

УДК 539.143.43

РАСЧЕТ СВЕРХТОНКИХ ПОЛЕЙ И СПЕКТРОВ ЯМР ^{55}Mn В НЕСТЕХИОМЕТРИЧЕСКОМ $\text{Mn}_{1+\delta}\text{Sb}$

Т. М. Шавишвили, *А. М. Ахалкаци*, *И. Г. Килиптари*

Методом импульсного ЯМР проведено экспериментальное исследование распределения сверхтонких (СТ) полей на ядрах ^{55}Mn в системе сплавов $\text{Mn}_{1+\delta}\text{Sb}$, синтезированных на основе различных изотопов сурьмы (^{123}Sb и ^{121}Sb). Расчет спектров ЯМР позволил установить, что магнитное возмущение в $\text{Mn}_{1+\delta}\text{Sb}$ охватывает область порядка 5—6 Å вблизи избыточных ионов Mn, хотя и быстро спадает по величине. Изменение момента атомов Mn2 (а) в ближайшей магнитной координационной сфере составляет $(-0.65 \pm 0.05) \mu_B$.

Система сплавов $\text{Mn}_{1+\delta}\text{Sb}$ представляет собой фазу переменного состава типа NiAs, в которой в области гомогенности сохраняется основная кристаллическая структура B8_1 , содержащая три типа узлов (рис. 1). Согласно магнитным и нейтронографическим исследованиям, в стехиометрическом

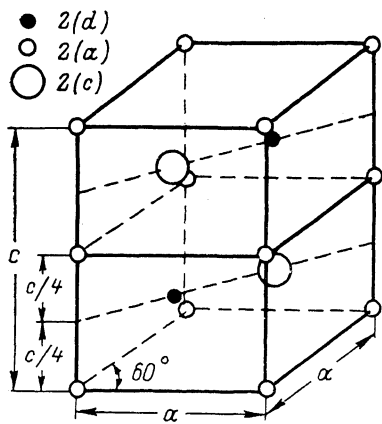


Рис. 1. Элементарная ячейка структуры B8_1 .

MnSb ($\delta=0$) атомы Mn с магнитным моментом $3.55 \mu_B$ занимают узлы 2 (а), а немагнитные атомы Sb — узлы 2 (с) [1]. При значениях $\delta \neq 0$ в сплаве появляются избыточные атомы Mn, которые внедряются в узлы 2 (d). Эти атомы не обладают собственным магнитным моментом, однако уменьшают моменты соседних атомов Mn, что приводит к заметному понижению температуры Кюри и средней намагниченности сплава [2, 3].

Исследования ЯМР в стехиометрическом MnSb позволили установить, что резонансная частота на ядрах ^{55}Mn при 77 К составляет 255 МГц [4]. Это соответствует СТ полю $H(^{55}\text{Mn}) = -24.2$ Тл, т. е. поле на ядрах Mn антипараллельно результирующей намагниченности магнетика [5].

Имеются данные, что при возрастании концентрации Mn в спектрах ЯМР ^{55}Mn появляются дополнительные низкочастотные максимумы [1], однако количественный анализ этой области спектров не проводился.

В настоящей работе представлены результаты экспериментального исследования спектров ЯМР ^{55}Mn в системе сплавов $\text{Mn}_{1+\delta}\text{Sb}$ и осуществлен расчет сдвигов СТ полей, основанный на связи между СТ полями на ядрах и магнитными характеристиками сплава.

1. Экспериментальная часть. Спектры ЯМР ^{55}Mn

Образцы для исследования были получены с помощью обычной методики [3]. Химический и рентгенофазовый анализы подтвердили наличие

однофазной структуры в интервале концентраций $0.041 \leq \delta \leq 0.222$ [6, 7]. Исследование спектров ЯМР проводилось в отсутствие внешнего магнитного поля на некогерентном спектрометре спинового эха с использованием двухимпульсной методики: длительности импульсов составляли 0.8—1.0, задержка между ними 7—8 мкс, а амплитуда радиочастотного поля в импульсе в единицах индукции магнитного поля 0.2—0.4 Гс.

