

## ОБ ОДНОМ МЕХАНИЗМЕ ФАЗОВОГО ПЕРЕХОДА ИЗ ФЕРРОМАГНИТНОГО В ФЕРРИМАГНИТНОЕ СОСТОЯНИЕ

Н.М.Ковтун, В.Т.Калинников<sup>1)</sup>, А.А.Шемяков,

В.К.Прокопенко, А.А.Бабицына

Обнаружен фазовый переход из ферромагнитного в ферримагнитное состояние в  $\text{CuCr}$  – халькогенидных шпинелях, обусловленный электронным упорядочением ионов  $\text{Cr}^{3+}$  и  $\text{Cr}^{4+}$  с одновременным перераспределением электронов между ионами  $\text{Cu}^+$  и  $\text{Cr}^{4+}$ .

Установлено [1], что нормальные халькогенидные шпинели типа  $\text{MeCr}_2\text{X}_4$ , где  $\text{X} = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$ , являются при  $\text{Me} = \text{Fe}^{2+}, \text{Co}^{2+}, \text{Ni}^{2+}$ , ферримагнитными полупроводниками, а при  $\text{Me} = \text{Cu}$  – ферромагнетиком с металлической проводимостью ( $\rho \sim 10^{-4}$  ом·см при комнатной температуре) и магнитным моментом в  $5 \mu_B$ . Валентная формула этих соединений в настоящее время не установлена. Так Лотгеринг [1] предложил, что ионы меди одновалентны в диамагнитной  $3d^{10}$ -конфигурации, т. е. реализуется катионное распределение  $\text{Cu}^+[\text{Cr}^{3+}\text{Cr}^{4+}]_4\text{S}_4$ . Согласно Гудинафу [2] ионы меди в этих соединениях двухвалентны:  $\text{Cu}^{2+}[\text{Cr}_2^{3+}]_4\text{S}_4$ . Для согласования ферромагнитного упорядочения он предположил, что поляризация электронов проводимости в делокализованных  $t_{2g}$ -орбиталях ионов меди приводит к уменьшению магнитного момента до  $5\mu_B$ . В то же время нейтронная дифракция [3] показала, что в данных соединениях ионы меди не обладают магнитным моментом. Что же касается ионов хрома, то для них величина рассеивающих моментов одинакова.

В настоящей работе приводятся данные по ядерному магнитному резонансу, позволяющие установить не только валентную формулу халькогенидных шпинелей, но и их магнитную структуру.

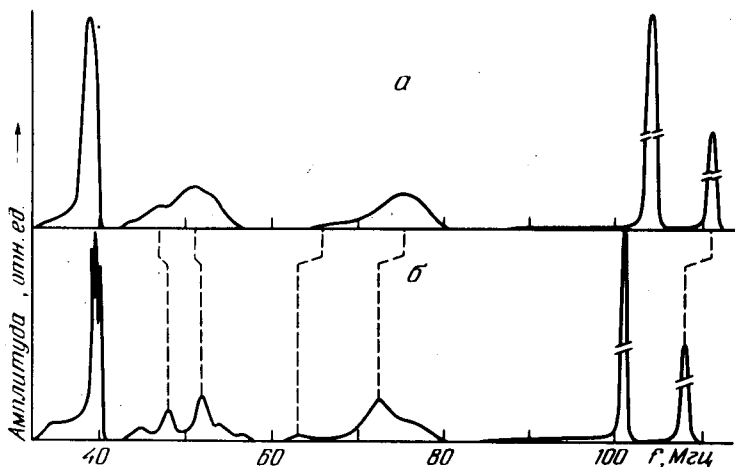
Измерения ЯМР проводились на поликристаллических образцах  $\text{CuCr}_2\text{S}_4$  и монокристаллах  $\text{CuCr}_2\text{Se}_4$ .

Рентгенографический анализ не обнаруживает какой-либо другой фазы.

Спектр ЯМР внутримолекулярных ядер  $\text{Cr}^{53}$  и  $\text{Cu}^{63,65}$   $\text{CuCr}_2\text{S}_4$  при температуре 4,2К (рисунок) состоит из 4 групп линий различной интенсивности на частотах 34 – 40 МГц, 42 – 58 МГц, 61 – 80 МГц и 83 – 110 МГц. Изучение спектров во внешнем магнитном поле до 5 кэ показало (рисунок), что линии на частотах 34 – 40 МГц и 42 – 58 МГц смещаются в сторону более низких частот с гиромагнитным отношением  $\sim 240$  кГц/кэ а линии на частотах 61 – 80 МГц и 83 – 110 МГц – в сторону более высоких частот с гиромагнитным отношением  $\sim 1000$  кГц/кэ. Следовательно, нижние две группы линий соответствуют ионам хрома, а верхние – ионам меди. При температуре жидкого азота спектр ЯМР состоит только из двух групп линий на частотах 34 – 40 МГц и 83 – 110 МГц. Линии на частотах 42 – 58 МГц и 61 – 80 МГц наблюдаются примерно до 60К. Аналогичная картина реализуется также и в соединении  $\text{CuCr}_2\text{Se}_4$ .

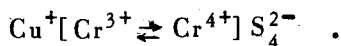
<sup>1)</sup> Сотрудники ИОНХ АН СССР.

