

# PARAMETROS DE CAMPO CRISTALINO PARA LA SERIE DE IONES LANTANIDOS COMO IMPUREZAS EN COBRE METALICO

E.A.Albanesi\*, M.C.G.Passeggi

*Instituto para el Desarrollo Tecnológico de la Industria Química (INTEC),  
Universidad Nacional del Litoral y CONICET, Güemes 3450, 3000 Santa Fe.*

Presentamos un cálculo sistemático del campo cristalino (CC) para impurezas de la serie completa de tierras raras en cobre metálico. En nuestro modelo, el "campo cristalino" resulta de la contribución directa y de intercambio debida a la interacción Coulombiana entre los estados localizados  $4f$  y los estados de banda del metal. Los resultados pueden entenderse en términos de hibridización y ocupación de los estados de bandas alrededor de la energía de Fermi de la matriz metálica. Nuestros resultados proveen los signos correctos en todos los casos y están en buen acuerdo con los valores experimentales conocidos. El modelo no utiliza constantes ajustables permitiendo estudiar los mecanismos físicos que dan origen a dichos parámetros para todas las tierras raras en pie de igualdad. Para los lantánidos livianos Pr, Nd, Sm, Eu, no hay hasta el presente resultados teóricos ni experimentales, por lo que nuestros resultados resultan predictivos.

## INTRODUCCION

El desdoblamiento de los estados  $4f$  de impurezas de tierras raras en metales causado por el campo cristalino, juega un papel esencial en las propiedades magnéticas de este tipo de sistemas. Ello se manifiesta no sólo a través de la magnetización sino también en efectos tales como anisotropía magneto cristalina; magneto estricción, así como en otras propiedades termodinámicas.

El problema es usualmente tratado fenomenológicamente a través de un hamiltoniano efectivo el cual hace uso de la simetría espacial de la red cristalina en los entornos de la impureza. En el caso de simetría cúbica es conocido el esquema de diagrama de niveles propuestos por Lea Leask and Wolf<sup>1</sup> (ampliado recientemente por Bleaney<sup>2</sup>) para describir el desdoblamiento de los multipletes, que aparecen en la serie de las tierras raras.

Por otra parte la descripción de los mecanismos físicos que regulan el valor de los parámetros fenomenológicos (o parámetros de campo cristalino PCC) es una tarea dificultosa, particularmente en metales, en los cuales la presencia de los electrones de conducción hace aún menos transparente la identificación de dichos mecanismos. El esquema más simple que puede plantearse tal como el modelo de cargas puntuales no permite reproducir ni siquiera los signos de los coeficientes fenomenológicos de cuarto orden.

La inclusión de los efectos de apantallamiento causado por los electrones de conducción resulta también insuficiente para explicar los experimentos. Se han conseguido algunos avances dentro del marco teórico combinando los efectos de apantallamiento con la presencia de estados  $5d$  virtuales sobre el sitio de la impureza interactuando con los  $4f$ . La conclusión general es que los electrones de conducción juegan un papel esencial que requiere una detallada descripción de los estados de banda dado que un simple modelo de electrones libres tampoco permite obtener resultados en acuerdo con la información experimental<sup>3</sup>.

En el presente trabajo se extienden resultados previos<sup>3,4</sup> en los cuales se propone que la contribución dominante proviene de la interacción coulombiana entre los electrones  $4f$  y los de conducción. Utilizamos un esquema de banda rígida en el que se propone que los electrones  $4f$  se encuentran inmersos en el sistema de electrones de banda cuyos estados son obtenidos mediante un cálculo *APW* aplicado al metal en ausencia de impureza.

