

ДИАМАГНИТНЫЕ ЯДЕРНЫЕ ЗОНДЫ ^{119}Sn В МЕДНЫХ ХРОМИТАХ CuCr_2X_4 ($\text{X} = \text{O}, \text{S}, \text{Se}$) СО СТРУКТУРОЙ ШПИНЕЛИ

Т. В. Дмитриева, И. С. Любутин, А. С. Степин, Ю. Л. Дубинская, Е. М. Смирновская*

*Институт кристаллографии им. А. В. Шубникова Российской академии наук
119333, Москва, Россия*

*Ф. Дж. Берри***

The Open University, Milton Keynes, MK7 6AA, United Kingdom

*М. Ф. Томас****

University of Liverpool, Liverpool, L69 3BX, United Kingdom

Поступила в редакцию 23 августа 2006 г.

Методом мессбауэровской спектроскопии ядерного диамагнитного зонда ^{119}Sn при низких температурах и во внешних магнитных полях изучена система шпинелей CuCr_2X_4 ($\text{X} = \text{O}, \text{S}, \text{Se}$). В халькогенидах CuCr_2S_4 и CuCr_2Se_4 обнаружены гигантские магнитные сверхтонкие поля H^{Sn} , индуцируемые на ядрах олова парамагнитными ионами, несколько превышающие поля, наблюдаемые в оксиде CuCr_2O_4 . Это обусловлено сильной ковалентностью в халькогенидах, что подтверждается экспериментально найденными величинами изомерных сдвигов. Установлено, что наибольший вклад в поле H^{Sn} вносят косвенные 90-градусные взаимодействия в октаэдрической В-подрешетке по цепочке связей $\text{Cr[B]}-\text{X}-\text{Sn[B]}$, роль которых возрастает в ряду $\text{O}-\text{S}-\text{Se}$. В кислородной шпинели CuCr_2O_4 оценены парциальные вклады в поле H^{Sn} , индуцированные ионами Cu^{2+} и Cr^{3+} . Уточнена локальная магнитная структура шпинели CuCr_2O_4 и показано, что общая намагниченность направлена по магнитному моменту меди в А-подрешетке.

PACS: 75.30.Et, 75.50.Pp, 61.18.Fs

1. ВВЕДЕНИЕ

Эффект индуцирования сверхтонких магнитных полей на ядрах диамагнитных атомов в магнитных матрицах [1, 2] вызвал большой интерес исследователей и способствовал созданию нового направления в исследовании магнитных материалов [3, 4]. Проблема спиновой поляризации номинально диамагнитных ионов, а также создания сверхтонких магнитных полей переноса и сверхпереноса затрагивает фундаментальные вопросы физики твердого тела, в том числе обменные взаимодействия, делокализацию и распределения спиновой и зарядовой плот-

ностей в магнитных кристаллах, химическую связь, эффекты ковалентности.

С другой стороны, оказалось, что ядерные зонды диамагнитных атомов необычайно чувствительны к локальному магнитному и структурному окружению, что позволяет использовать диамагнитные ионы как микроскопические зонды внутри магнитной матрицы и наблюдать тонкие эффекты, которые нельзя обнаружить другими методами [5–7]. Среди диамагнитных мессбауэровских зондов наиболее распространенным является изотоп ^{119}Sn , так как его ядро имеет большой магнитный момент в основном состоянии и относительно узкие резонансные линии.

В связи с этим большой интерес представляют соединения AB_2X_4 ($\text{X} = \text{O}, \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$) с кристаллической структурой типа шпинели, в которых степень

*E-mail: lyubutin@ns.crys.ras.ru

**F. J. Berry

***M. F. Thomas

ковалентности химической связи катион–анион возрастает в ряду O–S–Se–Te. Эта особенность сильно влияет на транспортные и магнитные свойства этих материалов. Вследствие эффектов электронной делокализации электрические свойства этих соединений могут меняться в широких пределах — от диэлектрика до сверхпроводника [8–10]. Их магнитные свойства и магнитная структура также очень разнообразны: они могут быть ферри-, антиферро- и ферромагнетиками или иметь магнитный порядок типа спинового стекла [8–10]. В последнее время в соединениях такого типа обнаружен эффект гигантского магнитосопротивления [10–12], что делает их особенно привлекательными для детального исследования и практического применения.

Ранее в некоторых халькогенидных хромитах-шпинелях были обнаружены очень большие магнитные поля H^{Sn} (около 500 кЭ) на ядрах примесных диаманитных атомов олова [13, 14], существенно превышающие значения H^{Sn} , известные для кислородных соединений [3]. В связи с этим представляется интересным проследить поведение магнитных сверхтонких полей H^{Sn} в соединениях с одной кристаллической структурой при изменении состава анионной подрешетки. Для этой цели в настоящей работе синтезирована и детально исследована методом мессбауэровской спектроскопии система медных хромитов-шпинелей CuCr_2X_4 ($\text{X} = \text{O}, \text{S}, \text{Se}$), допированных оловом. Изучена температурная зависимость магнитных сверхтонких полей H^{Sn} , с помощью измерений во внешнем магнитном поле определены знаки полей H^{Sn} , исследован характер межподрешеточных и внутримолекулярных обменных взаимодействий и уточнена локальная магнитная структура.

2. МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Были синтезированы тройные хромиты CuCr_2X_4 ($\text{X} = \text{O}, \text{S}, \text{Se}$) со структурой шпинели, допированные ионами олова с изотопом ^{119}Sn (5 ат. %). Синтез халькогенидов проводился путем длительного многоэтапного отжига смеси исходных элементов, взятых в стехиометрических пропорциях, в вакуированных и запаянных кварцевых ампулах. Кислородная шпинель CuCr_2O_4 была изготовлена методом соосаждения гидроокисей с последующей термообработкой. Рентгенофазовый анализ показал, что все образцы имеют структуру шпинели. Однако в соединении CuCr_2O_4 обнаружено небольшое количество второй фазы. Вследствие того, что ионы хрома и

олова предпочтительно находятся в октаэдрических узлах [10, 15], все исследуемые шпинели имеют катионное распределение $(\text{Cu})(\text{Cr}, \text{Sn})_2\text{X}_4$, где катионы, указанные в круглых скобках, расположены в тетраэдрических анионных узлах, а в квадратных скобках — в октаэдрических узлах.

Мессбауэровские спектры поглощения ядер ^{119}Sn регистрировались на стандартном спектрометре в режиме постоянных ускорений. Источник $\text{Ca}^{119\text{m}}\text{SnO}_3$ находился при комнатной температуре. Основная задача состояла в исследовании параметров сверхтонкого взаимодействия ядер ^{119}Sn и, прежде всего, магнитных сверхтонких полей H^{Sn} на ядрах диаманитных ионов олова, индуцированных парамагнитными ионами хрома и меди (так называемые поля сверхпереноса). Измерена температурная зависимость полей H^{Sn} в интервале температур от 4.2 К до точки Кюри (Нееля) каждого образца. С помощью измерений во внешнем магнитном поле определены знаки сверхтонких магнитных полей H^{Sn} . Измерения при низких температурах и во внешних магнитных полях до 6 Тл проводились в гелиевом криостате с магнитным соленоидом.

3. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

При низких температурах мессбауэровские спектры ядер ^{119}Sn в халькогенидных шпинелях CuCr_2S_4 и CuCr_2Se_4 представляют собой хорошо разрешенный секстет с необычайно большим магнитным сверхтонким расщеплением резонансных линий, которые довольно сильно уширены (рис. 1). Значение магнитного сверхтонкого поля на ядре олова составляет гигантскую величину: около 580 кЭ для сульфида хрома и 520 кЭ для селенида хрома (табл. 1). Спектр кислородной шпинели CuCr_2O_4 при $T = 4.2$ К состоит из интенсивной центральной одиночной линии, площадь которой составляет около 40 % от полного резонансного спектра, и зеemanовской компоненты, расщепленной магнитным сверхтонким взаимодействием (рис. 2). Синглет, по-видимому, относится к небольшой части непрореагировавшего олова, которое присутствует в виде примесной фазы SnO_2 , что подтверждается величиной изомерного сдвига синглета. Компьютерная обработка спектра CuCr_2O_4 показала, что наилучшая аппроксимация экспериментального спектра расчетным достигается в модели разложения магнитной компоненты на две составляющие с полями $H^{\text{Sn}} \approx 122$ кЭ и $H^{\text{Sn}} \approx 50$ кЭ. Температурные зависимости полей H^{Sn} для шпинелей

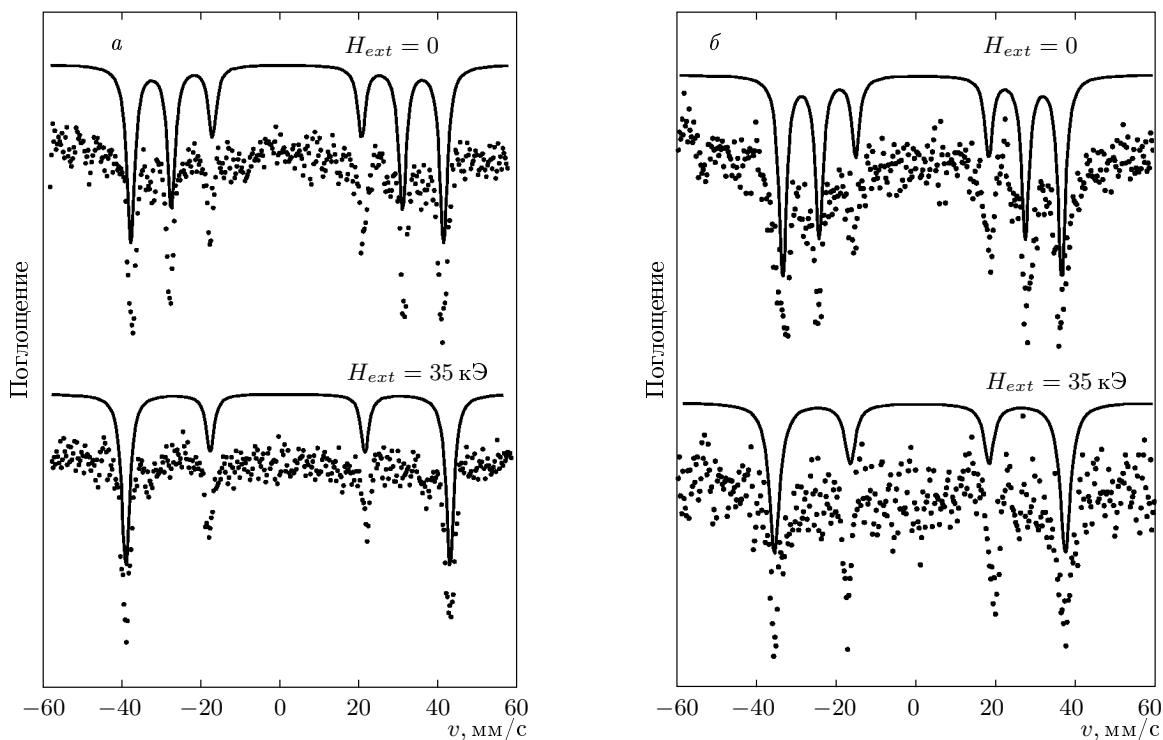


Рис. 1. Мессбауэровские спектры ядер ^{119}Sn в допированных оловом (5 ат. %) халькогенидных хромитах-шпинелях CuCr_2S_4 (а) и CuCr_2Se_4 (б) при $T = 4.2$ К в нулевом внешнем поле и во внешнем магнитном поле 35 кЭ. Точки — экспериментальные спектры, линии — расчетные спектры, полученные при компьютерной аппроксимации экспериментальных спектров в модели одной зеемановской компоненты

