

УДК

**ВЛИЯНИЕ ИОНОВ СУРЬМЫ НА МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА И  
ПРОЦЕССЫ ПЕРЕНОСА НОСИТЕЛЕЙ  
В МЕДНЫХ ХАЛЬКОШПИНЕЛЯХ ХРОМА**

***Бержанский В.Н.<sup>1</sup>, Власова Т.А.<sup>1</sup>, Горбованов А.И.<sup>1</sup>, Норден Д.В.<sup>1</sup>, Полулях С.Н.<sup>1</sup>,  
Аминов Т.Г.<sup>2</sup>, Бушева Е.В.<sup>2</sup>, Шабунина Г.Г.<sup>2</sup>***

<sup>1</sup> *Таврический национальный университет им. В.И. Вернадского, Симферополь, Украина*

<sup>2</sup> *Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Москва, Россия*

*E-mail: roton@crimea.edu, info@igic.ras.ru*

Исследованы магнитные и электрические свойства медных халькошпинелей хрома при гетеровалентном замещении ионами сурьмы. Показано, что изменение таких свойств, как температура Кюри, спектр ЯМР ядер меди и хрома, проводимость определяется изменением соотношения  $\text{Cr}^{3+}/\text{Cr}^{4+}$  в результате компенсации валентности вводимых ионов сурьмы.

*Ключевые слова:* медные халькошпинели хрома, гетеровалентное замещение ионами сурьмы, температура Кюри, спектр ЯМР.

Халькогенидные шпинели хрома  $\text{ACr}_2\text{X}_4$ , где  $\text{X}=\text{S, Se, Te}$ ; А-двухвалентные ионы  $\text{Cd, Hg, Mn, Fe}$  представляют собой соединения, относящиеся к классу магнитных полупроводников. Свойства этих полупроводников сильно зависят от вида и величины гетеровалентных примесных замещений, определяющих как характер магнитного упорядочения, так и тип электрической проводимости [1]. Существенным недостатком этих соединений являются низкие температуры магнитного упорядочения ( $T_c \leq 130\text{K}$ ). В связи с этим особый интерес представляют соединения,  $\text{CuCr}_2\text{X}_4$ , где А-катионом является ион  $\text{Cu}$ , которые обладают ферромагнитным типом магнитного упорядочения и температурами Кюри 420, 460 и 365K для  $\text{X}=\text{S, Se, Te}$ , соответственно. Все медные халькошпинели имеют высокую проводимость и могут быть отнесены к классу магнитных полуметаллов. В последнее время исследованию магнитных полуметаллов уделяется повышенное внимание в связи с поиском материалов с высокой степенью поляризации электронов для устройств спинтроники. Так, например, в замещенных соединениях  $\text{CuCr}_2\text{X}_4:\text{Fe}$  наблюдалось гигантское магнитосопротивление [2]. При замещении тераэдрически координированных ионов  $\text{Cu}^+$  ионами более высокой валентности металлическая проводимость сменяется полупроводниковой с сохранением в определенном интервале концентраций примеси достаточно сильных магнитных свойств. Синтезу и исследованию свойств твердых растворов  $\text{CuCr}_2\text{X}_4\text{-ACr}_2\text{X}_4$  посвящен ряд работ (см. библиографию в [1]), наибольшее число из них посвящено составам, когда в качестве иона-заместителя выступают двухвалентные ( $\text{Mn, Fe, Zn}$ ) или трехвалентные ( $\text{Al, Ga, In}$ ) катионы. Наименее исследованы составы с четырехвалентным ( $\text{Sn, Si, Ge}$ ) и, особенно, пятивалентным ( $\text{Sb}$ ) катионным замещением. Интересной особенностью атомов сурьмы является также то, что они

могут выступать и в роли аниона, принимая при этом валентность (3). Частично магнитные свойства  $\text{CuCr}_2\text{S}_4:\text{Sb}$  исследованы в [3,4], в то время как детальные сведения об электрических свойствах этих соединений в литературе отсутствуют.

Целью данной работы являлось исследование электрических и магнитных свойств медных халькошпинелей  $\text{CuCr}_2\text{X}_4:\text{Sb}$ ,  $\text{X}=\text{S},\text{Se}$  хрома при замещении ионами сурьмы как катионных, так и анионных позиций.

Методом твердофазного синтеза были получены образцы следующих твердых растворов:  $\text{Cu}_{1-x}\text{Sb}_x\text{Cr}_2\text{S}_4$ ,  $\text{CuCr}_{2-x}\text{Sb}_x\text{S}_4$ ,  $3-\text{CuCr}_2\text{S}_{4-x}\text{Sb}_x$  и  $\text{CuCr}_{2-x}\text{Sb}_x\text{Se}_4$ . Исходными веществами служили порошкообразные медь, хром, сера, селен и сурьма. Кварцевые ампулы со смесью компонентов в соотношениях, отвечающих необходимым составам, откачивали до остаточного давления  $10^{-2}$  Па и запаивали. Ампулы нагревали до  $T=600^\circ\text{C}$  в течение нескольких суток, выдерживали при этой температуре и охлаждали. Для получения гомогенных соединений образцы перетирались и повторно отжигались.

Рентгенографические исследования показали, что для всех систем параметр ячейки  $a$  растет при замещении. В концентрационных зависимостях  $a(x)$  наблюдается отклонение от закона Вегарда, наиболее сильное при анионном замещении. Установлено, что однофазные состояния реализуются в сульфшпинелях при концентрации сурьмы меньшей:  $x=0.1$  (при замещении S-Sb),  $x=0.5$  (при замещении Cr-Sb),  $x=0.22$  (при замещении Cu-Sb), в селеношпинелях -  $x=0.45$  (при замещении Cr-Sb). На рисунке 1 представлена зависимость параметра решетки  $a$  от концентрации сурьмы для всех систем. Стрелками указаны пределы растворимости.

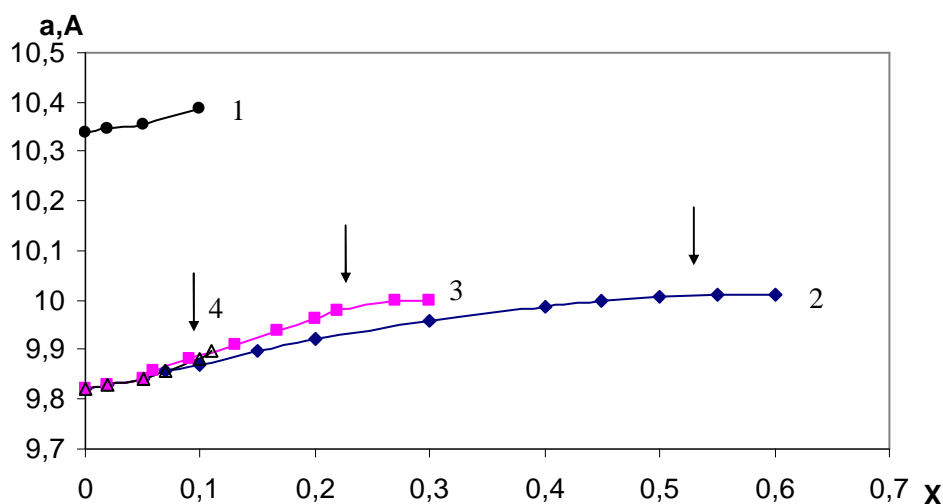


Рис.1 Зависимость параметра решетки  $a$  от концентрации сурьмы для составов: 1 -  $\text{CuCr}_{2-x}\text{Sb}_x\text{Se}_4$ , 2 -  $\text{CuCr}_{2-x}\text{Sb}_x\text{S}_4$ , 3 -  $\text{Cu}_{1-x}\text{Sb}_x\text{Cr}_2\text{S}_4$ , 4 -  $\text{CuCr}_2\text{S}_{4-x}\text{Sb}_x$ . (стрелками показаны границы однофазности)

## МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА

Температурные и полевые зависимости намагниченности измерялись вибрационным магнетометром в полях до 10 кЭ и температурах до 450 К. Нахождение температуры Кюри по температурным зависимостям намагниченности насыщения сопряжено с неизбежной погрешностью, вызванной присутствием сильного насыщающего магнитного поля, размывающего фазовый переход. Поэтому в данной работе определение температуры Кюри осуществлялось по резкому спаду начальной восприимчивости  $\chi = \chi(T)$ , измеренной в слабых переменных полях, в окрестности магнитного фазового перехода.

