

# ЯМР ядер $^{53}\text{Cr}$ в ферромагнитном $\text{CuCr}_2\text{S}_4 : \text{Sb}$

© В.Н. Бержанский, А.И. Горбованов, С.Н. Полулях

Таврический национальный университет,  
95007 Симферополь, Украина

E-mail: roton@crimea.edu

(Поступила в Редакцию 27 мая 2004 г.)

Рассматривается влияние эффектов переменной валентности на спектры ЯМР ядер  $^{53}\text{Cr}$  в ферромагнитном  $\text{CuCr}_{2-x}\text{Sb}_x\text{S}_4$  ( $x = 0, 0.02, 0.07$ ) при  $T = 77\text{ К}$ . Для квадрупольных ядер в локально анизотропных позициях эффекты переменной валентности приводят к усреднению не только резонансной частоты, но и квадрупольной и магнитной анизотропных постоянных. Существенное отличие экспериментальных значений этих констант от расчетных свидетельствует о значительной роли собственного электронного вклада в анизотропию сверхтонких полей соединений, содержащих ионы  $\text{Cr}^{4+}$ . Обнаружены дополнительные линии в спектрах легированных и нелегированных соединений, которые обусловлены естественной и наведенной дефектностью структуры.

## 1. Введение

Ферромагнетики на основе халькогенидных шпинелей хрома  $\text{ACr}_2\text{X}_4$  (где  $A = \text{Cd}, \text{Hg}, \text{Cu}$  и т.д.  $X = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$ ) — важный класс магнитоупорядоченных материалов. По своим электрическим свойствам в большинстве случаев это полупроводники. Особое место в ряду таких соединений занимают медные шпинели  $\text{CuCr}_2\text{X}_4$ , обнаруживающие металлический тип проводимости и высокие температуры магнитного упорядочения [1]. При анализе физических свойств этих соединений существенным является вопрос о валентном состоянии катионов. Один из путей решения этого вопроса состоит в применении метода ЯМР.

В магнитоупорядоченных материалах частота ЯМР определяется локальными сверхтонкими полями на ядрах [2]. Поле на ядре прямо пропорционально величине магнитного момента иона. Изменение валентного состояния приводит к изменению величины магнитного момента, так что величина сверхтонкого поля в первом приближении прямо пропорциональна числу неспаренных электронов.

Эффекты переменной валентности состоят в том, что валентность иона флуктуирует во времени, принимая одно из двух возможных значений. Для парамагнитной ядерной спиновой системы такие флуктуации приводят к хорошо известной в теории ЭПР ситуации обмена между двумя частотами [3,4]. Если частота флуктуаций меньше, чем разность резонансных частот в каждом из состояний (медленный обмен), спектр магнитного резонанса представлен суперпозицией спектральных линий. В случае быстрого обмена наблюдается одиночная линия на усредненной частоте.

Влияние эффектов переменной валентности на спектры ЯМР ядер  $^{53}\text{Cr}$  в ферромагнитном  $\text{CuCr}_2\text{S}_4$  наблюдалось экспериментально в работах [5,6]. На основе анализа частотного положения спектральных линий было показано, что при низких температурах сосуществуют как трех-, так и четырехвалентные ионы хрома. С повышением температуры появляется дополнительная линия,

частотное положение которой соответствует состоянию с дробной валентностью  $\text{Cr}^{3.5+}$ . Дальнейший рост температуры приводит к увеличению интенсивности этой линии, при  $T = 77\text{ К}$  основным наблюдаемым состоянием является состояние  $\text{Cr}^{3.5+}$ .

В структуре шпинели ионы хрома занимают октаэдрические позиции с локальной симметрией  $\bar{3}m$ . В этом случае существенное влияние на форму спектральной линии оказывает анизотропия локального магнитного поля и электрические квадрупольные взаимодействия. Однако форма спектральной линии в работах [5,6] не обсуждалась. В то же время анализ формы линии ЯМР позволяет получить информацию о вкладе вакансий и иновалентных примесей в формирование физических свойств этих соединений. Как правило, реальные образцы нестехиометричны и содержат анионные вакансии. В отличие от случая кислородных шпинелей анионные вакансии в халькогенидных шпинелях не приводят к существенному изменению межатомных расстояний. Так, например, структура  $\text{CuCr}_2\text{S}_{4-y}$  остается гомогенной при  $0 \leq y \leq 0.17$  [1].

