

Электронная структура и косвенные спин-спиновые взаимодействия в бурноните (CuPbSbS_3) по данным ЯКР сурьмы

А. Ю. Орлова¹⁾, Р. Р. Гайнов, А. В. Дуглав, И. Н. Пеньков*

Институт физики, Казанский федеральный университет, 420008 Казань, Россия

* Институт геологии и нефтегазовых технологий, Казанский федеральный университет, 420111 Казань, Россия

Поступила в редакцию 27 февраля 2013 г.

После переработки 11 марта 2013 г.

Сложный сульфид CuPbSbS_3 (бурнонит) исследован методом ядерного квадрупольного резонанса (ЯКР) на ядрах $^{121,123}\text{Sb}$. Получены температурные зависимости спектроскопических и релаксационных параметров в диапазоне температур 10–295 К. Из спектров ЯКР выявлены кристаллохимические особенности окружения двух неэквивалентных позиций Sb в элементарной ячейке. На основе температурной зависимости частот ЯКР показано существование решеточных колебаний с частотой $\omega = 110 \text{ см}^{-1}$. Обнаружены медленные биения на кривой спада сигнала спинового эха. Экспериментальные данные проанализированы с позиции существования косвенных спин-спиновых взаимодействий (КССВ) с участием атомов Sb. Проведенные оценки константы КССВ дают значение $J = 2.5 \pm 0.5 \text{ кГц}$.

DOI: 10.7868/S0370274X13070084

Введение. В настоящее время многокомпонентные халькогениды находят все более широкое применение в ряде областей науки и техники [1]. Например, последние исследования полупроводниковых соединений типа CuABC_3 и AgABC_3 ($A = \text{Pb, Sn}$, $B = \text{Sb, As}$, $C = \text{S, Se}$) демонстрируют наличие сегнетоэлектрических свойств, а также пониженную температуру ионного переноса [2, 3]. Получение детальных сведений об электронной структуре подобных соединений на микроскопическом уровне является ключевым фактором в понимании их свойств и их практическом использовании. Методы спектроскопии ядерного квадрупольного резонанса (ЯКР), ядерного магнитного резонанса (ЯМР) и ядерного гамма-резонанса (ЯГР) хорошо зарекомендовали себя благодаря высокой чувствительности к тонким кристаллохимическим особенностям широкого круга соединений [4, 5].

Одним из представителей указанного выше семейства халькогенидов является CuPbSbS_3 , кристаллохимически родственный полупроводниковому сегнетоэлектрику Sb_2S_3 (антимонит) [6]. В природе CuPbSbS_3 распространен в виде минерала бурнонита. Хотя кристаллическая структура CuPbSbS_3 и определена [7], его свойства все еще остаются малоизученными, особенно при низких температурах. Известно, что при комнатной температуре CuPbSbS_3 представляет собой полупроводник p -типа, демон-

стрирующий фотопроводимость в ИК-диапазоне [8]. Этот халькогенид является перспективным материалом для фотоэлектрических преобразователей на основе тонких пленок [9].

Настоящая работа посвящена исследованию электронного строения и транспортных свойств бурнонита методом ЯКР на ядрах $^{121,123}\text{Sb}$ в диапазоне температур 20–295 К. Важным результатом данного исследования является обнаружение косвенных спин-спиновых взаимодействий (КССВ), до сих пор редко обнаруживаемых в сурьмасодержащих соединениях. Такие взаимодействия несут ценную информацию о распределении электронной плотности в структуре кристалла, что может оказаться полезным для проведения и оптимизации квантовохимических расчетов электронного строения различных материалов [10]. Подобные задачи очень актуальны для физики конденсированного состояния. Их решение необходимо и для получения новых структур с заданными свойствами.

Кристаллическая структура CuPbSbS_3 . Бурнонит кристаллизуется в ромбической сингонии (пространственная группа $Pmn2_1$). Параметры соответствующей элементарной ячейки: $a = 8.152 \text{ \AA}$, $b = 8.704 \text{ \AA}$, $c = 7.811 \text{ \AA}$, $Z = 4$. Структура бурнонита (рис. 1) похожа на структуру антимонита Sb_2S_3 (он же стибнит) и может быть выведена из последней, если атомы Sb поочередно замещать атомами Sb и Pb, а тетраэдрические пустоты решетки заселять атомами Cu [7]. Диагонали (110) бурнонита