На рис.2 представлены полевые зависимости намагниченности при комнатной температуре для образцов с октаэдрическим замещением. Намагниченность для слабо замещенных составов достигает насыщения в полях  $H \geq 2,5$  кЭ. Легирование сурьмой приводит к уменьшению намагниченности насыщения при 300 К, в том числе и из-за снижения  $T_c$ . В сильно легированных образцах наблюдается большое влияние парапроцесса.

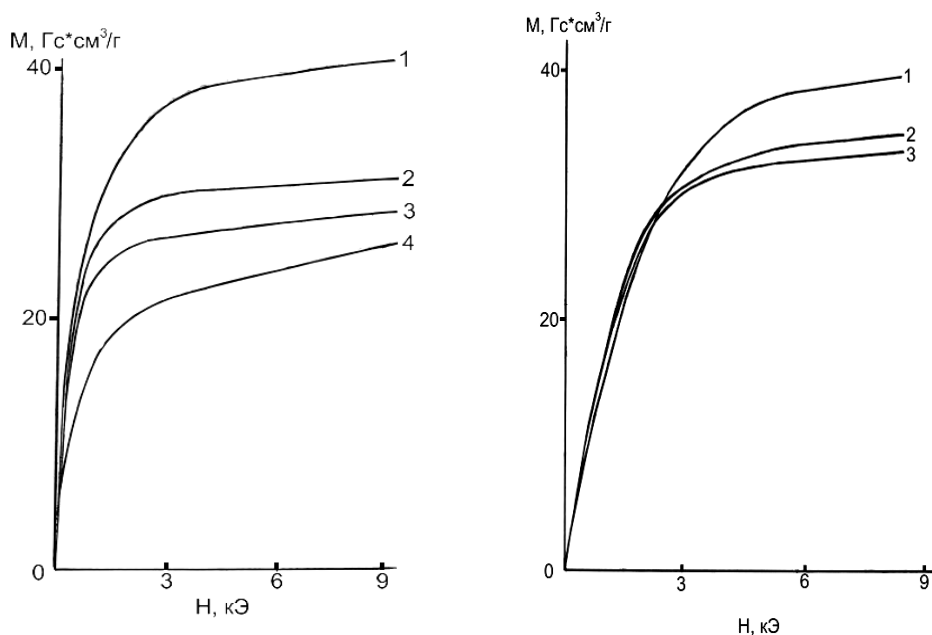


Рис. 2. Полевые зависимости намагниченности твердых растворов:

а)  $\text{CuCr}_{2-x}\text{Sb}_x\text{S}_4$ ,  $x$ : 1-0,02; 2-0,05; 3-0,07; 4-0,15.

б)  $\text{CuCr}_{2-x}\text{Sb}_x\text{Se}_4$ ,  $x$ : 1-0,02; 2-0,05; 3-0,10.

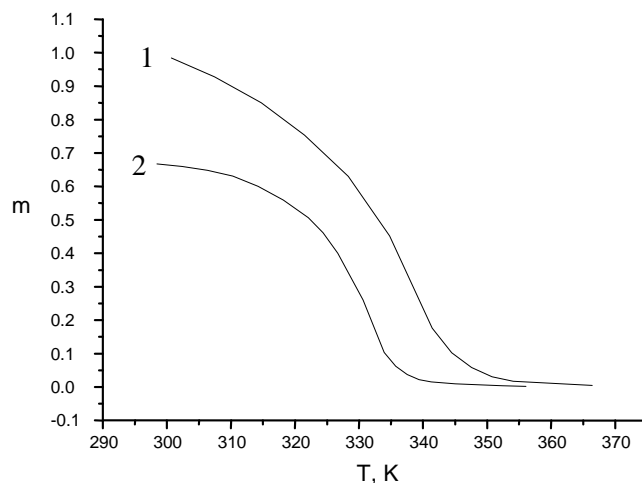


Рис.3. Зависимость высокотемпературной части приведенной намагниченности от температуры для состава  $\text{CuCr}_{2-x}\text{Sb}_x\text{S}_4$  при  $x=0.02$  1- $H=560\text{Э}$  2- $H=245\text{Э}$

На рисунке 3 приведены высокотемпературная часть зависимости  $M(T)$  состава  $\text{CuCr}_{2-x}\text{Sb}_x\text{S}_4$  при  $x=0.02$ ., измеренные вибромагнетометром в различных магнитных полях.

На рис.4 представлены концентрационные зависимости температуры магнитного упорядочения для всех исследуемых систем. Интересно отметить, что «скорость» уменьшения  $T_c$  при увеличении концентрации сурьмы при катионном замещении до  $x=0,1$  примерно одинакова как для сульфо-, так и селеношпинелей (кривые 1,2). Наиболее сильные изменения  $T_c$  наблюдаются в анион-замещенных составах.

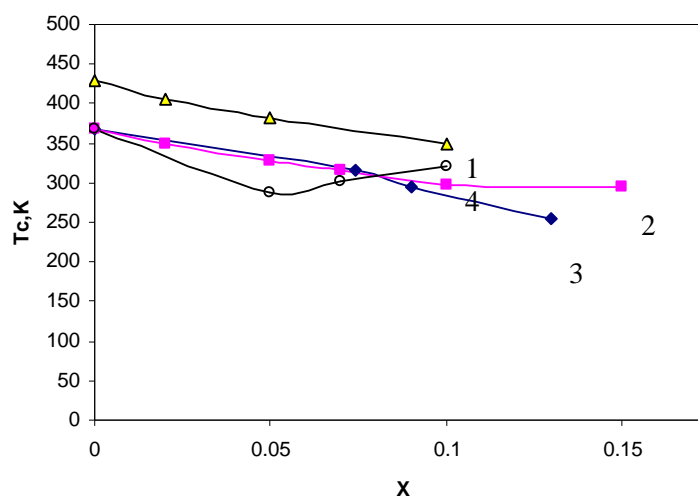


Рис. 4. Концентрационные зависимости  $T_c$ : 1-  $\text{CuCr}_{2-x}\text{Sb}_x\text{Se}_4$ ; 2- $\text{CuCr}_{2-x}\text{Sb}_x\text{S}_4$ ; 3- $\text{Cu}_{1-x}\text{Sb}_x\text{Cr}_2\text{S}_4$ ; 4- $\text{CuCr}_2\text{S}_{4-x}\text{Sb}_x$

При концентрации  $x=0,05$  спад  $T_c$  составляет при октазамещении  $\Delta T_c=37$  К, тетразамещении  $\Delta T_c=40$ К, анионном замещении  $\Delta T_c=80$ К. При анионном замещении с ростом концентрации сурьмы при  $x>0,05$  наблюдается усиление обменного взаимодействия и рост  $T_c$ .

