

УДК 539.143.43

© 1992

ЯМР Lu^{175} В ИНТЕРМЕТАЛЛИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЯХ С ЖЕЛЕЗОМ

В. А. Васильковский, А. А. Горленко, В. Ф. Островский

Методом ядерного магнитного резонанса определены локальные поля на ядрах Lu^{175} в поликристаллических интерметаллических соединениях LuFe_2 и $\text{Lu}_6\text{Fe}_{23}$, а также направление оси легкого намагничивания в $\text{Lu}_6\text{Fe}_{23}$. Анализ сверхтонких параметров обнаруживает значительный вклад s -электронов в спиновую поляризацию вблизи лютетия. Сравнение данных ЯМР для исследуемых соединений и соединений с иттрием показывает, что поля на ядрах лютетия (или иттрия) связаны с явлением ковалентного магнетизма, а в химической связи РЗМ с $3d$ -металлами существенна примесь ковалентных эффектов.

Несмотря на многочисленные исследования интерметаллических соединений R_xM_y , где R — атомы РЗМ, а M — атомы $3d$ -металла, до сих пор нет экспериментальных сведений о величине сверхтонкого (СТ) вклада H^R ($3d$) в локальное поле на ядрах РЗМ со стороны атомов $3d$ -подрешетки. Такая информация важна для понимания механизма межподрешеточного $\text{R}-\text{M}$ взаимодействия.

Нами впервые проведены прямые измерения вклада H^R ($3d$) методом ядерного магнитного резонанса (ЯМР) ядер Lu^{175} в магнитоупорядоченных соединениях LuFe_2 и $\text{Lu}_6\text{Fe}_{23}$ при $T=4.2$ К. В соединении $\text{Lu}_6\text{Fe}_{23}$ наблюдалась одиночная симметричная линия на частоте 249 МГц. В $\text{Lu}_6\text{Fe}_{23}$ спектр ЯМР представляет собой линию, неоднородно-уширенную в сторону низких частот с центром тяжести на 217 МГц. При наложении внешнего поля резонансные частоты эхо-сигналов в обоих соединениях смещались вниз по частоте, что указывает на отрицательный (по отношению к намагниченности M) знак локальных магнитных полей на ядрах. Величины H^{Lu} (Fe) равны соответственно $-34.9 \cdot 10^6$ и $-30.4 \cdot 10^6$ А/м. Как в LuFe_2 , так и в $\text{Lu}_6\text{Fe}_{23}$ имеется одна кристаллографическая позиция атомов лютетия. Однако в отличие от первого в последнем соединении локальная магнитная симметрия такова, что возможно появление двух магнитно-неэквивалентных позиций Lu . Характер уширения линии ЯМР в $\text{Lu}_6\text{Fe}_{23}$ легко объяснить, если учесть анизотропное распределение дипольных полей атомов железа.

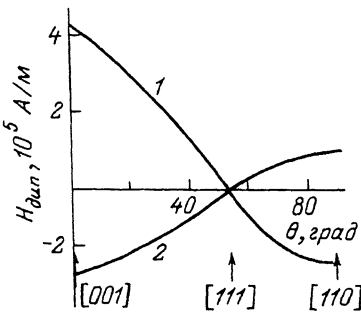
В общем случае выражение для локального магнитного поля на ядрах в многодоменном образце имеет вид [1]

$$H_{\text{лок}} = H_{\text{ст}} + \frac{4\pi\text{M}}{3} + H_{\text{дип}} \quad (1)$$

Здесь первый член представляет собой сверхтонкую составляющую поля, второй — поле Лоренца. Последний член связан с дипольным полем окружающих магнитных атомов. Полагая, что магнитный момент лютетия значительно меньше момента атомов Fe , для дипольного поля имеем

Зависимость магнитного дипольного поля на ядрах лютеция в $\text{Lu}_6\text{Fe}_{23}$ от угла между осью [001] и направлением намагничивания в плоскости (110). Расчет.

Индексы 1 и 2 отражают относительное число ядер лютеция в данном поле.



$$H_{\text{дип}} = \sum_i^R \left[\frac{\mu_i}{r_i^3} - 3 \frac{r_i (\mu_i r_i)}{r_i^5} \right], \quad (2)$$

где μ_i — магнитный момент атома Fe, расположенного в точке с радиус-вектором r_i (за начало

координат принято рассматриваемое ядро лютеция). Суммирование ведется по всем узлам Fe в объеме, ограниченном сферой радиуса R .

