

ОСОБЕННОСТИ МАГНИТНОГО ПОРЯДКА В СТРУКТУРНО РАЗУПОРЯДОЧЕННОМ ГЕЛИКОИДАЛЬНОМ МАГНЕТИКЕ $\text{Cr}_{1/3}\text{NbS}_2$ ПО ДАННЫМ ЯМР НА ЯДРАХ ^{53}Cr

В. В. Оглобличев^{a}, Ю. В. Пискунов^a, Ф. Б. Мушенок^b*

^a *Институт физики металлов им. М. Н. Михеева Уральского отделения Российской академии наук
620990, Екатеринбург, Россия*

^b *Институт проблем химической физики Российской академии наук
142432, Черноголовка, Московская обл., Россия*

Поступила в редакцию 20 января 2017 г.

Представлены результаты исследования магнетика $\text{Cr}_{1/3}\text{NbS}_2$ методом ядерного магнитного резонанса (ЯМР) на ядрах ^{53}Cr в отсутствие внешнего магнитного поля. В спектре ЯМР ^{53}Cr при температуре $T = 4.2$ К выделяются две области частот $\nu_1 = 64\text{--}68$ МГц и $\nu_2 = 49\text{--}51$ МГц, которые могут быть связаны с двумя валентными состояниями иона хрома Cr^{4+} и Cr^{3+} . Получены компоненты градиента электрического поля, сверхтонкие поля и магнитный момент на атомах хрома. Данные ЯМР свидетельствуют о том, что магнитные моменты хрома лежат в плоскости ab и образуют магнитную структуру, состоящую из участков с геликоидальным магнитным порядком и участков, где этот порядок нарушается.

DOI: 10.7868/S0044451017080132

1. ВВЕДЕНИЕ

Дихалькогениды ниобия $\text{M}_{1/3}\text{NbS}_2$, интеркалированные переходными металлами М, являются хорошими модельными объектами, демонстрирующими многообразие магнитных состояний в зависимости от М: парамагнетизм ($\text{M} = \text{Ti}, \text{V}$) [1, 2], антиферромагнетизм ($\text{M} = \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}$) [2, 4], геликоидальный магнитный порядок ($\text{M} = \text{Cr}, \text{Mn}$) [1–15].

Кристаллическая структура соединения $\text{Cr}_{1/3}\text{NbS}_2$ (пространственная группа $P6_322$) образована чередующимися плоскостями ионов ниобия, расположенными в плоскости ab и разделенными двумя слоями ионов серы [1, 3, 6, 8]. Интеркалированные ионы хрома занимают упорядоченные позиции между слоями серы. Ниже температуры Кюри $T_N = 127$ К образуется геликоидальная магнитная структура, которая является результатом конкуренции симметричного гейзенберговского и антисимметричного Дзялошинского – Мория обменных взаимодействий, а также влияния одноосной магнитной анизотропии типа «легкая плоскость». В такой структуре магнитные моменты ионов

хрома, принадлежащих одному слою, упорядочены ферромагнитно и лежат в базальной плоскости ab . При перемещении вдоль кристаллографической оси c ориентация намагниченности отдельных слоев изменяется по закону $\varphi = Qz$, где φ – угол между вектором намагниченности и осью a . Волновой вектор магнитной структуры $Q = 0.013 \text{ \AA}^{-1}$ (при $H = 0$) соответствует приблизительно 40 периодам кристаллической решетки [5, 8].

Приложение магнитного поля перпендикулярно кристаллографической оси c приводит к образованию магнитной солитонной решетки (МСР), состоящей из участков соразмерной (ферромагнитной) фазы, разделенных солитонами – участками, на которых направление магнитных моментов изменяется на 360° (участки геликоидального магнитного порядка) [5]. При этом период МСР определяется внешним магнитным полем.

В целом ряде экспериментальных работ, посвященных исследованию магнитных свойств $\text{Cr}_{1/3}\text{NbS}_2$, значения температуры магнитного упорядочения варьируются от 88 до 132 К [6–11]. Такой разброс значений может быть вызван структурным разупорядочением интеркалированных ионов и чрезвычайной чувствительностью магнитных свойств к внутрислоевым и межслоевым обменным взаимодействиям. Вопрос о валентности интер-

* E-mail: ogloblichev@imp.uran.ru

калированных ионов также до сих пор остается открытым, так как в разных источниках приводятся разные значения для момента насыщения $\mu = 1.3 - 3.2\mu_B$ [3–6, 11].

