

МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА СУЛЬФИДОВ СУРЬМЫ И ВИСМУТА ПО ДАННЫМ ЯДЕРНЫХ КВАДРУПОЛЬНЫХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ

Э. А. Кравченко^{a*}, В. Г. Орлов^{b,c}, Г. С. Сергеев^{b,c}

^a Институт общей и неорганической химии им. Н. С. Курнакова Российской академии наук
119991, Москва, Россия

^b Национальный исследовательский центр «Курчатовский институт»
123182, Москва, Россия

^c Московский физико-технический институт
141700, Долгопрудный, Московская обл., Россия

Поступила в редакцию 23 марта 2020 г.,
после переработки 4 мая 2020 г.
Принята к публикации 28 мая 2020 г.

Как было найдено ранее, некоторые оксидные соединения Bi(III) , не содержащие атомов d - или f -элементов $\text{Ba}_k\text{Bi}_l\text{A}_m\text{O}_n$ ($A = \text{Al, V, Ge, Br, Cl}$), демонстрировали необычные магнитные свойства: в них было выявлено наличие внутренних (локальных) магнитных полей (H_{loc}) величиной до 250 Гс с помощью измерений параметров спектров ядерного квадрупольного резонанса (ЯКР). Данные магнитные поля значительно превышают по величине поля, генерируемые магнитными моментами ядер (несколько гаусс) и, следовательно, создаются электронной подсистемой соединений. Помимо видимых расщеплений линий спектра ЯКР в нулевом внешнем магнитном поле, наличие H_{loc} подтверждалось «незеэмановскими» расщеплениями спектра ЯКР монокристаллов во внешних магнитных полях ($H_e < 500$ Э), а также модуляциями огибающей квадрупольного спинового эха в нулевом внешнем магнитном поле, вызванными расщеплением спектральных линий локальными магнитными полями H_{loc} . Результаты ЯКР-измерений получили подтверждение в данных СКВИД-магнитометрии, которые выявили анизотропию и парамагнитный характер магнитной восприимчивости монокристалла $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ при низких температурах, резкий рост намагниченности при охлаждении кристалла во внешнем магнитном поле, а также наличие магнитоэлектрического эффекта. В настоящей работе мы сообщаем о выявлении слабых (не более 10 Гс) локальных магнитных полей в соединениях нового класса — сульфидов Na_3SbS_3 , Sb_2S_3 и Bi_2S_3 . Эксперименты основывались на регистрации огибающей спинового эха, где был виден рост времени ядерной спин-спиновой релаксации при увеличении напряженности внешнего магнитного поля.

DOI: 10.31857/S0044451020110127

1. ВВЕДЕНИЕ

Сульфиды сурьмы и висмута A_2S_3 ($A = \text{Bi, Sb}$) являются хорошо известными полупроводниками семейства халькогенидов A_2B_3 ($A = \text{As, Sb, Bi}$ и $B = \text{S, Se, Te}$) со слоистой орторомбической структурой $R\bar{3}m$, широкой запрещенной зоной (1.2–1.8 эВ) и большим разнообразием свойств для практического использования (см. [1] и ссылки там). Bi_2Te_3 , Bi_2Se_3 и Sb_2Te_3 при нормальных условиях имеют ромбоэдрическую кристаллическую структуру ($R\bar{3}m$) [2, 3], узкую запрещенную зону (0.2–0.3 эВ) и высокие значения электропроводности. В экспериментальных и теоретических работах приводятся данные о кристаллической [4–8] и электронной [9, 10] структуре Bi_2S_3 , Sb_2S_3 и Sb_2Se_3 . Эти соединения имеют высокую фотокаталитическую активность, могут быть использованы в топливных элементах, газовых датчиках, оптоэлектронных приборах и имеют множество других технологических применений [1, 11–13].

Сообщается также о некоторых свойствах соединений типа A_2S_3 при высоких давлениях, среди которых структурные фазовые переходы второго ро-

* E-mail: ekravchenko2@yandex.ru

да, переходы изолятор–металл и некоторые другие [1, 13]. Учитывая интерес исследователей к этим соединениям, мы сообщаем здесь об их новых свойствах, выявленных с помощью спектроскопии ЯКР. Об основных принципах явления ЯКР и применениях метода в неорганической химии можно прочитать в работах [14, 15].

2. ЭКСПЕРИМЕНТ

ЯКР-измерения проводились при температуре 77 К в интервале частот 10–100 МГц с использованием некогерентного импульсного ЯКР-спектрометра, который позволял непрерывное сканирование частоты в широком частотном диапазоне. Слабое внешнее постоянное магнитное поле H_{ext} прикладывалось перпендикулярно направлению радиочастотного поля (H_{rf}). Спектрометр был оснащен самодельной приставкой для регистрации огибающих спинового эха.

Образцы были приготовлены значительно раньше, процедуры их получения описаны в работах [16–18].

3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Ранее в кислородных соединениях элементов 15-й группы результаты ЯКР-экспериментов, подтвержденные СКВИД-измерениями, выявили существование локальных упорядоченных магнитных полей (H_{loc}) величиной до 250 Гс, хотя эти соединения не содержали ни переходных, ни редкоземельных элементов и традиционно рассматривались как диамагнитные [19–21].