Известно, что резонансные линии от ядер ^{123}Sb лежат в частотном диапазоне 180—220 МГц и, накладываясь на сигналы от ядер ^{55}Mn , значительно затрудняют интерпретацию спектров ЯМР [4, 6]. В целях устранения линий ЯМР ^{123}Sb нами были дополнительно синтезированы образцы,

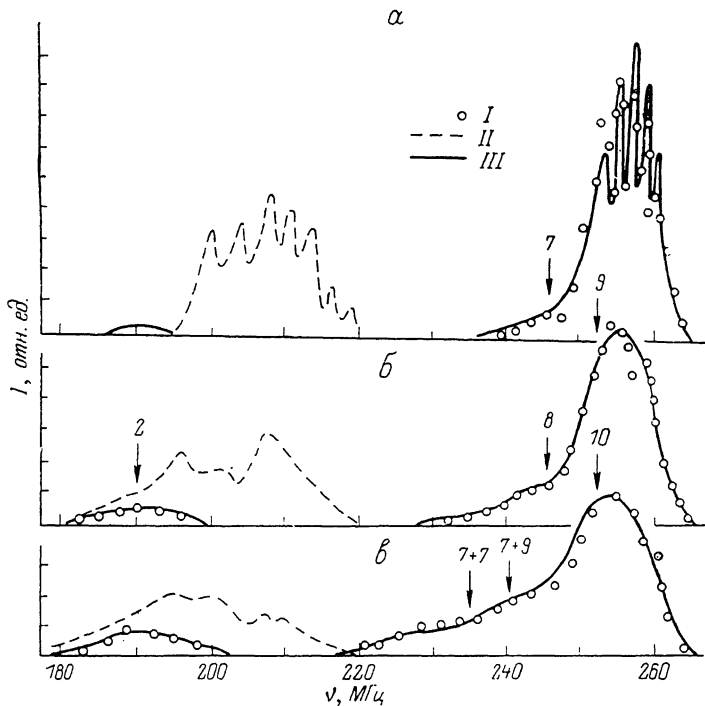


Рис. 2. Зависимость интенсивности сигнала эха I от частоты ν при 77 К для образцов Mn_{1+x}Sb с $\delta=0.041$ (а), 0.083 (б), 0.174 (в).

I — спектры ЯМР ^{55}Mn сплавов, содержащих изотоп ^{121}Sb ; II — линия ЯМР ^{123}Sb (интенсивность всех экспериментальных спектров нормирована на куб частоты наблюдения [8, 9]); III — результаты расчета. Стрелки с индексами задают положение спектральных компонент для атомов Mn 2 (а), расположенных в определенной сфере по отношению к избыточному. Двойные индексы — учет комбинаций.

содержащие от 51 до 54 ат. % Mn ($\delta=0.041$ —0.174), причем в качестве исходного элемента вместо обычного изотопа ^{123}Sb использовалась изотопически обогащенная сурьма ^{121}Sb (степень обогащения 99.73 %), резонансные линии которой лежат выше 350 МГц.

Спектры ЯМР ^{55}Mn исследуемой системы в интервале концентраций 48—52 ат. % Mn представляют собой резонансную линию шириной порядка 7—8 МГц, расщепленную за счет квадрупольного взаимодействия на пять спектральных компонент. С увеличением концентрации Mn квадрупольное расщепление постепенно исчезает и одновременно появляются дополнительные низкочастотные максимумы, причем при замещении изотопа ^{123}Sb изотопически обогащенным ^{121}Sb широкая резонансная линия от ядер сурьмы исчезает и вместо нее появляется слабый резонанс при 190 МГц (рис. 2).

Для выяснения природы этой резонансной линии проводилось измерение времени поперечной релаксации T_2 на частоте 190 МГц для образцов, синтезированных на основе различных изотопов Sb. Было установлено, что $T_2=47$ мкс для образцов, не содержащих ^{123}Sb , и порядка 170 мкс

для ядер ^{123}Sb . Поскольку первое значение хорошо согласуется с временем релаксации, измеренным в районе основной линии и на промежуточных частотах (230—250 МГц), было сделано заключение, что резонансная линия на частоте 190 МГц в образце, не содержащем ^{123}Sb , связана с резонансом на ядрах Mn 2 (a), возмущенных за счет внедрения избыточных атомов в узлы 2 (d).