На рисунке представлены результаты расчета зависимости дипольного поля на ядрах лютеция в $\text{Lu}_6\text{Fe}_{23}$ от угла θ между осью [001] и направлением оси легкого намагничивания (ОЛН) при изменении угла θ в плоскости (101). ОЛН проходит три основных направления [001], [111] и [110]. Для расчета были использованы величины: $a = 1.193$ нм, $\mu_{\text{Fe}} = 2\mu_{\text{B}}$ [2], $R = 3a$ ($\approx 23\,000$ атомов Fe).

Из этого рисунка видно, что при $\theta = 54^\circ$ (направление ОЛН — [111]) $H_{\text{дип}} = 0$, в то время как при $\theta = 54^\circ$ дипольные поля принимают как положительные, так и отрицательные значения. В последнем случае кристаллографически эквивалентные позиции атомов лютеция образуют две группы ядер с дипольными полями противоположного знака и соотношением чисел ядер 2 : 1. В результате спектр ЯМР Lu^{175} будет состоять из двух различных по частоте и интенсивности линий, суперпозиция которых приводит к неоднородно-уширенному спектру ЯМР. Причем, как следует из рисунка, для θ , больших или меньших 54° , это уширение должно иметь различное направление по частоте. Поскольку локальное поле на ядрах лютеция направлено противоположно намагниченности M , то экспериментально наблюдаемое уширение спектра в область низких частот может иметь место только при $\theta < 54^\circ$. Лучшее количественное соответствие расчета с экспериментом достигается при $\theta \approx 0$, т. е. когда ОЛН имеет направление, близкое к [001].

Известно [3,4], что в интерметаллических соединениях с железом и кобальтом СТ составляющая локального поля на ядрах иттрия не зависит от величины магнитного момента $3d$ -атома. Поскольку Lu и Y имеют подобные внешние электронные оболочки, механизм наведения СТ поля на ядрах лютеция и иттрия в интерметаллоидах должен быть идентичен. Поэтому, согласно [5], магнитное СТ поле будет определяться выражением

$$H_{\text{СТ}}^{\text{Lu}(Y)} = A^{\text{Lu}(Y)} \mu_{\text{инд}}^{\text{Lu}(Y)}, \quad (3)$$

где A — параметр сверхтонкого взаимодействия, а $\mu_{\text{инд}}$ — магнитный момент, индуцированный вблизи номинально немагнитного атома.

Используя значения полей на ядрах Lu^{175} и Y^{89} в стехиометриях 1/2 и 6/23 [5,6], а также соотношение $A^{\text{Lu}}/A^{\text{Y}} \approx 2.8$ сверхтонких параметров [7], мы обнаружили что $\mu^{\text{Lu}} \approx 0.7\mu^{\text{Y}}$. Этот вывод соответствует представлениям о моменте μ_{Lu} , возникающем в результате гибридизации состояний атомов РЗМ с состояниями железа: различие атомных потенциалов Lu и Fe больше, чем Y и Fe, и поэтому $\mu^{\text{Lu}} < \mu^{\text{Y}}$ [8].

До недавних пор считалось, что в интерметаллических соединениях с $3d$ -металлами магнитный момент атомов иттрия, лютеция, гафния, циркония пренебрежимо мал [9]. Этим объяснялись неудачные попытки обнаружить указанный момент в экспериментах по рассеянию нейтронов [10]. В то же время, согласно

расчетам зонной структуры, магнитный момент иттрия и лютеция в таких соединениях достаточно велик и составляет по разным оценкам от 0.29 до 0.45 μ_B в YFe_2 [8, 11] и 0.33 μ_B в $LuFe_2$ [8]. Этот момент направлен противоположно μ_{Fe} и обусловлен неодинаковой гибридизацией $3d$ - и $4d(5d)$ -состояний для различных направлений спина (гибридизация s -состояний при расчетах не учитывается). Итогом дискуссии по этому вопросу явилась публикация результатов нейтронографических исследований YFe_2 [12], согласно которой $\mu^Y = -0.67\mu_B$, $\mu^{Fe} = +1.77\mu_B$. Если последние оценки верны, то появляется возможность выявить характер поляризации электронов вблизи иттрия в YFe_2 .