Так, в спектрах ЯКР ^{209}Bi соединений $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$, $\text{Bi}_3\text{O}_4\text{Br}$, $\text{Bi}_2\text{Al}_4\text{O}_9$ наблюдались расщепления, имеющие вид типичных зеемановских расщеплений, хотя эксперименты проводились в нулевых магнитных полях, а образцы не содержали носителей магнетизма – атомов d - или f -элементов [22].

В экспериментах Зеемана (во внешних магнитных полях $H_{ext} < 500$ Э) существование H_{loc} было обнаружено по «незеемановским» расщеплениям спектров ЯКР монокристаллов [23]. Огибающие спинового эха (ОСЭ), исследованные в нулевом внешнем магнитном поле в $\text{Bi}_2\text{Ge}_3\text{O}_9$ и BaBiO_2Cl , демонстрировали характерные модуляции, свидетельствующие о наличии локального магнитного поля H_{loc} в этих соединениях [24, 25].

С помощью математической обработки и компьютерного моделирования зеемановских расщепле-

ний во внешних магнитных полях, а также анализа ОСЭ в нулевом внешнем поле были оценены напряженность и ориентация H_{loc} относительно осей градиента кристаллического электрического поля в ряде соединений (табл. 1).

Недавние эксперименты ЯКР ^{209}Bi дали новые доказательства существования H_{loc} в двух других «диамагнитных» соединениях, BiSbO_4 и $\text{Bi}_4\text{Si}_3\text{O}_{12}$ [26], тем самым увеличив число примеров такого необычного явления. Наряду со спектрами ЯКР ^{209}Bi соединений висмута, спектры ЯКР $^{121,123}\text{Sb}$ нескольких соединений на основе сурьмы (CdSb , $\alpha\text{-Sb}_2\text{O}_3$) также демонстрировали аналогичные аномалии в магнитных свойствах, хотя эффект в соединениях сурьмы был гораздо менее очевиден, и в них можно было обнаружить только очень слабые поля H_{loc} (< 20 Гс) [27].

В настоящее время в научной литературе сообщается о ранее неизвестных свойствах соединений A_2S_3 при высоких давлениях [1, 13], и мы провели эксперименты ЯКР во внешних магнитных полях с целью обнаружить магнитные аномалии и в их свойствах. Спектры ЯКР сульфидов сурьмы и висмута при атмосферном давлении приведены в табл. 2 [16–18].

Спектр ЯКР $^{121,123}\text{Sb}$ соединения Sb_2Se_3 также включен в таблицу, чтобы продемонстрировать кристаллохимическое подобие всех соединений со сходной структурой (пространственная группа $Pnma$). Элементарная ячейка кристаллов содержит 20 атомов (четыре формульных единицы). Атомы висмута и сурьмы в решетке занимают два кристаллографических положения, различающиеся числом и расположением атомов халькогенов как в ближайшем (≤ 3 Å) окружении (три атома халькогена в положении (1), см. табл. 2; и пять – в положении (2) для Sb_2S_3 , Bi_2S_3 и четыре для Sb_2Se_3), так и во второй координационной сфере (> 3 Å) [4–8].

Во всех спектрах ЯКР каждая группа линий (1) или (2) относится соответственно к полиэдрам AS_3 и AS_5 . Полиэдры AS_3 характеризуются близкими к нулю параметрами асимметрии градиента электрического поля η на атоме А. Иными словами, группы AS_3 претерпевают незначительные отклонения от симметрии правильной тригональной пирамиды, тогда как величины η для групп AS_5 существенно больше (табл. 2), что соответствует более высокому координационному числу и более низкой симметрии групп AS_5 , как следует из результатов структурных исследований [7].

Для $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$, Bi_2S_3 , Sb_2S_3 и некоторых других халькогенидов висмута и сурьмы проведены расче-

Таблица 1. Спектры ЯКР ^{209}Bi ([21] и ссылки там)

Соединение	e^2Qq/h , МГц	η , %	H_{loc} , Гс	θ	ϕ
$\text{Bi}_3\text{O}_4\text{Br}$ (1)	536.9	62.0	250 ± 10	$52^\circ \pm 2^\circ$	$6^\circ \pm 2^\circ$
$\text{Bi}_3\text{O}_4\text{Br}$ (2)	322.6	31.0	—	—	—
$\text{Bi}_2\text{Al}_4\text{O}_9$	626.4	19.0	150 ± 10	$0 \pm 10^\circ$	$0 \pm 5^\circ$
$\text{Bi}_2\text{Ge}_3\text{O}_9$	618.8	0.0	60 ± 10	$25^\circ \pm 5^\circ$	—
$\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$	490.3	0.0	25 ± 5	$45^\circ \pm 5^\circ$	—
BaBiO_2Cl	470.25	33.0	4.5 ± 1	$50^\circ \pm 10^\circ$	$0 \pm 20^\circ$