При исследовании ЯМР ядер меди в  $\text{CuCr}_2\text{S}_4$  в работе [7] по наличию многоквантовых сигналов спинового эха установлено существование квадрупольного уширения спектральных линий, несмотря на то что ионы меди занимают тетраэдрические позиции, для которых градиент электрического поля должен отсутствовать. Это свидетельствует о наличии локальных искажений тетраэдрических позиций.

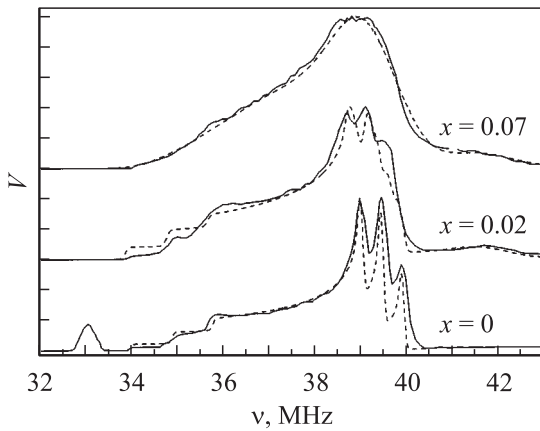
Наряду с анионными вакансиями существенное влияние на физические свойства халькогенидных шпинелей оказывают примесные ионы. Так, при исследовании магнитных свойств  $\text{CuCr}_{2-x}\text{Sb}_x\text{S}_4$  при больших концентрациях легирующей примеси был обнаружен переход в спин-стекольную фазу [8], что свидетельствует о сильном влиянии этих примесей на обменные взаимодействия.

Целью настоящей работы является исследование влияния эффектов переменной валентности, анионных вакансий и легирования сурьмой на форму спектральной линии ЯМР ядер  $^{53}\text{Cr}$  в сульфохромите меди.

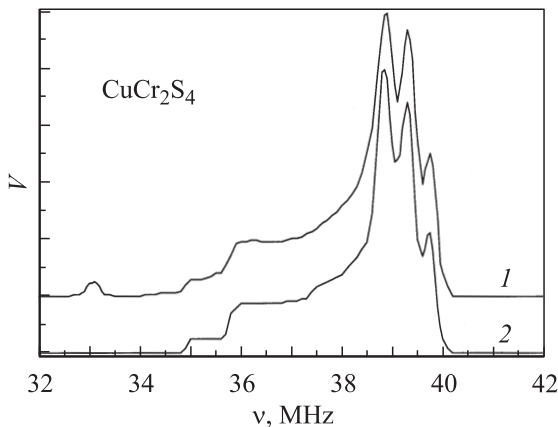
## 2. Эксперимент

Для исследования сигналов ЯМР использовался импульсный некогерентный спектрометр ЯМР. Регистрация спектров магнитного резонанса осуществлялась по зависимости амплитуды  $V$  сигнала двухимпульсного эха от частоты колебаний переменного магнитного поля в возбуждающих импульсах. Были исследованы поликристаллические образцы  $\text{CuCr}_{2-x}\text{Sb}_x\text{S}_4$  с разной степенью замещения  $\text{Sb}$  ( $x = 0, 0.02, 0.07$ ) при температуре  $T = 77$  К. Спектры ядер  $^{53}\text{Cr}$  этих образцов представлены на рис. 1 сплошными линиями.

Экспериментально обнаружено, что спектр ЯМР нелегированного соединения зависит от временного интервала между возбуждающими импульсами: в спектре можно выделить основную часть и дополнительную линию на частоте 33 МГц, которая регистрируется лишь при малых (порядка 10–30  $\mu\text{s}$ ) задержках между возбуждающими импульсами. В легированных соединениях (рис. 1) эта линия исчезает, в то время как в высокочастотной части спектра появляется другая дополнительная



**Рис. 1.** Спектры ЯМР ядер  $^{53}\text{Cr}$  в  $\text{CuCr}_{2-x}\text{Sb}_x\text{S}_4$  при  $T = 77$  К. Сплошные линии — эксперимент, штриховые — расчетные спектры.



**Рис. 2.** Спектр ЯМР ядер  $^{53}\text{Cr}$  до (1) и после (2) отжига образца.

быстрорелаксирующая линия, максимум которой лежит примерно на частоте 41.5 МГц.

Нами было сделано предположение, что низкочастотная линия в нелегированном соединении обусловлена ионами хрома, расположенными вблизи анионных вакансий. Для проверки этого предположения был произведен отжиг образца в парах халькогена (серы). Отжиг проводился в течение 9 h при температуре 600°C в вакуумированной кварцевой ампуле. Масса образца 585 mg, масса добавленной серы 50 mg. На рис. 2 представлены спектры ЯМР ядер  $^{53}\text{Cr}$  для образца до (линия 1) и после отжига (линия 2). Как следует из рис. 2 отжиг в парах серы действительно приводит к исчезновению дополнительной спектральной линии.