В общем случае СТ поле $H_{ст}^Y$ обусловлено поляризацией s - и d -электронов так, что

$$H_{ст}^Y = A_s^Y \mu_s^Y - A_d^Y \mu_d^Y. \quad (4)$$

При записи этого выражения учтены направление СТ поля, а также знак СТ параметров ($A_d < 0$, $A_s > 0$). Предполагается также одинаковый механизм (гибридизация состояний) «индуцирования» спиновой плотности как s -, так и d -электронов, в результате чего

$$\mu^Y = \mu_s^Y + \mu_d^Y. \quad (5)$$

Подставляя в (4) и (5) экспериментальные значения $H_{ст}^Y$, μ^Y и используя литературные данные о величинах СТ параметров ($A_s^Y = 135 \cdot 10^6$ А/м $\cdot \mu_B$ [7] и $A_d^Y \approx 0.1A_s^Y$ [13]), получаем $\mu_s \approx 0.18 \mu_B$ и $\mu_d \approx 0.49 \mu_B$ для иттрия в YFe_2 . Очевидно, для Lu в $LuFe_2$ характер поляризации должен быть идентичен.

Таким образом поляризация s -электронов в этих соединениях значительна и должна учитываться в расчетах структур спинопольаризованных зон.

Обращает на себя внимание факт, что отношение полей H^{Lu} в стехиометриях 1/2 и 6/23 с точностью до второго знака совпадает с отношением полей H^Y на ядрах иттрия в YFe_2 и Y_6Fe_{23} ($-17.5 \cdot 10^6$ и $-15.0 \cdot 10^6$ А/м соответственно [5, 6]). Согласно расчетам зонной структуры, форма локальной плотности состояний (ЛПС) в узлах Lu и Y имеет вид кривой с множеством минимумов и максимумов. Вследствие сложной формы ЛПС указанное совпадение трудно объяснить особенностями ЛПС вблизи уровня Ферми. Наоборот, оно свидетельствует в пользу модели ковалентного магнетизма. В этом случае интеграл плотности состояний по всей зоне наиболее чувствителен к стехиометрии соединения и соотношению атомных потенциалов его компонентов [14].

Список литературы

- [1] Туров Е. А., Петров М. П. Ядерный магнитный резонанс в ферро- и антиферромагнетиках. М.: Наука, 1969. 259 с.
- [2] Givord D., Givord F., Lemaire R. // J. Physique. Suppl. 1971. V. 32. N 2—3. C1. P. 668—669.
- [3] Васильковский В. А., Горленко А. А., Ковтун Н. М., Сирюк В. М. // ЖЭТФ. 1983. Т. 85. С. 1349—1356.
- [4] Васильковский В. А., Горленко А. А., Куприянов А. К., Островский В. Ф. // ФТТ. 1988. Т. 30. № 5. С. 1374—1379.
- [5] Васильковский В. А., Барташевич М. И., Горленко А. А. и др. // ЖЭТФ. 1990. Т. 97. № 3. С. 1041—1046.
- [6] Васильковский В. А., Ковтун Н. М., Куприянов А. К. и др. // ЖЭТФ. 1973. Т. 65. № 8. С. 693—697.
- [7] Cambell I. A. // J. Phys. C. 1969. V. 2. N 7. P. 1338—1351.
- [8] Yamada H. // Physica B. 1988. V. 149. P. 390—402.
- [9] Buschow K. H. J. // Rep. Prog. Phys. 1977. V. 40. N 10. P. 1179—1256.
- [10] Givord D., Gregory A., Schweizer J. // J. Magn. Magn. Mat. 1980. V. 15—18. N 1. P. 293—294.

- [11] Mohn P., Schwarz K. // *Physica (B + C)*. 1988. V. 130. N 1—3. P. 26—28.
[12] Ritter C. // *J. Phys.: Condens. Matter*. 1989. V. 1. N 16. P. 2765—2769.
[13] Narath A., Aldermann D., Donald W. // *Phys. Rev.* 1966. V. 143. N 1. P. 328—334.
[14] Williams A., Zeller R., Moruzzi V. et al. // *J. Appl. Phys.* 1981. V. 52. N 3. Pt II. P. 2067—2069.

Донецкий физико-технический институт
АН Украины

Поступило в Редакцию
27 января 1992 г.