CuCr_2O_4 , CuCr_2S_4 и CuCr_2Se_4 показаны на рис. 3. Путем экстраполяции к осям координат определены значения сверхтонких магнитных полей H^{Sn} (0 К) и температур Кюри (Нееля) для всех трех соединений (см. табл. 1).

Для определения знаков полей H^{Sn} мессбауэровские спектры шпинелей CuCr_2S_4 и CuCr_2Se_4 снимались при температуре 4.2 К во внешнем поле 35 кЭ, направленном параллельно волновому вектору гамма-квантов. Оказалось, что при приложении внешнего поля магнитное расщепление спектра возрастает на 35 кЭ (см. рис. 1). В то же время интенсивности второй и пятой линий спектра уменьшаются до нуля, указывая на ориентацию магнитных моментов хрома вдоль внешнего поля. Это означает, что магнитная структура халькогенидных соединений коллинеарна и поле H^{Sn} положительно, т.е. его направление совпадает с направлением намагниченности октаэдрической В-подрешетки и с общей намагниченностью образца.

Мессбауэровский спектр ядер ^{119}Sn соединения CuCr_2O_4 был измерен при 4.2 К во внешнем маг-

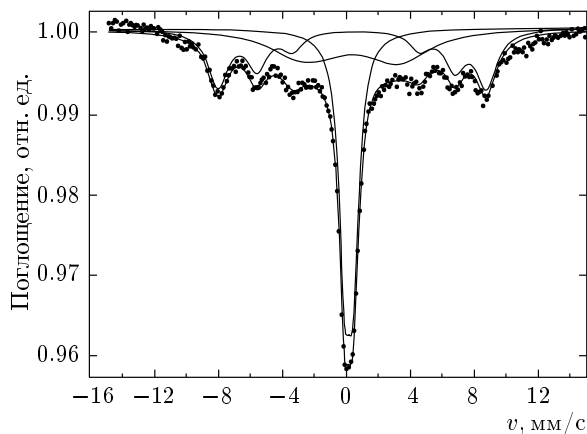


Рис. 2. Мессбауэровский спектр ядер ^{119}Sn в оксидном хромите-шпинели CuCr_2O_4 (5 ат. % Sn) при $T = 4.2$ К в нулевом внешнем поле. Точки — экспериментальный спектр, линии — расчетные спектры. Показано разложение экспериментального спектра на компоненты

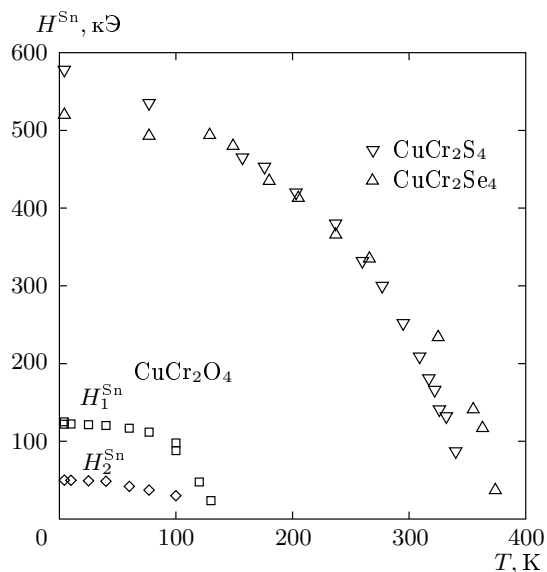


Рис. 3. Температурные зависимости магнитных сверхтонких полей H^{Sn} для системы хромитов-шпинелей $CuCr_2X_4$ при $X = O, S, Se$

Таблица 1. Значения магнитных сверхтонких полей на ядрах ионов олова $H^{Sn}(0\text{ K})$ и температур Кюри (Нееля) $T_C (T_N)$ в соединениях $CuCr_2X_4(Sn)$ ($X = O, S, Se$)

Соединение	$T_C (T_N), \text{K}$	$H^{Sn}(0\text{ K}), \text{кЭ}$
$CuCr_2O_4$	138	$H_1^{Sn} = 50 \pm 3$ $H_2^{Sn} = 122 \pm 3$
$CuCr_2S_4$	345	578 ± 3
$CuCr_2Se_4$	375	520 ± 3

нитном поле 60 кЭ, перпендикулярном направлению распространения гамма-квантов. Приложение внешнего поля приводит к сверхтонкому расщеплению всех трех компонент спектра. При этом магнитное расщепление зеемановских компонент спектра возрастает, следовательно, поле H^{Sn} для обеих магнитных компонент совпадает по знаку с общей намагниченностью образца.

4. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

4.1. Халькогенидные шпинели $CuCr_2S_4$ и $CuCr_2Se_4$

Нами установлено, что поля H^{Sn} в халькогенидах $CuCr_2S_4$ и $CuCr_2Se_4$ существенно выше, чем в оксиде $CuCr_2O_4$ (см. табл. 1). Для анализа причин такого различия сверхтонких магнитных полей для случаев кислородной и халькогенидной анионных подрешеток в структуре шпинели рассмотрим более детально магнитные и структурные свойства этих соединений.