## 3. Обсуждение экспериментальных результатов

3.1. Основная часть спектра. При анализе основной части спектра будем исходить из одноосной локальной симметрии  $B$ -позиций. Ядро  $^{53}\text{Cr}$  является квадрупольным ядром со спином  $I = 3/2$ . Спектр такого ядра представляет собой триплет, состоящий из центральной линии на частоте магнитного спектроскопического перехода  $\pm 1/2 \leftrightarrow \mp 1/2$  и двух квадрупольных сателлитов. Резонансная частота  $\nu$  зависит от угла  $\theta$  — угла между вектором электронной намагниченности и кристаллографическим направлением  $\langle 111 \rangle$ . Частота ЯМР описывается выражением

$$\nu = \nu_0 + (\nu_A \pm \nu_q)(3 \cos^2 \theta - 1 + \eta \sin^2 \theta \cos 2\varphi). \quad (1)$$

Здесь  $\nu_0$  — изотропная постоянная,  $\nu_A$  — анизотропная постоянная,  $\nu_q$  — квадрупольная постоянная,  $\eta$  — параметр асимметрии. Эта формула определяет резонансные частоты квадрупольных сателлитов. Для центральной линии  $\nu_q = 0$ .

В работе [9] полагалось, что угол  $\theta$  принимает два фиксированных значения (0 и  $\pi/2$ ), а численные значения констант выбирались следующими:  $\nu_0 = 38.47$  МГц,  $\nu_A \approx 0.34$  МГц и  $\nu_q \approx 0.6$  МГц. Основное расхождение между теорией и экспериментом в этом случае наблюдается в низкочастотной части спектра, которая в работе [9] зарегистрирована не была.

При анализе неоднородно уширенной спектральной линии будем исходить из того, что угол  $\theta$  может равновероятно принимать любые значения. В этом случае реализуется спектр порошка [10] и для квадрупольного ядра со спином  $I = 3/2$  спектральная линия может быть представлена модельным спектром, состоящим из трех пиков,

$$g_1(\nu) = \frac{1}{8\pi\Delta\nu} \times \int_0^{2\pi} \frac{d\varphi}{\sqrt{(3 - \eta \cos 2\varphi)(1 - \eta \cos 2\varphi + (\nu_0 - \nu)/\Delta\nu)}} \quad (2)$$

при  $\nu_0 - 2\Delta\nu < \nu < \nu_0 + \Delta\nu(1 - \eta \cos 2\varphi)$  и  $g_1(\nu) = 0$  при остальных значениях частоты  $\nu$ . Для центральной

**Таблица 1.** Значения констант, полученные при аппроксимации спектров эха ядер  $^{53}\text{Cr}$ 

$x$	$\nu_0, \text{MHz}$	$\nu_A, \text{MHz}$	$\nu_q, \text{MHz}$	$\eta$	$\sigma$
0	$37.95 \pm 0.01$	$1.54 \pm 0.01$	$0.45 \pm 0.01$	0	$0.04 \pm 0.01$
0.02	$37.80 \pm 0.01$	$1.52 \pm 0.01$	$0.45 \pm 0.01$	$0.095 \pm 0.005$	$0.06 \pm 0.01$
	$40.32 \pm 0.01^*$				$0.30 \pm 0.05^*$
0.07	$38.10 \pm 0.01$	$1.30 \pm 0.01$	$0.46 \pm 0.01$	$0.200 \pm 0.005$	$0.46 \pm 0.01$
	$40.64 \pm 0.01^*$				$0.46 \pm 0.05^*$

\* Значения относятся к высокочастотной линии 41.5 MHz.

линии  $\Delta\nu$  принимает значение  $\nu_A$ , а для квадрупольных сателлитов —  $\nu_A \pm \nu_q$ . Будем полагать также, что при фиксированном значении угла  $\theta$  неоднородное уширение спектральной линии описывается функцией Гаусса с дисперсией  $\sigma$

$$g_2(\nu - \nu') = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} \exp\left(-\frac{(\nu - \nu')^2}{2\sigma^2}\right). \quad (3)$$

Тогда наблюдаемая форма линии  $g(\nu)$  может быть представлена в виде [11]

$$g(\nu) = \int_{-\infty}^{\infty} g_1(\nu')g_2(\nu - \nu')d\nu'. \quad (4)$$

Выражение (4) использовалось для численной аппроксимации основной части экспериментальных спектров. Константы  $\nu_0$ ,  $\nu_A$ ,  $\nu_q$  и  $\eta$  варьировались так, чтобы обеспечить минимальное среднеквадратичное отклонение расчета от эксперимента. Высокочастотные линии в легированных образцах также аппроксимировались выражением (4). Результаты аппроксимации показаны штриховыми линиями на рис. 1, а соответствующие значения параметров представлены в табл. 1.