Медные халькошпинели хрома относятся к соединениям с переменной и смешанной валентностью. Для их описания предложены две модели: модель Лотгеринга, согласно которой хром находится в состоянии смешанной валентности  $\text{Cu}^+\{\text{Cr}^{3+}\leftrightarrow\text{Cr}^{4+}\}\text{X}_4^{-2}$ , и модель Гуденафа, согласно которой валентная формула имеет вид  $\text{Cu}^{2+}[\text{Cr}^{3+}_2]\text{X}_4^{-2}$ . [1] В последнем случае ионы  $\text{Cu}^{2+}$  обладают магнитным моментом, и мы имеем случай реализации классического ферримагнетика с двумя магнитными подрешетками - тетраэдрической ( $\text{Cu}^{2+}$ ) и октаэдрической ( $\text{Cr}^{3+}$ ). В основе дискуссии, которая время от времени возникает вновь, лежит утверждение Гуденафа, что второй ионизационный потенциал меди в 2.5 раза ниже четвертого ионизационного потенциала хрома.

Методом ЯМР было показано, что специально незамещенные составы  $\text{CuCr}_2\text{X}_4$ , где  $\text{X}=\text{S}, \text{Se}$  при температурах выше 60К описываются моделью Лотгеринга [5]. При понижении температуры в результате изменения валентности ионов хрома  $\text{Cr}^{4+}$  на  $\text{Cr}^{3+}$ , ионов меди  $\text{Cu}^+$  на  $\text{Cu}^{2+}$  и происходит переход к ферримагнитной фазе Гуденафа. Причем практически во всем интервале низких температур эти две фазы сосуществуют друг с другом  $x(\text{Cu}^{2+}[\text{Cr}^{3+}_2]\text{X}_4^{-2})-(1-x)\text{Cu}^+\{\text{Cr}^{3+}\leftrightarrow\text{Cr}^{4+}\}\text{X}_4^{-2}$ . Катионное распределение при этом соответствует нормальной шпинели  $(\text{Cu}^{1-x}\text{Cu}^{2+x})[\text{Cr}^{3+}_{1+x}\text{Cr}^{4+}_{1-x}]\text{X}_4^{-2}$ , где круглые скобки означают тетраэдрические а-позиции, квадратные – октаэдрические b-позиции. Состояние переменной валентности выражается в том, что концентрация  $x$  есть функция температуры, а состояние смешанной валентности – в том, что при определенной температуре между двумя разновалентными ионами происходит динамический обмен валентным электроном, что и приводит к усреднению их валентности.

Мы полагаем, что при гетеровалентном замещении  $\text{CuCr}_2\text{X}_4$  ионами  $\text{Sb}^{5+}$  компенсация валентности при  $T>60$ К осуществляется за счет изменения соотношения ионов  $\text{Cr}^{4+}/\text{Cr}^{3+}$ . В этом случае катионное распределение может быть записано в виде: при октаэдрическом замещении  $(\text{Cu}^+)[\text{Cr}^{3+}_{1+x}\text{Cr}^{4+}_{1-2x}\text{Sb}^{5+}_x]\text{X}_4^{-2}$ ; при тетраэдрическом –  $(\text{Cu}^{1-x}\text{Sb}^{5+}_x)[\text{Cr}^{3+}_{1+4x}\text{Cr}^{4+}_{1-4x}]\text{X}_4^{-2}$ , при анионном –  $(\text{Cu}^+)[\text{Cr}^{3+}_{1-x}\text{Cr}^{4+}_{1+x}]\text{X}_{4-2x}\text{Sb}^{3-x}$ . Таким образом, катионное замещение приводит к росту доли трехвалентных ионов хрома по сравнению с четырехвалентными и при тетраэдрическом замещении этот рост эффективнее при тетраэдрическом замещении. При анионном замещении соотношение разновалентных ионов хрома изменяется в обратную сторону. Заметим, что нелегированные халькогенидные шпинели хрома, как правило, нестехиометричны, что обусловлено анионными вакансиями. Электронейтральность кристалла в этом случае достигается за счет роста доли ионов  $\text{Cr}^{3+}$ :  $\text{Cu}^+[\text{Cr}^{3+}_{1+2\delta}\text{Cr}^{4+}_{1-2\delta}]\text{S}^{2-}_{4-\delta}$ . При введении сурьмы компенсация заряда вакансий может осуществляться, в том числе и за счет этой вводимой примеси. Видно, что концентрация ионов  $\text{Cr}^{4+}$  растет только при анионном замещении, во всех остальных случаях падает, причем наиболее быстро при тетраэдрическом замещении.

Ионные радиусы  $\text{Cr}^{4+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{S}^{5+}$  равны, соответственно, 0.55Å, 0.64Å, 0.62Å [6]. Поэтому при катионном замещении  $\text{Sb}^{5+}$  изменение соотношения ионов  $\text{Cr}^{4+}/\text{Cr}^{3+}$  в пользу  $\text{Cr}^{3+}$  приводит к увеличению параметра решетки (Рис.1). При анионном замещении рост параметра решетки в первую очередь связан с сильной разницей в значениях анионных радиусов сурьмы  $R(\text{Sb}^{3-})=2.08\text{Å}$  и серы  $R(\text{S}^{2-})=1.82\text{Å}$ .

Магнитный момент на формульную единицу  $\text{CuCr}_2\text{X}_4$  в состоянии смешанной валентности при  $T>60\text{K}$  равен  $M=5\text{мБ}$ . В рамках приведенных катионных распределений анионное и октаэдрическое замещение ионами сурьмы должно привести к уменьшению момента как  $M=(5-x)\text{мБ}$ , в то время как анионные вакансии и тетраэдрическое замещение сурьмой должны увеличивать момент, соответственно, как  $M=(5+2x)\text{мБ}$  и  $M=(5+4x)\text{мБ}$ . Неоднозначные зависимости измеренных значений намагниченности насыщения при комнатных температурах связаны со сложным изменением характера обменных взаимодействий при введении сурьмы, и соответствующим изменением  $T_c$

В полупроводниковых шпинелях  $\text{ACr}_2\text{X}_4$  магнитный порядок определяется конкуренцией различных вкладов в обменное взаимодействие. Среди них косвенный  $90^\circ$ -ферромагнитный  $bb$ -обмен  $\text{Cr-X-Cr}$  и антиферромагнитный  $ab$ -обмен  $\text{Cr-X-A-X-Cr}$ . Последний доминирует и приводит к антиферромагнитному упорядочению, если  $A$ -катионами являются ионы таких переходных элементов, как  $\text{Mn, Fe, Co}$ . Если тетраэдрическая подрешетка формируется на основе диамагнитных элементов  $\text{Zn, Cd, Hg}$ , то  $ab$ -обмен  $\text{Cr-X-A-X-Cr}$  слабее ферромагнитного  $bb$ -обмена  $\text{Cr-X-Cr}$  и реализуется ферромагнитное упорядочение. При понижении валентности тетраподрешетки, например, при замещении  $\text{Cd}^{2+}$  на  $\text{Ag}^+$  увеличивается интенсивность обменных взаимодействий (возрастает  $T_c$ ) и растет проводимость, что связывается с появлением в результате компенсации валентности ионов  $\text{Cr}^{4+} - \text{Cd}^{2+}_{1-x}\text{Ag}^+_x\text{Cr}^{3+}_{2-x}\text{Cr}^{4+}_x\text{Se}_4$ . Рост  $T_c$  может быть обусловлен с одной стороны тем, что величина обменного интеграла  $I_{bb}$  в цепочке  $\text{Cr}^{3+}-\text{Se}^{2-}-\text{Cr}^{4+}$  больше, чем для  $\text{Cr}^{3+}-\text{Se}^{2-}-\text{Cr}^{3+}$  [7], с другой стороны возможным вкладом  $s$ - $d$ -взаимодействия между подвижными носителями заряда (дырками) и локализованными спинами ионов хрома. Аналогичная ситуация существует и в медных шпинелях  $(\text{Cu}^+)[\text{Cr}^{3+}\leftrightarrow\text{Cr}^{4+}]\text{X}^{2-}_4$ , в которых доля ионов  $\text{Cr}^{4+}$  достигает 50% и которые обладают металлическими свойствами. По-видимому оба этих фактора приводят к значительному повышению температуры Кюри в медных халькошпинелях по сравнению со специально нелегированными ферромагнитными полупроводниками[8]. При окта-замещении  $\text{Cr}$  на  $\text{Sb}$  наряду с уменьшением концентрации магнитных ионов  $\text{Cr}^{4+}$ , рвутся ферромагнитные обменные связи из-за непосредственной замены  $\text{Cr}$  на  $\text{Sb}$ . При тетра замещении  $\text{Cu-Sb}$  последний фактор не работает и меняется только соотношение  $\text{Cr}^{3+}/\text{Cr}^{4+}$ . Так как зависимости  $T_c(x)$  при катионном замещении до  $x=0.1$  для обоих случаев очень близки, то это свидетельствует о том, что основным источником уменьшения  $T_c$  при малых замещениях в обоих случаях является изменение соотношения  $\text{Cr}^{3+}/\text{Cr}^{4+}$ . При больших замещениях видимо работает еще и геометрический фактор, поскольку зависимость  $a(x)$  при тетразамещении более резкая, чем при октазамещении.