¹⁾e-mail: AnnaYuOrlova@gmail.com

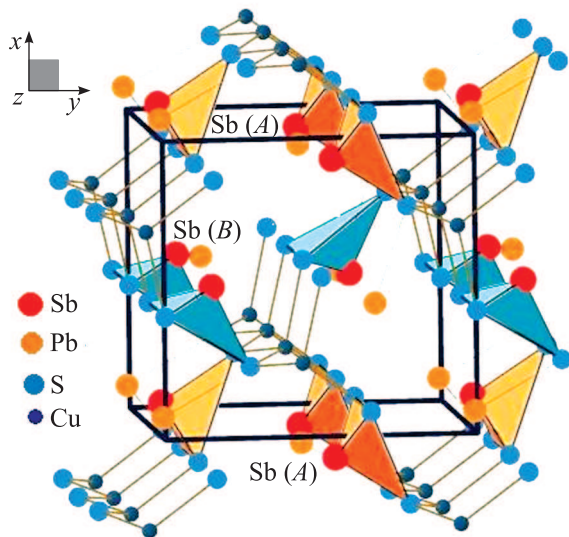


Рис. 1. Кристаллическая структура бурнонита CuPbSbS_3 (составлена с помощью программы BS Tools); $\text{Sb}(A)$ и $\text{Sb}(B)$ – два неэквивалентных положения сурьмы в элементарной ячейке бурнонита

соответствуют направлениям a и b антимонита. Согласно рентгеноструктурным данным атомы Sb в бурноните, как и в стибните Sb_2S_3 , находятся в двух кристаллохимически неэквивалентных положениях (A и B).

Методика эксперимента. Объектом исследования послужил природный образец бурнонита CuPbSbS_3 , любезно предоставленный геологическим музеем КФУ. Он представлял собой поликристаллический агрегат с металлическим блеском. Фазовая однородность и структура были подтверждены рентгеновской дифрактометрией при комнатной температуре. Образец был размельчен до размера частиц ~ 50 мкм и упакован в эпоксидную смолу. Измерения ЯКР проводились на ядрах ^{121}Sb (ядерный спин $I = 5/2$, естественная распространенность 57.25%, гиромагнитное отношение $\gamma/2\pi = 10.188$ МГц/Т, квадрупольный момент ядра $Q = -0.543$ барн) и ^{123}Sb ($I = 7/2$, 42.75%, $\gamma/2\pi = 5.517$ МГц/Т, $Q = -0.692$ барн). Исследования осуществлялись на импульсном ЯКР-спектрометре-релаксметре с квадратурным детектированием. Спектры ЯКР получали после фурье-преобразования сигналов спинового эха. Скорости спин-спиновой ($1/T_2$) и спин-решеточной ($1/T_1$) релаксации измерялись с помощью двухимпульсной методики Хана и стандартной трехимпульсной методики соответственно.

Теоретическое описание. Гамильтониан взаимодействия квадрупольного момента ядра eQ с

градиентом электрического кристаллического поля (ГЭП) имеет вид

$$\hat{H}_Q = \frac{eQV_{zz}}{4I(2I-1)} \left[3I_z^2 - I(I+1) + \frac{1}{2}\eta(I_+^2 + I_-^2) \right], \quad (1)$$

где V_{zz} – наибольшая из главных компонент тензора ГЭП V_{xx} , V_{yy} , V_{zz} , $\eta = (V_{xx} - V_{yy})/V_{zz}$ – параметр асимметрии тензора ГЭП, характеризующий отклонение симметрии ГЭП от аксиальной, eQV_{zz} – константа квадрупольного взаимодействия (ККВ). Отметим, что для определения η и eQV_{zz} достаточно знать частоты двух переходов [11].

Результаты экспериментов. Спектр ЯКР $^{121,123}\text{Sb}$ бурнонита при $T = 77$ К состоит из 10 линий (рис. 2). Два набора по 5 линий $^{121,123}\text{Sb}$ отве-

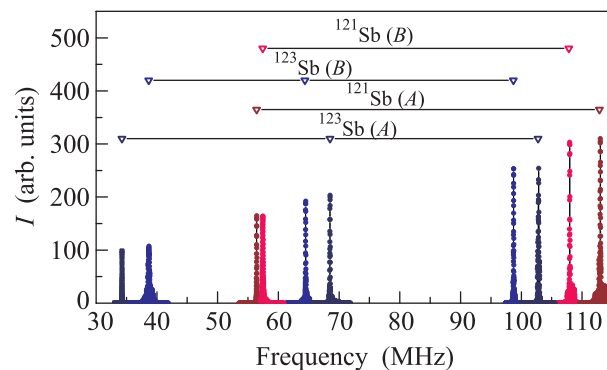


Рис. 2. Спектр ЯКР $^{121,123}\text{Sb}$ в бурноните, состоящий из 10 линий. Спектральные линии ЯКР, относящиеся к двум позициям Sb в структуре ($\text{Sb}(A)$ и $\text{Sb}(B)$), показаны треугольниками

