

ИНДУЦИРОВАНИЕ СИЛЬНЫХ МАГНИТНЫХ ПОЛЕЙ НА ЯДРАХ ДИАМАГНИТНЫХ АТОМОВ ОЛОВА В ХАЛЬКОГЕНИДНЫХ ШПИНЕЛЯХ.

И. С. Любутин, Т. В. Дмитриева

Обнаружены очень большие магнитные поля H^{Sn} (свыше полумиллиона эрстед) на ядрах примесных диамагнитных атомов олова, введенных в состав халькогенидных хромитов-шпинелей $CuCr_2S_4$, $CuCr_2Se_4$, $FeCr_2S_4$, $CoCr_2S_4$ почти на порядок превышающие величину H^{Sn} в аналогичных кислородных шпинелях. Определены знаки полей H^{Sn} . Показано, что существенный вклад в H^{Sn} вносят внутримолекулярные $B - B$ -взаимодействия.

В настоящей работе сообщается об обнаружении очень больших (свыше полумиллиона эрстед) магнитных полей на ядрах диамагнитных ионов олова в тройных халькогенидах со структурой шпинели, почти на порядок превышающих поля, известные для кислородных шпинелей.

К проблеме индуцирования магнитных полей на ядрах диамагнитных атомов в магнитных диэлектриках и полупроводниках проявляется в последнее время большой интерес, так как эта проблема затрагивает фундаментальные вопросы обменного взаимодействия, делокализации и распределения спиновой плотности в магнитных кристаллах.

В отличие от кислородных ферримагнетиков, где этот эффект был обнаружен и исследовался до сих пор, халькогениды со структурой шпинели AB_2X_4 , где $X = S, Se, Te$, A и B – ионы металлов, проявляют широкое разнообразие магнитных и электрических свойств в одном классе веществ. Среди халькошпинелей встречаются ферро-, ферри-, и антиферромагнетики, и их проводимость может меняться от полупроводниковой до металлической [1].

Мы изучали мессбауэровские спектры ядер Sn^{119} . Олово было введено в состав хромитов-шпинелей $CuCr_2S_4$, $CuCr_2Se_4$, $FeCr_2S_4$ и $CoCr_2S_4$ (подробный состав см. в таблице). Технология приготовления образцов описана в работе [2].

Первые два соединения (хромиты меди) являются ферромагнетиками с металлической проводимостью; $T_c = 420\text{K}$ для сульфида и $T_c = 460\text{K}$ для селенида [3]. FeCr_2S_4 и CoCr_2S_4 – ферримангнетики с коллинеарной магнитной структурой [5] и полупроводниковой проводимостью [6]. Температуры Кюри их равны соответственно 180 и 235K [7].

В парамагнитной области температур мессбауэровские спектры Sn^{119} для всех образцов представляют собой одиночную линию шириной 1,4 – 1,5 мм/сек с изомерным химическим сдвигом $\delta = +1,3-1,4$ мм/сек (относительно SnO_2). Такое значение сдвига сильно отличается от величины δ в кислородных ферримангнетиках [8, 9] (там она близка к нулю) и свидетельствует о сильной ковалентности химической связи иона металла с халькогеном (и об увеличении электронной плотности в области ядер Sn^{119}).

На рис. 1 показаны спектры ядер Sn^{119} для шпинелей CuCr_2S_4 и FeCr_2S_4 при 80K. Обращает на себя внимание необычайно большая величина магнитного сверхтонкого расщепления спектров. Спектры Cu -шпинелей хорошо разрешаются, но линии сильно уширены (для крайних линий $\Gamma \approx 4$ мм/сек). В спектрах Co - и, в особенности, Fe -шпинели намечается дополнительное расщепление линий на компоненты, свидетельствующее о нескольких неэквивалентных положениях ионов олова. В таблице приведены средние значения эффективных магнитных полей H^{S^n} на ядрах олова.

