

О МАГНИТНОМ МОМЕНТЕ АТОМОВ  $Mn$  В СИСТЕМЕ  $Ni_{1-x}Mn_x$ 

И.Н.Стеценко, В.В.Суриков

Впервые получено разрешение высокочастотной части спектров ЯМР системы  $Ni_{1-x}Mn_x$ , обусловленное различной ориентацией магнитных моментов атомов  $Mn$ , что позволило провести оценку локальных моментов  $Mn$ .

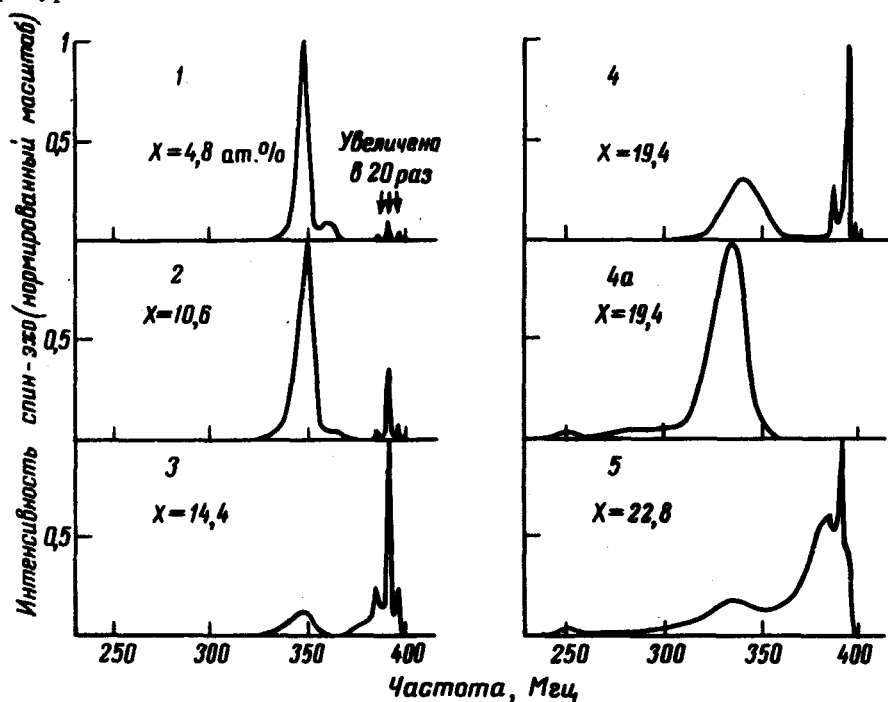
Атомные моменты в системе  $Ni_{1-x}Mn_x$  изучались как экспериментально, так и теоретически [1–4]. Нейтронографическое исследование [2] показало, что в разупорядоченном состоянии  $\mu_{Mn}^n = 3\mu_B$  и  $\mu_{Ni} = 0,6\mu_B$  в области концентраций  $x < 6$  ат.%, а при  $x > 6$  ат.% моменты уменьшаются. Однако, нейтронографические методы определения локальных магнитных моментов в системах не обладающих идеальным порядком не дают возможности определения истинных значений моментов, а дают лишь "эффективные" [2] или "средние" [3] значения. Расчет методом когерентного потенциала [4] также не дал однозначных величин индивидуальных моментов. Исследование системы  $Ni_{1-x}Mn_x$ , проведенное нами методом спинового эха, позволило обнаружить новые особенности спектра ЯМР и произвести некоторые оценки моментов атомов  $Mn$ .

Образцы системы  $Ni_{1-x}Mn_x$  выплавлялись в дуговой печи в аргоновой атмосфере из компонентов чистоты 99,99%. Из гомогенизированных слитков приготавлился порошок с размером частиц 50 мк и менее и подвергался упорядочивающему отжигу в откачанных кварцевых ампулах в течение 10 суток. Рентгенографический анализ образцов наличия вторых фаз не зафиксировал. Концентрации компонент в сплавах указаны по данным химического анализа.

Спектры ядерного спинового эха  $Mn^{55}$  снимались с использованием импульсов длительностью 1 мксек и расстояния между импульсами 15 мксек. Основные результаты измерений при температуре 4,2°К представлены на рисунке.