чает двум кристаллографически неэквивалентным позициям сурьмы, $\text{Sb}(A)$ и $\text{Sb}(B)$, что соответствует рентгеноструктурным данным. Для каждой позиции наблюдается 5 линий: 2 линии для ^{121}Sb с ядерным спином $I = 5/2$ (переходы $\pm 1/2 \leftrightarrow \pm 3/2$ и $\pm 3/2 \leftrightarrow \pm 5/2$), и 3 линии для ^{123}Sb со спином $I = 7/2$ (переходы $\pm 1/2 \leftrightarrow \pm 3/2$, $\pm 3/2 \leftrightarrow \pm 5/2$ и $\pm 5/2 \leftrightarrow \pm 7/2$). Впервые спектр ЯКР сурьмы в бурноните был получен в работе [12], однако только при 77 и 295 К. Наши предварительные результаты [13, 14], полученные при этих температурах, согласуются с данными [12].

В настоящей работе для обеих позиций, $\text{Sb}(A)$ и $\text{Sb}(B)$, были проведены подробные измерения температурных зависимостей ядерных квадрупольных частот $\nu_1(\pm 1/2 \leftrightarrow \pm 3/2)$, $\nu_2(\pm 3/2 \leftrightarrow \pm 5/2)$ для ^{123}Sb и $\nu_3(\pm 1/2 \leftrightarrow \pm 3/2)$ для ^{121}Sb , а также соответствующих ширин линий ЯКР ($\Delta\nu_1$, $\Delta\nu_2$, $\Delta\nu_3$) в диапазоне температур 10–295 К. По экспериментально измерен-

ным значениям частот ν_1 и ν_2 были вычислены значения параметра асимметрии тензора ГЭП η и константы квадрупольного взаимодействия eQV_{zz} . Также были исследованы температурные зависимости скоростей спин-спиновой (T_2^{-1}) и спин-решеточной (T_1^{-1}) релаксации. Измеренные частоты ЯКР ν и ширина линий $\Delta\nu$ при 77 К, а также рассчитанные значения ККВ (eQV_{zz}) и параметр асимметрии η в бурноните для позиций *A* и *B* представлены в таблице.

Спектроскопические параметры ЯКР бурнонита CuPbSbS_3

Позиция	Переход	Частота ЯКР, МГц	Ширина линии ЯКР, кГц	eQV_{zz} , МГц	η , %
$^{123}\text{Sb}(A)$	$\pm\frac{1}{2} \leftrightarrow \pm\frac{3}{2}$	34.23	35	479.6	0.5
	$\pm\frac{3}{2} \leftrightarrow \pm\frac{5}{2}$	68.51	62		
	$\pm\frac{5}{2} \leftrightarrow \pm\frac{7}{2}$	102.76	90		
$^{121}\text{Sb}(A)$	$\pm\frac{1}{2} \leftrightarrow \pm\frac{3}{2}$	56.43	50	376.2	0.5
	$\pm\frac{3}{2} \leftrightarrow \pm\frac{5}{2}$	112.86	93		
$^{123}\text{Sb}(B)$	$\pm\frac{1}{2} \leftrightarrow \pm\frac{3}{2}$	38.68	210	463.2	22.5
	$\pm\frac{3}{2} \leftrightarrow \pm\frac{5}{2}$	65.45	60		
	$\pm\frac{5}{2} \leftrightarrow \pm\frac{7}{2}$	98.70	67		
$^{121}\text{Sb}(B)$	$\pm\frac{1}{2} \leftrightarrow \pm\frac{3}{2}$	57.44	138	363.5	22.5
	$\pm\frac{3}{2} \leftrightarrow \pm\frac{5}{2}$	107.87	66		