2. СТ поля на ядрах ^{55}Mn в стехиометрическом MnSb

В наиболее общем виде СТ поле на ядрах ^{55}Mn в стехиометрическом MnSb может быть представлено как сумма следующих вкладов:

$$H(^{55}\text{Mn}) = A_{\mu} + H_{\text{нав}} + H_{\text{орб}} + H_{\text{кв}} + H_{\text{дип}}, \quad (1)$$

где A_{μ} — СТ поле, обусловленное поляризацией ионного остова и $4s$ -электронов проводимости собственным моментом μ атома Mn; $H_{\text{нав}}$ —

Координационные числа, расстояния и типы узлов в решетке

Сфера	Расстояние		Тип узла
	в а и с	Å	

Относительно узла 2 (a)

1	$\{(a/\sqrt{3})^2 + (c/4)^2\}^{1/2}$	2.788	6 : 2 (d) 6 : 2 (c)
2	$c/2$	2.890	2 : 2 (a)
3	a	4.130	6 : 2 (a)
4	$\{(a/\sqrt{3})^2 + (3c/4)^2\}^{1/2}$	4.947	6 : 2 (d) 6 : 2 (c)
5	$\{(2a/\sqrt{3})^2 + (c/4)^2\}^{1/2}$	4.983	6 : 2 (d) 6 : 2 (c)
6	$\{a^2 + (c/2)^2\}^{1/2}$	5.041	12 : 2 (a)
7	$\{(2a/\sqrt{3})^2 + (3c/4)^2\}^{1/2}$	6.445	4 : 2 (d) 4 : 2 (c)
8	$\{(a\sqrt{7/3})^2 + (c/4)^2\}^{1/2}$	6.472	8 : 2 (d) 8 : 2 (c)

Относительно узла 2 (d)

1	$a/\sqrt{3}$	2.384	3 : 2 (c)
2	$\{(a/\sqrt{3})^2 + (c/4)^2\}^{1/2}$	2.788	6 : 2 (a)
3	$c/2$	2.890	2 : 2 (c)
4	$a\sqrt{7/3}$	3.642	6 : 2 (d)
5	$\{(a/\sqrt{3})^2 + (c/2)^2\}^{1/2}$	3.747	3 : 2 (c)
6	$2a/\sqrt{3}$	4.769	3 : 2 (c)
7	$\{(a/\sqrt{3})^2 + (3c/4)^2\}^{1/2}$	4.947	6 : 2 (a)
8	$\{(2a/\sqrt{3})^2 + (c/4)^2\}^{1/2}$	4.983	6 : 2 (a)
9	$\{(2a/\sqrt{3})^2 + (3c/4)^2\}^{1/2}$	6.445	6 : 2 (a)
10	$\{(a\sqrt{7/3})^2 + (c/4)^2\}^{1/2}$	6.472	8 : 2 (a)

Примечание. Параметры решетки: $a = 4.130$, $c = 5.780$ Å.

наведенное СТ поле, связанное с поляризацией электронов проводимости (ПЭП) соседними магнитными атомами; $H_{\text{орб}}$ — поле, обусловленное

орбитальный моментом магнитной $3d$ -оболочки; два последних слагаемых учитывают соответственно квадрупольное и дипольное поля.

Систематическое исследование СТ взаимодействий в гейслеровых сплавах [10], близких по своим свойствам к рассматриваемой системе, в совокупности с результатами расчета, проведенного по методу Хартри—Фока [11], позволило установить, что возможные пределы изменения параметра A составляют $(-7.0 \div -10.5)$ Тл/ μ_B .