В генерации свободных носителей заряда основную роль играют дырки, связанные с ионизацией ионов хрома. Введение сурьмы изменяет структуру 3d-зоны, положение уровня Ферми, что соответственно приводит к снижению концентрации носителей заряда и снижению T<sub>c</sub>. При x=0.5 в соединении (Cu<sup>+</sup>)[Cr<sup>3+</sup><sub>1.5</sub>Sb<sup>5+</sup><sub>0.5</sub>]S<sup>2-</sup><sub>4</sub> присутствуют только ионы Cr<sup>3+</sup> и преобладают отрицательные обменные взаимодействия, что приводит к антиферромагнетизму этого соединения с T<sub>N</sub>=23.7 К и θ = -156 К и смене металлического типа проводимости на полупроводниковый с шириной запрещенной зоны 1.45эВ [1,9]. Это дополнительно свидетельствует в пользу того, что ферромагнетизм и высокие T<sub>c</sub> в медных шпинелях обусловлены обменными связями Cr<sup>3+</sup>-X<sup>2-</sup>-Cr<sup>4+</sup> и свободными носителями заряда.

Рост T<sub>c</sub> при анионном замещении ионов S на ионы Sb (при x>0.05) связан с усилением ковалентного характера 90°-ферромагнитного bb-обмена Cr<sup>3(4)+</sup>-Sb<sup>3-(b)-</sup>Cr<sup>3(4)+</sup>. Величина обменного интеграла I<sub>bb</sub> тем выше, чем выше ковалентность связи Cr-X-Cr, которая растет при переходе по ряду X=S,Se,Te. С другой стороны, из-за увеличения ионного радиуса R(S<sup>2-</sup>)=1.82А, R(Se<sup>2-</sup>)=1.93А, R(Te<sup>2-</sup>)=2.11А растет и длина обменной связи Cr-X-Cr, что негативно влияет на величину I<sub>bb</sub>. Конфигурация электронных оболочек ионов Sb<sup>3-</sup> и Te<sup>2-</sup> почти одинакова - они являются соседями по таблице Менделеева. Поэтому рост T<sub>c</sub> при замене S<sup>2-</sup> на Sb<sup>3-</sup> связан с конкуренцией указанных выше факторов, а также более высокой электроотрицательностью сурьмы.

При замещении сурьмой ионов в а- и b-позициях наряду с диамагнитным разбавлением - уменьшением числа магнитных связей, изменением соотношения ионов Cr<sup>4+</sup>/Cr<sup>3+</sup>, уменьшением s-d-обмена существенным фактором может оказаться и возникновение новых антиферромагнитных связей Cr<sup>3+</sup>-X-Sb<sup>5+(b)-</sup>X-Cr<sup>3+</sup> и Cr<sup>3+</sup>-X-Sb<sup>5+(a)-</sup>X-Cr<sup>3+</sup>. Так, например, даже при изовалентном диамагнитном замещении ферромагнитного полупроводника Cd<sup>2+</sup>Cr<sup>3+</sup><sub>2-x</sub>In<sup>3+</sup><sub>x</sub>S<sup>2-</sup><sub>4</sub> методом ЯМР было обнаружено возникновение неколлинеарности спинов ионов хрома вблизи примеси In<sup>3+</sup>, введенной в b-позиции [10]. В связи со статистическим распределением примесных атомов Sb становится случайным распределение ферро- и антиферромагнитных связей, и при достаточно большой концентрации немагнитных ионов конкуренция взаимодействий разных знаков приводит к образованию состояния спинового стекла. Действительно, при больших разбавлениях эти соединения проявляют спин-стекольные или микромагнитные свойства [1,4]. Наличие спин-стекольных кластеров при высоких температурах обуславливает сильный парапроцесс в ряде составов CuCr<sub>2-x</sub>Sb<sub>x</sub>S<sub>4</sub>.

### ЯДЕРНЫЙ МАГНИТНЫЙ РЕЗОНАНС В CuCr<sub>2-x</sub>Sb<sub>x</sub>S<sub>4</sub>

Ядерный магнитный резонанс является весьма чувствительным методом для исследования свойств магнетиков на микроскопическом уровне. В халькохромитах меди имеется три магнитных изотопа, ядра которых обладают магнитными свойствами <sup>63</sup>Cu, <sup>65</sup>Cu и <sup>53</sup>Cr. Все ядра имеют одинаковый спин I=3/2, но различные квадрупольные моменты Q(<sup>63</sup>Cu)=-0.211, Q(<sup>65</sup>Cu)=-0.195, Q(<sup>53</sup>Cr)=0.030 барн. Для исследований была выбрана система CuCr<sub>2-x</sub>Sb<sub>x</sub>S<sub>4</sub>. Изменялись спектральные и

релаксационные характеристики спинового эха от ядер  $^{53}\text{Cr}$ ,  $^{63}\text{Cu}$  и  $^{65}\text{Cu}$  при  $T=77\text{K}$ .

На рис.5 представлены спектры ЯМР  $^{53}\text{Cr}$  для трех различных концентраций  $x=0,0.02,0.07$ . Поскольку октаэдрические позиции, которые занимают ионы Cr обладают тригональной симметрией, то спектры ЯМР представляют собой квадрупольно расщепленные линии. Как следует из работы [5] сигнал, наблюдаемый при 77К, и его спектр соответствует резонансу ядер ионов хрома в состоянии смешанной валентности  $\text{Cr}^{+3.5}$ . Наличие квадрупольного расщепления свидетельствует о том, что частота обмена валентным электроном в этом состоянии значительно выше частоты ЯМР.

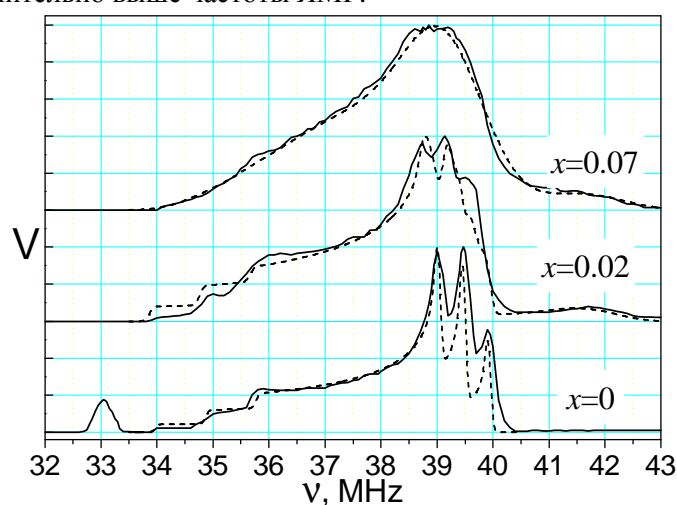


Рис. 5. Спектры ЯМР  $^{53}\text{Cr}$  в  $\text{CuCr}_{2-x}\text{Sb}_x\text{S}_4$  при 77К (сплошные кривые – эксперимент, пунктирные – расчет с использованием параметров, приведенных в табл.1).