Таблица 2. Спектры ЯКР халькогенидов сурьмы и висмута при температуре 77 К

Соединение	Изотоп	Частоты переходов, МГц				e^2Qq/h , МГц	η , %
		1/2–3/2	3/2–5/2	5/2–7/2	7/2–9/2		
Sb_2S_3	^{121}Sb (1)	47.71	95.41			318.00	0.8
	^{123}Sb (1)	28.96	57.90	86.86		405.4	
	^{121}Sb (2)	42.98	73.29			250.70	37.7
	^{123}Sb (2)	32.37	43.3	67.45		319.40	
Sb_2Se_3	^{121}Sb (1)	40.91	81.78			272.7	0.0
	^{123}Sb (1)	24.83	49.68	74.51		347.00	
	^{121}Sb (2)	34.98	57.73			198.60	41.8
	^{123}Sb (2)	27.02	33.92	53.30		253.30	
Bi_2S_3	^{209}Bi (1)	14.25	28.29	42.25	56.63	339.60	3.0
	^{209}Bi (2)	21.50	14.73	16.32	23.77	152.75	88.9

ты электронной зонной структуры и выполнен анализ параметров критических точек в распределении плотности заряда [28].

В критических точках градиент плотности заряда равен нулю. Параметры критических точек (величины и знаки собственных значений λ_i ($i = 1, 2, 3$) матрицы вторых производных по координатам от зарядовой плотности — матрицы Гессе, а также их суммы — лапласиана) рассматриваются в квантовой химии в качестве характеристик типа химической связи в молекулах и кристаллах [29–31]. Типы критических точек определяются двумя числами (ω, σ), где ω — ранг критической точки (число ненулевых собственных значений λ_i) и σ — алгебраическая сумма знаков λ_i . Наиболее значимыми для классификации типа химической связи являются параметры седловых критических точек типа $(3, -1)$ — для них $\lambda_{1,2} < 0$ и $\lambda_3 > 0$. Количество и параметры критических точек типа $(3, -1)$ в обсуждаемых здесь соединениях указывают на важную роль механизма

химической связи, характеризующегося флуктуациями плотности заряда [28]. Все критические точки типа $(3, -1)$ в Sb_2S_3 и Bi_2S_3 имели положительные величины лапласиана плотности заряда, что свидетельствовало о вытеснении заряда из областей критических точек типа $(3, -1)$.

В моноклинном $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ были выявлены значительно более высокие положительные значения лапласиана плотности заряда в критических точках типа $(3, -1)$. Существенными для понимания природы локальных магнитных полей в оксиде висмута являются следующие обнаруженные экспериментально и теоретически необычные свойства $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$:

1) Аномалии диэлектрических свойств $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ в интервале температур 450–570 К [32] (экзотермические максимумы на кривых дифференциального термического анализа и дифференциальной сканирующей калориметрии, а также максимумы на температурных зависимостях действительной части диэлектрической проницаемости и тангенса уг-

ла диэлектрических потерь), не сопровождающиеся структурными изменениями и свидетельствующие о близости оксида висмута к антисегнетоэлектрическому упорядочению (сегнетоэлектричество в α - Bi_2O_3 запрещено по симметричным соображениям).

2) Линейный магнитоэлектрический эффект при температуре 4.2 К. Из-за отсутствия магнитного упорядочения в α - Bi_2O_3 в [20] сделано предположение о возможности реализации в оксиде висмута альтернативного механизма магнитоэлектрического эффекта [33] — перескока с переворотом спина парамагнитных центров — дырок в электронной подсистеме атомов кислорода, входящих в состав оксида висмута.

3) Парамагнитный характер намагниченности при низких температурах и в слабых магнитных полях (до 5 кЭ), зависящий от магнитной предыстории образца [20], подтверждающий наличие в оксиде висмута парамагнитных центров. Из анализа полевых и температурных зависимостей намагниченности была оценена величина магнитного момента $0.06\mu_B$ на ячейку α - Bi_2O_3 .

4) Специфический механизм химической связи, указывающий на возможность флуктуаций зарядовой плотности в образце [28]. Флуктуации плотности заряда в α - Bi_2O_3 с энергией около 0.01 эВ происходят даже при температуре 4.2 К [20, 28, 32].

Учитывая сказанное выше, можно предложить следующий механизм возникновения локальных магнитных полей в оксиде висмута. При температурах ниже 450–570 К в α - Bi_2O_3 благодаря специфике механизма химической связи существуют флуктуационные процессы в пространственном распределении плотности заряда, индуцирующие локальные антинаправленные дипольные электрические моменты. Дипольные моменты создают локальные электрические поля, что возможно, так как диэлектрическая щель в α - Bi_2O_3 достаточно широкая ($E_g = 2.77$ эВ при комнатной температуре [34]). Локальные электрические поля в силу разрешенного по симметричным соображениям магнитоэлектрического эффекта [20] индуцируют локальные упорядоченные магнитные поля.