Как следует из данных табл. 1, легирование сурьмой приводит к увеличению неоднородного уширения  $\sigma$ , что в целом характерно для ЯМР в магнитоупорядоченных веществах. Кроме того, получено увеличение параметра асимметрии  $\eta$ . Это обусловлено тем, что как анизотропная, так и квадрупольная постоянные чувствительных к зарядам и магнитным моментам, локализованным на узлах кристаллической решетки. Увеличение параметра асимметрии отражает факт понижения симметрии локального окружения при замещении ионов хрома ионами сурьмы.

**3.2. Анизотропная постоянная.** Анизотропная постоянная содержит два вклада: собственный и решеточный. Для оценки величины решеточного вклада будем использовать модель точечных магнитных диполей, в рамках которой рассчитываются поля на ядрах, созданные магнитными моментами ионов решетки.

В случае халькогенидных шпинелей хрома достаточно учесть лишь магнитные моменты ионов хрома. Предполагается, что в силу обменной связи магнитные моменты всех ионов ориентированы вдоль одного и того же кристаллографического направления. Ввиду достаточно

медленного убывания дипольного поля с расстоянием при расчетах нельзя ограничиться только первой координационной сферой, а следует учесть вклады и более удаленных ионов. Увеличение радиуса сферы суммирования приводит к повышению точности рассчитанной величины поля. В результате проведенных расчетов найдено, что при учете ионов, удаленных от данного не более чем на шесть параметров ячейки (14 460 ионов), дипольное поле вычисляется с точностью не хуже 0.5%.

Сплошными линиями на рис. 3 показаны расчетные значения решеточного вклада в анизотропную константу как функция параметра ячейки при различных величинах магнитного момента ионов, занимающих в структуре шпинели В-позиции.

Представляется интересным сравнить результаты расчетов с экспериментальными данными для ряда халькогенидных шпинелей. Светлыми кружками на рис. 3 представлены экспериментальные значения анизотропной постоянной при  $T = 4.2\text{K}$  из работы [12]. Численные значения параметра ячейки взяты из работы [1]. В этих соединениях хром находится в трехвалентном состоянии, и с хорошей точностью можно полагать, что на один ион приходится три магнетона Бора. Как следует из рис. 3, для описания экспериментально наблюдаемых значений только решеточного вклада недостаточно. Наряду с решеточным вкладом имеет место вклад собственной электронной оболочки иона в анизотропию локального магнитного поля на ядре. По всей видимости, этот вклад обусловлен ковалентными эффектами,

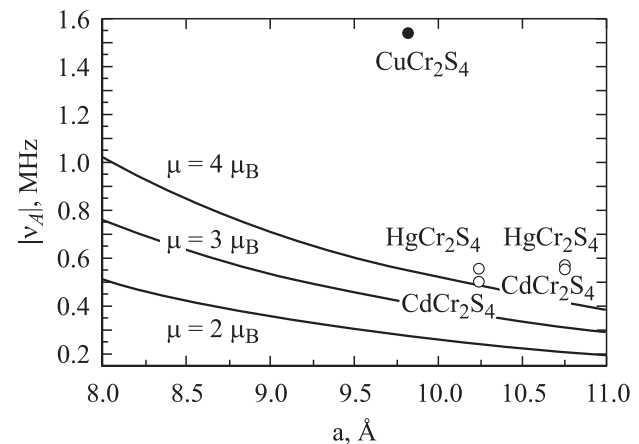
**Рис. 3.** Расчет решеточного вклада в анизотропную константу.

