

УДК 539.143.43
© 1990

ЯМР В ГИДРИДАХ $Y_6Fe_{23}H_x$

В. А. Васильковский, М. И. Барташевич, А. А. Горленко,
Н. М. Ковтун

Методом ЯМР изучено влияние водорода на локальные поля на ядрах немагнитных атомов иттрия в магнитоупорядоченных гидридах $Y_6Fe_{23}H_x$ при $x \leq 8$. В диапазоне концентраций $0 < x < 1$ обнаружено сосуществование структурных фаз Y_6Fe_{23} и $Y_6Fe_{23}H_1$, а при $1 < x < 8$ фаз $Y_6Fe_{23}H_1$ и $Y_6Fe_{23}H_8$. Когда $x=1$, поле на ядрах иттрия больше, а при $x=8$ меньше, чем в исходном Y_6Fe_{23} . Обсуждение данных ЯМР проводится в модели, согласно которой спиновая плотность электронов вблизи иттрия возникает в результате гибридизации электронных состояний железа и иттрия. Показано, что заполнение состояний гибридной зоны в $Y_6Fe_{23}H_x$ при $x=1$ и 8 различно и зависит от позиций водорода в кристалле.

Гидриды металлов и интерметаллических соединений привлекают внимание исследователей возможностью их использования в качестве аккумуляторов водорода, а также перспективой целенаправленного получения новых магнитных материалов. Несмотря на то что гидриды металлических систем изучаются продолжительное время, до сих пор идет дискуссия между сторонниками акцепторной и протонной моделей водорода в гидридах. Неопределенность в оценке роли электронной системы водорода обусловлена наличием еще одного фактора, способного изменить свойства вещества, — увеличение параметра или изменение типа решетки кристалла при гидрировании.

В работе [1] мы предложили метод отдельной оценки этих факторов при изучении ядерного магнитного резонанса (ЯМР) в гидридах YFe_2H_x . Суть метода состоит в сопоставлении изменений локальных магнитных полей на ядрах при всестороннем сжатии образца кристалла и поглощении водорода. На основе изложенных ранее [2, 3] представлений о характере распределения спиновой плотности электронов в интерметаллических соединениях типа Y_nFe_m показано, что водород в гидридах YFe_2H_x является электронным акцептором. Ставя под сомнение универсальность такого вывода, мы провели подобные исследования гидридов интерметаллического соединения Y_6Fe_{23} .

1. Экспериментальная часть

Интерметаллическое соединение Y_6Fe_{23} кристаллизуется в кубическую структуру типа Th_6Mn_{23} (пр. гр. $Fm\bar{3}m$) [4]. В этой структуре все атомы иттрия кристаллографически эквивалентны. В магнитном отношении это соединение является ферромагнетиком, магнитные свойства которого определяются подрешеткой железа [5].

Согласно данным рентгеноструктурного анализа, в образцах $Y_6Fe_{23}H_x$ в интервале концентраций $0 \leq x \leq 8$ наблюдаются три структурные фазы, отличающиеся параметром решетки a . Первая фаза α_1 имеет параметр решетки такой же, как и в исходном Y_6Fe_{23} ($a=1.2078$ нм). Параметры решеток α_2 - и α_3 -фаз составляют 1.2106 и 1.2255 нм соответственно. В диапазоне составов $0 < x < 1$ наблюдалась смесь фаз α_1 и α_2 , а при $1 < x < 8$

фаз α_2 и α_3 . Как показал анализ рентгенограмм, с ростом концентрации водорода происходит обогащение сплава фазой с большим параметром решетки.

Спектры ЯМР записывались с помощью спектрометра спин-эха при температуре 4.2 К. Нами впервые обнаружены сигналы ЯМР от ядер немагнитных атомов иттрия в гидридах $Y_6Fe_{23}H_x$. Характер изменения частоты и интенсивности спектральных линий при поглощении водорода показан на рис. 1. Видно, что с ростом x , кроме спектральной линии на частоте 39.3 МГц от исходной фазы Y_6Fe_{23} , появляются сигналы на 42.7 и 37.0 МГц, максимальная интенсивность которых соответствует составам с $x=1$ и 8.

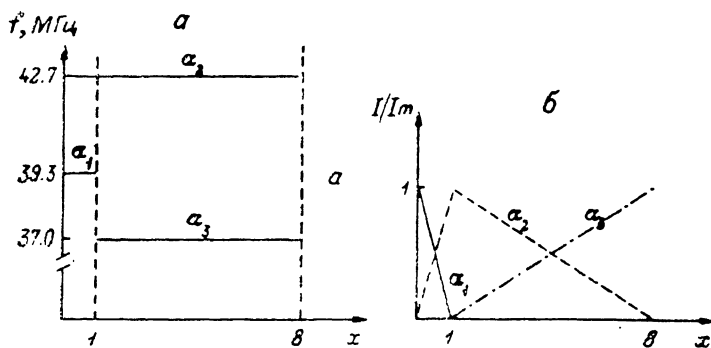


Рис. 1. Зависимость частоты (а) и интенсивности (б) сигналов ЯМР Y^{89} от содержания водорода в гидридах $Y_6Fe_{23}H_x$.

