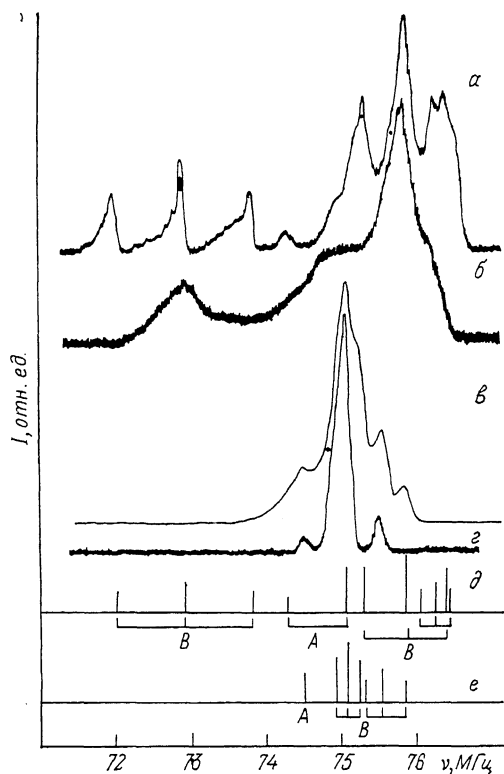


ИССЛЕДОВАНИЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ИОНОВ
 Cr^{3+} В $\text{Li}_{0.5}\text{Fe}_{2.5-x}\text{Cr}_x\text{O}_4$ МЕТОДОМ ЯМРГ. Н. Абеляшев, В. В. Мальнев, В. Н. Селезнев,
Н. А. Сергеев, Ю. В. Федотов

Распределение ионов Cr^{3+} в литий-хромовом феррите $\text{Li}_{0.5}\text{Fe}_{2.5-x}\text{Cr}_x\text{O}_4$ по тетраэдрическим А-позициям и октаэдрическим В-позициям исследовалось ранее в [1-3]. Гортер [1], анализируя данные по намагниченности насыщения, сделал вывод о том, что ионы хрома занимают только октаэдрические В-позиции. Исследования с помощью эффекта Мессбауэра на ядрах ^{57}Fe подтвердили этот вывод [2, 3]. Надо отметить, что оба метода исследования катионного распределения носят косвенный характер. Более прямым методом исследования распределения ионов хрома

в $\text{Li}_{0.5}\text{Fe}_{2.5-x}\text{Cr}_x\text{O}_4$ является метод ядерного магнитного резонанса (ЯМР). Ядра ^{53}Cr помимо магнитного момента обладают также электрическим квадрупольным моментом. В связи с этим спектры ЯМР ядер ^{53}Cr в позициях А и В должны иметь существенно различный вид. В настоящем сообщении приведены экспериментальные результаты исследования распределения ионов хрома в литий-хромовом феррите методом ЯМР.

Эксперименты проводились при 4.2 К на импульсном спектрометре ЯМР. В $\text{Li}_{0.5}\text{Fe}_{2.5-x}\text{Cr}_x\text{O}_4$ помимо ядер хрома имеются ядра ^{57}Fe , спектр



Спектры ЯМР ^{53}Cr в литиевом феррите.

а, б — образец $\text{Li}_{0.5}\text{Fe}_{2.5-x}\text{Cr}_x\text{O}_4$. а — $V_{2\tau}$ (v), б — $V_{4\tau}$ (v), $M \parallel \langle 111 \rangle$; в, г — образец $\text{Li}_{0.5}\text{Fe}_{2.5-x}\text{Cr}_x\text{O}_4$, легированный кобальтом, в — $V_{2\tau}$ (v), г — $V_{4\tau}$ (v), $M \parallel \langle 100 \rangle$; д, е — расчетные частотные положения и интенсивности линий ЯМР при $M_s \parallel \langle 111 \rangle$ (д) и $M_s \parallel \langle 100 \rangle$ (е). Для А-позиции при $M_s \parallel \langle 111 \rangle$ указаны только центральные линии триплетов.