Таблица 2. Градиент электрического поля на ядрах хрома

Соединение	Параметр ячейки, Å	Анионный параметр $u$	$\nu_q$ , MHz		
			Расчет		Эксперимент
			Модель точечных зарядов	Модель точечных зарядов и диполей	
CdCr <sub>2</sub> S <sub>4</sub>	10.240	0.3901	0.047	0.594	0.95
CdCr <sub>2</sub> Se <sub>4</sub>	10.755	0.3894	0.027	0.568	0.98
CuCr <sub>2</sub> S <sub>4</sub>	9.814	0.3841	-0.09	0.740	0.45
CuCr <sub>2</sub> Se <sub>4</sub>	10.334	0.38	-0.149	0.589	0.097
HgCr <sub>2</sub> S <sub>4</sub>	10.237	0.391	0.067	0.649	0.95
HgCr <sub>2</sub> Se <sub>4</sub>	10.753	0.389	0.019	0.568	0.99

приводящими к переносу электронной плотности на  $e_g$ -орбиталь иона хрома.

Темный кружок на рис. 3 соответствует экспериментальному значению анизотропной постоянной в CuCr<sub>2</sub>S<sub>4</sub>, рассчитанному по формуле (1). Параметр ячейки CuCr<sub>2</sub>S<sub>4</sub> также взят из работы [1]. Как следует из данных рис. 3, для медной шпинели отклонение экспериментального значения от значения, рассчитанного в рамках модели точечных диполей, существенно выше, чем для кадмиевой и ртутной шпинелей. Такое различие объясняется валентным состоянием хрома в CuCr<sub>2</sub>S<sub>4</sub>.

Действительно, при  $T = 77$  К хром может быть равновероятно обнаружен в состояниях Cr<sup>3+</sup> и Cr<sup>4+</sup>. Состояние Cr<sup>4+</sup> характеризуется наличием сильной спин-орбитальной связи, что отражает существенное отклонение симметрии электронной оболочки от сферической. В случае сферически-несимметричной электронной оболочки ее вклад в анизотропную постоянную существен.

Исходя из экспериментального значения анизотропной постоянной в CuCr<sub>2</sub>S<sub>4</sub> можно получить оценку этой величины для состояния Cr<sup>4+</sup>. Поскольку в анализируемом случае реализуется ситуация быстрого обмена, экспериментально наблюдаемое значение анизотропной постоянной в CuCr<sub>2</sub>S<sub>4</sub> есть среднее этой постоянной в состояниях Cr<sup>3+</sup> и Cr<sup>4+</sup>

$$\nu_A(\text{Cr}^{3.5+}) = [\nu_A(\text{Cr}^{3+}) + \nu_A(\text{Cr}^{4+})]/2. \quad (5)$$

Полагая, что анизотропная постоянная иона Cr<sup>3+</sup> в CuCr<sub>2</sub>S<sub>4</sub> того же порядка, что и в других халькогенидных шпинелях  $\nu_A(\text{Cr}^{3+}) \approx 0.5-0.6$  MHz, для ионов Cr<sup>4+</sup> получаем  $\nu_A(\text{Cr}^{4+}) \approx 2.3-2.4$  MHz.

Замещение ионов хрома ионами Sb<sup>5+</sup> в октаэдрических позициях шпинели должно приводить к уменьшению доли четырехвалентных ионов хрома, что в свою очередь должно вызывать смещение анизотропной постоянной в сторону  $\nu_A(\text{Cr}^{4+})$ . Как следует из данных табл. 1 увеличение концентрации легирующей примеси действительно приводит к уменьшению  $\nu_A$ .

3.3. Квадрупольная постоянная. Квадрупольная постоянная  $\nu_q$  в одноосной кристаллографической позиции определяется квадрупольным моментом ядра  $Q$  и градиентом электрического поля (ГЭП)  $V_{zz}$  на ядре:

$\nu_q = IQV_{zz}/4h$  (в случае спина  $I = 3/2$ ). Компонента тензора ГЭП  $V_{zz}$  может быть представлена в виде суммы решеточного  $V_{zz}^l$  и собственного (или валентного)  $V_{zz}^c$  вкладов [13]

$$V_{zz} = (1 - \gamma_\infty)V_{zz}^l + (1 - R)V_{zz}^c, \quad (6)$$

где  $R$  и  $\gamma_\infty$  — константы экранирования и антиэкранирования.

Решеточный вклад может быть оценен в рамках модели, согласно которой каждый ион является точечным зарядом соответствующей величины. Кроме того, в структуре шпинели локальная симметрия анионных позиций допускает наличие электрического дипольного момента, и дипольный вклад в квадрупольную постоянную может оказаться более существенным, чем вклад только точечных зарядов [14].