Частоты основной линии и квадрупольных сателлитов из-за разброса осей отдельных кристаллитов распределены в диапазоне частот, который определяется такими локальными характеристиками как изотропная  $V_0$ , анизотропная  $V_A$ , квадрупольная  $V_q$  константы, параметр асимметрии спектра  $\eta$ , дисперсия неоднородного уширения  $\sigma$ . Численная обработка экспериментальных спектров [11] позволила определить как меняются указанные константы при замещении хрома сурьмой (таблица 1).

В незамещенном  $\text{CuCr}_2\text{S}_4$  присутствует дополнительная линия в низкочастотном диапазоне спектра ЯМР. Линия расположена на 5 МГц ниже основной части спектра. При введении в октаэдрическую подрешетку ионов  $\text{Sb}^{5+}$  (Рис.5) низкочастотная линия исчезает, но появляется линия в высокочастотном диапазоне, которая смещается вверх по частоте с ростом концентрации. Для идентификации дополнительных линий был проведен отжиг образцов в парах S. Исчезновение низкочастотной линии после отжига при  $T=600\text{C}$  свидетельствует о



ее связи с равновесными вакансиями по S. Так как эта линия в незамещенном  $\text{CuCr}_2\text{S}_4$  возникает в низкочастотном диапазоне, то компенсация заряда равновесных вакансий с концентрацией  $\delta$  осуществляется за счет снижения концентрации ионов  $\text{Cr}^{3+}$  и  $\text{Cr}^{4+}$ . При октазамещении ионами  $\text{Sb}^{5+}$  катионное распределение может быть записано в виде  $(\text{Cu}^+)[\text{Cr}^{3+}_{1+x+1/3y}\text{Cr}^{4+}_{1-2x-2y}\text{Sb}^{5+}_{x+y}] \text{S}^{2-}_{4-\delta}$ , где  $y$  принимает значения в диапазоне  $0 < y < \delta$ ,  $x=0$ , до тех пор пока идет компенсация вакансий. После их компенсации при дальнейшем увеличении концентрации сурьмы -  $y=\delta$ ,  $x>0$ . При концентрации  $y=\delta$  сурьма полностью компенсирует действие анионных вакансий и низкочастотная линия в спектре ЯМР исчезает. Таким образом, можно сказать, что равновесная концентрация вакансий в  $\text{CuCr}_2\text{S}_4$  составляет  $\delta \sim 0.02$ . С процессом компенсации вакансий, видимо, связано, и то что отсутствует изменение времени поперечной релаксации  $T_2$  при введении  $\text{Sb}$  в концентрации 0,02 для ядер меди, а для ядер хрома  $T_2$  даже несколько выросло (таблица 1).

Возникновение высокочастотной линии обусловлено появлением в окрестности  $\text{Sb}^{5+}$  комплексов ионов хрома, доля трехвалентных ионов в которых увеличена за счет уменьшения доли ионов  $\text{Cr}^{4+}$ .

Таблица 1.

ЯМР характеристики твердых растворов  $\text{CuCr}_{2-x}\text{Sb}_x\text{S}_4$ .

x	$\nu_0, {}^{63}\text{Cu}$ МГц	$\nu_0, {}^{65}\text{Cu}$ МГц	$T_2, \text{Cu}$ мс	$\nu_0, {}^{53}\text{Cr}$ МГц	$T_2, \text{Cr}$ г мс	$\nu_e, {}^{53}\text{Cr}$ МГц (доп.НЧ линия)	$\nu_h, {}^{53}\text{Cr}$ МГц (доп.ВЧ линия)	$\nu_a, \text{Cr}$ МГц	$\nu_q, \text{Cr}$ МГц	$\eta$	$\sigma$
0	100,82	107,9	0,85	37,946	2	33	-	1,54	0,45	0	0,04
0,02	100,54	107,68	0,85	37,8	2,2	-	40,32	1,52	0,45	0,095	0,06
0,07	-	-	-	38,1	1	-	40,64	1,3	0,46	0,2	0,46
0,15	100,5	107,2	-	-	-	-	-	-	-	-	-

Как видно из таблицы, в незамещенном  $\text{CuCr}_2\text{S}_4$  параметр асимметрии и дисперсия  $\sigma$ , описывающая неоднородное уширение линии ЯМР, очень малы, но при введении  $\text{Sb}$  их значения вырастают почти на порядок. Причинами этого являются снижение локальной симметрии в окрестности примесей, их статистическое распределение и возможная неколлинеарная магнитная структура вокруг ионов  $\text{Sb}^{5+}$ , подобно той, которая была обнаружена в замещенном  $\text{CdCr}_{2-x}\text{In}_x\text{S}_4$  [10].

Снижение анизотропной константы при легировании обусловлено уменьшением вклада ядер ионов  $\text{Cr}^{4+}$  с незаполненной  $t_{2g}$  оболочкой в соответствие с приведенным выше катионным распределением.

На рис. 6 представлены спектры ЯМР ионов меди. Интенсивность линий пропорциональна естественной концентрации изотопов  $^{63}\text{Cu}$ (69.2%),  $^{65}\text{Cu}$ (30.8%). Более тяжелый изотоп резонирует на более высоких частотах. Несмотря на большие значения квадрупольных моментов в спектрах отсутствует в явном виде квадрупольное расщепление. Это является следствием высокой симметрии тетраэдрических позиций. В замещенных составах линии размываются и смещаются вниз по частоте.

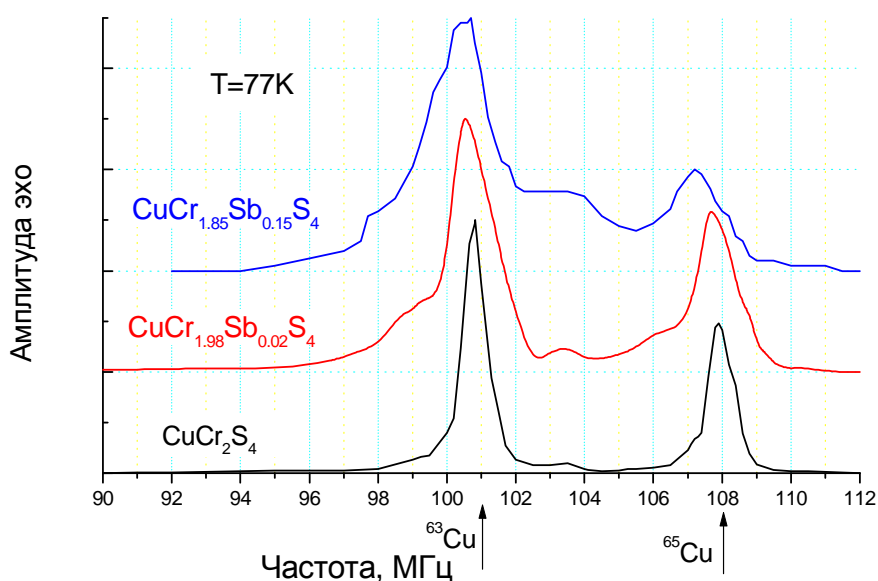


Рис. 6. Спектры ЯМР  $^{63}\text{Cu}$  и  $^{65}\text{Cu}$  в  $\text{CuCr}_{2-x}\text{Sb}_x\text{S}_4$  при 77К

Наряду с традиционным Ханновским эхо, спектр которого представлен на рис.6 на ядрах меди в  $\text{CuCr}_{2-x}\text{Sb}_x\text{S}_4$  был обнаружен сигнал, соответствующий многоквантовым переходам, который формируется в момент времени  $4\tau$ , где  $\tau$  - временной интервал между импульсами. Спектр многоквантового эхо изображен на рис.7. Основным условием возникновения такого сигнала от квадрупольных ядер является снятие вырождения по спину электрическими кристаллическими полями более низкой симметрии [12]. Таким образом, наличие многоквантового эхо от ядер меди однозначно указывает на то, на ядра меди действует отличный от нуля градиент электрического поля (ГЭП).