ЯМР которых лежит в том же диапазоне частот, что и спектр ЯМР ядер ^{53}Cr . Поэтому, для того чтобы исключить из суперпозиционного спектра ЯМР линии, относящиеся к ядрам ^{57}Fe , использовались монокристаллические образцы, содержащие только немагнитный изотоп ^{56}Fe . При 4.2 К намагниченность M в доменах в литиевом феррите направлена вдоль осей типа $\langle 111 \rangle$ [4]. При легировании образца ионами кобальта (0.1 вес. %) намагниченность в доменах меняет направление на $\langle 100 \rangle$ [4]. Нами экспериментально исследовались образцы как с $M \parallel \langle 111 \rangle$, так и с $M \parallel \langle 100 \rangle$. Регистрировались частотные зависимости амплитуд двухимпульсных эхо, возникающих в моменты времени 2τ ($V_{2\tau}$ (v)) и 4τ ($V_{4\tau}$ (v)). В [5] показано, что спектр $V_{2\tau}$ (v) отражает как магнитное сверхтонкое взаимодействие (СТВ), так и квадрупольное СТВ ядра. Спектр $V_{4\tau}$ (v) отражает

Таблица 1

Вид тензоров СТВ магнитного и квадратного (ГЭП) ядра ^{55}Cr , частотного положения и интенсивности спектральных линий ЯМР для А- и В-позиций при $M_s \parallel \langle 111 \rangle$ и $M_s \parallel \langle 100 \rangle$

Тип позиции	Вид тензора СТВ *		Частотное положение и интенсивность I спектральных линий							
	магнитного	ГЭП	$M_s \parallel \langle 111 \rangle$			$M_s \parallel \langle 100 \rangle$				
			$V_{\pi}(\nu)$	I	$V_{\pi}(\nu)$	I	$V_{\pi}(\nu)$	I		
А	$\begin{vmatrix} \nu_{0A} & \nu_a & \nu_a \\ \nu_a & \nu_{0A} & \nu_a \\ \nu_a & \nu_a & \nu_{0A} \end{vmatrix}$	$\begin{vmatrix} 0 & \nu_g & \nu_g \\ \nu_g & 0 & \nu_g \\ \nu_g & \nu_g & 0 \end{vmatrix}$	$\nu_{0A} + 2\nu_a - \nu_a$	9						
			$\nu_{0A} + 2\nu_a$	12	$\nu_{0A} + 2\nu_a$	3				
			$\nu_{0A} + 2\nu_a + \nu_a$	9					ν_{0A}	1
			$\nu_{0A} - 2\nu_a/3 - \nu_g/3$	3						
			$\nu_{0A} - 2\nu_a/3$	4	$\nu_{0A} - 2\nu_a/3$	1				
			$\nu_{0A} - 2\nu_a/3 + \nu_g/3$	3						
В	$\begin{vmatrix} \nu_{0B} + \nu_d & \nu_1 & \nu_2 \\ \nu_1 & \nu_{0B} - 2\nu_d & \nu_1 \\ \nu_2 & \nu_1 & \nu_{0B} + \nu_d \end{vmatrix}$	$\begin{vmatrix} \nu_{g0} & \nu_{g1} & \nu_{g2} \\ \nu_{g1} & -2\nu_{g0} & \nu_{g1} \\ \nu_{g2} & \nu_{g1} & \nu_{g0} \end{vmatrix}$	$\nu_{0B} - 2(2\nu_1 + \nu_2)/3 - (2\nu_{g1} + \nu_{g2})/3$	3						
			$\nu_{0B} - 2(2\nu_1 + \nu_2)/3$	4	$\nu_{0B} - 2(2\nu_1 + \nu_2)/3$	1				
			$\nu_{0B} - 2(2\nu_1 + \nu_2)/3 + (2\nu_{g1} + \nu_{g2})/3$	3					$\nu_{0B} + 2\nu_d$	1
			$\nu_{0B} + 2(2\nu_1 - \nu_2)/3 - (2\nu_{g1} - \nu_{g2})/3$	3						
			$\nu_{0B} + 2(2\nu_1 - \nu_2)/3$	4	$\nu_{0B} + 2(2\nu_1 - \nu_2)/3$	1				
			$\nu_{0B} + 2(2\nu_1 - \nu_2)/3 + (2\nu_{g1} - \nu_{g2})/3$	3						
			$\nu_{0B} + 2\nu_2/3 - \nu_{g2}/3$	6						
			$\nu_{0B} + 2\nu_2/3$	8	$\nu_{0B} + 2\nu_2/3$	2				
			$\nu_{0B} + 2\nu_2/3 + \nu_{g2}/3$	6						

* В системе координат, в которой оси параллельны направлениям $\langle 100 \rangle$, $\langle 010 \rangle$, $\langle 001 \rangle$.

