

УДК 538.245+541.67

©1993

ЭЛЕКТРОННЫЕ СОСТОЯНИЯ КАТИОНОВ И МАГНИТНАЯ СТРУКТУРА В СИСТЕМЕ $\text{CuCr}_{2-x}\text{Sb}_x\text{S}_4$

*Р.К.Губайдуллин, Т.Г.Аминов, Р.А.Садыков,
В.К.Прокопенко, А.А.Шемяков*

С помощью гамма-резонансной спектроскопии и ядерного магнитного резонанса проведены исследования электронных состояний катионов и магнитной структуры в халькогенидных шпинелях $\text{CuCr}_{2-x}\text{Sb}_x\text{S}_4$ ($x = 0 \div 0.5$), легированных изотопом ^{57}Fe . Установлено, что в процессе гетеровалентного замещения ионами Sb^{5+} происходит изменение электронного состояния ионов хрома, а также примесных ионов железа, вводимых в кристаллическую решетку. Перераспределение ионов Cr^{3+} и Cr^{4+} сопровождается увеличением спиновой плотности на ядрах ^{53}Cr . Внедрение ионов Sb в структуру шпинели приводит к образованию суперпарамагнитных кластеров различных размеров, имеющих соответственно различные времена релаксации. Особенности магнитной структуры объясняются влиянием замещения ионами Sb на косвенное взаимодействие ионов Cr через носители тока и межподрешеточное обменное взаимодействие Fe-S-Cr .

Халькогенидные шпинели представляют собой соединения, относящиеся к классу магнитных полупроводников. Свойства этих соединений очень сильно зависят от вида и величины примесных замещений, определяющих, в частности, как характер магнитного упорядочения, так и тип электрической проводимости. Это в полной мере относится к CuCr_2S_4 . Интерпретация свойств этой шпинели, предлагаемая различными авторами [1,2], существенно неоднозначна. Кроме того, многие аспекты взаимодействия магнитных и электрических свойств детально еще не изучены.

В данной работе методами гамма-резонансной (ГР) спектроскопии и ядерного магнитного резонанса (ЯМР) изучено влияние ионов сурьмы на электронные состояния катионов и характер магнитного упорядочения твердых растворов на основе CuCr_2S_4 .

Для проведения исследований синтезировались по описанной ранее методике [3] поликристаллические образцы $\text{CuCr}_{2-x}\text{Sb}_x\text{S}_4$ с концентрацией ионов сурьмы $x = 0 \div 0.5$. Мессбауэровские образцы шпинелей дополнительно содержали незначительную добавку изотопа ^{57}Fe , вводимого при синтезе вместо части ионов меди. Концентрация ионов железа составляла 0.05 на формульную единицу. В процессе синтеза однофазность образцов проверяли с помощью рентгенофазового анализа. Все образцы включительно до $x = 0.5$ были однофазными и обладали шпинельной структурой.

1. Гамма-резонансные исследования

ГР спектры синтезированных образцов снимались при 297 и 78 К с источником ^{57}Co в матрице Сг. Толщина поглотителей составляла 0.2 мг на 1 см^2 . Величина изомерного сдвига δ резонансного спектра определялась относительно металлического железа.

Предварительные ГР исследования системы $\text{CuCr}_{2-x}\text{Sb}_x\text{S}_4$ [3], проведенные нами, показали, что в процессе замещения ионов Сг в октаэдрических (В) позициях ионами Sb происходит изменение электронного состояния примесных ионов Fe, локализуемых преимущественно в тетраэдрических (А) позициях структуры шпинели. В данном случае происходит переход ионов железа из трехвалентного в двухвалентное состояние. Ввиду того что ионы Sb могут входить в химические соединения как в трехвалентном, так и в пятивалентном состоянии, изменение валентности ионов железа указывает на пятивалентное состояние ионов Sb, входящих в кристаллическую решетку шпинелей данной системы.