Наведенное СТ поле может быть представлено в виде [9, 12a]

$$H_{\text{нав}} = \sum_{i=1}^n \mu_i N_i \Delta H_i(r_i), \quad (2)$$

где μ_i — магнитные моменты атомов i -й координационной сферы, содержащей N_i узлов; ΔH_i — парциальные вклады в СТ поле, связанные с ПЭП в i -й сфере, отнесенные к магнитному моменту атома Mn. Числа N_i вместе с расстояниями до ближайших координационных сфер r_i приведены в таблице. В свою очередь параметры ΔH_i могут быть выражены через осцилляции спиновой плотности электронов проводимости в изотропном приближении Рудерман—Киттеля—Касуи—Йосиды (РККИ) [11, 12] или представлены в виде результирующей кривой, полученной с помощью эксперименталь-

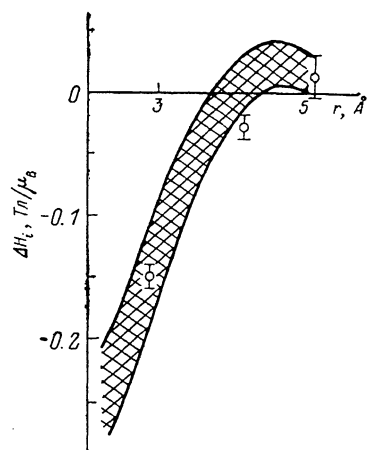


Рис. 3. Зависимость парциальных сдвигов ΔH_i от расстояния r_i .

Заштрихованная область — в ферромагнитных сплавах и соединениях на основе Mn [10], точки — для MnSb (наст. раб.).

ного исследования различных ферромагнитных сплавов и соединений на основе Mn [10] (рис. 3). Поскольку осцилляции спиновой плотности затухают на расстоянии 5—6 Å, суммирование в (2) может быть ограничено 7—8 ближайшими сферами. В пределах этой области в решетке MnSb магнитные атомы занимают 2, 3, 6 сферы, следовательно, вклад в $H_{\text{нав}}$ дают лишь члены с $i=2, 3, 6$. Предварительные расчеты показали, что наведенное поле на ядрах ^{55}Mn в стехиометрическом MnSb составляет $(+1.0 \div -4.0)$ Тл.

Теоретическая оценка орбитального поля $H_{\text{орб}}$ в системе MnSb до настоящего времени не производилась, а действие квадрупольного и дипольного полей сводится к расщеплению и уширению линий ЯМР соответственно [1, 6].

3. Магнитное возмущение и сдвиги СТ полей в $\text{Mn}_{1+\delta}\text{Sb}$

Согласно нейтронографическим данным, внедрение избыточного Mn в узлы 2 (d) приводит к уменьшению магнитных моментов атомов Mn 2 (a) только в ближайшей магнитной (второй по отношению к избыточному иону) координационной сфере на величину порядка $-0.46 \mu_B$ [1]. Этот факт противоречит результатам магнитных измерений по изменению средней намагниченности сплава $\bar{\mu}$ с концентрацией избыточных ионов $d\bar{\mu}/d\delta$ [2, 7], а также наблюдаемой картине распределения СТ полей на ядрах ^{55}Mn .

В соответствии с этим было высказано предположение, что магнитное возмущение в системе $\text{Mn}_{1+\delta}\text{Sb}$ не ограничивается ближайшими соседями, а охватывает несколько магнитных сфер в окрестности избыточного атома. Как видно из таблицы, таковыми являются 2, 7, 8, 9 и 10 сферы. Обозначим атомы соответствующих сфер через Mn № k , а изменение их магнитных

моментов через $\Delta\mu_k$ ($k=2, 7, 8, 9, 10$). Поскольку для широкого класса ферромагнитных сплавов и соединений возмущение описывается степенной функцией [9, 12, 13], можно записать

$$\Delta\mu_k = \Delta\mu_2 (r_2/r_k)^m, \quad (3)$$

где r_2, r_k — расстояния от избыточного атома до 2-й и k -й сфер; m — показатель степени, меняющийся в пределах 2—4.