Согласно [5] и нашим данным (например, образец 4а на рисунке) у разупорядоченных образцов при частотах выше 370 МГц сигналов нет, поэтому можно считать, что пик в районе 340 – 350 МГц обусловлен ядрами  $Mn$  с разупорядоченным окружением соседей, а высокочастотная группа линий – с упорядоченным. Естественно предположить, что главный пик высокочастотной группы 391,3 МГц обусловлен ядрами  $Mn$  в полностью упорядоченном окружении: 12  $Ni$  соседей в первой координационной сфере, 6  $Mn$  соседей – во второй и т. д. Так как степень порядка во всех образцах меньше единицы, то в первой сфере может находиться атом  $Mn$  с магнитным моментом как параллельным данному, так и антипараллельным, в зависимости от своего локального окружения: при двух и менее ближайших  $Mn$  соседях момент атома  $Mn$  параллелен моментам соседей, а при трех и более атомах  $Mn$  в первой сфере – антипараллелен [3, 6]. При этом ферромагнитной ориентации ближайшего  $Mn$  соседа соответствует пик при большей частоте 396,4 МГц, и антиферромагнитной ориентации  $Mn$  соседа в первой сфе-

ре – ник при меньшей частоте 385,1 Мгц. При малых концентрациях Мп пик 396,4 Мгц интенсивнее пика 385,1 Мгц, но с возрастанием  $x$  их интенсивности выравниваются, и при больших концентрациях Мп становится более интенсивным пик 385,1 Мгц. Это соответствует росту вероятности пребывания среди ближайших соседей трех и более атомов Мп при увеличении  $x$ . Для больших значений " $x$ " становится значительной также и вероятность попадания второго атома Мп на место Ni, т. е. появление второго атома Мп с антипараллельной ориентацией спина в первой координационной сфере. Этой конфигурации должен соответствовать резонанс на частоте более низкой, чем 385,1 Мгц. Действительно, в спектрах образцов с максимальным  $x$  наблюдается непольностью разрешенная линия при частоте  $\sim 379$  Мгц, соответствующая этой конфигурации.



Проведем количественные оценки. Будем полагать, что магнитные моменты Мп и Ni не изменяются для конфигураций, близких к упорядоченным и равны, соответственно,  $3,2\mu_B$  и  $0,3\mu_B$  [1]. Для разупорядоченного окружения, соответствующего среднестатистическому распределению атомов в достаточном числе координационных сфер, эти значения, согласно [2], будут  $3,0\mu_B$  и  $0,6\mu_B$ . Для расчета сверхтонкого поля на ядрах Мп будем использовать феноменологическое соотношение:

$$H_{Mn} = a\mu_{Mn} + \sum_i N_i b_i \bar{\mu}_i, \quad (1)$$

где  $N_i$  – число атомов в  $i$ -й координационной сфере,  $\bar{\mu}_i$  – средний магнитный момент атомов в  $i$ -й сфере,  $a$  и  $b_i$  – коэффициенты. Поле на ядрах Мп отрицательно [5]. Применяя (1) для линий высокочастотной группы спектра, которые соответствуют изменениям окружения в первой координационной сфере, получим  $b_1 = -1,7$  кс/μ<sub>B</sub>. Для определения вкладов последующих координационных сфер удобно воспользоваться

наряду с высокочастотными также линией 344,5 МГц [5], соответствующей атомам Mn, окруженным преимущественно атомами Ni в нескольких ближайших сферах. При учете только двух координационных сфер расчет дает  $b_2 = -1,93 \text{ кГц}/\mu_B$ , т. е. при этих условиях вклад второй сферы оказывается больше, чем первой, что маловероятно. Естественно предположить, что это обусловлено необходимостью учета влияния последующих фаз. Это подтверждается и крутизной зависимости резонансной частоты от концентрации Mn для разупорядоченных образцов [5] в области концентраций Mn, близких к нулю. Не имея возможности по экспериментальным данным определить индивидуальные вклады последующих сфер, учет их влияния был проведен с помощью "эффективных" коэффициентов. Оказалось, что учет шести сфер дает хорошее соответствие расчетов с экспериментальными спектрами. В этом приближении:

$$H_{Mn}(\text{кГц}) = -96,6 \mu_{Mn} - 1,7N_1 \bar{\mu}_1 - 0,59N_2 - 6\bar{\mu}_2 - 6 \quad (2)$$

Пик при 361 МГц представляет собой совокупность линий с различным содержанием атомов Mn в ближайших координационных сферах, но не более двух в первой сфере, причем моменты Mn ориентированы параллельно данному, так как окружены, главным образом, атомами никеля: пик виден лишь для малых концентраций марганца.