По-видимому, данный механизм реализуется и в других оксидных соединениях висмута с необычными магнитными свойствами [21]. В частности, для $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ с кубической кристаллической структурой типа эвлитина [35] (пространственная группа T_d^6), имеется магнитный класс $T_d(T)$ [36], допускающий существование магнитоэлектрического эффекта. Этот вывод согласуется с более ранними результатами наших ЯКР-экспериментов. Ядерные квад-

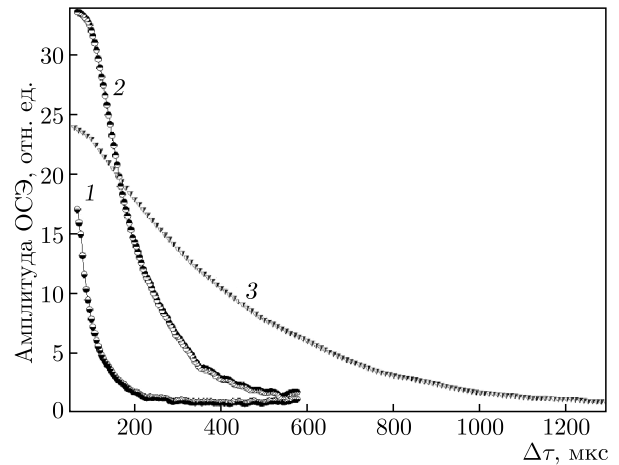


Рис. 1. Огибающие спинового эха для линии ЯКР ^{209}Bi перехода ν_2 ($\Delta m = 3/2-5/2$) в спектре чистого монокристалла BGO в нулевом поле (1) и $H_{ext} = 30$ Э (2), а также в BGO, легированном празеодимом, в нулевом поле (3) [38]

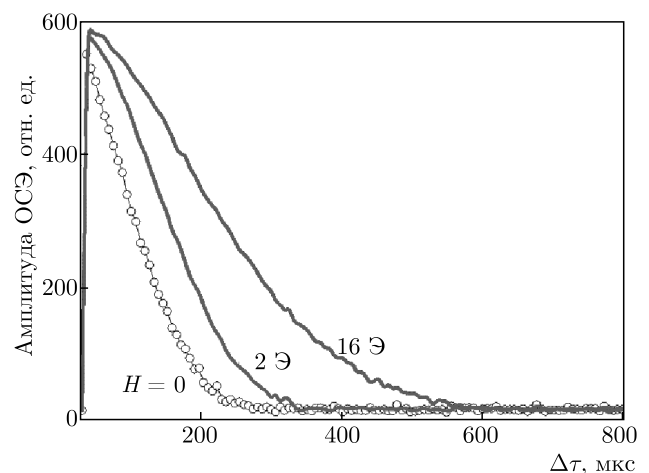


Рис. 2. Огибающие спинового эха для линии перехода ν_2 ($\Delta m = 3/2-5/2$) в спектре ЯКР ^{121}Sb соединения Na_3SbS_3 (табл. 3) во внешних магнитных полях указанных напряженностей

рупольные спин-спиновая [37,38] и спин-решеточная [39, 40] релаксации исследовались в чистом монокристалле $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ (BGO) во внешних магнитных полях, а также в BGO, легированном незначительными количествами (0.015–0.05 мол. %) парамагнитных атомов Cr, Pr, Nd и Gd, в интервале температур 4.2–300 К. Как слабые постоянные внешние магнитные поля H_{ext} , так и парамагнитные атомы, внедренные в кристаллическую решетку BGO, приводили к удлинению времени спин-спиновой релаксации T_2 . При этом к особенно сильному удлинению T_2 приводили парамагнитные легирующие примеси

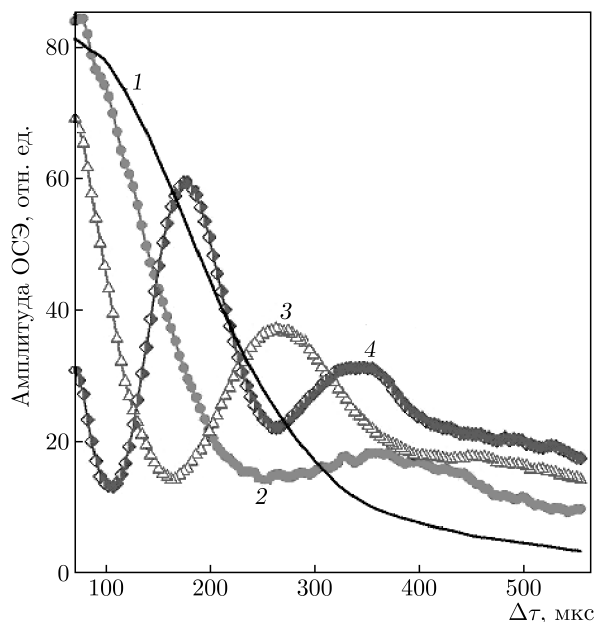


Рис. 3. Огибающие спинового эха для линии перехода ν_1 в спектре ЯКР ^{121}Sb соединения Na_3SbS_3 (табл. 3) во внешних магнитных полях: 1 — $H_{ext} = 0$, 2 — $H_{ext} = 0.9$ Э, 3 — $H_{ext} = 1.5$ Э, 4 — $H_{ext} = 3$ Э

(рис. 1) [38]. Удлинение T_2 косвенно подтверждает альтернативный механизм реализации магнитоэлектрического эффекта — при наличии H_{ext} или парамагнитных примесей нарушается условие резонанса для туннелирования дырки с переворотом спина.

