ранее в отдельных кратких сообщениях [4–7]. В настоящей работе мы продолжили исследования сверхтонких магнитных полей на ядрах Ta в фазах Лавеса с легкими редкоземельными элементами ( $\text{PrFe}_2$ ) и расширили их на соединения с тяжелыми редкоземельными элементами ( $\text{DyFe}_2$  и  $\text{YbFe}_2$ ).

## 2. МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Соединения  $\text{PrFe}_2$  и  $\text{YbFe}_2$  могут быть синтезированы только в специальных условиях, а именно, путем спекания или сплавления исходных веществ при высоком давлении [2]. Нами эти образцы (как и соединение  $\text{GdFe}_2$  в работе [4]) готовились плавкой под давлением до 80 кбар в специальной камере высокого давления. Конструкция камеры и метод плавки описаны в работе [8]. Образец  $\text{DyFe}_2$  был приготовлен плавкой в индукционной печи в атмосфере аргона при обычном давлении. В процессе плавки всех образцов в шихту добавлялось небольшое количество (обычно менее 1 вес.%) фазы Лавеса  $\text{HfFe}_2$ , предварительно облученной в реакторе и содержащей изотоп  $^{181}\text{Hf}$  ( $T_{1/2} = 43$  дн.) с высокой удельной активностью. Эта процедура обеспечивала растворение  $\text{HfFe}_2$  в решетке  $\text{RFe}_2$  и локализацию примесных атомов Hf в узлах замещения ионов редкоземельных элементов. Качество образцов проверялось рентгеноструктурным анализом, а также измерением мессбауэровских спектров по Fe и сравнением их с литературными данными.

При  $\beta$ -распаде  $^{181}\text{Hf}$  в  $^{181}\text{Ta}$  возбуждается каскад  $\gamma$ -переходов 133–482 кэВ, проходящий через изомерное состояние 482 кэВ, имеющее время жизни  $\tau = 15.6$  нс. Спин этого состояния  $I = 5/2$  и магнитный момент  $\mu = 3.25\mu_N$  ( $g$ -фактор  $g = \mu/I = 1.30$ ;  $\mu_N$  — ядерный магнетон). Магнитное сверхтонкое поле, действующее на ядра Ta, определялось методом возмущенной угловой корреляции указанного  $\gamma\gamma$ -каскада. Измерения проводились на автоматическом трехдетекторном сцинтилляционном спектрометре совпадений [9], позволяющем производить одновременную регистрацию спектров совпадений между каскадными  $\gamma$ -квантами в зависимости от времени  $N(t, \theta)$  при углах  $\theta = 90^\circ$  и  $180^\circ$  между детекторами. В соответствии с общепринятой процедурой, основанной на теории возмущенной угловой корреляции [10], информация о магнитных сверхтонких полях получалась в результате частотного анализа спектров анизотропии

угловой корреляции  $R(t)$ , определяемых из  $N(t, \theta)$  по формуле

$$R(t) = 2 [N(t, 180^\circ) - N(t, 90^\circ)] / [N(t, 180^\circ) + 2N(t, 90^\circ)]. \quad (1)$$

Для статического магнитного сверхтонкого взаимодействия в немагнитном ферромагнитном образце (т.е. с хаотической ориентацией доменов) анизотропия возмущенной угловой корреляции выражается в виде [10]

$$R(t) = A \{0.2 + 0.4 [\exp(-\Lambda\omega_L t) \cos \omega_L t + \exp(-2\Lambda\omega_L t) \cos 2\omega_L t]\}. \quad (2)$$

Здесь  $\omega_L = 2\pi g\mu_N B_{hf}/h$  — частота ларморовской прецессии,  $B_{hf}$  — магнитное сверхтонкое поле, действующее на ядро; коэффициент  $A$  определяется известными ядерными параметрами для данного каскада, и в нашем случае, с поправкой на угловое разрешение детекторов,  $A = -0.24$ . Показатель экспоненты  $\Lambda$  характеризует разброс частот сверхтонкого взаимодействия за счет несовершенств кристалла в области пробного ядра (в предположении лоренцевского распределения частот около среднего значения).