Шпинели $CuCr_2S_4$ и $CuCr_2Se_4$ являются ферромагнетиками с металлической проводимостью [8–10]. Особенности их электрических и магнитных свойств по-разному трактуются различными авторами. Существуют две основные модели валентного состояния ионов, объясняющие их физические свойства.

1. В модели Лотгеринга [16, 17] предполагается распределение валентностей катионов по схеме $(Cu^+)[Cr^{3+}Cr^{4+}]X_4$. В этом случае ферромагнетизм и высокая проводимость обусловлены механизмом двойного обмена между ионами Cr^{3+} и Cr^{4+} , а ионы меди диамагнитны.

2. По гипотезе Гуденафа [18, 19] распределение валентностей определяется формулой $(Cu^{2+})[Cr_2^{3+}]X_4$. Предполагается, что t_{2g} -электроны иона Cu^{2+} делокализованы и образуют незаполненную зону проводимости, чем и объясняется металлический характер проводимости. Ферромагнетизм вызван косвенным внутривузловым обменным взаимодействием ближайших соседей $Cr^{3+}-X-Cr^{3+}$ под углом 90° и усиливается косвенным взаимодействием через электроны проводимости. Этим и объясняются высокие температуры Кюри медных халькогенидных хромитов. Ион меди здесь также не имеет магнитного момента вследствие делокализации $3d$ -электронов. Делокализованные электроны меди поляризованы антипараллельно магнитному моменту хрома, в результате чего суммарный магнитный момент должен снижаться на $1\mu_B/\text{моль}$. Это совпадает с найденной экспериментально заниженной величиной магнитного момента образца $Cu[Cr_2]X_4$, равной $5\mu_B/\text{моль}$ [16].

Ион олова в октаэдрическом анионном окружении (В-узлы) имеет следующие типы связей с ближайшими соседними катионами в октаэдрических (В) и тетраэдрических (А) узлах (рис. 4):

1) шесть косвенных связей типа $Sn[B]-X-Cu(A)$ под углом около 125° ;

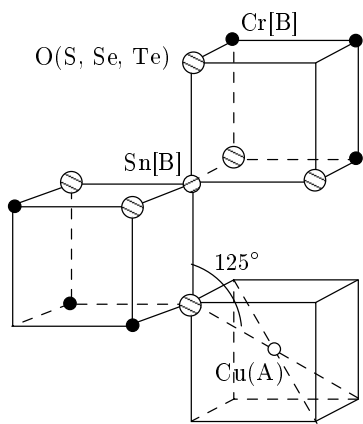


Рис. 4. Ближайшее окружение иона олова в структуре шпинели

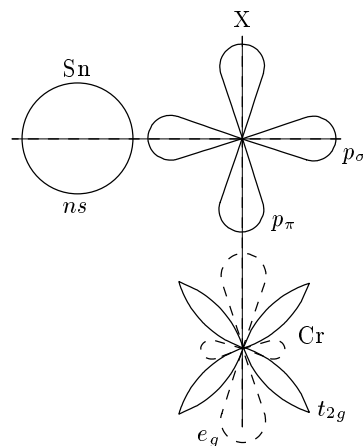


Рис. 5. Схема косвенного 90-градусного обмена по связям В–Х–В в структуре хромита-шпинели

2) шесть косвенных связей типа Sn[B]–X–Cr[B] под углом 90°;

3) шесть прямых связей типа Sn[B]–Cr[B].

Поскольку ионы меди в CuCr₂S₄ и CuCr₂Se₄ не имеют магнитного момента, поле H^{Sn} должно возникать только за счет связей олова с хромом типа 2 и 3.

В работах [20, 21] показано, что в хромитах-шпинелях прямые взаимодействия по цепочке связей 3 очень малы и уменьшаются с увеличением расстояния катион–катион. Поэтому поле на олове, по-видимому, определяется исключительно переносом спиновой плотности от ионов хрома посредством внутриподрешеточного положительного (ферромагнитного) косвенного взаимодействия по связям Cr[B]–X–Sn[B] под углом 90°. Это должно приводить к тому, что поляризация спина, перенесенного на ядро олова, будет совпадать по направлению с моментом хрома. Именно такой эффект нами установлен экспериментально для CuCr₂S₄ и CuCr₂Se₄ при измерении знака поля H^{Sn} в этих шпинелях.

Теория индуцирования полей косвенного сверхтонкого взаимодействия H_{shmf} (их называют полями сверхпереноса, supertransferred hyperfine magnetic fields) для случая косвенного обмена между парамагнитными ионами развита в ряде работ (см., например, [22–24]). Применяя эту теорию к случаю взаимодействия между парамагнитным катионом и диамагнитным ионом олова, можно записать [25]

$$H^{Sn} = 525N^4n \left[- \sum_{n=1}^4 S_{ns}\varphi_{ns}(0) + a_5\varphi_{5s}(0) \right]^2 \times \left[(A_\sigma^2 - A_\pi^2) \cos^2 \theta + A_\pi^2 \right],$$

где n — численный коэффициент, N — нормировочная константа, A_σ^2 и A_π^2 — параметры ковалентности связей между лигандом и парамагнитным катионом (в нашем случае X–Cr), $\varphi_{ns}(0)$ — волновые s -функции иона олова, S_{ns} и a_5 — соответственно параметры перекрытия и переноса заряда для пары лиганд–олово (X–Sn), θ — угол обменной связи Cr–X–Sn.

Суть этого эффекта состоит в следующем: парамагнитный катион поляризует p -оболочки аниона-лиганда, а затем спин-поляризованные электроны лиганда переносятся в s -оболочки диамагнитного катиона. Спиновая плотность s -электронов создает эффективное магнитное поле на ядре диамагнитного катиона за счет контактного взаимодействия Ферми.