Обсуждение результатов. Симметрия комплексов $\text{Sb}(A)\text{S}_3$ и $\text{Sb}(B)\text{S}_3$. Степень искаженности координационных полиэдров выявляется из анализа соответствующих межатомных расстояний и валентных углов. Методами рентгеновской дифракции эти параметры не всегда определяются с желаемой точностью. Так, согласно работе [7] в CuPbSbS_3 оба зонтичных комплекса SbS_3 должны быть примерно одинаково искажены, однако относительная ошибка в определении координат атомов здесь оказывается довольно ощутимой. По данным же ЯКР пирамида $\text{Sb}(A)\text{S}_3$ представляется почти симметричной ($\eta_A = 0.5\%$), в то время как пирамида $\text{Sb}(B)\text{S}_3$ заметно искажена ($\eta_B = 22.8\%$). Действительно, более поздние рентгеноструктурные исследования показали, что расстояния Sb-S в одной пирамиде почти одинаковы (2.464, 2.467 и 2.467 Å), а в другой одна связь Sb-S меньше двух остальных (2.438, 2.463 и 2.463 Å). Разные длины связей Sb-S в комплексе $\text{Sb}(B)\text{S}_3$ приводят к его большему искажению, что и фиксируется методом ЯКР через параметр асимметрии $\eta_B = 22.8\%$. В результате данные ЯКР сурьмы и последние рентгеноструктурные исследования бурнонита [15] находятся в хорошем согласии между со-

бой. Одновременно такой анализ позволяет провести соотнесение линий ЯКР двум кристаллохимическим позициям атомов Sb .

Распределение дефектов согласно данным по ширине линии ЯКР. В ЯКР ширину резонансной линии определяет степень совершенства кристаллической структуры. Постоянным источником уширения линии ЯКР в минералах являются различного рода дефекты решетки, примеси, которые увеличивают разброс ГЭП, детектируемый на ядрах Sb . Для положения *A* ширина линии ЯКР $\Delta\nu_{1A}$ составляет 35 кГц (переход $\pm 1/2 \leftrightarrow \pm 3/2$). Это сравнительно небольшая величина для природного соединения, что указывает на высокую степень упорядоченности пирамид $\text{Sb}(A)\text{S}_3$ (например, в стефаните [16]). Однако для положения *B* $\Delta\nu_{1B} = 250$ кГц. Это говорит о том, что имеется существенный разброс значений локального ГЭП вблизи ядер $\text{Sb}(B)$. Можно заключить, что различные примеси и дефекты решетки, приводящие к искажению структуры и вызывающие уширение линии, имеют тенденцию к локализации в окрестностях ядер с большим параметром асимметрии (положение *B*). Такая “избирательность” типична для низкосимметричных кристаллов, характеризующихся наличием нескольких неэквивалентных положений атомов в элементарной ячейке [17].

Частота ЯКР. Из рис.3 видно, что частоты ЯКР уменьшаются с увеличением температуры. Отсутствие изломов и скачков на кривых говорит

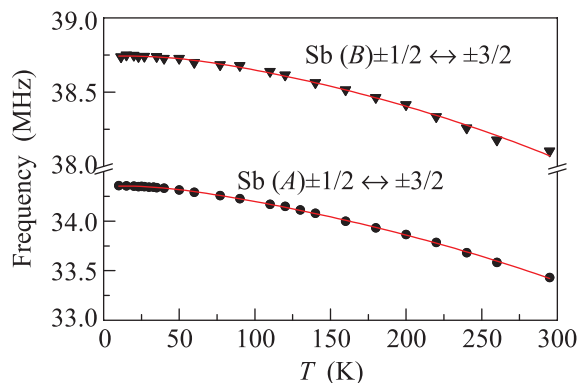


Рис. 3. Температурная зависимость ядерной квадрупольной частоты ^{123}Sb : кружки – $\text{Sb}(A)$ (переход $\pm 1/2 \leftrightarrow \pm 3/2$), треугольники – $\text{Sb}(B)$ (переход $\pm 1/2 \leftrightarrow \pm 3/2$). Сплошные линии – аппроксимация выражением (2)

о том, что в изученном температурном диапазоне не выявлено фазовых переходов. По теории Байера уменьшение ν с увеличением температуры объясняется усреднением ГЭП под воздействием тепловых колебаний кристаллической решетки. Для описания

экспериментальных данных $\nu(T)$ была использована формула Кушиды–Байера [18]:

$$\nu(T) = \nu_0 \left[1 - \frac{3\hbar}{4I\omega} \coth\left(\frac{\hbar\omega}{2kT}\right) \right], \quad (2)$$