2. Обсуждение результатов

Как отмечалось выше, итрий в Y_6Fe_{23} не имеет собственного магнитного момента, поэтому локальное магнитное поле H^Y на его ядрах полностью обусловлено влиянием магнитных атомов железа. Появление водорода в ближайшем окружении иттрия должно приводить к изменению этого влияния, что отразится на величине H^Y и, следовательно, частоте ЯМР Y^{89} . При хаотическом распределении водорода по междоузлиям должна наблюдаться сложная сателлитная структура спектра ЯМР. Амплитуда каждого сателлита в этом случае определялась бы статистическим весом той или иной конфигурации окружения водородом. В действительности мы наблюдаем узкие резонансные линии, частота которых остается неизменной в большой области концентраций водорода. Это позволяет заключить, что водород в гидридах $Y_6Fe_{23}H_x$ может занимать определенные кристаллографические позиции в кристалле с образованием сверхструктуры.

Для выявления возможных позиций водорода в гидридах $Y_6Fe_{23}H_1$ и $Y_6Fe_{23}H_8$ нами был проведен анализ структуры исходного соединения. Среди различных типов междоузельных пустот были обнаружены пустоты, число которых соответствует концентрации водорода в гидридных фазах α_2 и α_3 . К ним относятся октаэдрические пустоты, образованные шестью атомами иттрия, и тетраэдрические междоузлия из трех атомов иттрия и одного атома железа. Число этих междоузлий на формульную единицу соединения Y_6Fe_{23} равно соответственно единице и восьми. Поэтому можно предположить, что в гидридах $Y_6Fe_{23}H_x$ фаза α_2 есть соединение $Y_6Fe_{23}H_1$ и представляет собой часть образца, в котором водородом заняты все октаэдрические междоузлия. Соответственно для α_3 -фазы — это междоузлия тетраэдрические, а химическая формула соединения $Y_6Fe_{23}H_8$. Идентичный характер заполнения междоузлий был обнаружен ранее [8] при нейтронографических исследованиях дейтеридов изоструктурного соединения на основе гольмия.

Из рис. 1 видно, что частота ЯМР Y^{89} , а следовательно, и локальное поле на ядрах иттрия зависят от типа междузлия, занимаемого водородом. В общем случае изменение резонансной частоты ЯМР при гидрировании может быть вызвано как расширением параметра решетки, так и влиянием электронной системы водорода на электронную структуру кристалла. Роль первого фактора может быть оценена на основе известных барических коэффициентов для локального поля H^Y и межатомного расстояния в соединении Y_6Fe_{23} . Используя величину $\partial \ln H^Y / \partial p = (-1.7 \pm \pm 0.1) \cdot 10^{-11} \text{ Па}^{-1}$ [3] и коэффициент сжимаемости $K = -10^{-11} \text{ Па}^{-1}$ для Y_6Fe_{23} [7], мы нашли относительное изменение $\Delta H^Y / H^Y$ поля на ядрах иттрия при сжатии решетки кристалла. На рис. 2 сплошной линией показана зависимость величины $\Delta H^Y / H^Y$ от Δa , полученная из экспериментальных барических параметров, а штриховой — экстраполяция этой зависимости в область отрицательных давлений (изотропное расширение решетки водородом). Здесь же приведены значения $\Delta H^Y / H^Y$, иллю-

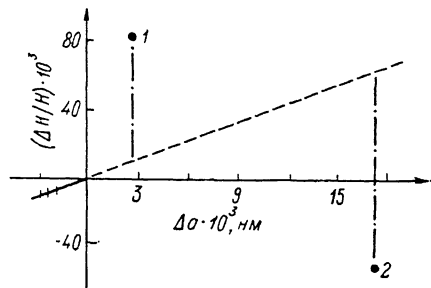


Рис. 2. Изменение локального магнитного поля на ядрах иттрия при всестороннем сжатии решетки кристалла Y_6Fe_{23} и переходе к гидридным фазам $Y_6Fe_{23}H_1$ и $Y_6Fe_{23}H_8$.

1 — $x=1$, 2 — 8.