На рис. 1 представлены ГР спектры $\text{CuCr}_{2-x}\text{Sb}_x\text{S}_4$ при 78 К. Как видно из этого рисунка, появление ионов Sb в структуре шпинели приводит к резкому изменению вида ГР спектра. Уже при концентрации ионов Sb $x = 0.1$ спектр поглощения носит релаксационный характер со значительным уширением резонансных линий, а для состава с $x = 0.3$ наблюдается парамагнитный дублет со слабо разрешенными линиями. Однако при $x = 0.4$ в спектре одновременно существуют резонансные линии, обуславливающие магнитную сверхтонкую структуру, и центральные дублеты с различной величиной квадрупольного расщепления. Дальнейшее замещение ионами Sb приводит к окончательному исчезновению магнитного сверхтонкого расщепления ГР спектра при данной температуре.

Квадрупольные дублеты, возникающие в спектрах, обусловлены в основном ионами Fe в А-позициях решетки. Степень локализации ионов Fe в В-позициях в случае Sb-замещенных шпинелей мала [3]. Изомерные сдвиги дублетов 1 и 2 сопоставимы по величине со значениями δ , характерными в халькогенидных шпинелях для ионов Fe^{3+} и Fe^{2+} соответственно. Для дублета 3 изомерный сдвиг равен среднему между сдвигами для Fe^{2+} и Fe^{3+} и указывает на достаточно быстрый электронный обмен между этими ионами, приводящий к возникновению состояния ионов Fe со смешанной валентностью. Электронный обмен между разновалентными ионами железа наиболее вероятен в случае их одинакового ближайшего катионного окружения. Перескок электронов между ионами с различным окружением невыгоден, так как для этого требуется затратить дополнительную энергию. Следовательно, дублет 3 соответствует ионам Fe(А), имеющим одинаковое окружение. Мы полагаем, что такими ионами являются ионы железа, которые не имеют в своем ближайшем катионном окружении ионов Sb.

Исходя из вышеизложенного, можно утверждать, что в случае внедрения ионов Sb в В-подрешетку в первую очередь происходит изменение зарядов всех близких к данному иону Sb^{5+} окружающих ионов Fe(А). В дальнейшем с ростом степени замещения x изменяется электронное состояние и тех ионов Fe, которые не имеют среди ближайших соседей ионов Sb.

При гетеровалентном замещении ионов Сг ионами Sb изменение только электронного состояния примесных ионов Fe явно недостаточно для сохранения общей электронейтральности шпинели. Согласно нашей мо-