Необходимость учета электрических дипольных моментов анионов приводит к двухэтапному расчету квадрупольной постоянной. На первом этапе рассчитываются дипольные моменты, а затем собственно решеточный вклад. Для расчета дипольных моментов используется итерационная процедура. Сначала полагается, что электрическое поле на анионе создается только точечными электрическими зарядами (как катионов, так и анионов). На основании рассчитанного поля вычисляются электрические дипольные моменты анионов, и процедура расчета повторяется вновь уже с учетом дипольных полей анионов. Расчеты заключаются тогда, когда новое значение рассчитанного дипольного момента с заданной точностью совпадает с предыдущим значением.

Значения решеточного вклада  $\nu_q^l$ , рассчитанные с точностью не хуже 1% для ряда халькогенидных шпинелей хрома при радиусе сферы суммирования в шесть параметров ячейки, приведены в табл. 2. Для поляризуемости анионов  $\alpha$  использовались численные значения из работы [15]. Структурные данные взяты из [1].

В отличие от анизотропной постоянной расчетные значения квадрупольной постоянной  $\nu_q^l$  не могут быть использованы для непосредственного сравнения с экспериментальными значениями. Это обусловлено тем, что экспериментально наблюдаемое значение  $\nu_q$  отличается

от расчетного  $v_q^I$  в  $1 - \gamma_\infty$  раз, где  $\gamma_\infty$  — фактор антиэкранирования [13].

В табл. 2 приведены экспериментальные значения квадрупольной постоянной для кадмиевой и ртутной шпинелей из работы [12]. В данных соединениях при температуре 4.2 К ион хрома находится в состоянии  $\text{Cr}^{3+}$ . Полагая электронную оболочку иона  $\text{Cr}^{3+}$  в первом приближении сферически-симметричной, вкладом валентных электронов в градиент поля на ядре будем пренебрегать. Тогда при сравнении расчетных и экспериментальных значений квадрупольной константы для константы антиэкранирования получаем  $1 - \gamma_\infty = 1.46 - 1.73$ . Относительно небольшой диапазон численных значений фактора  $1 - \gamma_\infty$  в первом приближении позволяет ограничиться в случае ионов  $\text{Cr}^{3+}$  учетом только решеточного вклада.

В сульфохромите меди частота обмена  $\text{Cr}^{3+} \leftrightarrow \text{Cr}^{4+}$  выше, чем разность квадрупольных расщеплений спектров ЯМР в каждом из состояний. Это дает основания проводить расчет  $v_q^I$  для сульфохромита меди в предположении, что ион меди одновалентен, а валентность хрома Cr составляет +3.5 (табл. 2). При сравнении расчетных и экспериментальных результатов будем полагать, что экспериментально наблюдаемое значение квадрупольной постоянной равно среднему значению этой величины в состояниях  $\text{Cr}^{3+}$  и  $\text{Cr}^{4+}$

$$v_q(\text{Cr}^{3.5+}) = [v_q(\text{Cr}^{3+}) + v_q(\text{Cr}^{4+})]/2.$$

Кроме того, будем полагать, что „размораживание“ орбитального момента для иона  $\text{Cr}^{4+}$  настолько мало, что вкладом валентных электронов в градиент поля на ядре в первом приближении можно пренебречь. Тогда для  $\text{Cr}^{4+}$  получаем  $1 - \gamma_\infty = 2.87 - 3.14$ . Это значение фактора антиэкранирования для четырехвалентного хрома больше, чем для трехвалентного, что хорошо согласуется с понижением симметрии электронной оболочки в состоянии  $\text{Cr}^{4+}$  и с результатами, полученными для анизотропной постоянной. Относительно близкие значения фактора антиэкранирования для ионов  $\text{Cr}^{3+}$  и  $\text{Cr}^{4+}$  приводят к тому, что легирование сурьмой не оказывает существенного влияния на квадрупольное расщепление спектра ЯМР (табл. 1).

3.4. Дополнительные спектральные линии. В низкочастотной области спектров ЯМР  $^{53}\text{Cr}$  в нелегированной шпинели наблюдается дополнительная быстрорелаксирующая линия. Мы полагаем, что природа этой линии связана с анионными вакансиями в  $\text{CuCr}_2\text{S}_4$ . Известно, что появление анионных вакансий в халькогенидных шпинелях хрома приводит лишь к локальным искажениям кристаллической решетки, не изменяя общей симметрии и параметра ячейки  $\text{CuCr}_2\text{S}_{4-y}$  при  $0 \leq y \leq 0.17$ .