Из сказанного выше следует, что выяснение реальной величины магнитного момента и валентного состояния ионов хрома в $\text{Cr}_{1/3}\text{NbS}_2$, а также влияния эффектов разупорядочения является актуальной и принципиальной задачей. Метод ядерного магнитного резонанса (ЯМР) на ядре магнитного иона, использованный в данном исследовании, представляется наиболее перспективным для решения подобных задач. Отличительной особенностью ЯМР является его локальный характер (в отличие, например, от измерений магнитной восприимчивости, теплоемкости), что позволяет получать информацию о происходящих физических процессах на атомном уровне. Так, в магнитоупорядоченных материалах частота ЯМР на исследуемом ядре определяется локальными сверхтонкими полями, которые прямо пропорциональны величине магнитного момента иона [16, 17]. Изменение валентного состояния ионов приводит к изменению величины магнитного момента, поэтому величина сверхтонкого поля в первом приближении прямо пропорциональна числу неспаренных электронов иона.

В настоящей работе представлены результаты исследования поликристаллического образца $\text{Cr}_{1/3}\text{NbS}_2$ методом ядерного магнитного резонанса на магнитных ионах хрома ^{53}Cr при температурах $T = 4.2\text{--}77$ К в нулевом внешнем магнитном поле $H = 0$.

2. ОБРАЗЦЫ И МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

В работе исследовались поликристаллические образцы $\text{Cr}_{1/3}\text{NbS}_2$. Получение этих образцов, а также результаты их исследования методами синхротронного излучения и ферромагнитного резонанса подробно описаны в работах [6, 7]. ЯМР-измерения проводились на модернизированном импульсном спектрометре SXP 4100 (фирма “Bruker”) при $T = 4.2$ К (образец находился в прямом контакте с жидким гелием) и $T = 77$ К (образец находился в прямом контакте с жидким азотом) в нулевом внешнем магнитном поле. При поиске сигнала был «просканирован» широкий диапазон частот $\nu = 25\text{--}80$ МГц.

Спектры ЯМР ^{53}Cr были получены с использованием стандартной методики спинового эха

$\tau_{\pi/2}\text{--}t_{del}\text{--}\tau_{\pi}\text{--}t_{del}\text{--}\text{эхо}$ в режиме изменения частоты облучения образца. Длительность первого импульса выбиралась $\tau_{\pi/2} = 0.5$ мкс, мощность РЧ-усилителя составляла $N = 10\text{--}30$ Вт. При записи спектров с шириной, большей полосы частот, возбуждаемой РЧ-импульсом, применялось суммирование массива сигналов, накопленных в требуемом частотном диапазоне с шагом $\Delta\nu = 100$ кГц. Измерения ЯМР-спектров проводились при задержках между импульсами $t_{del} = 40\text{--}60$ мкс.

Время спин-спиновой релаксации измерялось при изменении задержки между импульсами t_{del} в интервале $t_{del} = 0.030\text{--}5$ мс. Время спин-решеточной релаксации T_1 измерялось методом инвертирования и последующего восстановления ядерной намагниченности. При измерении T_1 использовалась импульсная последовательность $\tau_{\pi}\text{--}t_{inv}\text{--}\tau_{\pi/2}\text{--}t_{del}\text{--}\tau_{\pi}\text{--}t_{del}\text{--}\text{эхо}$ при постоянной задержке $t_{del} = 40$ мкс в интервале $t_{inv} = 0.050\text{--}60$ мс. Времена спин-спиновой и спин-решеточной релаксации обрабатывались экспоненциальными зависимостями соответственно $M(2t_{del}) = M \exp(-2t_{del}/T_2)$ и $M(t_{inv}) = M_0 - M \exp(-t_{inv}/T_1)$. Время повторения экспериментов составляло $5T_1$.

Для расчета формы линий ЯМР, полученных в магнитоупорядоченной фазе, использовалась программа моделирования спектров [17–19], численно рассчитывающая форму линии на основе полного гамильтониана ядерной системы с учетом зеемановского, квадрупольного вкладов и пространственной ориентации магнитных моментов атомов хрома.

3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Сложность наблюдения ЯМР на магнитном ионе хрома Cr^{3+} в упорядоченном состоянии обусловлена малым природным содержанием ЯМР-изотопа ($^{53}\text{Cr} - 9.5\%$) и обычно очень короткими временами спин-спиновой релаксации. Тем не менее нам удалось наблюдать ЯМР ^{53}Cr в исследуемом соединении.