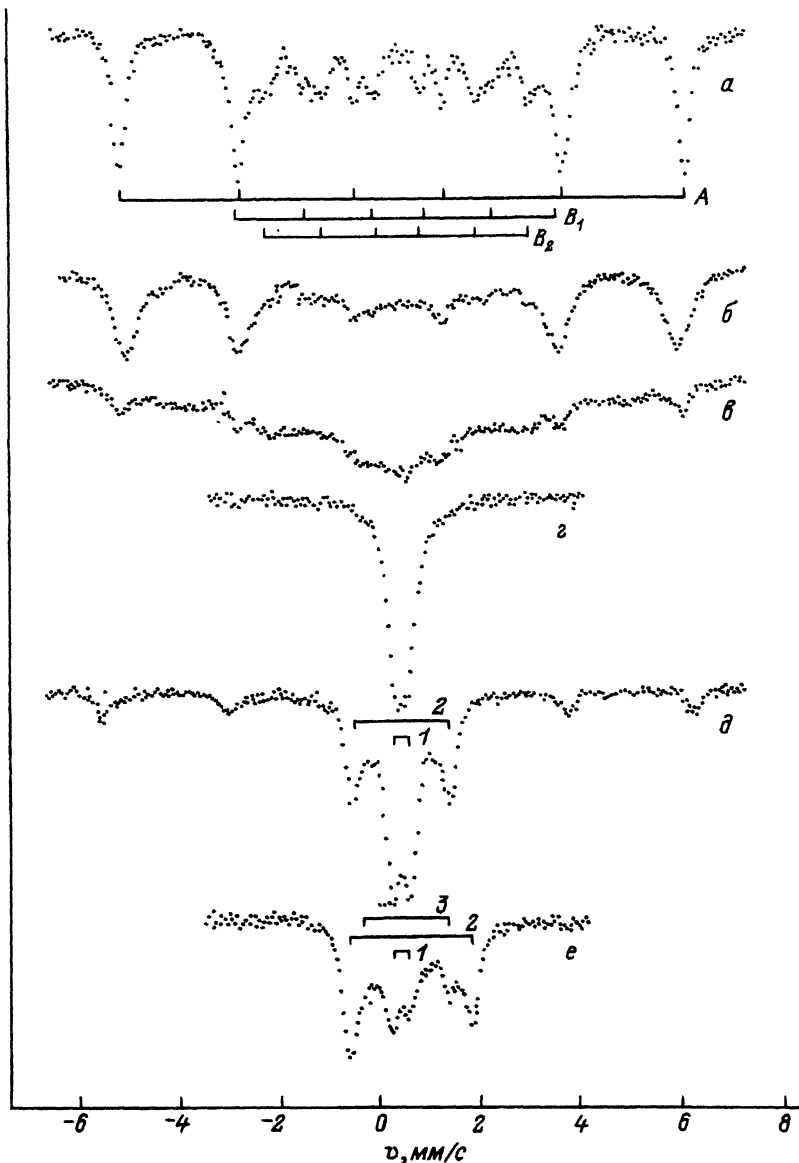


Рис. 1. ГР спектры $\text{CuCr}_{2-x}\text{Sb}_x\text{S}_4$ на примесных ядрах ^{57}Fe при 78 К. А, B_1 и B_2 — секстеты, соответствующие ионам Fe в неэквивалентных положениях А- и В-подрешеток. 1, 2, 3 — положения линий выделяемых дублетов. Ось ординат — поглощение (отн.ед.). $x = 0$ (а), 0.1 (б), 0.2 (в), 0.3 (г), 0.4 (д), 0.5 (е).

дели катионного распределения, в процессе замещения ионами сурьмы меняется также валентное состояние ионов хрома, тогда как валентность ионов меди остается неизменной. Мы полагаем, что изменение электронного состояния ионов хрома является основным фактором, приводящим к изменению вида ГР спектра шпинелей системы $\text{CuCr}_{2-x}\text{Sb}_x\text{S}_4$ с ростом концентрации ионов Sb. Для установления электронного состояния ионов хрома нами были проведены исследования системы $\text{CuCr}_{2-x}\text{Sb}_x\text{S}_4$ методом ЯМР на ядрах ^{53}Cr .

Образцы $\text{CuCr}_{2-x}\text{Sb}_x\text{S}_4$ ($x = 0, 0.1, 0.15$ и 0.2) исследовались на автоматическом спектрометре спинового эха, работающего как в нулевом, так и во внешнем магнитном поле. Линии ЯМР идентифицировались по измерению гиромагнитных отношений.

На рис. 2 приведены спектры ЯМР ^{53}Cr в $\text{CuCr}_{2-x}\text{Sb}_x\text{S}_4$ от ядер в доменах при температуре 4.2 К. Спектр ЯМР на ядрах ^{53}Cr в CuCr_2S_4 представляет собой одну квадрупольно-расщепленную линию в диапазоне частот 35–42 МГц [4]. При замещении части ионов хрома ионами сурьмы до $x = 0.1$ в спектре ЯМР наряду с основной линией, характерной для CuCr_2S_4 , наблюдается одна дополнительная линия в диапазоне частот 42–48 МГц, интенсивность которой сравнительно мала. С увеличением степени замещения до значения $x = 0.15$ интенсивность дополнительной линии возрастает, а основной — уменьшается и появляется вторая дополнительная линия в диапазоне частот 48–52 МГц. Дальнейшее увеличение концентрации Sb до $x = 0.2$ приводит к тому, что интенсивность основной линии ЯМР уменьшается, а дополнительных линий — возрастает. Резонансные частоты этих линий от концентрации ионов сурьмы (в пределах замещения до $x = 0.2$) практически не изменяются, перераспределяются лишь их интенсивности. Тот факт, что в спектре ЯМР на ядрах хрома дополнительные линии в Sb-замещенной шпинели наблюдаются на более высокой частоте, чем линия в CuCr_2S_4 , указывает на увеличение спиновой плотности на ядрах этих ионов.