В отличие от этих соединений в  $\text{CdCr}_2\text{Se}_4$  в спектре ЯМР не наблюдается появления новых линий хрома. При этом спектр ЯМР хрома в соединениях  $\text{CuCr}_2\text{S}_4$  и  $\text{CuCr}_2\text{Se}_4$  как при температуре жидкого азота, так и дополнительный спектр, возникающий ниже 60К, аналогичен спектру ЯМР хрома в соединении  $\text{CdCr}_2\text{Se}_4$ . Сложность структуры спектра объясняется анизотропией локального поля и квадрупольным расщеплением. Отметим также, что локальное поле, соответствующее линиям ЯМР в диапазоне частот 42 – 58 МГц, равно полю на ядрах  $\text{Cr}^{3+}$  в других халькогенидных шпинелях, а локальное поле, соответствующее линиям ЯМР в диапазоне частот 34 – 40 МГц, меньше на величину примерно равную половине поля, проходящегося на один нескомпенсированный спин.



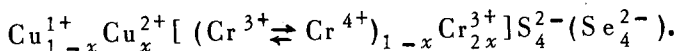
Спектры ЯМР  $\text{CuCr}_2\text{S}_4$ : а –  $H_0 = 5 \text{ кэ}$ , б –  $H_0 = 0$

Учитывая изложенное выше, можно предположить, что при температурах выше 60К в  $\text{CuCr}_2\text{S}_4$  реализуется катионное распределение:



С целью доказательства этого предположения мы провели исследования тонкой структуры рентгеновских эмиссионных спектров хрома в соединениях  $\text{CuCr}_2\text{S}_4$ ,  $\text{CuCr}_2\text{Se}_4$  и  $\text{CdCr}_2\text{Se}_4$ . Был проведен анализ энергетических положений  $K\beta_1$ -линий хрома в третьем порядке отражения. Исследования показали, что  $K\beta_1$ -линии Cr в соединениях  $\text{CuCr}_2\text{S}_4$  и  $\text{CuCr}_2\text{Se}_4$  смещены относительно  $K\beta_1$ -линии Cr в соединении  $\text{CdCr}_2\text{Se}_4$  в коротковолновую сторону на величину  $0,12 \pm 0,02 \text{ эв}$ . Такой характер изменения энергетического положения  $K\beta_1$ -линий Cr в соединениях  $\text{CuCr}_2\text{S}_4$  и  $\text{CuCr}_2\text{Se}_4$  по отношению к  $\text{CdCr}_2\text{Se}_4$  соответствует смещению  $3d$ -уровня хрома в сторону больших энергий, т. е. увеличению валентности хрома. Данное смещение  $K\beta_1$ -линии согласно работам [4, 5] соответствует увеличению валентности на 0,4 – 0,6. Таким образом можно утверждать, что в соединениях  $\text{CuCr}_2\text{S}_4$  и  $\text{CuCr}_2\text{Se}_4$  ионы  $\text{Cr}^{3+}$  и  $\text{Cr}^{4+}$  неразличимы, т. е. между ними имеет место быстрый электронный обмен.

Появление в спектре ЯМР при понижении температуры дополнительных групп линий хрома и меди можно объяснить предположив, что в данных соединениях имеет место электронное упорядочение ионов хрома. Поскольку второй ионизационный потенциал меди составляет 20,29 эв, в то время как четвертый ионизационный потенциал хрома равен примерно 50 эв, то, согласно [2], одновалентный ион меди не может быть устойчивым в присутствии  $\text{Cr}^{4+}$  и он отдает один электрон иону  $\text{Cr}^{4+}$ . В результате реализуется следующая химическая формула  $\text{Cu}^{2+}[\text{Cr}_2^{3+}]_x\text{S}_4^{2-}$ . Однако, как следует из экспериментальных данных даже при 2К электронное упорядочение еще не закончено (при 2К фаза  $\text{Cu}^{2+}[\text{Cr}_2^{3+}]_x\text{S}_4^{2-}$  составляет всего лишь  $\sim 20\%$ ). Химическую формулу ниже 60К для соединения  $\text{CuCr}_2\text{S}_4$  и  $\text{CuCr}_2\text{Se}_4$  можно представить в виде



Смещение линий ЯМР  $\text{Cu}^{2+}$  и  $\text{Cr}^{3+}$  в магнитном поле в противоположные стороны свидетельствует о том, что ионы меди и хрома упорядочены антиферромагнитно. При этом, как следует из катионного распределения, величина магнитного момента, приходящегося на формульную единицу, не зависит от электронного упорядочения и при всех значениях  $x$  равна  $5\mu_B$ , что находится в согласии с экспериментальными данными [6].

Таким образом, можно утверждать, что в соединениях  $\text{CuCr}_2\text{X}_4$  имеет место фазовый переход из ферромагнитного в ферримагнитное состояние, обусловленный электронным упорядочением ионов  $\text{Cr}^{3+}$  и  $\text{Cr}^{4+}$  с одновременным перераспределением электронов между ионами  $\text{Cu}^{1+}$  и  $\text{Cr}^{4+}$ .

В заключение авторы выражают благодарность З.А.Самойленко за измерения рентгеновских эмиссионных спектров.

Физико-технический институт  
Академии наук Украинской ССР

Поступила в редакцию  
29 декабря 1976 г.

### Литература

- [1] F.K.Lotgering, Sol. St. Comm., 2, 55, 1964.
- [2] J.B.Goodenough. Colloque Int. CNRS 157, Oct., 1965.
- [3] C.Colominas. Phys. Rev., 153, 558, 1966.
- [4] А.Т.Шуваев, Г.М.Кулябин. Изв. АН СССР, сер. физ. 27, 322, 1963.
- [5] А.З.Меньшиков, С.А.Немнонов. Изв. АН СССР, сер. физ., 27, 394, 1963.
- [6] А.А.Samokhvalov, Yu. N.Morozov, B.V.Karpenko, M.I.Simonova. Phys. St. Sol. b, 73, 455, 1976.