только магнитное СТВ. На рисунке приведены экспериментальные спектры $V_{2\tau}(\nu)$ и $V_{4\tau}(\nu)$ для образцов литиевого феррита с $M \parallel \langle 111 \rangle$ и $M \parallel \langle 100 \rangle$.

Результаты проведенного нами теоретического анализа вида тензоров СТВ магнитного и квадрупольного ядер ^{53}Cr представлены в табл. 1. Там же приведены частотные положения и интенсивности спектральных линий ЯМР при $M \parallel \langle 111 \rangle$ и $M \parallel \langle 100 \rangle$ для A - и B -позиций.

Из табл. 1 следует, что если ионы Cr^{3+} занимают только B -позиции, то в спектре ЯМР $V_{4\tau}(\nu)$ при $M \parallel \langle 100 \rangle$ должны наблюдаться две линии с соотношением интенсивностей 1 : 2. Действительно (см. рисунок, g) в спектре $V_{4\tau}(\nu)$ наблюдаются не две, а три линии. Наличие в спектре $V_{4\tau}(\nu)$ третьей низкочастотной линии нельзя объяснить наличием в образце остаточного количества магнитного изотопа ^{57}Fe , так как этот изотоп имеет спин, равный 1/2, и не может давать вклад в формирование эха в момент времени 4τ [5]. Эта линия также не может быть обусловлена резонансом ядер ^{59}Co , так как резонансные частоты этих ядер в $\text{Li}_{0.5-y/2}\text{Fe}_{2.5-y/2}\text{Co}_y\text{O}_4$ лежат в диапазоне частот 300—330 МГц [6]. Следовательно, наличие третьей низкочастотной линии в спектре $V_{4\tau}(\nu)$ при $M \parallel \langle 100 \rangle$ указывает на то, что ионы хрома в $\text{Li}_{0.5}\text{Fe}_{2.5-x}\text{Cr}_x\text{O}_4$ занимают не только октаэдрические B -позиции, но и тетраэдрические A -позиции.

Результаты анализа экспериментальных спектров $V_{2\tau}(\nu)$, $V_{4\tau}(\nu)$ при $M \parallel \langle 111 \rangle$ и $M \parallel \langle 100 \rangle$ с привлечением данных табл. 1 приведены на рисунке, d , e и в табл. 2.

Таблица 2

Экспериментальные значения компонент тензоров СТВ (магнитного и ГЭП) для A - и B -позиций

Тензоры магнитного СТВ						Тензор ГЭП		
B -позиция, МГц			A -позиция, МГц			B -позиция, МГц		
75.23±0.15	1.25	0.95	74.5	0.3	0.3	0.32	0.53	1.65
1.25	75.23±0.3	1.25	0.3	74.5	0.3	0.53	0.64	0.53
0.95	1.25	75.23±0.15	0.3	0.3	74.5	1.65	0.53	0.32

Таким образом, основной вывод настоящего исследования распределения ионов Cr^{3+} в $\text{Li}_{0.5}\text{Fe}_{2.5-x}\text{Cr}_x\text{O}_4$ методом ЯМР сводится к тому, что ионы хрома в литиевой шпинели занимают как октаэдрические, так и тетраэдрические позиции.

Авторы выражают благодарность А. Р. Прокопову за синтез образцов.

Список литературы

- [1] Гортер Е. В. // УФН. 1955. Т. 57. № 3. С. 435—483.
- [2] Gill Navdeep, Puri R. K. // Spectrochim. acta. 1965. V. A41. N 8. P. 1005—1006.
- [3] Dormann J. L. // Revue Phys. Appl. 1980. V. 15. P. 1113—1121.
- [4] Doroshev V. D., Klochan V. A., Kovtun N. M., Seleznev V. N. // Phys. Stat. Sol. (a). 1972. V. 9. P. 679—689.
- [5] Абеяшев Г. Н., Бержанский В. Н., Сергеев Н. А., Федотов Ю. В. // ЖЭТФ. 1988. Т. 94. № 1. С. 227—237.
- [6] Дрокин А. И., Метляев Т. Н., Иванова А. В., Абеяшев Г. Н., Щербаков В. Н., Шемяков А. А. и Червенчук Л. П. // Изв. АН СССР, сер. физ. 1981. Т. 45. № 9. С. 1631—1634.

Симферопольский государственный университет им. М. В. Фрунзе

Поступило в Редакцию
11 ноября 1990 г.