

CAMPO CRISTALINO DE SÍMETRÍA CÚBICA EN COMPUESTOS INTERMETÁLICOS Y SUS CORRESPONDIENTES LAVES PHASES

E.A. Albanesi

*Instituto para el Desarrollo Tecnológico de la Industria Química (INTEC),
Universidad Nacional del Litoral y CONICET, Guemes 3450, 3000 Santa Fe; Facultad de Ingeniería,
Universidad Nacional de Entre Ríos, Oro Verde (Paraná).*

En base a los resultados del esquema de cálculo de un trabajo anterior¹, analizamos las contribuciones de los estados de banda al efecto de campo cristalino (CC) en aleaciones intermetálicas 4f-M con (M = Al, Cu, Ag, Au), tales que el sitio 4f tenga simetría cúbica. El mismo análisis es realizado en sus correspondientes *Laves-phases* obtenidas sustituyendo paulatinamente los átomos 4f por Sc, Y o La. Como límite de esta sustitución se obtienen las aleaciones intermetálicas IIIB-M, de igual simetría que las originales. La idea usual que propone para estos sistemas un estado localizado virtual (vbs) 5d en el sitio del ion 4f puede justificarse con nuestro modelo en términos de electrones de carácter d que surgen naturalmente del cálculo de bandas para estos compuestos; y el mecanismo usual de apantallamiento como originado por la hibridización de las bandas d-s. Nuestro modelo explica los valores y signos de los parámetros de CC también para estos sistemas intermetálicos y *Laves-phases*, permitiendo interpretar con una visión unificada el problema del CC en sistemas metálicos que posean bandas tipo d ocupadas.

INTRODUCCION

Para reducir el acoplamiento magnético RE-RE y hacer "visible" el efecto del metal sobre el ion 4f se usa la técnica de dilución de los compuestos RE-metal con metales del grupo IIIB (principalmente Y y La, estructura Fd3m llamada *Laves-phases* cúbicas). Se torna importante entonces determinar en que forma tiene lugar esta sustitución y como se relacionan con el CC y las propiedades magnéticas los conceptos de "diluida" y "concentrada" de una aleación.

Los iones RE en las *Laves-phases* cúbicas han producido una gran cantidad de resultados experimentales no concordantes, y de modelos teóricos contradictorios. En realidad, es relativamente común que la mayoría de las técnicas experimentales, en determinadas circunstancias, no den una determinación unívoca del CC (ver por ej. 2-5 y referencias allí).

Un punto importante que no ha sido clarificado en la literatura es la dependencia del CC respecto de la concentración de impurezas, donde el parámetro de sexto orden C_6 cambia de signo al ir del régimen de impureza RE aislada al de compuesto intermetálico⁶. Tampoco hay una comprensión satisfactoria de la coincidencia experimental en signo y magnitud de los parámetros de campo cristalino (PCC) al comparar los compuestos intermetálicos con sus correspondientes *Laves-phases*, cualquiera sea la concentración de las impurezas IIIB que

sustituyan a las RE.

Morin et al.⁷ estudiaron Er en *Laves-phases* de YAg, YCu e YZn e interpretaron esos sistemas como diluidos para el CC y efectos magnéticos relacionados, proponiendo que no debería inducirse ningún cambio en los PCC de los respectivos compuestos concentrados (cuando todos los Y fueran sustituidos por Er). Furrer⁸ midió valores en perfecto acuerdo con estos compuestos intermetálicos de ErAg concluyendo que no hay efectos debido a la concentración en estos sistemas. Lo mismo ha sido reportado en otras *Laves-phases* cúbicas del tipo RE-AL₂, que si bien poseen estructura cristalina más complicada (Fd3m), también tienen al ión RE en un sitio con simetría puntal cúbica. Sobre estos últimos compuestos existen estudios experimentales muy completos también del efecto de CC y propiedades magnéticas con diferentes concentraciones de RE en YAl₂ y LaAl₂^{5,9,10}.

En el trabajo anterior¹ hemos presentado y aplicado un modelo de banda rígida para describir, dentro del formalismo del Hamiltoniano efectivo, el problema de la impureza de RE en metales nobles, presentando calculos para toda la serie de iones RE en Cu en buen acuerdo con las evidencias deducidas a partir de los experimentos. El propósito del presente trabajo es dar una explicación del cambio de signo del PCC de sexto orden en los compuestos intermetálicos examinando los mecanismos relevantes involucrados en este

caso. Explicamos luego como se conforman los CFP en las *Laves-phases* y su comportamiento con la concentración de RE.