Ионы хрома занимают в структуре шпинели октаэдрические позиции. Ближайшее окружение хрома — шесть анионов. Линии, соединяющие ионы хрома с ближайшими анионами, проходят вдоль направлений типа  $\langle 100 \rangle$  кристаллической структуры шпинели. В случае

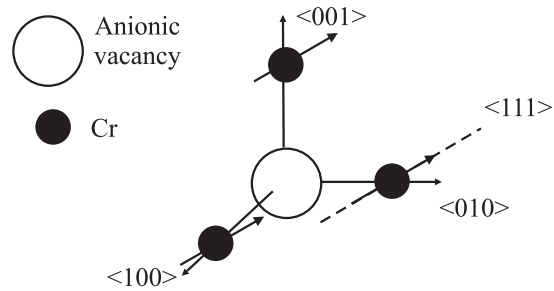


Рис. 4. Примесный центр на основе анионной вакансии.

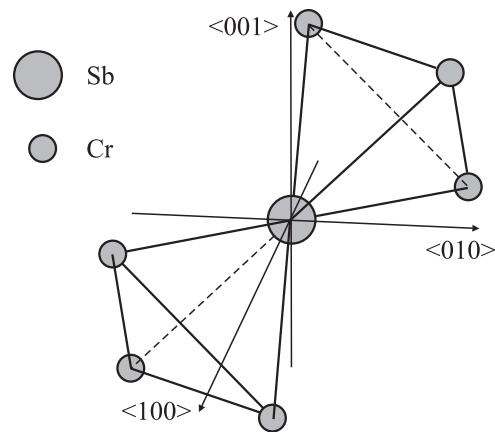


Рис. 5. Расположение иона сурьмы в структуре шпинели.

образования анионной вакансии в ближайшем окружении одно из направлений типа  $\langle 100 \rangle$  становится симметрично выделенным, и угол  $\theta$  в выражении (1) должен отсчитываться от этой оси (рис. 4).

Компенсация заряда анионной вакансии в примесном центре осуществляется за счет понижения валентности хрома (т.е.  $2\text{Cr}^{4+} \rightarrow 2\text{Cr}^{3+}$ ). Анионная вакансия в ближайшем окружении хрома приводит к уменьшению переноса электронной плотности на ион хрома. По-видимому, результатом уменьшения переноса электронной плотности является фиксация локальной электронной намагниченности вдоль направления типа  $\langle 111 \rangle$ . При этом угол  $\theta$  в выражении (1) принимает значение „магического“ угла и спектр вырождается в одиночную линию. С другой стороны уменьшение переноса электронной плотности приводит к уменьшению сверхтонкого магнитного поля на ядре хрома, что и наблюдается экспериментально.

Более быстрая релаксация дополнительной линии в нелегированном  $\text{CuCr}_2\text{S}_4$  также хорошо согласуется с предлагаемым механизмом, так как появление вакансии дает дополнительный канал связи ядерной спиновой системы с кристаллической решеткой, выступающей в релаксационных процессах в качестве термодинамического резервуара.

Легирование сурьмой (даже в небольших количествах) приводит к исчезновению низкочастотной дополнительной линии. По-видимому, появление ионов

$Sb^{5+}$ , положительный заряд которых выше, чем положительный заряд основных ионов хрома, приводит к исчезновению анионных дефектов.

Влияние примесей сурьмы на спектры ЯМР хрома будем полагать подобным влиянию анионных вакансий, а именно: симметрично выделенным становится направление типа  $\langle 110 \rangle$  как направление от иона хрома к ближайшему иону сурьмы (рис. 5). Однако примесный дефект  $Sb^{5+}$  не приводит к фиксации электронной намагниченности, и при анализе спектров предполагается, что угол  $\theta$ , так же как для основной части спектра, может равновероятно принимать любые значения (табл. 1).

При замещении ионов хрома ионами сурьмы компенсация валентности катионной подрешетки происходит за счет увеличения в примесном центре ионов  $Cr^{3+}$  (так, при  $x = 0.5$  в соединении остается только  $Cr^{3+}$ ). Поэтому частота примесной линии в этом случае наблюдается в высокочастотном диапазоне.

Наличие высокочастотной линии в легированных образцах свидетельствует о том, что появляются ионы (или ионные кластеры) хрома с большими спиновыми плотностями. Другими словами, при замещении ионов  $Cr^{4+}$  ионами большей валентности ( $Sb^{5+}$ ) появляются комплексы, состоящие из двух ионов  $Cr^{3+}$  и одного  $Cr^{4+}$ , между которыми происходит быстрый электронный обмен. Поскольку величина магнитного момента ионов хрома определяется числом неспаренных  $3d$ -электронов, для комплекса из трех кристаллографических эквивалентных ионов ( $Cr^{3+} \leftrightarrow Cr^{4+} \leftrightarrow Cr^{3+}$ ), обменивающихся одним  $3d$ -электроном, величина магнитного момента будет составлять  $2\frac{2}{3}\mu_B$ . Частотное положение высокочастотной линии (табл. 1) как раз соответствует ионам этих комплексов.