Анализ вкладов в поле H^{Sn} , проведенный на основе экспериментальных данных [3], показал, что наибольший вклад в это поле обусловлен ковалентным переносом поляризованных электронов лиганда во внешние $5s$ -оболочки иона Sn⁴⁺, т. е.

$$H^{Sn} \propto [a_5\varphi_{5s}(0)]^2 (A_\sigma^2 \cos^2 \theta + A_\pi^2 \sin^2 \theta).$$

Для 90-градусного обмена

$$H^{Sn} \propto [a_5\varphi_{5s}(0)]^2 A_\pi^2.$$

Схема косвенного 90-градусного обмена в хромитах-шпинелях приведена на рис. 5, а значения меж-ионных расстояний для CuCr₂X₄ (X = O, S, Se) даны в табл. 2. Поскольку параметр решетки a , а следовательно, и меж-ионные расстояния возрастают в соответствии с увеличением радиуса аниона (см.

Таблица 2. Межионные расстояния в хромитах меди CuCr_2X_4 ($\text{X} = \text{O}, \text{S}, \text{Se}$) с различными анионными подрешетками

Соединение	Параметр решетки a , Å	Расстояние Cr–Cr, Å	Расстояние Cr–X, Å	Радиус аниона, Å	Литература
CuCr_2O_4	8.532	2.94	2.08	1.36	[26]
CuCr_2S_4	9.61	3.40	2.41	1.82	[27]
CuCr_2Se_4	10.336	3.66	2.58	1.93	[27]

табл. 2), степень перекрытия орбиталей катиона и аниона в ряду O–S–Se примерно одинакова. Однако параметры переноса и ковалентности сильно возрастают от кислорода к селену. Следовательно, роль косвенных ферромагнитных взаимодействия возрастает в ряду O–S–Se. Рост степени ковалентности подтверждается экспериментально найденными из мессбауэровских спектров величинами изомерных сдвигов δ . Так, для CuCr_2S_4 и CuCr_2Se_4 значения δ равны $+ (1.3\text{--}1.4)$ мм/с относительно SnO_2 , тогда как $\delta \approx 0$ для CuCr_2O_4 . Большой положительный изомерный сдвиг указывает на значительное увеличение электронной плотности в области ядер олова в халькогенидах по сравнению с оксидом. Из-за большой ковалентности спин-поляризованные электроны и создают в халькогенидах большие поля H^{Sn} .

Если сравнивать шпинели CuCr_2Se_4 и CuCr_2S_4 , то некоторое уменьшение поля H^{Sn} в селениде по сравнению с сульфидом можно объяснить уменьшением вклада в H^{Sn} за счет прямых связей типа 3, если этот вклад считать положительным. Другой причиной может быть вклад в сверхтонкое поле от спин-поляризованных делокализованных носителей тока, концентрация которых в ферромагнитных халькошпинелях сильно зависит от аниона. На это указывают исследования смешанных систем $\text{CuCr}_2\text{S}_{4-x}\text{Se}_x$ [28, 29]. Возможно также, что влияние антиферромагнитных связей от тридцати соседних ионов хрома из второй координационной сферы сказывается сильнее в случае селена [30].

Исходя из полученных значений температуры Кюри T_C , мы оценили величины интегралов $J_{\text{В-В}}$ внутривузельного обменного взаимодействия для допированных оловом соединений CuCr_2S_4 и CuCr_2Se_4 . В рамках теории молекулярного поля [31]

$$J_{\text{В-В}} = \frac{3kT_C}{2\langle z \rangle S(S+1)},$$

где S — спин парамагнитного катиона, k — постоянная Больцмана, $\langle z \rangle$ — эффективное число бли-

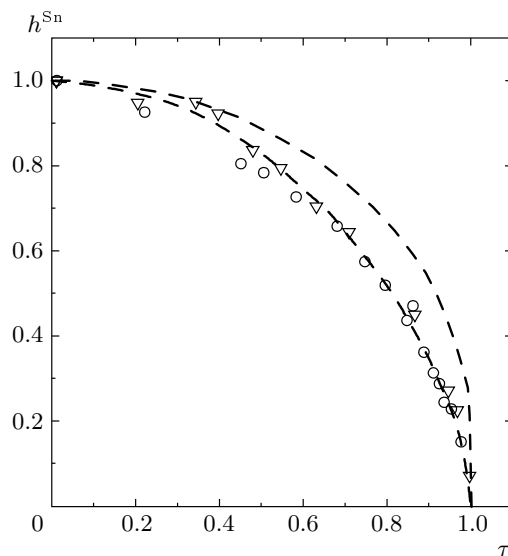


Рис. 6. Температурные зависимости магнитных сверхтонких полей на ядрах олова в допированных (5 ат. % Sn) халькогенидных шпинелях CuCr_2S_4 (\circ) и CuCr_2Se_4 (∇) в приведенных координатах. Штриховая кривая — закон Бриллюэна для спина $S = 3/2$, сплошная кривая — расчет по формуле (1)

жайших магнитных соседей парамагнитного катиона. Принимая для иона Cr^{3+} спин $S = 3/2$ и $\langle z \rangle = 6(1 - x/2) \approx 5.85$ (x — содержание ионов олова на формульную единицу, равное 0.05), получаем

для CuCr_2S_4 $J_{\text{В-В}} = 23 \pm 1$ К,

для CuCr_2Se_4 $J_{\text{В-В}} = 25 \pm 1$ К.