Следует отметить, что в CuCr_2S_4 выше 60 К ионы меди находятся в одновалентном состоянии, а ионы хрома — в состоянии с промежуточной валентностью $\text{Cr}^{3.5+}$ [4]. Ниже 60 К наблюдается переход ферромагнитного в ферримагнитное состояние, сопровождающийся перераспределением электронов между ионами меди и хрома. В результате образуются ионы Cu^{2+} и Cr^{3+} , а в спектре ЯМР ^{53}Cr появляется одна дополнительная линия от ионов Cr^{3+} в высокочастотной области спектра. Однако, как показано в работе [5], даже малые добавки примеси препятствуют этому температурному переходу. Поэтому в спектре ЯМР ^{53}Cr шпинели

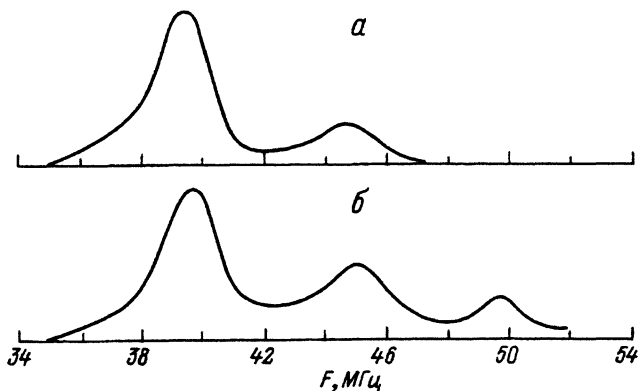


Рис. 2. Спектры ЯМР ^{53}Cr в $\text{CuCr}_{2-x}\text{Sb}_x\text{S}_4$ при 4.2 К. x : а — 0.1, б — 0.15. Ось ординат — интенсивность (отн.ед.).

лей $\text{CuCr}_2-x\text{Sb}_x\text{S}_4$ появление дополнительных линий зависит только от степени замещения сурьмой.

Увеличение спиновой плотности на ядрах ионов хрома в шпинелях системы $\text{CuCr}_2-x\text{Sb}_x\text{S}_4$ в зависимости от концентрации ионов Sb можно объяснить следующим образом. В CuCr_2S_4 половина ионов хрома находится в четырехвалентном, а другая половина — в трехвалентном состоянии, между которыми происходит электронный обмен ($\text{Cr}^{3+} \rightleftharpoons \text{Cr}^{4+}$). Частота обмена электроном значительно выше частоты ЯМР, и спиновые плотности на ядрах равновалентных ионов хрома становятся неразличимыми — усредняются и соответствуют значению $2,5\mu_B$, если исходить из чисто спиновых моментов ионов. При частичном замещении ионов хрома ионами сурьмы в спектре ЯМР ^{53}Cr появляются дополнительные линии на более высоких частотах, что однозначно свидетельствует о появлении ионов с большими спиновыми плотностями. Образование таких ионов возможно, когда ионы Cr^{4+} замещаются ионами пятивалентной сурьмы. В этом случае образуются комплексы, состоящие из двух ионов Cr^{3+} и одного Cr^{4+} , между ионами которых происходит электронный обмен. Поскольку спиновая плотность на ядре хрома определяется числом неспаренных d -электронов, то для трех кристаллографически эквивалентных ионов ($\text{Cr}^{3+}-\text{Cr}^{4+}-\text{Cr}^{3+}$), обменивающихся одним $3d$ -электроном, спиновая плотность на ядре соответствует значению $(8/3)\mu_B$.