Величину возможного квадрупольного расщепления в спектре Cu можно оценить исходя из оптимальных условий возбуждения многоквантовых сигналов эхо [13]. Для чистого  $\text{CuCr}_2\text{S}_4$  такими условиями являются : длительности первого и второго возбуждающих импульсов – 5 и 3 мкс при амплитуде 190В, а для

замещенного  $\text{CuCr}_{2-x}\text{Sb}_x\text{S}_4$  эти величины, соответственно, равны 4 и 2 мкс и 300В. Такая оценка показала, что квадрупольное расщепление невелико и составляет  $V_q=0.05\text{МГц}$  для  $x=0$  и  $V_q=0,062\text{МГц}$  для  $x=0.02$ . Это на порядок меньше аналогичных значений для ядер хрома (Табл.1). С учетом того, что квадрупольные моменты ядер меди в 7 раз больше, чем ядер хрома, ГЭП в тетрапозициях почти на 2 порядка меньше, чем в октапозициях. Поскольку полуширина спектральной линии ханновского эха (рис.6) составляет около 1 МГц, то квадрупольная структура из-за такого большого неоднородного уширения не разрешена.

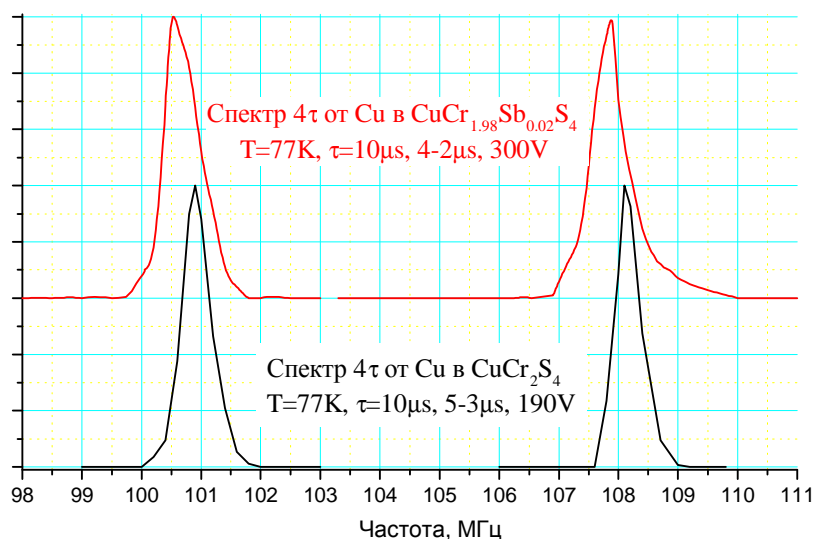


Рис. 7. Спектры многоквантовых сигналов ЯМР  $^{63}\text{Cu}$  и  $^{65}\text{Cu}$  в  $\text{CuCr}_{2-x}\text{Sb}_x\text{S}_4$  при 77К.

Происхождение ГЭП в тетрапозициях может связано с тем, что симметрия тетраэдрических позиций уже в незамещенном  $\text{CuCr}_2\text{S}_4$  ниже кубической. По данным ЯГР-спектроскопии известно, что в нормальной шпинели  $\text{FeCr}_2\text{O}_4$  тетрапозиции обладают кубической симметрией. Однако при замещении, даже изоморфном, например,  $\text{Cr}^{3+}$  на  $\text{Al}^{3+}$  или  $\text{Fe}^{3+}$  в тетрапозициях появляется ГЭП [14]. Источником ГЭП в  $\text{CuCr}_2\text{S}_4$  может служить статистическое распределение различных по размеру и валентности ионов, занимающих соседние октапозиции. В октапозициях  $\text{Cu}^+\{\text{Cr}^{3+}\leftrightarrow\text{Cr}^{4+}\}\text{X}_4^{-2}$  действительно присутствуют разновалентные ионы хрома, однако электронный обмен между ними должен приводить к усреднению эффекта асимметризации кристаллического поля. Этого не будет происходить, если в обмене по тем или иным причинам участвуют не все ионы хрома. Рост  $V_q$  и, соответственно, ГЭП при замещении хрома сурьмой связан с возрастанием числа ионов хрома, исключаемых из электронного обмена, а также вхождением в октапозиции иона  $\text{Sb}^{5+}$ , отличающегося от ионов хрома ионным радиусом и зарядом. Следует отметить, что при исследовании методом эффекта

Мессбауэра системы твердых растворов  $Fe_{1-x}Cu_xCr_2S_4$  [15] на ядрах железа в тетрапозициях действительно не наблюдалось квадрупольное расщепление, что косвенно могло бы свидетельствовать об отсутствии ГЭП. Однако наш взгляд это лишь доказывает более высокую по сравнению с эффектом Мессбауэра чувствительность метода многоквантовой ЯМР-спектроскопии.

Время ядерной релаксации характеризует добротность ядерной спиновой системы,

которая в дефектных кристаллах, как правило, ниже. Время поперечной релаксации  $T_2$  во всех исследованных образцах меняется по контуру резонансной линии и максимально в центральной части спектра на частотах, близких к частоте центрального перехода. Эти значения и приведены в Таблице 1. В незамещенном  $CuCr_2S_4$  для ядер  $^{53}Cr$  наблюдаются сравнительно большие значения  $T_2$  -2000 мкс и при  $x=0.02$  оно даже несколько возрастает, но в дальнейшем уменьшается и при  $x=0.07$  спад  $T_2$  составляет 50%. Возрастание  $T_2$  при  $x=0.02$  связано, как мы полагаем, с компенсацией вакансий по халькогену при введении сурьмы, а дальнейшее уменьшение  $T_2$  связано со стохастизацией и более низкой симметрией дефектного окружения ионов хрома. По этим же причинам время релаксации ядер хрома, входящих в дефектные центры и резонирующих на дополнительных частотах (33 и 40 МГц), намного короче, чем в основной части спектра.

Время релаксации  $T_2$  ядер меди более, чем в два раза короче  $T_2$  ядер  $^{53}Cr$  и до  $x=0.02$  практически не меняется. Однако о росте дефектности всех образцов свидетельствует неоднородное уширение спектральных линий как Хановского (одноквантового), так и многоквантового эха (Рис.6,7). Смещение спектральных линий меди вниз по частоте при введении сурьмы связано со снижением наведенных хромом сверхтонких магнитных полей за счет ослабления и разрыва соответствующих обменных связей. По этой же причине уменьшается и температура Кюри этих составов. Спектры многоквантового эха разбавленных составов обладают явной асимметрией в высокочастотной области, что означает наличие ядер меди с ненарушенным окружением, которые и резонируют в этой части спектра.