где $\omega = \omega_0(1 - gT)$ – частота решеточных колебаний, ν_0 – предельное значение частоты ЯКР (случай жесткой решетки), I – средний момент инерции комплекса SbS_3 , постоянная g учитывает ангармоничность потенциала кристаллической решетки. Были получены следующие параметры: $I = (1.8 \pm 0.2) \cdot 10^{-45} \text{ кг}\cdot\text{м}^2$, $g = 0.0006(3) \text{ К}^{-1}$, $\omega_0 = 94 \pm 17 \text{ см}^{-1}$ для положения A и $110 \pm 10 \text{ см}^{-1}$ для положения B . Полученные экспериментальные значения ω_0 (в среднем 100 см^{-1}) хорошо согласуются с данными рамановской спектроскопии для бурнонита (110 см^{-1}) [19]. Можно утверждать, что колебания решетки с частотой около 110 см^{-1} оказывают наибольшее влияние на температурную зависимость частоты ЯКР.

Релаксационные характеристики. Спирешеточная релаксация T_1 . Температурная зависимость скорости ядерной спин-решеточной релаксации $T_1^{-1}(^{123}\text{Sb})$ для обоих положений Sb представлена на рис. 4. По соотношению

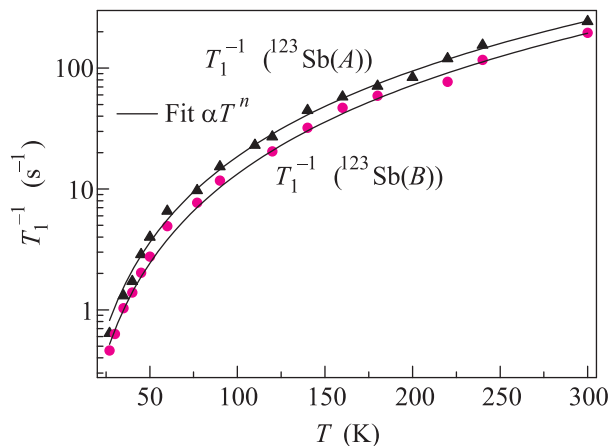


Рис. 4. Температурная зависимость скорости ядерной спин-решеточной релаксации на ядре ^{123}Sb (переход $\pm 1/2 \leftrightarrow \pm 3/2$) для двух положений Sb : треугольники – $\text{Sb}(A)$; кружки – $\text{Sb}(B)$

$T_1^{-1}(^{121}\text{Sb})/T_1^{-1}(^{123}\text{Sb}) = 1.1$ для каждой из позиций Sb в бурноните установлено, что во всем изученном диапазоне температур релаксация осуществляется за счет флуктуации ГЭП на ядрах сурьмы. Температурные зависимости ее скорости хорошо описываются выражением $T_1^{-1}(T) = \alpha T^n$ с параметрами $\alpha = 0.02(3) \text{ К}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$, $n = 2.3$. Такая зависимость спин-решеточной релаксации характерна для двухфононных рамановских процессов

релаксации [20]. Известно, что в стибните Sb_2S_3 , структурном аналоге бурнонита, значение $1/T_1$ при $T = 77 \text{ К}$ для положения B (80 с^{-1}) в три раза меньше, чем для положения A (250 с^{-1}). Подобное различие объясняется понижением амплитуды колебаний асимметричных комплексов $\text{Sb}(B)\text{S}_3$ из-за повышенной кратности связи (двоесвязности) Sb-S [21]. Под кратностью связи здесь понимается число электронных пар, связывающих два атома. Однако для бурнонита величины $1/T_1$ для двух положений атомов Sb примерно одинаковы и много меньше, чем в Sb_2S_3 . Совокупность данных указывает на одинаковый характер динамики комплексов $\text{Sb}(A)\text{S}_3$ и $\text{Sb}(B)\text{S}_3$ и на то, что связи Sb-S в обоих видах комплексов SbS_3 бурнонита преимущественно одинарные (нет двоесвязности). Более длинные времена релаксации в CuPbSbS_3 по сравнению с Sb_2S_3 , по-видимому, обусловлены снижением динамики решетки CuPbSbS_3 , вызванным присутствием в ней тяжелых атомов Cu и Pb .