Учитывая интерес исследователей к халькогенидам сурьмы и висмута, мы решили также изучить поведение спектральных параметров этих халькогенидов во внешних магнитных полях. Было обнаружено, что линия перехода ν_2 в спектре ЯКР ^{121}Sb соединения Na_3SbS_3 ($\eta = 0$, табл. 3), показала аналогичное поведение во внешнем магнитном поле: интенсивность резонансного сигнала увеличивалась с увеличением H_{ext} (рис. 2).

Это дает основание предполагать, что локальное магнитное поле существует и в Na_3SbS_3 . Кроме того, для резонанса, отнесенного к переходу ν_1 в спектре ЯКР ^{121}Sb этого соединения, наблюдалась необычная картина глубоких осцилляций в самых слабых внешних магнитных полях (рис. 3). Следует предположить, что подобные осцилляции также являются следствием существования в этом соединении локального магнитного поля, поскольку они никогда прежде не наблюдались в соединениях без аномалий в магнитных свойствах.

Подобные глубокие осцилляции ОСЭ в очень слабых (до 3 Э) внешних магнитных полях были обнаружены и в спектре ЯКР Sb_2S_3 (рис. 4). Кроме

того, ОСЭ для линии ν_1 (1) в спектре ЯКР ^{123}Sb соединения Sb_2S_3 отчетливо показали удлинение T_2 во внешнем магнитном поле (рис. 5). Последнее наблюдение подтверждает предположение авторов работы [28] о наличии слабого локального магнитного поля в Sb_2S_3 .

Аналогичные эксперименты, проведенные для Bi_2S_3 , также выявили признаки существования локального магнитного поля в этом соединении: во внешних магнитных полях происходило удлинение T_2 (рис. 6, 7).

Образцы Sb_2S_3 и Bi_2S_3 , использованные в этом эксперименте, представляли собой порошки с неоднородными широкими линиями, поэтому оценка величины локального магнитного поля в них могла быть довольно сложной. В порошковых образцах $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ и других соединений висмута, приведенных в табл. 1, а также в образцах BiSbO_4 и $\text{Bi}_4\text{Si}_3\text{O}_{12}$ [26] расщепления линий в нулевом поле значительно превышали ширину линии и были отчетливо видны. Это позволило оценить значения H_{loc} в этих соединениях (60–250 Гс [21]). Для выявления гораздо более слабых локальных магнитных полей, сравнимых с земным магнитным полем, была разработана компьютерная модель потенциала кристаллического поля и квадрупольного спинового эха [21, 24]. Она была основана на формализме матрицы плотности и учитывала свойства симметрии тензора ГЭП [41]. С помощью этого подхода были выявлены слабые (в пределах неоднородного уширения) расщепления линий в виде низкочастотных модуляций кривых ОСЭ. Процедуры оценки величины локальных магнитных полей в монокристаллах $\text{Bi}_3\text{V}_5\text{O}_{12}$ ($H_{loc} \sim 2.5$ Гс [24]) и CdSb ($H_{loc} \sim 10$ Гс [42]) были достаточно сложными и трудоемкими. Характерные особенности спектров ЯКР, свидетельствующие об аномалиях магнитных свойств Sb_2S_3 и Bi_2S_3 , указывают на значения H_{loc} в этих соединениях, которые едва ли сильнее, чем в перечисленных выше соединениях. Тем не менее их наличие, вероятно, следует учитывать при интерпретации экспериментов, направленных на выявление свойств материалов на основе этих соединений.

Имеющиеся в литературе данные о физических свойствах Sb_2S_3 и Bi_2S_3 [43–45] свидетельствуют о том, что в данных соединениях реализуется механизм возникновения локальных магнитных полей, аналогичный приведенному выше механизму для оксидных висмутовых соединений. Наиболее сильные диэлектрические аномалии, подтверждающие наличие сегнетоэлектрического фазового перехода при температуре 420 К, были выявлены у Sb_2S_3 .

Таблица 3. Спектр ЯКР $^{121,123}\text{Sb}$ соединения Na_3SbS_3 при температуре 77 К [17]

Соединение	Изотоп	Частоты переходов, МГц			e^2Qq/h , МГц	η , %
		1/2–3/2	3/2–5/2	5/2–7/2		
Na_3SbS_3	^{121}Sb	54.09	108.54		361.2	0.0
	^{123}Sb	32.78	65.88	98.81	460.5	0.0