### 3. РЕЗУЛЬТАТЫ ИЗМЕРЕНИЙ И ОБСУЖДЕНИЕ

Экспериментальные спектры анизотропии возмущенной угловой корреляции для Ta в  $\text{PrFe}_2$  и  $\text{YbFe}_2$ , измеренные в области температур от  $T = 80$  К до  $T > T_C$ , представлены на рис. 1 и 2. В них хорошо видна модуляция на частоте ларморовской прецессии

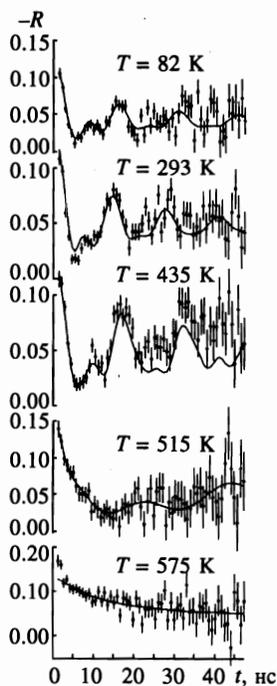


Рис. 1. Спектры анизотропии угловой корреляции  $^{181}\text{Ta}$  в  $\text{PrFe}_2$ , измеренные при различных температурах

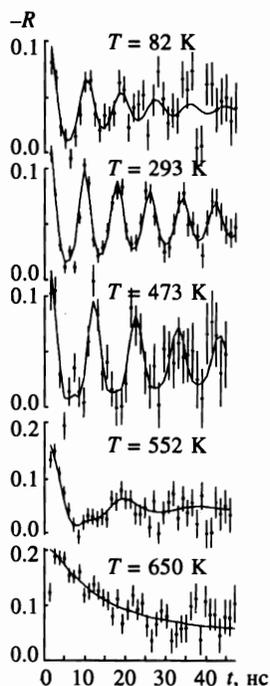


Рис. 2. Спектры анизотропии угловой корреляции  $^{181}\text{Ta}$  в  $\text{YbFe}_2$ , измеренные при различных температурах

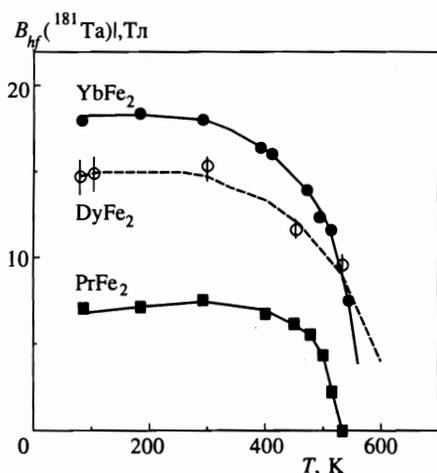


Рис. 3. Температурные зависимости магнитных сверхтонких полей на ядрах  $^{181}\text{Ta}$  в  $\text{YbFe}_2$ ,  $\text{DyFe}_2$  и  $\text{PrFe}_2$

спина. Относительно слабое затухание прецессии свидетельствует о локализации пробных ядер Ta в узлах замещения ионов редкоземельных элементов с точечной кубической симметрией. Это затухание обусловлено случайно распределенными вокруг пробного ядра дефектами решетки, создающими градиенты электрического поля, характеризуемые случайным распределением по частоте и направлению. Эти градиенты, как следует из обработки приведенных спектров, характеризуются среднеквадратичным значением квадрупольной частоты  $\langle \omega_Q \rangle = 25$  МГц, что существенно меньше ларморовских частот ( $\omega_L = 450$  МГц для  $\text{PrFe}_2$  и 1100 МГц для  $\text{YbFe}_2$  при комнатной температуре).

Определенные в результате анализа этих спектров значения сверхтонких полей в зависимости от температуры для данных соединений, а также для  $\text{DyFe}_2$ , показаны на рис. 3. Наблюдаемый спад  $B_{hf}(\text{Ta})$  в области высоких температур согласуется с известными значениями  $T_C$  [2, 11], за исключением  $\text{YbFe}_2$ , для которого было получено значение  $T_C \approx 560$  К вместо единственного имеющегося в литературе значения 543(5) К. В области температур ниже  $\sim 0.5T_C$  при уменьшении температуры, в отличие от обычно наблюдаемого увеличения сверхтонкого поля, происходит некоторое его понижение. Аналогичное поведение, даже более ярко выраженное, наблюдалось нами для  $\text{NdFe}_2$ ,  $\text{SmFe}_2$  и  $\text{GdFe}_2$ . В таблице приведены значения сверхтонких полей для Ta, экстраполированные к  $T = 0$  К. Знаки сверхтонкого поля приведены там, где они были определены непосредственно в измерениях во внешнем магнитном поле. В таблице также приведены основные свойства исследованных систем, опубликованные в [2, 11].