Fenomenológicamente el desdoblamiento del estado fundamental  $| \{nk\sigma\} L S J M_J (f^n) \rangle$  puede ser descrito mediante el Hamiltoniano

$$\mathcal{H}_e f f(J) = C_4 \beta_J [S_4^0(J) + 5S_4^4(J)] + \\ + C_6 \gamma_J [S_6^0 + 21S_6^6(J)]$$

donde  $S(J)$  son los operadores de Stevens y  $\beta_J, \gamma_J$  parámetros adecuados a cada multiplete<sup>5</sup> con lo

\* Universidad Nacional de Entre Ríos, Oro Verde, Paraná.

que resultan  $C_4 = b_4 / 8 \beta_j$ ,  $C_6 = (b_6 / 16 \gamma_j)$ , donde

$$b\kappa = 2^\kappa(2J + 1) \left[ \frac{(2J - \kappa)!}{(2J + \kappa + 1)!} \right]^{1/2} \cdot (-1)^{L+S+J+\kappa} (2\kappa + 1)^{1/2}$$

$$\left\{ \begin{matrix} S & J & L \\ \kappa & L & J \end{matrix} \right\} < f^n LS \parallel \mu^{(\kappa)} \parallel f^n LS > t^{(\kappa)}$$

La expresión  $t^{(\kappa)}$  representa las integrales directas y de intercambio producida por la interacción coulombiana entre los electrones  $4f$  y los electrones de banda. La evaluación de  $t^{(\kappa)}$  requiere la suma sobre los estados de banda dentro de la esfera de Fermi. De particular importancia resulta ser la región de cruce de bandas alrededor de  $\epsilon_F$  donde la hibridación entre las bandas  $d-s$  es apreciable. De tal forma se realizó un cuidadoso muestreo de la superficie de Fermi en  $\pm 20\%$  alrededor de  $\epsilon_F$ . El cálculo se realizó utilizando los pesos dados por Burdick<sup>5</sup> donde la zona de Brillouin ( $BZ$ ) es particionada en 2048 elementos en orden a efectuar detalladamente el llenado de la esfera de Fermi.

## DISCUSION DE RESULTADOS Y CONCLUSIONES

De acuerdo con los resultados obtenidos que se muestran en la Tabla I, el modelo predice un suave incremento en los valores de  $C_4$  cuando para una misma red metálica se va desde los iones más pesados a las tierras raras más livianas, con una breve brecha para ambos grupos. Ello debe interpretarse solo como una tendencia dado que el modelo no puede considerarse suficientemente sensible para distinguir diferencias tan pequeñas. Similamente, el coeficiente  $C_6$  experimenta un incremento desde los más pesados hacia los más livianos de la serie. En ambos casos los signos coinciden con los experimentales, si bien los parámetros  $C_6$  resultan un orden de magnitud menores que los observados. Ello no es extraño dado que el mismo resulta de un modelo que esencialmente representa un orden cero en un esquema perturbativo en el cual el coeficiente  $C_6$  es originado por la adición de pequeñas contribuciones con distintos signos. La tendencia experimental sugiere además que los parámetros decrecen yendo del cobre hacia el oro. Nuestros resultados están de acuerdo

con esta tendencia ya que los valores de  $C_4$  son sistemáticamente mayores que los medidos en Ag

Sistema	Experimentales		Este trabajo	
	$C_4$ [K]	$C_6$ [K]	$C_4$ [K]	$C_6$ [K]
Au:Tm	-17.	2.		
Ag:Tm	-12.	1.		
	-30.	5.5		
Cu:Tm	-6.	6.5	-71.8	0.26
Au:Er	-33.	6.5		
Ag:Er	-29.7	5.6		
	-70.	13.	-74.3	0.28
Cu:Er				
Au:Ho	-20.	4.		
Ag:Ho	-33.	2.7		
	-70.	13.	-77.0	0.30
Cu:Ho				
Au:Dy	-30.	6.		
Ag:Dy	-25.4	1.3		
	-35.9	1.6		
	-70.	13.		
	-68.7	15.1		
	-13.5	5.7		
Cu:Dy			-79.8	0.32
Ag:Tb	-70.	13.		
Cu:Tb			-93.7	0.34
Cu:Sm			-92.0	-
Cu:Pm			-95.4	0.01
Cu:Nd			-98.8	0.54
Cu:Pr			-102.6	0.62

Tabla I: PCC sumados hasta  $\epsilon_F$ , comparados con mediciones experimentales de diferentes autores<sup>2,7,8</sup>.

y Au.