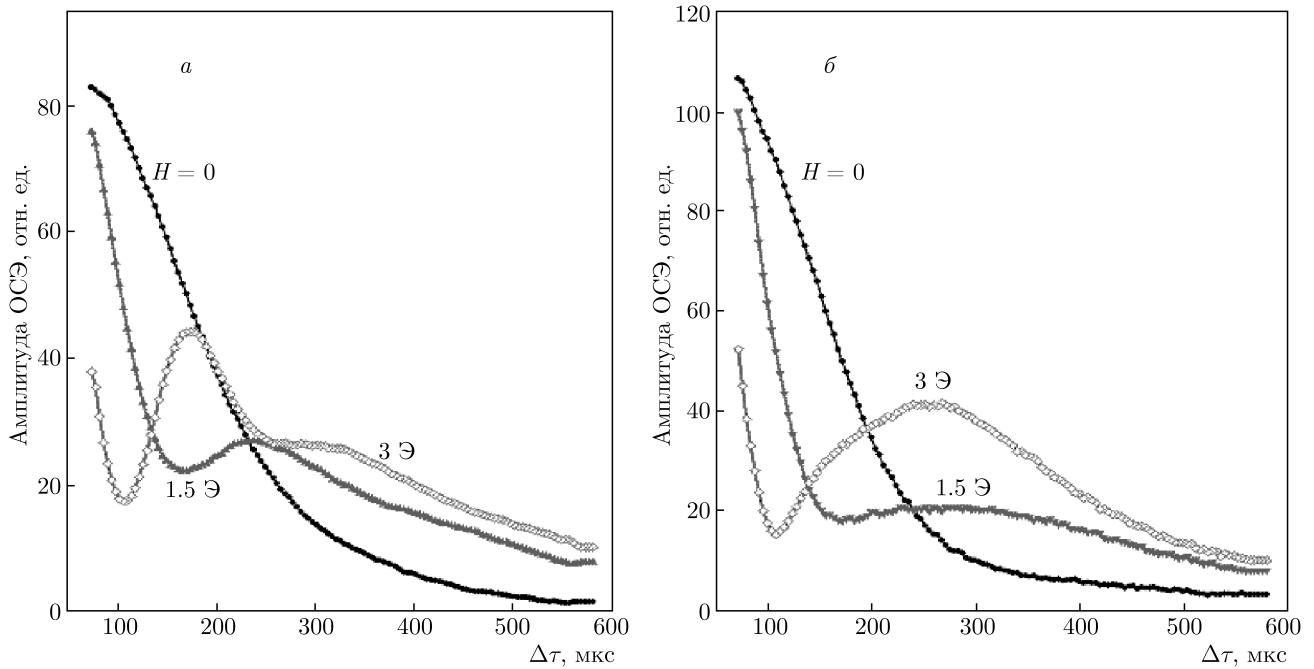


Рис. 4. Огибающие спинового эха для линий переходов ν_1 (1) (а) и ν_1 (2) (б) в спектре ЯКР ^{121}Sb соединения Sb_2S_3 (табл. 2) во внешних магнитных полях указанных напряженностей [28]

Поскольку кристаллическая симметрия $Pnma$ (D_{2h}^{16}) запрещает наличие сегнетоэлектрического порядка в кристалле, в работах [43–45] активно обсуждался вопрос о структурном фазовом переходе $Pnma-Pna2_1$ (C_{2v}^9) в области температур 420 К, сильно зависящем от наличия примесей и дефектов в кристалле Sb_2S_3 . Однако обе точечные группы, D_{2h} и C_{2v} , допускают наличие магнитных классов D_{2h} (D_2), D_{2h} (C_{2v}), C_{2v} (C_s) и C_{2v} (C_2), разрешающих магнитоэлектрический эффект [36]. У Bi_2S_3 , несмотря на наличие диэлектрических аномалий, изменения орторомбической структуры $Pnma$ не были выявлены, вследствие чего Bi_2S_3 характеризуется как слабо полярное вещество [43–45]. Заметим, что кубическая кристаллическая структура $P2_13$ (T^4) соединения Na_3SbS_3 [46] также имеет маг-

нитный класс T , допускающий существование магнитоэлектрического эффекта [36].

4. ВЫВОДЫ

Оксидные соединения висмута (III), которые условно считаются диамагнетиками, образуют довольно ограниченную группу. Многие из них относятся к кристаллохимическому классу фаз Ауривиллиуса, состоящих из слоев $[\text{Bi}_2\text{O}_2]$, чередующихся с перовскитоподобными слоями. Любые добавления новых членов в этот класс казались нам важными и интересными, и мы проанализировали параметры квадрупольных взаимодействий нового класса, идущего от оксидных соединений висмута к халь-

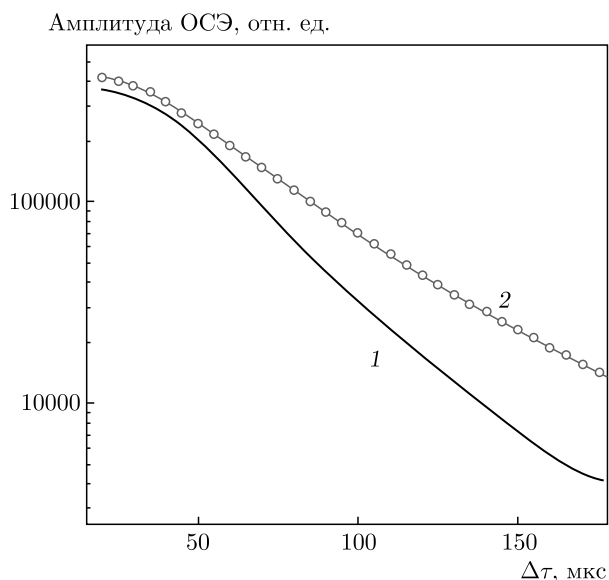


Рис. 5. Огибающие спинового эха (в логарифмическом масштабе) для линии перехода ν_1 (1) в спектре ЯКР ^{123}Sb соединения Sb_2S_3 (табл. 2) во внешних магнитных полях: 1 — $H_{ext} = 0$, 2 — $H_{ext} = 40$ Э