Поперечная релаксация. Характерные для CuPbSbS_3 кривые спада сигнала спинового эха $M(2\tau)$ представлены на рис. 5 и 6. Наблюдается

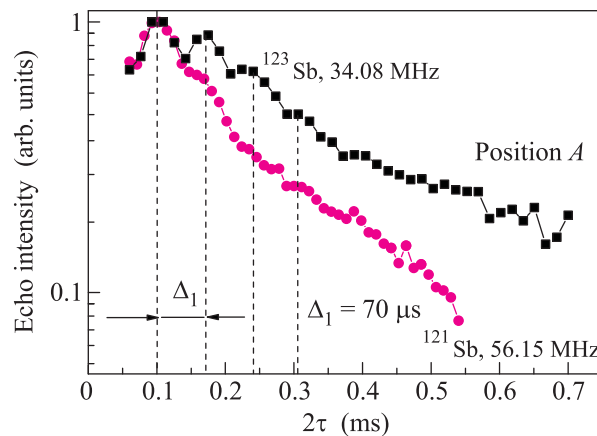


Рис. 5. Кривая спада сигнала спинового эха в CuPbSbS_3 для положения $\text{Sb}(A)$ (переход $\pm 1/2 \leftrightarrow \pm 3/2$) при $T = 180 \text{ К}$: квадраты – $^{123}\text{Sb}(A)$, кружки – $^{121}\text{Sb}(A)$

отклонение от обычного экспоненциального спада интенсивности сигнала спинового эха, описываемого формулой $M(2\tau) = M(0) \exp(-2\tau/T_2)$, где T_2 – время спин-спиновой релаксации.

Спад поперечной намагниченности в бурноните имеет характерные осцилляции. Подобные осцилляции на кривой спада сигнала спинового эха называют медленными биениями [22]. Интересно, что осцилляции проявляются при исследовании обеих позиций, $\text{Sb}(A)$ и $\text{Sb}(B)$, и на всех изученных переходах. Такое

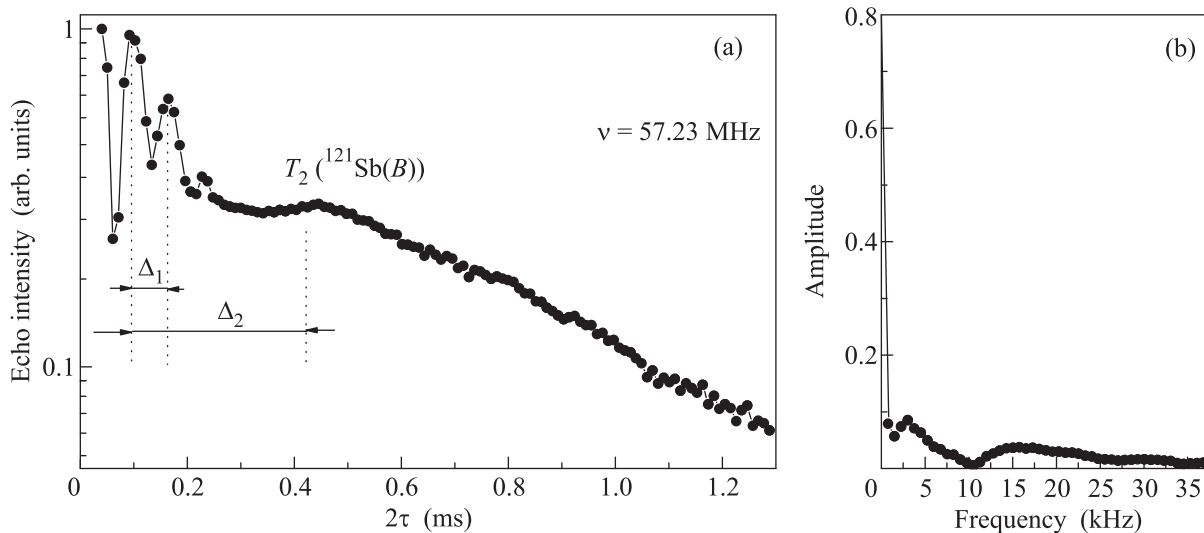


Рис. 6. (а) – Кривая спада сигнала спинового эха в CuPbSbS_3 для положения $^{121}\text{Sb}(B)$ (переход $\pm 1/2 \leftrightarrow \pm 3/2$) при $T = 180$ К. Выделяются 2 периода биений: с $\Delta_1 = 70$ мкс и $\Delta_2 = 330$ мкс. (б) – Фурье-преобразование данных рис. 6а

поведение не является исключительным. Действительно, медленные биения обнаружены в ряде мышьяковых соединений (As_2S_3 , As_2Se_3 , $\text{Ge}_x\text{As}_y\text{Se}_z$). Для этих соединений осцилляции объясняются проявлением косвенных спин-спиновых взаимодействий между атомами ^{75}As [23, 24]. Можно полагать, что и в бурноните биения на кривой спада сигнала эха возникают благодаря КССВ между атомами Sb.