### **ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЛЕГИРОВАННЫХ СУРЬМОЙ СУЛЬФОХРОМИТОВ МЕДИ**

Электрические свойства медных шпинелей, замещенных сурьмой, изучались при анионном замещении в [16], а при катионном только в  $CuCr_{1.6}Sb_{0.4}S_4$  [17]. В данной работе проведены на системе  $CuCr_{2-x}Sb_xS_4$  с концентрацией сурьмы равной  $x=0.02, 0.05, 0.07, 0.1$ . Все образцы имели прямоугольную форму с размерами  $a=3.18\div 3.80$ ,  $b=3.02\div 4.14$ ,  $c=2.85\div 3.51$  мм. Измерения проводились в диапазоне температур  $100\div 500$  К. Все образцы имели р-тип проводимости. С увеличением концентрации Sb удельная проводимость падала при 160 К от  $3 \text{ Ом}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$  при  $x=0.02$  до  $0.74 \text{ Ом}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$  при  $x=0.07$ .

На рис.8 представлены температурные зависимости проводимости образцов. Диапазон изменения проводимости при изменении температуры невелик, в

пределах 60%. Характер проводимости в парамагнитной области температур полупроводниковый. На рис. 9 представлена зависимость энергии активации проводимости  $E_a$  от концентрации сурьмы. С ростом  $x$  ее значение увеличивается от 0.06 до 0.12 эВ. На всех температурных зависимостях присутствует область аномального роста проводимости в окрестности и ниже температуры магнитного упорядочения. Магнитосопротивление образцов, измеренное в полях до 12кЭ, невелико и не превышает 0.1 %.

Аномальный рост проводимости в окрестности и ниже температуры магнитного упорядочения обычно наблюдается в ферромагнитных полупроводниках  $n$ -типа. Так, например, в кристаллах  $\text{Cd}_{1-x}\text{In}_x^{3+}(\text{Ga}^{3+})_x\text{Cr}_2^{3+}\text{Se}(\text{S})_4^{-2}$  такой рост в зависимости от концентрации мог составлять до 4 порядков [1,18].

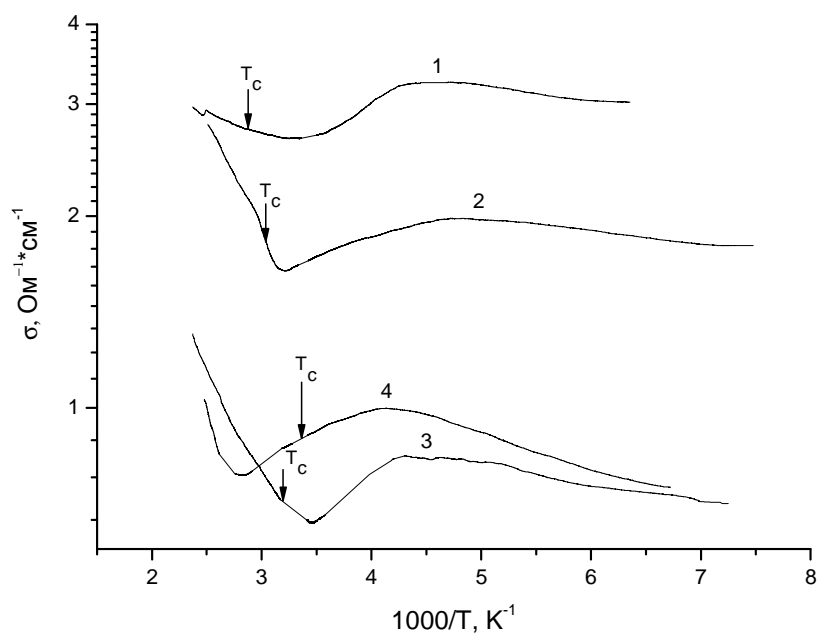


Рис. 8. Температурные зависимости проводимости твёрдых растворов медных шпинелей  $\text{CuCr}_{2-x}\text{Sb}_x\text{S}_4$ , при  $x = 0.02(1); 0.05(2); 0.07(3); 0.1(4)$ .

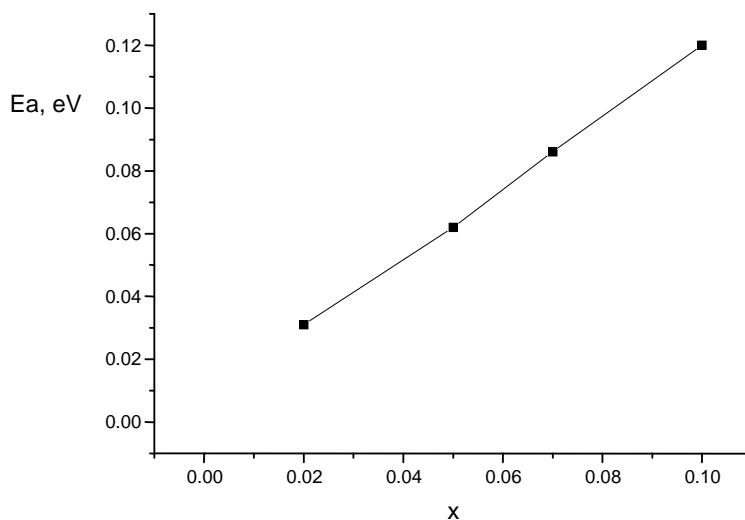


Рис. 9. Зависимость энергии активации проводимости в  $\text{CuCr}_{2-x}\text{Sb}_x\text{S}_4$  в парамагнитной области от концентрации сурьмы.

В кристаллах p-типа в этой области температур вместо роста проводимости наблюдается просто отклонение от экспоненциальной зависимости с постоянной энергией активации [18]. Подобные эффекты связываются с увеличением концентрации носителей при магнитном упорядочении и обусловлены s-d взаимодействием носителей заряда с локализованными магнитными моментами [18].

Рассмотрим качественно зонную структуру медных халькошпинелей хрома  $\text{CuCr}_2\text{X}_4$ . Потолок валентной зоны состоит в основном из p-состояний халькогена. Ионы  $\text{Cr}^{3+}$ - $\text{Cr}^{4+}$  образуют узкую (порядка  $0.1 \div 1$  эВ) энергетическую зону, которая лежит вблизи потолка валентной зоны. Уровень Ферми располагается несколько ниже потолка валентной зоны. Металлическая проводимость обусловлена переносом дырок по этой зоне. Дырки взаимодействуют с ионами  $\text{Cr}^{4+}$  и  $\text{Cr}^{3+}$  и при их концентрации  $\delta$  на молекулу создаются  $(1-\delta)$  состояний  $\text{Cr}^{4+}$  и  $(1+\delta)$  состояний  $\text{Cr}^{3+}$ . Введение ионов  $\text{Sb}^{5+}$  приводит к уменьшению числа ионов  $\text{Cr}^{4+}$  и соответственно уменьшению ширины 3d-зоны повышению уровня Ферми. В пределе, когда концентрация  $\text{Sb}^{5+}$  достигнет  $x=0.5$  останутся только ионы  $\text{Cr}^{3+}$ . Уровень Ферми будет располагаться вблизи середины запрещённой зоны. При  $x < 0.5$  будет переход от «плохого» полуметалла с большим количеством локализованных состояний на хвостах энергетических зон к «плохому» полупроводнику. Увеличение энергии активации, которое наблюдается при легировании, отражает описанную динамику энергетической структуры.

Увеличение проводимости с понижением температуры связано с движением валентной зоны в результате снятия вырождения энергии носителей по спине.

В приближении широких зон  $\Delta W > S J_{sd}$  можно записать выражение для проводимости

$$\sigma = \sigma_0 \exp\left(-\frac{\Delta E_a - \Delta E_m}{k_B T}\right), \quad (1)$$

где  $\Delta E_m = \frac{1}{2} J_{sd} S \frac{M(T, H)}{M(0,0)}$  - магнитный вклад в энергию активации,  $J_{sd}$  - интеграл s-d обменного взаимодействия,  $m = \frac{M(T, H)}{M(0,0)}$  - приведённая намагничённость.