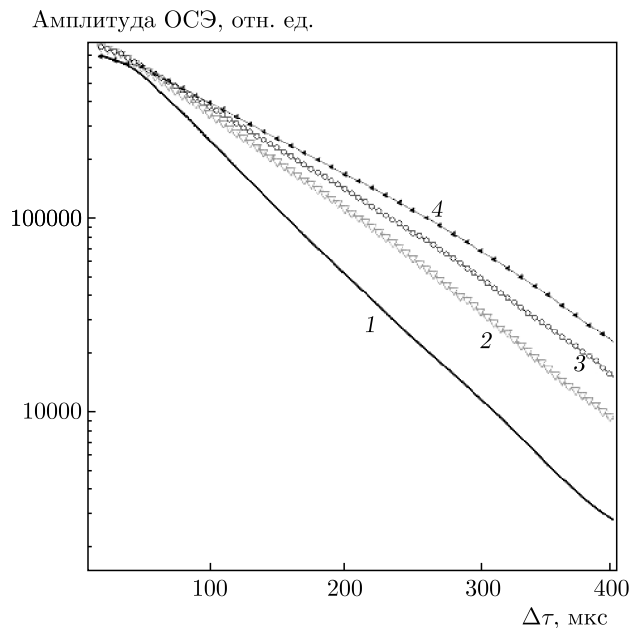


Рис. 6. Огибающие спинового эха (в логарифмическом масштабе) для линии перехода ν_2 (1) в спектре ЯКР ^{209}Bi соединения Bi_2S_3 (табл. 2) во внешних магнитных полях H_{ext} : 1 — $H_{ext} = 0$, 2 — $H_{ext} = 10$ Э, 3 — $H_{ext} = 15$ Э, 4 — $H_{ext} = 30$ Э

Амплитуда ОСЭ, отн. ед.

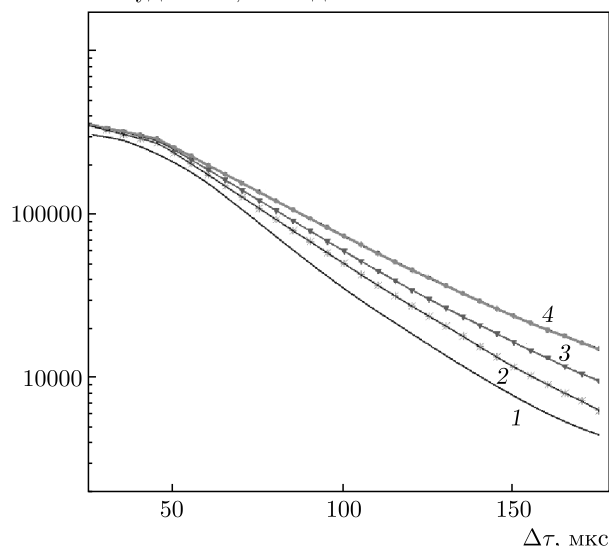


Рис. 7. Огибающие спинового эха (в логарифмическом масштабе) для линии перехода ν_1 (2) в спектре ЯКР ^{209}Bi соединения Bi_2S_3 (табл. 2) во внешних магнитных полях H_{ext} : 1 — $H_{ext} = 0$, 2 — $H_{ext} = 10$ Э, 3 — $H_{ext} = 15$ Э, 4 — $H_{ext} = 40$ Э

когенидам Sb_2S_3 , Bi_2S_3 и Na_3SbS_3 , тем более что свойства первых двух при высоких давлениях сейчас представляют большой интерес для исследователей. Результаты наших экспериментов ЯКР при атмосферном давлении показали, что спектральные параметры ЯКР всех трех соединений отражают необычные магнитные свойства — удлинение времени спин-спиновой релаксации (T_2) во внешнем магнитном поле, что свидетельствует о существовании в этих соединениях слабых локальных магнитных полей (не более 10 Гс).

ЛИТЕРАТУРА

1. L. Dai, K. Liu, H. Li et al., Phys. Rev. B **97**, 024103 (2018).
2. S. Nakajima, J. Phys. Chem. Sol. **24**, 479 (1963).
3. T. L. Anderson and H. B. Krause, Acta Cryst. B **30**, 1307(1974).
4. L. F. Lundergaard, E. Makovicky, T. Boffa-Balaran et al., Phys. Chem. Minerals **32**, 578 (2005).
5. L. F. Lundergaard, P. Miletich, T. Balic-Zunic et al., Phys. Chem. Minerals **30**, 463 (2003).
6. G. P. Voutsas, A. G. Papazoglou, P. J. Rentzeperis et al., Z. Kristallogr. **171**, 261 (1985).