Проведенный расчет показал, что линия ЯМР в диапазоне частот 42–48 МГц отвечает ионам этих комплексов. С увеличением степени замещения сурьмой происходит замещение еще одного иона Cr^{4+} в комплексах ($\text{Cr}^{3+}-\text{Cr}^{4+}-\text{Cr}^{3+}$), что приводит к появлению ионов Cr^{3+} . Эти ионы не участвуют в электронном обмене, и спиновая плотность на их ядрах равна $3\mu_B$. Этим ионам в спектре ЯМР ^{53}Cr образцов шпинелей $\text{CuCr}_2-x\text{Sb}_x\text{S}_4$ соответствует линия в диапазоне частот 48–52 МГц.

Таким образом, появление ионов Sb в кристаллической решетке приводит к изменению электронного состояния ионов хрома, которое сопровождается увеличением спиновой плотности на их ядрах.

3. Обсуждение результатов

Шпинель CuCr_2S_4 представляет собой соединение с металлическим типом проводимости. Согласно [1], металлическая проводимость p -типа обусловлена дырками в широкой валентной зоне. Дырки возникают в результате перекрытия валентной зоны вблизи ее вершины с узкой, частично заполненной t_{2g} -зоной ионов Cr . Косвенное обменное взаимодействие между ионами хрома через носители тока дает основной вклад в ферромагнетизм данного соединения и обуславливает высокую относительно полупроводниковых халькогенидных шпинелей температуру перехода в магнитоупорядоченное состояние.

Согласно результатам данной работы, в CuCr_2S_4 вследствие гетеро-валентного замещения ионами Sb происходит изменение электронного состояния ионов Cr . По нашему мнению, уменьшение количества ионов Cr^{4+} приводит к падению концентрации свободных дырок у верха валентной зоны. Это вызывает подавление обмена через носители тока и понижение температуры Кюри. Кроме того, магнитное разбавление шпинели диамагнитными ионами Sb нарушает связь примесных ионов Fe , вводимых в кристаллическую решетку, с магнитной структурой кристалла в

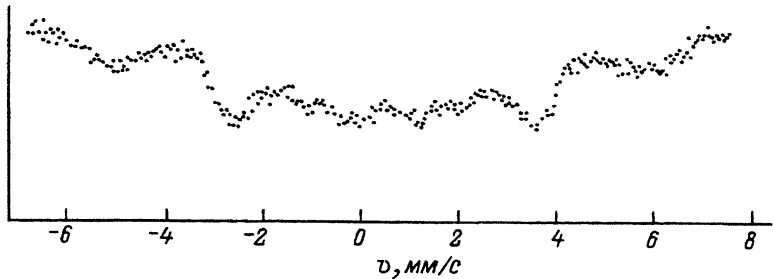


Рис. 3. ГР спектр шпинели с $x = 0.2$ в магнитном поле $H_0 = 12$ кЭ при 78 К. Ось ординат — поглощение (отн.ед.).

целом. Это происходит в результате уменьшения числа обменных связей Fe(A)-A-Cr(B) с ионами Cr, составляющими ближайшее октаэдрическое окружение ионов Fe(A).

Мы полагаем, что нарушение дальнего магнитного порядка из-за воздействия вышеперечисленных факторов приводит к образованию кластеров, обладающих суперпарамагнитными свойствами. Ввиду наличия распределения кластеров по размерам, а следовательно, и по временам релаксации ГР спектры шпинелей исследуемой системы представляют собой суперпозицию ряда компонент. Это наиболее ярко проявляется в спектрах шпинелей с $x = 0.2$ и 0.4 при 78 К (рис. 1).