Соединение	H^{S^n} , кэ
$\text{CuCr}_{1,95}\text{Sn}_{0,05}\text{S}_4$ ¹⁾	+ 530 ± 10
$\text{CuCr}_{1,9}\text{Sn}_{0,1}\text{Se}_4$	+ 490 ± 10
$\text{Fe}_{1,1}\text{Cr}_{1,8}\text{Sn}_{0,1}\text{S}_4$	- 470 ± 15
$\text{Co}_{1,1}\text{Cr}_{1,8}\text{Sn}_{0,1}\text{S}_4$	- 405 ± 20

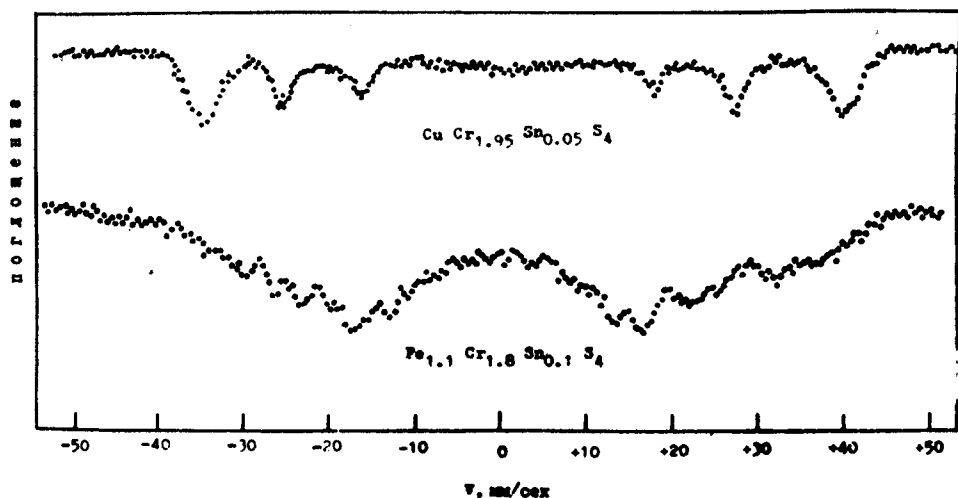
Заметим, что в кислородных шпинелях величина магнитного поля на ядрах олова колеблется, примерно, в пределах 50 – 200 кэ [11, 12]. До настоящего времени максимальная величина поля H^{S^n} в кислородных ферримангнетиках известна для ортоферрита лантана [9] ($H^{S^n} = 260$ кэ). Таким образом, обнаруженные в халькогенидных шпинелях поля H^{S^n} в несколько раз больше полей во всех известных кислородных ферримангнетиках.

Интересный результат дало измерение мессбауэровских спектров во внешнем магнитном поле 20 кэ. Оказалось, что поле H^{S^n} в шпинелях $\text{Cu}[\text{Cr}_2]\text{X}_4$ (X = S, Se) положительно, т. е. его направление совпадает с направлением магнитного момента образца. В ферримангнитных

¹⁾ Недавно Секизана с сотр. [10] сообщил об исследовании сверхтонких полей на олове в шпинели CuCr_2S_4 . При 78K он нашел $H^{S^n} = 580$ кэ, что согласуется с нашими данными по порядку величины. Некоторое различие в значениях полей может быть связано с различной технологией приготовления образцов.

шпинелях $\text{Co}[\text{Cr}_2]\text{S}_4$ и $\text{Fe}[\text{Cr}_2]\text{S}_4$ знак поля H^{Sn} отрицателен, т. е. поле на олове направлено противоположно общей намагниченности образца и совпадает по направлению с моментом A -подрешетки.

Здесь интересны два момента: во-первых, в хромитах CuCr_2S_4 и CuCr_2Se_4 ионы меди немагнитны [13,14]. Поэтому всё поле на ядре олова (~ 500 кэ) создается целиком ионами хрома посредством внутри-подрешеточного B - B -взаимодействия (ионы олова находятся в B -подрешетке [12]). Положительный знак поля H^{Sn} в этих шпинелях говорит о том, что спин $3d$ -электрона, перенесенного от ионов хрома в $5s$ -оболочку ионов олова ориентируется параллельно магнитному моменту ионов Cr^{3+} . Во-вторых, отрицательный знак поля на олове в шпинелях FeCr_2S_4 и CoCr_2S_4 свидетельствует о том, что поле создаваемое межподрешеточным взаимодействием $A-X-B$ превосходит по абсолютной величине вклад от $B-B$ -взаимодействия. Спин $3d$ -электрона, перенесенный от $\text{Fe}(\text{Co})$ к иону олова по связи $A-X-B$, совпадает по направлению с моментом иона $\text{Fe}^{2+}(\text{Co}^{2+})$.