Возмущение магнитных моментов атомов матрицы в окрестности избыточного приводит к сдвигу СТ поля на ядре атома Mn 2 (a) как непосредственно за счет изменения его магнитного момента, так и через ПЭП окружающими атомами. Другими словами, внедрение избыточного атома в решетку приводит к изменению как первого, так и второго слагаемого в выражении (1). Отсюда следует, что для расчета сдвигов СТ полей на ядрах Mn 2 (a) необходимо знать характер распределения в равной степени возмущенных атомов в окрестности данного. Информация такого рода может быть получена с помощью рассмотрения конкретной кристаллической структуры. К примеру, Mn № 2 содержит в ближайшей магнитной (второй) координационной сфере 1 атом Mn 2 (a), являющийся вторым, и 1 атом Mn 2 (a), являющийся седьмым соседом к избыточному; в следующей (третьей) координационной сфере — 2 атома Mn № 2, 2 атома Mn № 8 и 2 атома Mn № 10 и т. д. Основываясь на этих данных и предполагая, что параметры A и ΔH_i не меняются при небольших добавках Mn, для сдвига СТ поля на ядрах Mn № 2 можно получить

$$\Delta H_2 (^{55}\text{Mn}) = A\Delta\mu_2 + \Delta H_2 (\Delta\mu_2 + \Delta\mu_7) + \Delta H_3 (2\Delta\mu_2 + 2\Delta\mu_8 + 2\Delta\mu_{10}) + \Delta H_6 (2\Delta\mu_2 + 2\Delta\mu_7 + 2\Delta\mu_8 + 2\Delta\mu_9 + 2\Delta\mu_{10}). \quad (4)$$

Аналогичным образом могут быть записаны остальные сдвиги $\Delta H_k (^{55}\text{Mn})$.

В свою очередь параметры $\Delta\mu_k$ могут быть связаны с $d\bar{\mu}/d\delta$ [9, 12 б]. Анализ экспериментальных данных [2, 7] позволил заключить, что значение $d\bar{\mu}/d\delta$ в исследуемой системе составляет $-5.5 \mu_B/\text{ат}$. Это дает возможность найти область допустимых значений параметров $\Delta\mu_k$ при различном характере магнитного возмущения, в частности для $\Delta\mu_2$ можно получить $(-0.45 \div -0.72) \mu_B$.

Расчет спектров ЯМР ^{55}Mn проводился в предположении о хаотическом характере распределения избыточных атомов по узлам 2 (d), описываемом биномиальным законом [9, 12]. В зависимости от концентрации избыточных атомов учитывалось от 8 до 15 спектральных компонент гауссовой формы со сдвигами, определяемыми по правилу аддитивности [14]. Расчет проводился по специальным программам, позволяющим варьировать A и ΔH_i в области наиболее вероятных значений при каждом фиксированном значении m вплоть до получения наилучшего соответствия с экспериментальными спектрами. В результате было установлено, что наилучшее описание экспериментальных результатов достигается при использовании следующих значений величин: $A = (-9.3 \pm 0.3) \text{ Тл}/\mu_B$, $\Delta\mu_2 = (-0.65 \pm 0.05) \mu_B$ и $m = 3.5$; при этом отклонение от аддитивности сдвигов СТ полей не превышало 3—5 %. Результаты расчета представлены на рис. 2 в виде сплошных линий, а значения параметров ΔH_i вместе с возможным интервалом их изменения показаны точками на рис. 3.

4. Обсуждение результатов

Результаты настоящей работы свидетельствуют о том, что сдвиги СТ полей на ядрах ^{55}Mn в нестехиометрическом $\text{Mn}_{1+\delta}\text{Sb}$ связаны в основном с магнитным возмущением матрицы в окрестности избыточного иона. Это возмущение особенно существенно для атомов ближайшей координационной сферы, однако не ограничивается ею, а распространяется на более отдаленные сферы, хотя и быстро спадает по величине ($\Delta\mu_{7-10} < 0.1 \mu_B$). Столь незначительное уменьшение магнитных моментов атомов

7—10 координационных сфер находится в пределах погрешности нейтронографических измерений и может не разрешаться с помощью соответствующих экспериментов. Вместе с тем его учет необходим для корректной интерпретации спектров ЯМР.