На рис. 4 представлена зависимость величины  $B_{hf}(\text{Ta})$  от атомного номера редкоземельных элементов. Видно четкое разделение на две группы: одна — для легких, другая — для тяжелых  $\text{RFe}_2$  фаз. Для легкой группы значения  $B_{hf}$  малы и близки друг к другу (5–6 Тл), несмотря на различный тип магнитного упорядочения (ферро- для  $\text{PrFe}_2$  и  $\text{NdFe}_2$  и ферримангнитный для  $\text{SmFe}_2$  и  $\text{GdFe}_2$ ), а также различную величину магнитного момента редкоземельных элементов (например,  $< 0.5\mu_B$  для Sm и  $7\mu_B$  для Gd). В тяжелой группе  $B_{hf}$  на 10–15 Тл больше по абсолютной величине и также мало чувствительно к величине магнитного момента ионов редкоземельных элементов ( $9\mu_B$  для Dy,  $4\mu_B$  для Yb и  $\mu(4f) = 0$  для Lu). Отметим, что в зависимости от атомного номера редкоземельных элементов постоянная решетки  $\text{RFe}_2$  монотонно уменьшается от 7.47 до 7.22 Å (см. таблицу).

Свойства фаз Лавеса  $RFe_2$  и значения  $B_{hf}(Ta)$ , приведенные к  $T = 0$  К

Фаза	$a, \text{Å}$	$T_C, \text{К}$	Магн. упорядоч.	$\mu(\text{Fe}), \mu_B$	$\mu(4f), \mu_B$	$B_{hf}(Ta), \text{Тл}$
$\text{PrFe}_2$	7.47	543	ферро	1.6	3.2	6.2
$\text{NdFe}_2$	7.46	578	ферро	1.6	3.27	-5.0
$\text{SmFe}_2$	7.42	676	ферри	1.6	< 0.7	6.0
$\text{GdFe}_2$	7.39	796	ферри	1.62	7.0	+6.0
$\text{TbFe}_2$	7.35	697	ферри	1.7	8.4	-
$\text{DyFe}_2$	7.32	630	ферри	1.7	9.4	15.5
$\text{HoFe}_2$	7.30	608	ферри	1.7	9.4	-
$\text{ErFe}_2$	7.28	587	ферри	1.7	8.4	-
$\text{TmFe}_2$	7.23	600	ферри	1.7	6.1	-
$\text{YbFe}_2$	7.24	543	ферри	1.64	4.0	17.5
$\text{LuFe}_2$	7.22	596	ферри	1.67	0	-20.5

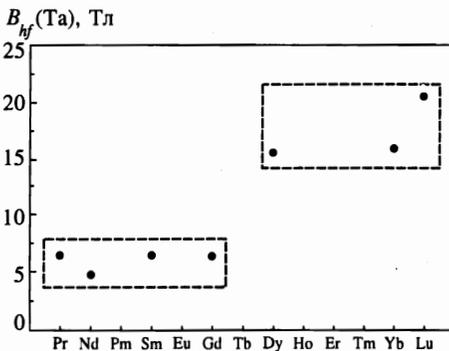


Рис. 4. Магнитные поля на ядрах  $^{181}\text{Ta}$ , экстраполированные к  $T = 0$  К, в соединениях  $RFe_2$

Исследования магнитного сверхтонкого взаимодействия примесных ионов  $^{181}\text{Ta}$  в ферромагнитных фазах Лавеса  $AFe_2$  ( $A$  —  $3d$ - или  $4d$ -переходной элемент) [12–16] показали, что эти ионы обладают небольшим собственным магнитным моментом (порядка нескольких десятых долей магнетона Бора), ориентированным антипараллельно макроскопической намагниченности матрицы, т. е. магнитным моментам ионов Fe. Наличие этого момента определяет дополнительный вклад в магнитное сверхтонкое поле на ядре иона Ta в основном за счет поляризации  $s$ -электронов остова.