На рис. 6 показана температурная зависимость магнитных сверхтонких полей H^{Sn} для CuCr_2S_4 и CuCr_2Se_4 в приведенных координатах $h^{\text{Sn}} = H^{\text{Sn}}/H^{\text{Sn}}(0 \text{ K})$ и $\tau = T/T_C$. Для сравнения приведена кривая для ионов хрома со спином $S = 3/2$, соответствующая закону Бриллюэна. Отклонения экспериментальной зависимости $h^{\text{Sn}}(\tau)$

от закона Бриллюэна, по-видимому, обусловлены тем, что поля H^{Sn} создаются в основном ближайшими ионами $Cr^{3+}[B]$, каждый из которых имеет в своем ближайшем окружении по крайней мере один диамагнитный ион $Sn^{4+}[B]$, и, следовательно, его обменные связи ослаблены. Полученная экспериментальная зависимость хорошо описывается следующей формулой, учитывающей это обстоятельство [32]:

$$h^{Sn} = \sigma^{Cr}(z) = B_S \left[\frac{3S \langle \sigma^{Cr} \rangle z}{(S+1) \langle z \rangle \tau} \right]. \quad (1)$$

Здесь $\sigma^{Cr}(z)$ — локальная приведенная намагниченность ионов хрома с различным ближайшим окружением, $\langle \sigma^{Cr} \rangle$ — средняя (по образцу) приведенная намагниченность ионов хрома, B_S — функция Бриллюэна, $S = 3/2$ — спин иона хрома, $z = 5$ — число магнитных ионов в окружении иона хрома и $\langle z \rangle \approx 5.85$ (как было показано выше).

4.2. Шпинель $CuCr_2O_4$

Хромит меди $CuCr_2O_4$ имеет катионное распределение: $(Cu^{2+})[Cr_2^{3+}]O_4$ (нормальная шпинель). Элементарная ячейка тетрагонально искажена — сжата вдоль одной из кубических осей, т.е. $c/a < 1$ [27, 33]. Ионы меди здесь двухвалентны, следовательно, имеют магнитный момент, и, таким образом, это соединение является ферримагнетиком. Однако, как следует из нейтронографических данных [34], особенностью этой шпинели является чрезвычайно низкая величина полного магнитного момента: $M = (0.4-0.8)\mu_B$ на формульную единицу, в то время как в случае коллинеарной модели Нееля магнитный момент для $CuCr_2O_4$ должен составлять $5\mu_B$ ($2 \cdot 3\mu_B(Cr) - 1\mu_B(Cu) = 5\mu_B$). Нейтронографические исследования [35, 36] показали, что при температурах $T = 1.3$ К и $T = 78$ К в $CuCr_2O_4$ реализуется треугольная структура типа Яфета–Киттеля с магнитным моментом, равным соответственно $0.51\mu_B$ и $0.45\mu_B$. Найдено, что магнитные моменты ионов Cr^{3+} практически антипараллельны друг другу и перпендикулярны тетрагональной оси c и общей намагниченности образца. На рис. 7 показаны две возможные ориентации спинов ионов хрома и меди, приводящие к результирующему магнитному моменту $0.5\mu_B$ (см. также [37]).

Поскольку в исследуемом нами соединении $CuCr_2O_4$ ионы Cu^{2+} имеют магнитный момент,

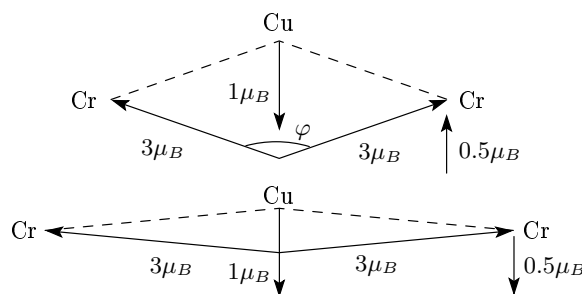


Рис. 7. Две возможные ориентации спинов ионов Cr^{3+} ($3\mu_B$) и Cu^{2+} ($1\mu_B$) в магнитной структуре шпинели $CuCr_2O_4$ при $T = 4.2$ К, приводящие к результирующему магнитному моменту $0.5\mu_B$ на молекулу

все три типа магнитных связей, указанных выше (см. рис. 4), вносят вклад в магнитное поле H^{Sn} . Следует учесть, что неколлинеарная магнитная структура в В-подрешетке может возникнуть только при наличии сильного отрицательного внутриподрешеточного В–В-взаимодействия (связи типа 2 и 3), сравнимого с межподрешеточным антиферромагнитным взаимодействием по связям $Cu(A)-O-Cr[B]$ (связи типа 1). Однако, в отличие от халькогенидов, косвенные ферромагнитные 90-градусные взаимодействия по связям $Cr[B]-O-Cr[B]$ в кислородных хромитах-шпинелях обычно слабы (см., например, [20]), поэтому основную роль в В-подрешетке играют шесть прямых антиферромагнитных взаимодействий по связям типа $Cr[B]-Cr[B]$. Это предположение подтверждается малой величиной межатомных расстояний в оксидах по сравнению с халькогенидами (см. табл. 2). Доминирующая роль прямого отрицательного обмена между ионами хрома в В-подрешетке отмечалась в работах [38–40]. Поэтому поле H^{Sn} должно состоять в основном из двух вкладов: от косвенного переноса спиновой плотности от ионов меди по цепи $Cu(A)-O-Sn[B]$ и от прямого перекрытия электронных орбит хрома $Cr[B]$ и олова $Sn[B]$. Поскольку эти оба взаимодействия отрицательны, спиновые плотности, перенесенные от ионов хрома и меди на олово, будут иметь разные знаки. Очевидно, что конкуренция этих вкладов и наличие угловой структуры в В-подрешетке (см. рис. 7) и приводят к сравнительно небольшой величине поля H^{Sn} в кислородной шпинели $CuCr_2O_4$.