DISCUSION Y CONCLUSIONES

En el único caso conocido¹¹ en que se efectuaron cálculos de los PCC en sistemas intermetálicos, desafortunadamente los resultados finales no concuerdan con los experimentos. Allí se usó la aproximación de retener solo contribuciones diagonales d-d y f-f, resultando significativas solo las d-d. Esta aproximación impide que los efectos de hibridización jueguen el importante rol mostrado por nuestro modelo. Sin embargo, para los términos diagonales d-d calculados¹¹, que son los únicos en común con nuestro modelo, el comportamiento general de las contribuciones d son similares a las obtenidas en nuestros cálculos. Esos resultados nos permiten extender a los intermetálicos nuestra interpretación general sobre los mecanismos que involucran la estructura de banda de tales sistemas.

Analizaremos primero el caso de compuestos intermetálicos con estructuras del ClCs tomando los resultados de los cálculos de banda hechos en RE-metal^{11,12}. En particular, tomaremos el caso del DyCu. De la fig.2 de la ref.[12] puede verse que en el punto Γ hay un estado de banda s en el fondo seguido por cinco bandas de carácter d. Estas contienen los diez electrones 3d del cobre confinados primariamente dentro de la esfera *muffin-tin* (MTS) del Cu por lo cual no dan ninguna contribución directa a los PCC. Actúan indirectamente fijando la simetría y distribución de estados d dentro de la RE-MTS. Arriba de esas bandas hay otras dos bandas de carácter mezclado las cuales pueden acomodar dos electrones más cada una. Esto sigue de la configuración de los sistemas tipo $Dy^3 + (5d^16s^2) Cu (3d^{10}4s^1)$ los cuales involucran 14 electrones por celda unitaria. La expansión en componentes orbitales (s,p,d, ...) de la densidad electrónica dentro de la RE-MTS^{11,12} muestra que el número de esos electrones con carácter d es aproximadamente 1, lo cual puede inmediatamente ser asimilado a los vbs usados en tratamientos convencionales del CC. También, la hibridización que aparece puede ser asimilada con la idea del apantallamiento electrónico (*screening*). En conexión con esto, de la carga total dentro de la RE-MTS corresponde aproximadamente 2/3 al carácter d y 1/6 al s. Así el balance entre estados

d-s resulta en una importante relación de 3 a 1. Sin embargo, es menor que la obtenida con nuestro modelo para impurezas, así que analizaremos las diferencias esperadas en los PCC en compuestos intermetálicos relativo al régimen de impureza involucrado en nuestro cálculo anterior¹.

Para C_4 debería esperarse una reducción en los intermetálicos dado que hay menor carga d presente en la RE-MTS (solo un electrón d y 0.3 electrones s). El balance d-s se modifica también y se incrementa el carácter s que da una contribución de signo opuesto a los parámetros. Sin embargo, dado que el término diagonal d-d está aún dando la contribución más fuerte a C_4 , el signo se mantendrá inalterado. Para C_6 , el único término diagonal permitido por simetría viene de la interacción f-f. Pero se ha mostrado¹¹ que ellos dan pequeñas contribuciones las cuales no pueden explicar la magnitud de los parámetros. Así, la hibridización provee las contribuciones relevantes, y dado que hay más carga s relativa, debe producirse un cambio de signo.

Para analizar las *Laves-phases* cúbicas suponemos que sustituimos los iones RE del intermetálico por átomos de Y. En particular para YCu, la estructura electrónica calculada¹³ es muy similar a la obtenida para el compuesto de Dy. Así, podemos suponer que no ocurrirá ningún cambio sustancial en el esquema de bandas para una considerable cantidad de átomos de Y. Esto implica que podemos adoptar un esquema de banda rígida, y en este caso deberíamos esperar cambios en los PCC solo si cambia el número total de electrones, es decir, el esquema de ocupación. Este no es el caso en DyCu donde están involucrados 14 electrones, al ser comparado con su correspondiente *Laves-phases* $Dy_x^{3+}Y_{1-x} (4d^15s^2)Cu$ (donde hay también 14 electrones), cualquiera sea el valor de $(0 \leq x \leq 1)$. Dentro de nuestro modelo, los PCC de las *Laves-phases* resultarían similares a aquellos de los compuestos intermetálicos. Consecuentemente, no debería encontrarse ninguna variación importante en los parámetros al variar la concentración de RE. Esto está de acuerdo con las observaciones experimentales (ver refs. [7,8]). Vale la pena mencionar aquí que en el estado actual de los esquemas teóricos de cálculo del efecto de CC, los efectos de pequeñas variaciones en la estructura electrónica de estos sistemas, al sustituir las RE por metales del grupo IIb, aparecen como muy difíciles de evaluar.