Опубликованные после 1984 г. результаты расчетов электронной структуры  $4(5)d-3d$  фаз Лавеса (см. [17–19] и ссылки в обзоре [19]), а также результаты экспериментальных работ [20–25] показали, что ионы  $4d$ - и  $5d$ -элементов, как собственные, так и примесные (например, Nb в  $\text{ZrFe}_2$  [21]), в фазах  $RFe_2$  обладают собственным магнитным моментом порядка  $0.3-0.7\mu_B$ , антипараллельным моментам ионов Fe. Следовательно, сверхтонкие магнитные поля на ядрах ионов  $nd$ -элементов должны представляться суммой вкладов от взаимодействия валентных электронов иона с поляризованными электронами  $3d$ -зоны ( $B_v$ ) и от поляризации остова ( $B_{cp}$ ):

$$B_{hf} = B_v + B_{cp}. \quad (3)$$

Эти вклады имеют противоположные знаки, причем  $B_v < 0$ , а  $B_{cp} > 0$ . Известно [11], что в фазах Лавеса с редкоземельными элементами магнитный момент железа, который определяет величину отрицательного вклада в  $B_{hf}(Ta)$ , практически не меняется ( $1.6-1.7\mu_B$ ) на протяжении всего редкоземельного ряда  $RFe_2$ , и поэтому наблюдаемое изменение  $B_{hf}(Ta)$  следует отнести к резкому изменению положительного вклада  $B_{cp}$ , который определяется собственным локализованным  $5d$ -моментом иона Ta. Согласно оценке [26] магнитный момент  $5d$ -оболочки  $\mu_B(5d) = 1\mu_B$  создает на ядре поле за счет поляризации остова  $B_{cp} \approx 50$  Тл. Таким образом, наблюдаемое изменение положительного вклада на 10–15 Тл соответствует изменению собственного момента иона Ta на  $0.2-0.3\mu_B$  или эквивалентного изменения степени локализации этого момента, т. е. его диффузности.

Здесь уместно обратить внимание на аналогию в поведении собственного момента ионов Ta в ряду  $RFe_2$  и магнитного момента ионов Mn в ряду  $RMn_2$ . В работе [27], где суммированы данные по измерениям методом ЯМР магнитных сверхтонких полей на ядрах Mn, показано, что в легких фазах с R от Pr до Tb ионы Mn обладают большими магнитными моментами, от  $\sim 2.5$  до  $3.5\mu_B$ , но в тяжелых фазах для R = Ho, Er, Tm имеем  $\mu_B(Mn) = 0$ . Авторы [27] делают вывод о том, что величина магнитного момента ионов Mn определяется межатомными расстояниями: большие значения  $\mu_B(Mn)$  наблюдаются в области постоянных решетки, превышающих примерно  $7.5$  Å; когда же с ростом атомного номера редкоземельных элементов постоянная решетки становится меньше этой величины за счет лантаноидного сжатия, моменты ионов Mn обращаются в нуль.

Хотя в нашем случае ситуация иная — мы имеем дело не с основными ионами решетки, а с изолированной примесью в R-подрешетке, аналогия настолько сильна, что позволяет сделать вывод, что и поведение собственного  $5d$ -момента ионов Ta в ряду фаз  $RFe_2$  также определяется межатомными расстояниями, и резкое его уменьшение наблюдается при уменьшении постоянной решетки от  $7.38$  Å для  $GdFe_2$  до  $7.31$  Å для  $DyFe_2$ . Возможно, что это обусловлено уменьшением расщепления  $5d$ -зоны при последовательном уменьшении  $4f$ -спинов в ряду Gd–Yb с одновременным сдвигом энергии Ферми за счет лантаноидного сжатия. Реальная причина может быть выяснена путем расчетов локальной  $5d$ -плотности на ионах Ta в зависимости от этих параметров. Высокая чувствительность сверхтонкого поля для Ta к деталям электронной структуры  $4f-3d$ -интерметаллидов может быть использована для экспериментальной проверки результатов.

Авторы выражают благодарность С. И. Рейману за измерение и анализ ЯГР-спектров исследуемых нами образцов и Н. Н. Делягину за обсуждение результатов.

## Литература

1. М. Ю. Теслюк, *Металлические соединения со структурой фаз Лавеса*, Наука, Москва (1969).
2. С. Meyer, F. Hartmann-Boutron, Y. Gros, and Y. Berthier, *J. Physique* **42**, 605 (1981).
3. M. Shimotomai, H. Miyake, and M. Doyama, *J. Phys. F* **10**, 707 (1980).
4. А. А. Sorokin, G. K. Ryasny, B. A. Komissarova, L. G. Shpinkova, A. V. Tsvyashchenko, L. N. Fomichova, and E. N. Shirani, *Sol. State Commun.* **88**, 529 (1993).