El modelo indica el rol esencial que juega la hibridación  $s-d$  en los entornos del nivel de Fermi, siendo este efecto el que permite una descripción adecuada del parámetro  $C_6$ . Siendo que el balance entre estados  $d-s$  se modifica incrementando el carácter  $s$  para energías superiores a  $\epsilon_F$ , se podrían esperar algunas diferencias en los coeficientes  $C_4$  y  $C_6$  en esta región. Estos estados podrían tomarse ocupados incrementando el número de electrones de conducción (sea cambiando la concentración de impurezas o introduciendo dopantes en el rango en que la estructura cristalina sea preservada). Sin embargo nuestros cálculos muestran que los coeficientes  $C_4$  y  $C_6$  no serían fuertemente afectados en esta región alrededor de  $\epsilon_F$ . Esto es esperable en el caso de  $C_4$  dado que la contribución  $d-d$  es la

contribución dominante en este caso. Para  $C_6$  podrían esperarse eventuales modificaciones si hubieran estados de bandas  $f$  significativamente poblados, lo cual no es el caso de Cu metálico. Nuestros resultados muestran que a  $C_6$  contribuyen mayoritariamente los efectos de hibridización  $d-s$ , sin que variaciones suaves en el balance  $d-s$  alcancen para producir mayores variaciones de este parámetro. Solamente una reducción más drástica en dicho balance podría dar cuenta de efectos más sustanciales sobre  $C_6$ , como aquellos que podrían ocurrir en el caso de compuestos intermetálicos de las  $RE$ , aún cuando en estos casos la posible existencia de estados de banda tipo  $f$  con ocupación más relevante podrían estar presentes.

Teniendo presente las pequeñas variaciones de los coeficientes alrededor de  $\epsilon_f$  uno podría ejecutar un cálculo con menor esfuerzo computacional en una región de  $\pm 20\%$  alrededor de  $\epsilon_f$  con una grilla relativamente pequeña alrededor de este valor sin ningún proceso de suma especial. Tomando una curva promedio de los  $PCC$  resultan con signos correctos aún cuando sus magnitudes estarían algo sobrevaluadas. Este procedimiento podría ser muy conveniente como orientativo en experimentos en sistemas sobre los cuales no existen datos o cálculos anteriores.

En nuestro modelo se ignora totalmente la modificación del potencial local de la red en presencia de la impureza produciéndose aun así resultados aceptables para los  $PCC$ . Uno esperaría por lo tanto que el modelo podría estar mejor adaptado para el caso de intermetálicos  $RE - M$  ( $M = Cu, Ag, Au, Al$ ) en el cual el potencial autoconsistente automáticamente incorpora la presencia de los iones de  $RE$ .

#### REFERENCIAS

1. K. Lea, M. Leask, W. Wolf, J. Phys. Chem. Solids 23, 1381 (1962).
2. B. Bleaney, Proc. R. Soc. London, Ser. A 424, 289 (1989); Ser. A 424, 299 (1989).
3. E. Albanesi; H. Pastawski; M. Passeggi, Physica B 154, 397 (1989).
4. E. Albanesi; M. Passeggi, J. Phys. C.2, 8547 (1990).
5. M. Hutchings, en (*Solid State Physics*), editado por F. Seitz & D. Turnbull (Ac. Press, 1964), Vol. 16.
6. G. Burdick; Phys. Rev. 129, 138 (1964).
7. G. Williams; L. Hirst, Phys. Rev. 185, 407 (1969).
8. A. Murani, J. Phys. C.3, Suppl. (2), S 153 (1970).