Для понимания причин, вызывающих биения, следует вычислить отношение времен первых минимумов на кривых спада сигналов эха для разных изотопов. Если оно совпадает с отношением $\mu(^{121}\text{Sb})/\mu(^{123}\text{Sb}) = 1.1$ магнитных моментов данных изотопов, то имеет место КССВ. Если же отношение времен равно отношению гиромагнитных факторов $\gamma(^{121}\text{Sb})/\gamma(^{123}\text{Sb}) = 1.84$, то причина биений заключается во влиянии внешних или внутренних магнитных полей [25]. В нашем случае, как следует из рис. 5, для обоих положений Sb отношение времен первых минимумов равно 1, что указывает на КССВ.

Осциллирующая компонента кривой спада сигнала спинового эха была выделена умножением экспериментальной кривой на $\exp(2t/T_2)$ с последующим фурье-преобразованием остатка. В результате были выделены частоты биений 3 и 15 кГц (рис. 6).

Оценки константы КССВ J в бурноните. Косвенные спин-спиновые взаимодействия двух ядер обусловлены взаимодействием ядерных спинов I_1 и I_2 через электроны, образующие общую химическую связь. Гамильтониан, учитывающий КССВ двух квадрупольных ядер, имеет вид

$$\hat{H} = \hat{H}_Q + \hat{H}_J, \quad (3)$$

где \hat{H}_Q – гамильтониан квадрупольного взаимодействия (1), гамильтониан косвенного спин-спинового взаимодействия $\hat{H}_J = JI_{1z}I_{2z} + K(I_{1x}I_{2x} + I_{1y}I_{2y})$, а J , K – константы КССВ. Поскольку $J \ll eQV_{zz}$, \hat{H}_J рассматривается как малое возмущение к \hat{H}_Q .

Дальнейшие вычисления с (3) проводились исходя из предположения о КССВ между атомами сурьмы. Поскольку комплексы SbS_3 связаны между собой через атомы Cu, КССВ между атомами Sb может передаваться посредством связей Sb–S–Cu–S–Sb. Действительно, известно, что косвенные взаимодействия могут передаваться через несколько химических связей [26, 27]. В расчетах использовались два упрощающих приближения: 1) учитывалась только z -компонента КССВ, т.е. K полагалось равным нулю; 2) использовалось приближение аксиальной симметрии, $\eta = 0$. Эти упрощения, на наш взгляд, допустимы, поскольку влияние ненулевого параметра асимметрии трудно зафиксировать экспериментально.

Учет возмущения \hat{H}_J в гамильтониане (3) приводит к дополнительному расщеплению уровней и многокомпонентному спектру для всех квадрупольных переходов [28]. В соответствии с методикой, описанной в работе [28], были рассчитаны уровни энергии гамильтониана (3) и вероятность переходов между ними для спинов ^{121}Sb ($I = 5/2$) и ^{123}Sb ($I = 7/2$). Для спина $I = 5/2$ (переход $\pm 1/2 \leftrightarrow \pm 3/2$) было получено шесть возможных частот: $\nu_Q \pm 2.5J$, $\pm 1.5J$ и $\pm 0.5J$, где ν_Q – наблюдаемая частота ЯКР. Частоты биений, наблюдаемые в эксперименте, равны разнице вышеуказанных частот переходов. Так, для $I = 5/2$ (переход $\pm 1/2 \leftrightarrow \pm 3/2$) были получены следующие

частоты биений J , $2J$, $3J$, $4J$, $5J$. Учитывая экспериментальные значения частот биений для бурнонита ($15 \text{ кГц} \approx 5J$; $3 \text{ кГц} \approx J$), мы оценили константу $J(\text{Sb-Sb})$. Она оказалась равной $2.5 \pm 0.5 \text{ кГц}$.

Как упоминалось выше, учет \hat{H}_J в (3) должен также приводить к расщеплению каждой из пяти линий ЯКР для $\text{Sb}(A)$ и $\text{Sb}(B)$. Однако константа КССВ настолько мала ($J = 2.5 \text{ кГц}$), что в спектрах ЯКР расщепление составляет малую долю ширины линии и потому не наблюдается.

В настоящее время существует очень мало работ по изучению константы КССВ в твердых телах с участием Sb . Из литературы известно, что для твердого раствора SbF_6 $J(^{121}\text{Sb} - ^{19}\text{F}) = 1.9 \text{ кГц}$ [29]. Медленные биения были зафиксированы и в стибните Sb_2S_3 , структурном аналоге CuPbSbS_3 [21]. Однако их анализ авторами [21] не приводится.