Наложение на образец Sb-замещенной шпинели внешнего магнитного поля приводит к уменьшению парамагнитной составляющей спектра, что свидетельствует о замедлении суперпарамагнитной релаксации. На рис. 3 приведен ГР спектр шпинели с $x = 0.2$ в магнитном поле $H_0 = 12$ кЭ, перпендикулярном направлению γ -квантов. Для него характерно сильное уширение резонансных линий и в особенности крайних линий спектра. По нашему мнению, это уширение не связано с наличием неколлинеарности в расположении магнитных моментов ионов железа, а определяется сохраняющимся распределением кластеров по размерам. Такой вывод правомерен, поскольку при существовании неколлинеарной магнитной структуры уширение линий спектра из-за распределения проекций магнитных моментов в направлении приложенного поля было бы существенно меньше наблюдаемого в спектре.

Как видно из рис. 1, с увеличением концентрации ионов Sb до $x = 0.4$ в ГР спектре вновь возникает магнитное сверхтонкое расщепление при сохранении парамагнитной составляющей спектра. Это свидетельствует о «замораживании» магнитных моментов части парамагнитных кластеров. Причина этого явления, по-видимому, заключается в усилении обменных связей Fe(A)-S-Cr(B) между ионами Fe и Cr в результате увеличения их локализованных магнитных моментов, которое в свою очередь обуславливается изменением электронного состояния катионов. Эта же причина, на наш взгляд, лежит в основе увеличения на ~ 15 кЭ эффективного магнитного поля на ядрах ионов Fe(A) с ростом x , характерного для состава с $x = 0.4$. Действительно, увеличение локализованных магнитных моментов ионов Fe и Cr приведет к росту вклада сверхтонкого магнитного поля сверхпереноса на ядрах ионов Fe(A), возникающего в результате междоузельного обменного взаимодействия Fe(A)-S-Cr(B).

Таким образом, проведенные исследования шпинелей системы $\text{CuCr}_{2-x}\text{Sb}_x\text{S}_4$ свидетельствуют о перестройке магнитной структуры в

процессе замещения ионами Sb, происходящей в результате изменения электронных состояний магнитных ионов в А- и В-позициях кристаллической решетки.

В заключение следует отметить, что при концентрации ионов Sb в структуре шпинели $x = 0.5$ переход ионов Fe из трех- в двухвалентное состояние еще не завершен. На это указывает сохранение в ГР спектре дублета 1, обусловленного ионами Fe^{3+} . Однако даже при наличии в А- и В-позициях ионов железа и хрома только в состояниях Fe^{2+} и Cr^{3+} невозможна полная компенсация заряда ионов Sb^{5+} . Поэтому при $x = 0.5$ в силу необходимости общей электронейтральности шпинели возможно внедрение части ионов Sb (~ 0.02 на формульную единицу) в анионную подрешетку с замещением халькогена на трехвалентный анион сурьмы.

Список литературы

- [1] Lotgering F.K., van Stapele R.P. // J. Appl. Phys. 1968. V. 39. N 2. P. 417-423.
- [2] Goodenough J.B. // J. Phys. Chem. Sol. 1969. V. 30. N 2. P. 261-280.
- [3] Губайдуллин Р.К., Садыков Р.А., Аминов Т.Г., Америкова Е.В. // Изв. РАН. Неорганич. материалы. 1992. Т. 28. № 7. С. 1377-1382.
- [4] Ковтун Н.М., Калинин В.Т., Шемяков А.А., Прокопенко В.К., Бабицына А.А. // Письма в ЖЭТФ. 1977. Т. 25. № 3. С. 162-164.
- [5] Прокопенко В.К., Прохоренко Ю.И., Шемяков А.А., Менщикова Т.К., Губская Г.Ф., Калинин В.Т. // Изв. АН СССР. Неорганич. материалы. 1982. Т. 18. № 4. С. 630-632.

Государственный технический университет
им.А.Н.Туполева
Казань

Поступило в Редакцию
21 апреля 1993 г.