En los compuestos intermetálicos IIb (d^1s^2) -

Al₂ (3s²3p¹) con 9 electrones por celda unitaria, los cálculos de la estructura electrónica¹⁴ muestran que alrededor de la ε_F en la MTS del sitio 4f aparecen sus estados d. La componente 4f en las bandas que aparecen cerca de ε_F es pequeña (menor del 10 por ciento). Estas componentes no contribuyen en forma apreciable al CC. La cantidad de carga dentro de la MTS del La es de 0.53 electrones tipo s y 1.51 estados tipos d. Esto significa que el balance entre estados d-s presenta una relación de aproximadamente 3 a 1. Estas condiciones son muy similares a las obtenidas para los compuestos de metales nobles. En estas condiciones nuestro modelo predice valores C₄ < 0 y C₆ > 0. Los cálculos y estimaciones de la estructura electrónica para los compuestos RE (5d¹6s²) Al₂ (3s²3p¹)¹⁵ indican un comportamiento similar. Esto significa que ningún cambio sustancial en la estructura de bandas ocurriría si estuvieran presentes una gran cantidad de átomos de RE en los compuestos IIIB - Al₂. Podemos adoptar entonces un esquema de banda rígida y analizar los efectos al sustituir el La o Y por RE, de modo de obtener RE_xY_{1-x} (4d¹5s²)Al₂, donde también hay 9 electrones de valencia por celda unitaria. Debe esperarse que los parámetros de estos sistemas "diluidos" tengan valores similares a los intermetálicos puros, y además sean independientes de la concentración. Este resultado coincide con las observaciones experimentales^(2,5,9,10) para toda la serie de RE y variaciones importantes en la concentración. En suma, nuestro modelo se ve consistente para proveer una visión unificada del problema del efecto de CC para RE en metales.

REFERENCIAS

1. E.A.Albanesi, M.C.G.Passeggi, "Parámetros de Campo Cristalino para la serie de iones Lantánidos como impurezas en cobre metálico", Anales AFA, presente volumen, (1991).
2. B.Barbara, Y.Berthier, R.Devine and M.Rosignol, J.Phys. F 12 (1982) 2625.
3. P.J.Kikkert and L.Niesen, J.Phys. F 11 (1981) 1547.
4. R.A.Devine, J.Phys. C7 (1973) L71.
5. U.Dobler, K.Baberschke and S.Barnes, Phys. Rev. B 27 (1983) 6593.
6. F.Christodoulos and J.M.Dixon, J.Phys. C 20 (1987) 5537.
7. P.Morin, J.Pierre, J.Rossat-Mignod, K.Knorr and W.Drexel, Phys Rev B 9 (1974) 4932.
8. A Furrer, J Phys C 8 (1974) 824.
9. B.Frick and M.Loewenhaupt, a) Z.Phys. B 63 (1986) 213; b) Z.Phys. B 63 (1986) 231.
10. Purwins H.,Leson A, Adv. in Phys. 34 (1990) 309.
11. D.Schmitt, a) J.Phys. F9 (1979) 1745. b) J.Phys. F 9 (1979) 1759.
12. M.Belakhovsky, J.Pierre and D.Ray, J.Phys. F5 (1975) 2274.
13. M.Belakhovsky, J.Pierre and D.Ray, Phys.Rev.B6 (1972) 939.
14. Hasegawa A, Yanase A., J.Phys. F 10 (1980) 847.
15. Y.Berthier, R.Devine, B.Barbara, M.Rosignol, Phys.Rev. B 18 (1978) 1504; A. Switendick, Proc. 10th Annual Rare Earth Res.Conf.,- Boulder USA, 1973.