7. J. Ibáñez, J. A. Sans, C. Popescu et al., *J. Phys. Chem. C* **120**, 10547 (2016).
8. A. Kyono and M. Kimata, *Am. Mineral.* **89**, 932 (2004).
9. M. R. Filip, C. E. Patrick, and F. Giustino, *Phys. Rev. B* **87**, 205125 (2013).
10. T. Ben Nasr, H. Maghraoui-Meherzi, and N. Kamoun-Turki, *J. Alloys Compd.* **663**, 123 (2016).
11. S. J. Moon, Y. Itzhaik, J. H. Yum et al., *J. Phys. Chem. Lett.* **1**, 1524 (2010).
12. R. G. S. Marquina, T. G. Sanchez, N. R. Mathews et al., *Mater. Res. Bull.* **90**, 285 (2017).
13. C. Li, J. Zhao, Q. Hu et al., *J. Alloys Compd.* **688**, 329 (2016).
14. J. A. S. Smith, *J. Chem. Education* **48**(1), 39 (1971).
15. Yu. A. Buslaev, L. Kolditz, and E. A. Kravchenko, *Nuclear Quadrupole Resonance in Inorganic Chemistry*, VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin (1987).
16. Э. А. Кравченко, Г. К. Семин, *Изв. АН СССР, Неорг. Матер.* **5**, 1161 (1969).
17. Ю. А. Буслаев, Э. А. Кравченко, И. А. Кузьмин и др., *Журнал неорг. химии* **16**, 3367 (1971).
18. А. В. Новоселова, Б. А. Поповкин, Г. Г. Господинов и др., *Проблемы кристаллологии*, МГУ, Москва (1971), с. 190.
19. E. A. Kravchenko and V. G. Orlov, *Z. Naturforsch. Phys. Sci.* **49A**, 418 (1994).
20. V. I. Nizhankovskii, A. I. Kharkovskii, and V. G. Orlov, *Ferroelectrics* **279**, 175 (2002).
21. Э. А. Кравченко, В. Г. Орлов, М. П. Шлыков, *Успехи химии* **75**, 86 (2006).
22. E. A. Kravchenko, V. G. Orlov, S. H. Fam et al., *Z. Naturforsch.* **53A**, 504 (1998).
23. E. A. Kravchenko, Yu. F. Kargin, V. G. Orlov et al., *J. Magn. Magn. Mater.* **224**, 249 (2001).
24. E. A. Kravchenko, V. G. Morgunov, Yu. F. Kargin et al., *Appl. Magn. Res.* **27**, 65 (2004).
25. E. A. Kravchenko, V. G. Orlov, and V. G. Morgunov, *Hyperfine Interact.* **180**, 437 (2007).
26. Э. А. Кравченко, А. А. Гиппиус, А. В. Ткачев и др., *ЖЭТФ* **128**, 290 (2019).
27. V. G. Orlov, M. P. Shlikov, E. A. Kravchenko et al., *Hyperfine Interact.* **159**, 173 (2005).
28. V. G. Orlov, G. S. Sergeev, and E. A. Kravchenko, *J. Magn. Magn. Mater.* **475**, 627 (2019).
29. R. F. W. Bader, *Atoms in Molecules: A Quantum Theory. International Series of Monographs on Chemistry* **22**, Oxford Science Publications, Oxford (1990).
30. C. Gatti, *Z. Kristallogr.* **220**, 399 (2005).
31. *The Quantum Theory of Atoms in Molecules. From Solid State to DNA and Drug Design*, ed. by C. F. Matta and R. J. Boyd WILEY-VCH, Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim (2007).
32. V. G. Orlov, A. A. Bush, S. A. Ivanov et al., *J. Low Temp. Phys.* **105**, 1541 (1996).
33. А. Б. Брик, И. В. Матяш, С. С. Ищенко, *ЖЭТФ* **79**, 1902 (1980).
34. W. Zhou, *J. Sol. St. Chem.* **101**, 1 (1992).
35. С. Ф. Радаев, Л. А. Мурадян, Ю. Ф. Каргин и др., *Кристаллография* **35**, 361 (1990).
36. A. S. Borovik-Romanov and H. Grimmer, *International Tables for Crystallography* (2006), Vol. D, Ch. 1.5, pp. 105–109.
37. E. A. Kravchenko, V. G. Orlov, V. G. Morgunov et al., *Hyperfine Interact.* **180**, 437 (2007).
38. Э. А. Кравченко, В. Г. Моргунов, В. Г. Орлов и др., *Письма в ЖЭТФ* **86**, 337 (2007).
39. E. A. Kravchenko, T. Asaji, V. G. Orlov et al., *Sol. St. Commun.* **148**, 319 (2008).
40. V. G. Orlov, E. A. Kravchenko, T. Asaji et al., *Hyperfine interact.* **197**, 65 (2010).
41. V. G. Orlov, *J. Magn. Magn. Matter.* **61**, 337 (1986).
42. V. G. Orlov, M. P. Shlikov, E. A. Kravchenko et al., *Hyperfine Interact.* **159**, 173 (2004).
43. J. Petzelt and J. Grigas, *Ferroelectrics* **5**, 59 (1973).
44. J. Grigas, J. Meshkauskas, and A. Orliukas, *Phys. Stat. Sol. (a)* **37**, K39 (1976).
45. J. Grigas, *Ferroelectrics* **20**, 173 (1978).
46. C. Pompe and A. Pfitzner, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **639**, 296 (2013).