Оценка, выполненная нами с использованием данных по  $M(T)$  для  $x=0.02$  (Рис. 4) показывает, что величина  $J_{sd}$  в халькохромитах меди невелика и составляет 0.014 эВ (Рис.6). Поэтому и увеличение проводимости ниже  $T_c$  меньше, чем в ферромагнитном  $CdCr_2Se_4$ , где  $J_{sd}$  более чем на порядок выше [18]. С этим же, по-видимому, связано и малое магнитосопротивление, которое наблюдается во всех составах, поскольку этот эффект связан с зависимостью  $\Delta E_m$  от поля, которая, в свою очередь, определяется зависимостью  $M(T, H)$  и величиной  $J_{sd}$ .

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

При гетеровалентном замещении ионов в  $CuCr_2S_4$  ионами сурьмы обнаружено снижение  $T_c$  во всех составах кроме анион-замещённых. Методом ЯМР показано, что назамещённые составы обладают определенной концентрацией анионных вакансий.

При замещении ионов хрома ионами сурьмы в спектре ЯМР появляются дополнительные линии, связанные с изменением валентного состояния ионов хрома в окрестности примеси. Обнаружено наличие многоквантового эха на ядрах меди, свидетельствующее о снижении симметрии тетраэдрических позиций. С увеличением концентрации ионов сурьмы растёт электросопротивление образцов, увеличивается энергия активации проводимости и наблюдается аномалия в окрестности точки Кюри.

Показано, что большинство указанных изменений может быть обусловлено изменением соотношения  $Cr^{3+}/Cr^{4+}$  из-за компенсации валентности при введении гетеровалентной примеси сурьмы.

## Список литературы

1. Л.М. Королева. Магнитные полупроводники. – М.: Физический факультет МГУ – 2003. – 312 с.
2. Min Sik Park, S. K. Kwon et al. Half-metallic electron structures of giant magnetoresistive spinels  $Fe_{1-x}Cu_xCr_2X_4$ . // Phys. Rev. B., №59, №15, 1999.
3. Т.И. Арбузова, И.В. Смоляк, Т.Г. Аминов, Е.В. Киреева. Магнитная структура шпинелей  $CuCr_2S_4$  легированных сурьмой. // ФТТ. – 2003. – Т. 38, №4. – С. 1195 – 2008.
4. V.M. Novotortsev, V.T. Kalinnikov, T.G. Aminov. // Russian J. of Inorganic Chemistry. – 2005. – V. 50, Suppl.1. – P. 854 – 880.

5. Н.М. Ковтун, В.Т. Калинин, А.А. Шемяков и др. Об одном механизме фазового перехода из ферромагнитного в ферромагнитное состояние. // Письма в ЖЭТФ. – 1977. – Т. 25, вып. 4. – С. 162 – 164.
6. Бокий Г.Б. Кристаллохимия. – М.: Наука. – 1971. – С. 400с
7. Бержанский В.Н., Сорокин Ю.В. Оценка параметров обменных взаимодействий в селенохромите кадмия // Ученые записки Таврического национального университета им. В.И. Вернадского, серия «Физика». – 2003. – Т.15-16, №1. – С. 150 – 155.
8. Juszczyk S. Exchange in non-collinear  $Zn_{1-x}Cu_xCr_2Se_4$ , JMMM. – 1988. – V.88. – P. 330 – 340.
9. Кеслер Я.А., Королева Л.И., Михеев М.Г. и др. – Неорганические материалы. – 1993. – Т.29. – С. 115-117.
10. Mery M.C., Veillet P., Le Dong Kh. NMR –study in In and Ga – substituted  $CdCr_2S_4$  // Phys. Rev. B. – 1985.-V.31, №5. – P.2656 – 2660.
11. Бержанский В.Н., Горбованов А.И., Полулях С.Н. ЯМР ядер  $^{53}Cr$  в ферромагнитном  $CuCr_2S_4:Sb$  // ФТТ. – 2005. – Т.47, вып.3. – С.487-492.
12. Абеляшев Г.Н., Бержанский В.Н., Сергеев Н.А., Федотов Ю.В. Многоквантовые эффекты в ЯМР  $CdCr_2Se_4$  // ЖЭТФ. – 1988. – Т.194, №1. – С.227 - 237.
13. Абеляшев Г.Н., Бержанский В.Н., Полулях С.Н., Сергеев Н.А., Федотов Ю.В. Исследование условий формирования многоквантовых эхо ЯМР в магнетиках. ЖЭТФ 1991, т. 100, в. 6(12), стр. 1981.
14. Парамагнитный резонанс. Вып.20, Из-во Казанского университета. – 1984. – С.208
15. Губайдуллин Р.К., Сафин Ш.Р., Садыков Р.А., Зарицкий В.Н. // ФТТ. – 1987. – Т.29, вып.11. – С.3210-3216.
16. Л.И. Королева, Л.Н. Лусина, Е.В. Бушева и др. Новые магнитные полупроводники  $Cr_2S_{4-x}Sb_x$  // Неорганические материалы. – 1999. – т.35, №12. – С.1425-1428.
17. Л.И. Королева, Р.В. Демин, Д. Варчевский и др. Нормальная шпинель  $CuCr_2S_{1,6}Sb_{0,4}S_4$  – новый материал с гигантским магнитосопротивлением. // Письма в ЖЭТФ. – 2000. – т.72, вып.12, С.813-818.
18. Бержанский В.Н., Чернов В.К. Влияние магнитного упорядочения на проводимость монокристаллов  $CdCr_2Se_4$  n- и p- типа // ФТТ. – 1982. – Т.24, вып.6. – С. 1895-1897.

*Бержанський В.Н., Власова Т.А., Горбованов А.І., Норден Д.В., Полулях С.Н., Аминов Т.Г., Бушева Е.В., Шабуніна Г.Г. Вплив іонів сурми на магнітні властивості і процеси перенесення носіїв в мідних халькошпінелях хрому. // Учені записки Таврійського національного університету ім. В. І. Вернадського. – 2007. – Серія «Фізика». - Т. 20 (59). - № 1. - С. 34 - 49.*

Досліджені магнітні і електричні властивост мідних халькошпінелей хрому при гетеровалентном заміщенні іонами сурми. Показано, що зміна таких властивостей, як температура Кюрі, спектр ЯМР ядер міді і хрому, провідність визначається зміною співвідношення  $Cr^{3+}/Cr^{4+}$  в результаті компенсації валентності іонів сурми, що вводяться.

**Ключові слова:** мідні халькошпінели хрому, гетеровалентне заміщення іонами сурми, температура Кюрі, спектр ЯМР.

*Berzhansky V.N., Vlasova T.A., Gorbovanov A.I., Norden D.V., Polulyakh S.N., Aminov T.G., Busheva E.V., Shabunina G.G. The effect of antimony ions on magnetic properties and carrier transfer processes in cuprum chalcogenide spinels chromites. // Uchenye zapiski Tavricheskogo Natsionalnogo Universiteta im. V.I. Vernadskogo. – 2007. – Series «Fizika». – V. 20 (59). - № 1. – P. 34 - 49.*

A study has been made of the magnetic and transport properties of cuprum chalcogenide spinels chromites with antimony heterovalent doping .It is shown that concentration dependences of Curie temperature, NMR-spectra both  $^{53}Cr$  and  $^{65,63}Cu$ , electric conductivity can be justify on the basis of change of  $Cr^{3+}/Cr^{4+}$  ratio at compensation of antimony valence.

**Keywords:** cuprum chalcogenide spinels chromites, antimony heterovalent doping, Curie temperature, NMR-spectra.

*Поступила в редакцию 17.01.2007 г.*