Заключение. Данная работа показывает, что бурнонит CuPbSbS_3 является редким представителем сурьмасодержащих соединений, в которых экспериментально обнаружены КССВ. Теоретические расчеты с использованием данных ЯКР о КССВ позволяют судить об особенностях химических связей (в частности, sp - и d -гибридизации), что было сделано, например, для простых соединений J_2 и Vr_2 [22]. Подобные расчеты для бурнонита и ряда других представителей семейства халькогенидов CuABC_3 и AgABC_3 на основе данных ЯКР позволят сделать следующий шаг в понимании полезных электронных свойств этих материалов.

Авторы выражают благодарность М.В. Еремину (КФУ) за помощь при обсуждении результатов.

1. H. Dittrich, A. Stadler, D. Tora et al., Phys. Stat. Sol. A **206**, 1034 (2009).
2. О. Л. Хейфец, Л. Я. Кобелев, Н. В. Мельникова и др., Журнал технической физики **77**, 90 (2007).
3. S. T. Bairamova, M. R. Bagieva, S. M. Agapashaeva et al., Inorganic Materials **47**, 345 (2011).
4. В. М. Бузник, Ядерный резонанс в ионных кристаллах, Новосибирск: Наука, 1981.
5. E. Bychkov and G. Wortmann, J. Non-Crystalline Solids **159**, 162 (1993).
6. J. Grigas, E. Talik, and W. Lazauskas, Phase Transitions **75**, 323 (2002).

7. V. Edenharter, V. Nowacki, and Y. Takeuchi, Z. Kristallogr **131**, 397 (1970).
8. M. Frumar, T. Kala, and J. Horak, J. Cryst. Growth **20**, 239 (1973).
9. W. H. Bloss, Thin Film Photovoltaics-strategy of Eurec Agency, Photovoltaic Energy Conversion **1**, 15 (1994).
10. J. R. Yates, Magn. Reson. Chem. **48**, 23 (2010).
11. В. С. Гречишкин, Ядерные квадрупольные взаимодействия в твердых телах, М.: Наука, 1973.
12. И. Н. Пеньков, И. А. Сафин, Доклады АН СССР **161**, 1404 (1965).
13. А. Ю. Орлова, Р. Р. Гайнов, А. В. Дуглав et al., Magnetic Resonance in Solids **15**, 13101 (2013).
14. R. R. Gainov, A. V. Dooglav, F. G. Vagizov et al., European Journal of Mineralogy [accepted] (2013).
15. S. Kharbush, G. Giester, and A. Beran, N. Jb. Miner. Abh. **187**, 159 (2010).
16. А. Ю. Орлова, Р. Р. Гайнов, А. В. Дуглав и др., Письма в ЖЭТФ **96**, 407 (2012).
17. И. Н. Пеньков, И. А. Сафин, Изв. АН СССР, Сер. геол. **12**, 41 (1966).
18. T. Kushida, G. B. Benedek, and N. Bloembergen, Phys. Rev. **104**, 1364 (1956).
19. R. Soong and V. C. Farmer, Mineralogical Magazine **42**, 277 (1978).
20. A. Abragam, The Principles of Nuclear Magnetism, Clarendon, Oxford, 1961.
21. И. А. Сафин, И. Н. Пеньков, Доклады АН СССР **147**, 10 (1962).
22. Н. Е. Айнбиндер, А. Н. Осипенко, Теоретическая и экспериментальная химия **9**, 658 (1973).
23. J. Whitaker, E. Ahn, P. Hari et al., J. Chem. Phys. **119**, 8519 (2003).
24. E. Mammadov and P. C. Taylor, Japanese Journal of Applied Physics **47**, 8166 (2008).
25. G. K. Semin and A. A. Boguslavsky, Chem. Phys. Lett. **251**, 250 (1996).
26. R. H. Contreras, J. E. Peralta, C. G. Giribet et al., Annual Reports on NMR Spectroscopy **51**, 167 (2003).
27. R. E. Wasylishen, Dipolar and Indirect Coupling Tensors in Solids, Wiley Online Library, 2008.
28. T. Itoh and K. Kambe, J. Phys. Soc. Jpn. **12**, 763 (1957).
29. W. G. Proctor and F. C. Yu, Phys. Rev. **81**, 20 (1951).