#### 4. Заключение

Анализ спектров ЯМР ядер  $^{53}Cr$  в  $CuCr_{2-x}Sb_xS_4$  при  $T = 77 K$  показывает, что для квадрупольных ядер в локально анизотропных позициях эффекты переменной валентности приводят к усреднению не только резонансной частоты, но и квадрупольной и магнитной анизотропной постоянных.

Наличие равновесной концентрации анионных вакансий приводит к появлению дополнительной низкочастотной линии в спектре ЯМР  $^{53}Cr$ . Это свидетельствует об ослаблении обменных связей ионов  $Cr$  в дефектных центрах на основе анионных вакансий.

Примесные центры на основе  $Sb^{5+}$  дают дополнительный сигнал в высокочастотной части спектра. Появление этой линии связано с изменением соотношения концентрации ионов  $Cr^{3+}$  и  $Cr^{4+}$  в результате компенсации валентности.

Решеточная модель расчета дипольных магнитных и электрических полей не в состоянии объяснить экспериментальные значения их анизотропии. Это приводит к необходимости учета собственного вклада электронной оболочки ионов. Найденные значения анизотропной

и квадрупольной постоянных иона  $Cr^{4+}$  существенно выше аналогичных величин для ионов  $Cr^{3+}$ , что обусловлено электронной конфигурацией ионов  $Cr^{4+}$ . Асимметрия электронного облака ионов  $Cr^{4+}$  связана со спин-орбитальным взаимодействием, которое для  $Cr^{4+}$  значительно больше, чем для ионов  $Cr^{3+}$  в  $CdCr_2S_4$ .

Авторы выражают благодарность Т.Г. Аминову и Г.Г. Шабунинной за изготовление образцов, а также С.В. Ягупову, Н.С. Непевной и Н.Е. Полехину за помощь в проведении отжига.

#### Список литературы

- [1] К.П. Белов, Ю.Д. Третьяков, И.В. Гордеев, Л.И. Королева, Я.А. Кеслер. Магнитные полупроводники — халькогенидные шпинели. Изд-во МГУ, М. (1981). 279 с.
- [2] М.И. Куркин, Е.А. Туров. ЯМР в магнитоупорядоченных веществах и его применения. Наука, М. (1990). 248 с.
- [3] К.М. Салихов, А.Г. Семенов, Ю.Д. Цветков. Электронное спиновое эхо и его применения. Наука, Новосибирск (1976).
- [4] Н.М. Бажин, К.М. Салихов. ЭПР релаксация свободных радикалов в жидкостях. Наука, Новосибирск (1973).
- [5] N.M. Kovtun, V.K. Prokopenko, A.A. Shemyakov. Solid State Commun. **26**, 877 (1978).
- [6] Н.М. Ковтун, В.К. Прокопенко, А.А. Шемяков, Т.Г. Аминов, Г.Г. Шабунина. ФТТ **24**, 9, 2814 (1982).
- [7] В.Н. Бержанский, А.И. Горбованов, С.Н. Полулях. ЖЭТФ **115**, 6, 2106 (1999).
- [8] Т.Г. Аминов, Т.И. Арбузова, Г.Г. Шабунина, В.М. Новотворцев. НМММ-2000, Изд-во МГУ, М. (2000). С. 188.
- [9] H. Figel, J. Kukucz, A. Bombik. J. Magn. Mater. **15–18**, 701 (1980).
- [10] У. Хеберлен, М. Меринг. ЯМР высокого разрешения в твердых телах. Мир, М. (1980). 504 с.
- [11] И.В. Александров. Теория магнитной релаксации. Релаксация в жидкостях и твердых немагнитных парамагнетиках. Наука, М. (1975). 400 с.
- [12] G.H. Stauss. Phys. Rev. **181**, 636 (1969).
- [13] R.E. Watson, A.J. Freeman. Hyperfine Interactions / Ed. A.J. Freeman, R.B. Frankel. Academic Press, N.Y. (1967).
- [14] R. Kirsch, A. Gerard, M. Wautelet. J. Phys. C. **7**, 3633 (1974).
- [15] Ч. Киттель. Введение в физику твердого тела. Наука, М. (1978). 791 с.