4.3. Оценка парциальных вкладов в поле H^{Sn} для CuCr_2O_4

Экспериментально при 4.2 К нами получены два значения поля (см. рис. 3): $H_1^{\text{Sn}} \approx 122$ кЭ и $H_2^{\text{Sn}} \approx 50$ кЭ. Соотношение площадей соответствующих компонент мессбауэровских спектров равно примерно 0.8 : 0.2. Можно предположить, что два значения поля H^{Sn} связаны с разным числом магнитных соседей в ближайшем окружении олова, и сопоставить соотношение площадей мессбауэровских компонент с числом ионов олова, имеющих в ближайшем окружении разное число ионов хрома в В-подрешетке (поскольку число ионов меди в А-подрешетке при допировании остается неизменным). При статистическом распределении катионов в решетке шпинели при допировании оловом вероятность $P^{\text{Sn}}(k)$ для иона Sn^{4+} иметь k ионов Cr^{3+} среди ближайших соседей равна

$$P^{\text{Sn}}(k) = \frac{6!}{k!(6-k)!} \left(1 - \frac{x}{2}\right)^k \left(\frac{x}{2}\right)^{6-k}.$$

В нашем случае ($x = 0.05$) эти вероятности распределяются следующим образом:

$$P^{\text{Sn}}(6) \approx 0.86, \quad P^{\text{Sn}}(5) \approx 0.13, \quad P^{\text{Sn}}(4) \approx 0.01.$$

Вероятности для иона олова иметь в ближайшем окружении три и менее ионов хрома близки к нулю. Таким образом, в грубом приближении отношение величин $P^{\text{Sn}}(6)/P^{\text{Sn}}(5)$ коррелирует с соотношением площадей мессбауэровских компонент с полями $H^{\text{Sn}} \approx 122$ кЭ и $H^{\text{Sn}} \approx 50$ кЭ. Некоторое различие между этими величинами может быть связано с присутствием анионных и катионных вакансий.

На основе сказанного выше можно попытаться грубо оценить величины вкладов в поле H^{Sn} от косвенного переноса спиновой плотности от ионов меди по цепи $\text{Cu}(\text{A})\text{—O—Sn}[\text{B}]$ и от ионов хрома за счет прямого перекрытия электронных орбит $\text{Cr}[\text{B}]\text{—Sn}[\text{B}]$. С учетом вкладов в поле H^{Sn} от А- и В-подрешеток можно записать

$$6h_{\text{Cu}} + 6h_{\text{Cr}} = 122 \text{ кЭ},$$

$$6h_{\text{Cu}} + 5h_{\text{Cr}} = 50 \text{ кЭ},$$

где h_{Cu} — вклад в поле на олове от одного иона меди, а h_{Cr} — вклад в поле на олове от одного иона хрома. Решая эти уравнения, получаем

$$h_{\text{Cu}} = -50 \text{ кЭ}, \quad h_{\text{Cr}} = 72 \text{ кЭ}.$$

Из этих рассуждений следует, что вклады в поле H^{Sn} от ионов меди и хрома имеют разные знаки,

но вклад от ионов Cr доминирует и, следовательно, суммарное поле H^{Sn} совпадает по направлению с моментом А-подрешетки.

Как показали наши измерения, приложение внешнего магнитного поля приводит к тому, что расщепление обеих зеемановских компонент мессбауэровского спектра возрастает. Следовательно, поле H^{Sn} для этих компонент совпадает по знаку с общей намагниченностью образца. Из этого результата следует важный вывод о том, что суммарная намагниченность в шпинели CuCr_2O_4 направлена по магнитному моменту меди в А-подрешетке. Это означает, что из двух возможных магнитных структур, представленных на рис. 7, следует выбрать нижнюю.

Учитывая угловую магнитную структуру шпинели CuCr_2O_4 , в общем случае, по-видимому, следует рассматривать и возможные анизотропные вклады в поле H^{Sn} , как, например, это было сделано для упорядоченного феррита лития со структурой шпинели [41]. Для этого необходимы дополнительные измерения во внешнем магнитном поле.

5. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

С помощью ядерного диаманитного зонда (^{119}Sn) при низких температурах и во внешних магнитных полях изучены особенности обменных взаимодействий и магнитной структуры в системе CuCr_2X_4 ($\text{X} = \text{O}, \text{S}, \text{Se}$). Обнаружено, что в халькогенидных шпинелях CuCr_2S_4 и CuCr_2Se_4 магнитные сверхтонкие поля H^{Sn} , индуцируемые на ядрах олова парамагнитными ионами, в несколько раз выше, чем поля, наблюдаемые в оксиде CuCr_2O_4 . Это обусловлено сильной ковалентностью, характерной для халькогенидных соединений, что экспериментально подтверждается большой величиной изомерного сдвига в халькогенидах по сравнению с оксидами. Наибольший вклад в поле H^{Sn} вносят косвенные 90-градусные взаимодействия по цепочке связей $\text{Cr}[\text{B}]\text{—X—Sn}[\text{B}]$, роль которых возрастает в ряду O—S—Se .

Установлено, что в ферромагнетиках CuCr_2S_4 и CuCr_2Se_4 магнитная структура коллинеарна и поле H^{Sn} положительно, т. е. совпадает по направлению с намагниченностью октаэдрической В-подрешетки и общей намагниченностью образца, определяемой магнитными моментами хрома. Оценено значение интегралов $J_{\text{B—B}}$ внутривузельного обменного В—В-взаимодействия.