5. G. K. Ryasny, A. A. Sorokin, Z. Z. Akselrod, E. N. Shirani, B. A. Komissarova, L. N. Kryukova, and L. G. Shpinkova, *Sol. State Commun.* **92**, 741 (1994).
6. A. A. Sorokin, G. K. Ryasny, B. A. Komissarova, L. G. Shpinkova, E. N. Shirani, V. I. Krylov, A. V. Tsvyashchenko, and L. N. Fomichova, *Sol. State Commun.* **81**, 66 (1992).
7. О. И. Кочетов, Б. А. Комиссарова, В. И. Крылов, А. И. Муминов, Я. Сажински, А. А. Сорокин, В. М. Цупко-Ситников, Тезисы докладов XXVII Совещание по ядерной спектроскопии и структуре атомного ядра, Наука, Москва (1987), с. 543
8. A. V. Tsvyashchenko, *J. Less-Comm. Met.* **99**, L9 (1984).
9. З. З. Аксельрод, Б. А. Комиссарова, Л. Н. Крюкова, Г. К. Рясный, С. А. Сергеев, А. А. Сорокин, *ПТЭ* **36**, 28 (1983).
10. *Альфа-, бета- и гамма-спектроскопия*, вып. 3, под ред. К. Зигбан, Атомиздат, Москва (1969), с. 211.
11. W. E. Wallace, *Rare Earth Intermetallics*, Acad. Press, N. Y. (1973).
12. B. A. Komissarova, L. N. Kryukova, G. K. Ryasny, and A. A. Sorokin, V International Conference on Hyperfine Interactions, Berlin (West), 1980, Book of abstracts, C59-1.
13. Z. Z. Akselrod, M. Budzynski, T. Khazratov, B. A. Komissarova, L. N. Kryukova, S. I. Reiman, G. K. Ryasny, and A. A. Sorokin, *Hyperfine Interactions.* **14**, 7 (1983).
14. Z. Z. Akselrod, M. Budzynski, B. A. Komissarova, L. N. Kryukova, G. K. Ryasny, and A. A. Sorokin, *Phys. Stat. Sol. B* **119**, 667 (1983).
15. Z. Z. Akselrod, B. A. Komissarova, L. N. Kryukova, G. K. Ryasny, A. A. Opalenko, and A. A. Sorokin, *Phys. Stat. Sol. A* **73**, K299 (1983).
16. А. А. Сорокин, Б. А. Комиссарова, Л. Г. Шпинькова, Г. К. Рясный, Е. Н. Ширани, *Изв. РАН, сер. физ.* **58**, 10 (1994).
17. P. Mohn and K. Schwarz, *Physica B* **130**, 26 (1985).
18. H. Yamada and M. Shimizu, *Phys. F: Metal Phys.* **16**, 1039 (1986).
19. H. Yamada, *Physica B* **149**, 390 (1988).
20. T. Dumelow, P. C. Riedi, P. Mohn, K. Schwarz, and Y. Yamada, *J. Mag. Mag. Mat.* **54-57**, 1081 (1986).
21. T. Dumelow and P. C. Riedi, *Hyperfine Interactions* **34**, 1061 (1987).
22. C. Ritter, *J. Phys. Condens. Matter.* **1**, 2765 (1989).
23. P. Warren, J. B. Forsyth, G. J. Mc Intryre, and N. Bernoef, *J. Phys. Condens. Matter.* **4**, 5795 (1992).
24. F. Baudelet, Ch. Giorgetti, S. Pizzini, Ch. Brouder, E. Dartige, A. Fontain, J. P. Kappler, and G. Krill, *J. Electron Spectroscopy and Related Phenomena* **62**, 153 (1993).
25. В. С. Покатилов, *ЖЭТФ* **93**, 944 (1987).
26. A. J. Freeman, J. V. Mallow, and P. S. Baqus, *J. Appl. Phys.* **41**, 1321 (1970).
27. K. Yoshimura, M. Shiga, and Y. Nakamura, *J. Phys. Soc. Jap.* **55**, 3585 (1986).