стрирующие наблюдаемое изменение локальных полей при переходе от исходной фазы Y_6Fe_{23} к гидридным фазам $Y_6Fe_{23}H_1$ и $Y_6Fe_{23}H_8$. Из рис. 2 видно, что эти изменения не могут быть объяснены расширением решетки при гидрировании. Очевидно, их следует связывать с влиянием электронной системы водорода на характер распределения спиновой плотности электронов в интерметаллиде. Причем это влияние для составов с $x=1$ и 8 качественно различно. В первом случае водород вызывает увеличение спиновой плотности электронов вблизи иттрия, а во втором эта плотность существенно меньше, чем в Y_6Fe_{23} .

Последующее обсуждение проведем на основе известных представлений, согласно которым спиновая плотность электронов вблизи иттрия возникает в результате гибридизации электронных состояний иттрия и железа. Для такой модели характерно наличие системы коллективизированных электронов, которые участвуют в формировании магнитного момента $3d$ -атомов и определяют конечную спиновую плотность электронов на атомах Y . При этом для средних значений магнитного момента железа $\bar{\mu}_{Fe}$ и локального поля на ядрах иттрия H^Y оказываются справедливыми соотношения [2]

$$\bar{\mu}_{Fe} = \mu_0 - \bar{\mu}_1, \quad \bar{\mu}_1 \sim n/m, \quad (1)$$

$$nH^Y/m \sim \bar{\mu}_1. \quad (2)$$

$\bar{\mu}_1$ — усредненный по узлам железа магнитный вклад коллективизированных электронов, ответственных за химическую связь иттрия с железом. Этот момент пропорционален содержанию иттрия в сплаве. Момент μ_0 , наоборот, слабо зависит от состава и отражает величину магнитного момента железа без учета влияния подрешетки иттрия.

Согласно (2), среднее поле, «наведенное» на ядрах иттрия одним атомом железа nH^Y/m , пропорционально $\bar{\mu}_1$, поэтому суммарное поле H^Y не зависит от стехиометрии соединений Y_nFe_m . Изложенные выше представления достаточно хорошо описывают макроскопические и локальные магнитные характеристики соединений YFe_2 , YFe_3 , Y_6Fe_{23} , Y_2Fe_{17} [2, 3] и $Y_2Fe_{14}B$ [8]. Как показывают наши исследования [9], поле H^Y обнаруживает зависимость только от межатомного расстояния и соотношения атомных потен-

циалов (числа внешних электронов) компонентов соединения. Известно также [10], что водород проявляет большую химическую активность по отношению к иттрию. Это дает основание считать, что при поглощении водорода в соединениях типа Y_nFe_m происходит изменение концентрации коллективизированных электронов, участвующих в химической связи иттрия с железом. Последнее приводит к изменению заполнения гибридной d -зоны и спиновой плотности на атомах иттрия и железа. Рост спиновой плотности вблизи иттрия для гидридов $Y_6Fe_{23}H_1$ свидетельствует о том, что в октаэдрических междуузлиях водород выступает в качестве донора электронов. Наоборот, в гидридах $Y_6Fe_{23}H_8$, где заполняются тетраэдрические междуузлия, а электронная спиновая плотность на узлах иттрия ниже, водород является акцептором электронов.

Список литературы

- [1] Васильковский В. А., Горленко А. А., Деркаченко В. Н. и др. // ФТТ. 1986. Т. 28. № 9. С. 2896—2898.
- [2] Васильковский В. А., Горленко А. А., Ковтун Н. М., Сирюк В. М. // ЖЭТФ. 1983. Т. 85. № 10. С. 1349—1356.
- [3] Васильковский В. А., Барташевич М. И., Горленко А. А. и др. // ЖЭТФ. 1990. Т. 97. № 3. С. 1041—1046.
- [4] Кристьякевич П. И., Франкевич Д. П. // Кристаллография. 1965. Т. 10. № 4. С. 560.
- [5] Givord D., Givord F., Lemaire R. // J. Physique Suppl. 1971. V. 32. N 2—3. С1. Р. 668—669.
- [6] Rhyne J., Hardman-Rhyne K., Kevin Smith H., Wallace W. // J. Less-Comm. Met. 1983. V. 94. N 1. P. 95—105.
- [7] Brouha M., Buschow K., Miedema A. // IEEE Trans. Magnet. 1974. V. 10. N 2. P. 182—185.
- [8] Васильковский В. А., Барташевич М. И., Горленко А. А. и др. // Тез. докл. III Всес. совещ. по ядерно-спектроскопическим исследованиям сверхтонких взаимодействий. Алма-Ата, 1989. Ч. 3. С. 204.
- [9] Васильковский В. А., Горленко А. А., Куриянов А. К., Островский В. Ф. // ФТТ. 1988. Т. 30. № 5. С. 1374—1379.
- [10] Водород в металлах. Т. I. Основные свойства / Под ред. Г. Алофельда и И. Фелькля. М.: Мир, 1981. 475 с.

Донецкий физико-технический институт
АН УССР

Поступило в Редакцию
14 мая 1990 г.