Проведенный анализ позволил определить ряд важных параметров, характеризующих СТ взаимодействия в стехиометрическом $MnSb$. В частности, характер распределения спиновой плотности электронов проводимости в $MnSb$ в общих чертах согласуется с формой кривой ПЭП, полученной для гейслеровых сплавов [10], и существенно отличается от формы, предсказываемой механизмом РККИ. Кроме того, используя полученные значения A и ΔH_i , можно оценить роль различных механизмов в формировании СТ поля на ядрах ^{55}Mn . Так, вклад в СТ поле, связанный с поляризацией остова и электронов проводимости собственным моментом Mn , составляет ≈ -33 Тл, а поле, обусловленное ПЭП окружающими атомами, равно ≈ -1.3 Тл. С помощью этих данных при известном значении результирующего СТ поля можно оценить вклад орбитального поля, $H_{orb} \approx +10$ Тл.

Вместе с тем полученные результаты дают возможность рассчитать СТ поле на ядрах избыточных атомов Mn 2 (d). Поскольку эти атомы не обладают собственным магнитным моментом, СТ поле возникает в основном за счет ПЭП в соседних магнитных сферах. Как показывает простой анализ, СТ поле в этом случае составляет $(-3.0 \div -4.0)$ Тл. Следует, однако, иметь в виду, что это значение, равно как и сдвиги полей на ядрах Mn 2 (a), получены для бездефектной, упорядоченной структуры $B8_1$. В реальном кристалле могут наблюдаться отклонения от идеального распределения атомов по узлам решетки, что приводит к разбросу СТ полей и является причиной сильного уширения спектральных компонент.

Список литературы

- [1] Yamaguchi Y., Watanabe H. // J. Phys. Soc. Jap. 1980. V. 48. N 2. P. 435—441.
- [2] Okita T., Makino Y. // Y. Phys. Soc. Jap. 1968. V. 25. N 1. P. 120—125.
- [3] Гражданкина Н. П., Медведева И. В., Пашаев А. В., Берсенева Ю. С. // ЖЭТФ. 1981. Т. 81. № 3 (9). С. 1064—1070.
- [4] Tsujimura T., Nihara T., Koy Y. // J. Phys. Soc. Jap. 1962. V. 17. N 6. P. 1078—1080.
- [5] Шавишвили Т. М., Ахалкаци А. М., Килиптари И. Г., Меликия М. Г. // ФТТ. 1988. Т. 30. № 6. С. 1884—1885.
- [6] Bouwma J., Haas C. // Phys. St. Sol. (b). 1973. V. 56. N 1. P. 299—305.
- [7] Teramoto I., Van Run A. M. J. // J. Phys. Chem. Solids. 1968. V. 29. P. 347—355.
- [8] Kobayashi S., Asayama K., Itoh J. // J. Phys. Soc. Jap. 1966. V. 21. N 1. P. 65—74.
- [9] Shavishvili T. M., Kilipitari I. G. // Phys. St. Sol. (b). 1979. V. 92. N 1. P. 39—47.
- [10] Khoi L. D., Veillet P., Campbell T. A. // J. Phys. F: Met. Phys. 1978. V. 8. P. 1811—1825.
- [11] Ватсон Р., Фримен А. // Сверхтонкие взаимодействия в твердых телах. М.: Мир, 1970. С. 62—101.
- [12] Stearns M. B. // а) Phys. Rev. 1971. V. B4. N 11. P. 4069—4080; б) 1974. V. B9. N 5. P. 2311—2327.
- [13] Das T. P. // Hyperfine Interactions. 1979. V. 6. P. 53—62.
- [14] Ватсон Р. // Сверхтонкие взаимодействия в твердых телах. М.: Мир, 1970. С. 237—287.

Тбилисский государственный
университет
Тбилиси

Поступило в Редакцию
16 декабря 1988 г.
В окончательной редакции
3 марта 1989 г.