В шпинели CuCr_2O_4 сравнительно небольшая величина поля H^{Sn} вызвана не только меньшей ковалентностью, но и конкуренцией внутри- и междошрещеточных взаимодействий, а также наличием неколлинеарной структуры в В-подрешетке. Оценены парциальные вклады в поле H^{Sn} , индуцированные ионами Cu^{2+} и Cr^{3+} . Установлено, что общая намагниченность в шпинели $\text{Cu}[\text{Cr}_2]\text{O}_4$ направлена по магнитному моменту меди в А-подрешетке. Тем самым уточнена локальная магнитная структура этой шпинели.

Мы благодарны К. В. Похолку за синтез кислородной шпинели. Работа поддержана Программой Отделения физических наук РАН «Сильнокоррелированные электронные системы» и РФФИ (грант № 05-02-16142-а).

ЛИТЕРАТУРА

1. К. П. Белов, И. С. Любутин, Письма в ЖЭТФ **1**, 26 (1965); ЖЭТФ **49**, 747 (1965).
2. И. С. Любутин, ФТТ **8**, 643 (1966).
3. И. С. Любутин, в сб. *Физическая кристаллография*, Наука, Москва (1992), с. 326.
4. П. Б. Фабричный, Ж. Всесоюзного хим. общества им. Д. И. Менделеева **30**, 143 (1985).
5. И. С. Любутин, В. А. Макаров, Е. Ф. Макаров, В. А. Повицкий, Письма в ЖЭТФ **7**, 370 (1968).
6. И. С. Любутин, А. П. Додокин, Письма в ЖЭТФ **15**, 339 (1972).
7. И. С. Любутин, А. П. Додокин, Л. М. Беляев, Кристаллография **18**, 992 (1973).
8. А. И. Аграновская, в сб. *Обзоры по электронной технике, сер. Ферритовая техника*, вып. 5, Электроника, Москва (1968), с. 1.
9. З. Метфессель, Д. Маттис, *Магнитные полупроводники*, Мир, Москва (1972).
10. Л. И. Королева, *Магнитные полупроводники*, Физический факультет МГУ, Москва (2003), с. 77.
11. Л. П. Нагаев, УФН **166**, 833 (1996).
12. А. Р. Ramirez, R. J. Cove, and J. Kraewski, Nature **386**, 156 (1997).
13. И. С. Любутин, Т. В. Дмитриева, Письма в ЖЭТФ **21**, 132 (1975).
14. Т. Okada, H. Sekizava, and T. Yamadaya, J. de Phys. **40-C2**, 299 (1979).
15. Ж. Бляссе, *Кристаллохимия феррошпинелей*, Металлургия, Москва (1968), с. 40.
16. F. K. Lotgering, in *Proc. Int. Conf. on Magnetism*, Nottingham (1964), p. 533.
17. F. K. Lotgering, Sol. St. Comm. **2**, 55 (1964).
18. J. B. Goodenough, Sol. St. Comm. **5**, 577 (1967).
19. J. B. Goodenough, J. Phys. Chem. Sol. **30**, 261 (1969).
20. K. Motida and S. Miyahara, J. Phys. Soc. Jpn. **28**, 1188 (1970).
21. K. Motida and S. Miyahara, J. Phys. Soc. Jpn. **29**, 616 (1970).
22. Nay Li Huang, R. Orbach, E. Simanek et al., Phys. Rev. **156**, 383 (1967).
23. G. A. Savatzky and F. Van der Woude, Phys. Rev. B **4**, 3159 (1971).
24. A. S. Moskvina, N. S. Ovanesyan, and V. A. Trukhtanov, Hyperfine Interact. **3**, 429 (1977); **5**, 13 (1977).
25. И. С. Любутин, Т. В. Дмитриева, А. С. Степин, ЖЭТФ **115**, 1070 (1999).
26. E. F. Bertaut and C. Delorme, Comp. Rend. **239**, 504 (1954).
27. H. Hann, Z. Anorg. Allgem. Chem. **264**, 184 (1951).
28. К. П. Белов, Ю. Д. Третьяков, И. В. Гордеев и др., в сб. *Ферромагнетизм*, Изд. МГУ, Москва (1975), с. 19.
29. Л. И. Королева, ЖЭТФ **106**, 280 (1994).
30. V. N. Berzhansky and Yu. V. Sorokin, Functional Mater. **9**, 1 (2002).
31. Дж. Смарт, *Эффективное поле в теории магнетизма*, Мир, Москва (1964), с. 40.
32. J. M. D. Coey and G. F. A. Sawatzky, Phys. Stat. Sol. (b) **44**, 673 (1971).
33. H. Onishi and T. Teranishi, J. Phys. Soc. Jpn. **16**, 35 (1961).
34. T. R. Mc Guire, L. N. Howard, and J. S. Smart, Ceramic Age **60**, 22 (1952).
35. E. Prince, Acta Cryst. **10**, 554 (1957).
36. R. Nathans, S. Pickart, and A. Miller, Bull. Amer. Phys. Soc. **6**, 54 (1961).

37. Ю. А. Изюмов, Р. П. Озеров, *Магнитная нейтронография*, Наука, Москва (1966), с. 325.
38. D. Wickham and J. Goodenough, *Phys. Rev.* **98**, 391 (1955).
39. E. W. Gorter, *J. Appl. Phys.* **34**, 1253 (1963).
40. А. Н. Горяга, Л. А. Скипетрова, Л. Г. Антошина, М. Т. Корайем, в сб. *Физика и химия магнитных полупроводников и диэлектриков*, Изд. МГУ, Москва (1979), с. 29.
41. И. С. Любутин, Т. В. Дмитриева, В. Д. Дорошев, Р. И. Чалабов, *ЖЭТФ* **91**, 1744 (1986).