Мессбауэровские спектры ядер Sn^{119} в халькогенидных шпинелях $\text{CuCr}_{1.95}\text{Sn}_{0.05}\text{S}_4$ (верхний спектр) и $\text{Fe}_{1.1}\text{Cr}_{1.8}\text{Sn}_{0.1}\text{S}_4$ (нижний спектр) при температуре 78К

Если предположить, что вклад в поле H^{Sn} от B - B -взаимодействия примерно одинаков в хромитах меди и в шпинелях FeCr_2S_4 и CoCr_2S_4 , то можно грубо оценить вклад в поле H^{Sn} от межподрешеточного $A-X-B$ -взаимодействия. Например, в шпинели FeCr_2S_4 : $H^{\text{Sn}} = H_{A-X-B}^{\text{Sn}} + H_{B-B}^{\text{Sn}}$, $H_{A-X-B}^{\text{Sn}} - 470$ кэ - 530 кэ = - 1000 кэ.

Такие гигантские значения магнитных полей на ядрах диамагнитных атомов, по-видимому, связаны со значительным перекрытием атомных орбит $\text{Sn}-\text{X}$ и $\text{X}-\text{Fe}(\text{Cr})$, т. е. с сильной ковалентностью, характерной для халькогенидных соединений.

Более подробные данные по исследованию этих соединений мы предполагаем опубликовать в ближайшее время.

Авторы глубоко благодарны Л.М.Беляеву за интерес к работе, А.П.Ма-жаре и В.Е.Федорову за синтез халькогенидных шпинелей, содержащих

изотоп олова Sn^{119} Мы признательны также Ю.В.Балдохину за помощь в перестройке аппаратуры на большие скорости и С.С.Якимову за предварительное измерение одного из образцов.

Институт кристаллографии
Академии наук СССР

Поступила в редакцию
3 декабря 1974г.

Литература

- [1] P.J.Wojtowicz. IEEE Trans. on Magnetics, mag-5, 840, 1969.
 - [2] Л.М.Беляев, Т.В.Дмитриева, И.С.Любутин, А.П.Мажара, В.Е.Федоров. ЖЭТФ, 68, 3, 1975.
 - [3] F.K.Lotgering. Proc. Int. Conf. on Magnetism, Nottingham, 533. 1964.
 - [4] F.K.Lotgering. Solid State Commun., 2, 55, 1964.
 - [5] C.Shirane, D.E.Cox, S.J.Pickart. J.Appl. Phys., 35, 954, 1964.
 - [6] G.Haacke, L.C.Beegle. J.Appl. Phys., 39, 656, 1968.
 - [7] P.Gibart, J.L.Dormann, Y.Pellerin. Phys. Stat. Sol., 36, 187, 1969.
 - [8] И.С.Любутин. Сб. Физика и химия ферритов, изд. МГУ, стр. 68. 1973.
 - [9] И.С.Любутин, Ю.С.Вишняков. ЖЭТФ, 61, 1962, 1971.
 - [10] H.Sekizawa, T.Okada, F.Ambe. Труды Международной конференции по магнетизму МКМ-73, 11, 152. 1974.
 - [11] Г.В.Новиков, В.А.Трухтанов, Л.Чер, С.И.Юшук, В.И.Гольдманский, ЖЭТФ, 12, 508, 1970.
 - [12] I.S.Lyubutin, T.Ohya, T.V.Dmitrieva, K.Ôno. J. Phys. Soc. Japan, 36, 1006, 1974.
 - [13] C.Colominas. Phys. Rev., 153, 558. 1967.
 - [14] M.Robbins. H.W.Lehmann, J.G.White. J. Phys. Chem. Sol., 28, 897. 1967.
-