Положение пика при 250 МГц (образцы 4, 4а и 5) довольно устойчиво и от концентрации и от степени порядка слава зависит слабо. Это указывает на то, что он, также как и высокочастотная группа, обусловлен устойчивой конфигурацией атомов в ближайших координационных сферах. Расчеты по (2) показывают, что этот пик соответствует атомам Mn, имеющим антиферромагнитную ориентацию по отношению к Ni. Расчет относительного сдвига линий в высокочастотной группе при изменении ориентации момента Mn в первой координационной сфере на противоположную подтверждает сохранение значения  $\mu_{Mn} = 3,2 \mu_B$  в обеих ориентациях. Действительно, пик 385,1 МГц, обусловленный изменением момента в первой сфере на  $-3,5 \mu_B$ , должен быть смещен относительно главного пика 391,3 МГц на  $0,6 \mu_B / 2,9 \mu_B = 21\%$  больше, чем пик 396,4 МГц, обусловленный изменением момента  $+2,9 \mu_B$ . А наблюдаемое относительное смещение равно  $1,1 \text{ МГц} / 5,1 \text{ МГц} = 21\%$ . Таким образом, локальный момент атомов Mn для конфигураций, близких к упорядоченным, остается постоянным как в своей подрешетке, так и в подрешетке никеля. Необходимо подчеркнуть, что характер ближайшего окружения при этом изменяется весьма значительно: средний момент атома в первой координационной сфере изменяется от  $0,3 \mu_B$  в подрешетке Mn до  $1,27 \mu_B$  в подрешетке Ni (но средний момент в шести сферах меняется здесь незначительно и даже уменьшается от 1,18 до  $0,98 \mu_B$ ). Заметим, что в Ni<sub>3</sub>Mn при переходе от разупорядоченного состояния к упорядоченному, средний момент в шести сферах возрастает более чем в 4 раза, а при увеличении концентрации Mn разница резко увеличивается). Следовательно, влияние изменений в первой координационной сфере на величину магнитного момента Mn в конфигурациях близких к упорядоченному невелико. Наряду с этим, хорошее соответствие расчетных резонансных частот с экспериментальными для разупорядоченных конфигураций, а также отсутствие промежуточных резонансов между линиями спектра, соответствующими упорядоченному и разупорядо-

ченному окружению (при  $x < 20\%$ ), указывает на то, что значение  $\mu_{Mn} = 3,0\mu_B$  для разупорядоченного состояния также определено достаточно четко. По-видимому, можно предположить, что при переходе от упорядоченного окружения к разупорядоченному магнитный момент  $Mn$  при некоторой конфигурации резко изменяется от 3,2 до  $3,0\mu_B$ . Такие скачкообразные изменения локальных моментов при изменении окружения наблюдались ранее в сплавах  $Ni - Cu$  [7],  $Fe - Mo - Nb$  [8] и др.

Тот факт, что учет шести координационных сфер с помощью "эффективных" коэффициентов дает хорошее истолкование экспериментальным результатам позволяет высказать предположение, что эффективный радиус возбуждения спиновой плотности вокруг атома  $Mn$  близок к радиусу шестой сферы и составляет не менее  $6 \text{ \AA}$ .

Московский  
государственный университет  
им. М.В.Ломоносова

Поступила в редакцию  
24 декабря 1973 г.

### Литература

- [1] C.G.Shull, M.K.Wilkinson. Phys. Rev., 97, 304, 1955.
  - [2] А.А.Лошманов. ФММ, 18, 178, 1964.
  - [3] J.W.Cable, H.R.Child. J. Phys. (France), 32, C1-67, 1971.
  - [4] H.Hasegawa, J.Kanamori. J. Phys. Soc. Japan, 33, 1599, 1972.
  - [5] R.L.Streever. Phys. Rev. 173, 591, 1968.
  - [6] M.J.Marcinkowski, R.M.Poliak. Phil. Mag., 8, 1023, 1963.
  - [7] C.G.Robbins, H.Claus, P.A.Beck. Phys. Rev. Lett., 22, 1307, 1969.
  - [8] V.Jaccarino, L.R.Walker. Phys. Rev. Lett., 15, 258, 1965.
-