В общем случае, в спектре ЯМР ^{53}Cr (спин $^{53}I = 3/2$, $^{53}\gamma = 0.24064$ МГц/кЭ) должно наблюдаться $2I = 3$ линии: одна, соответствующая центральному переходу ($m_I = -1/2 \leftrightarrow 1/2$), и две сателлитных, соответствующие переходам ($m_I = -3/2 \leftrightarrow -1/2$) и ($m_I = 1/2 \leftrightarrow 3/2$) (рис. 1а). Такая структура спектров обусловлена взаимодействием квадрупольного момента ядер ^{53}Cr ($e^{53}Q = 0.0285 \cdot 10^{-24}$ см²) с градиентом электрического поля (ГЭП) V_{ii} , создаваемым зарядовым окружением. Зависимость резонансной частоты перехода ($m \rightarrow$

Таблица. Параметры пяти линий при моделировании экспериментальных спектров ЯМР ^{53}Cr

Линия	1		2		3		4		5	
T , К	4.2	77	4.2	77	4.2	77	4.2	77	4.2	77
ν_Q , МГц	1.23	1.22	1.20	1.20	1.20	1.20	1.08	1.17	0.507	1.08
ν , МГц	66.66	56.53	65.31	55.56	66.42	56.82	49.91	38.26	50.13	38.57
$h_{loc,hf}$, кГц	-277.0	-234.9	-271.4	-230.9	-276.0	-236.1	-207.4	-159.0	-208.3	-160.3
T_1 , мс	2.28	0.356	—	—	—	—	3.34	0.37	—	—
T_2 , мкс	541	110	—	—	—	—	710	65	—	—
θ	90°	90°	90°	90°	90°	90°	—	—	90°	15°

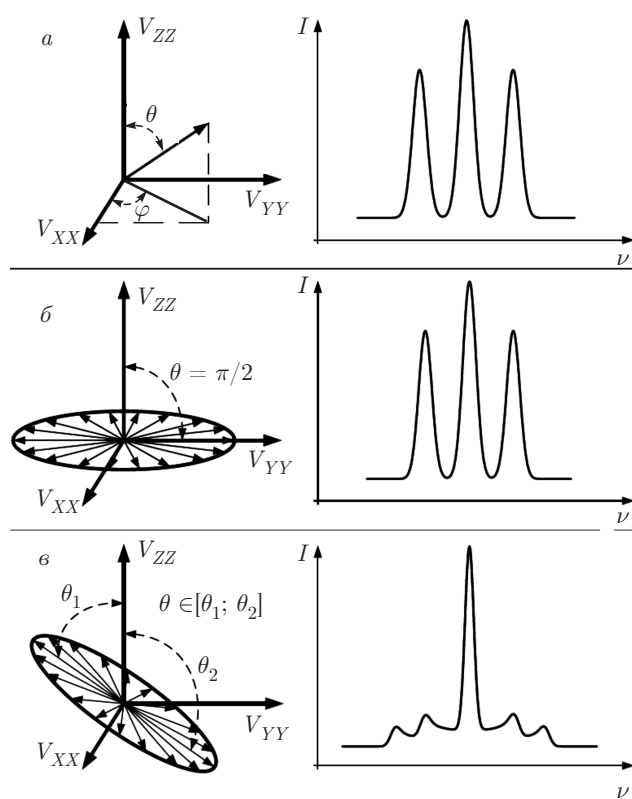


Рис. 1. Характерные спектры ЯМР для ^{53}Cr в зависимости от угла θ (выражение (1)), а — ферромагнитный случай ($\theta = \text{const}$), б — магнитоупорядоченная фаза с геликоидальной магнитной структурой, лежащей в плоскости, перпендикулярной главной оси ГЭП V_{ZZ} ($\theta = \pi/2$), в — произвольно ориентированной относительно осей ГЭП (θ меняется в пределах от θ_1 до θ_2)

$\rightarrow m - 1$) ядер со спином I и асимметричным тензором ГЭП ($\eta = (V_{YY} - V_{XX})/V_{ZZ} \neq 0$) от углов θ и φ во внешнем магнитном поле имеет вид [20, 21]

$$\nu(m \rightarrow m - 1) = \nu_0 - \frac{\nu_Q}{2} \left(m - \frac{1}{2} \right) \times (3 \cos^2 \theta - 1 - \eta \sin^2 \theta \cdot \cos 2\varphi), \quad (1)$$

где $\nu_Q = 3eV_{ZZ}Q/2I(2I - 1)h$ — квадрупольная частота, h — постоянная Планка, θ — угол между направлением внешнего магнитного поля H и главной осью ГЭП (V_{ZZ}), φ — угол между проекцией направления магнитного поля на плоскость XY и осью ГЭП (V_{XX}).

Роль внешнего магнитного поля, определяющего частоту ЯМР, в нашем случае играет локальное магнитное поле \mathbf{h}_{loc} . В общем случае локальное поле на ядре определяется дипольным полем $\mathbf{h}_{loc,dip}$, создаваемым соседними магнитными моментами, и сверхтонким полем $\mathbf{h}_{loc,hf}$ (СТП), обусловленным магнетизмом собственных неспаренных $3d^3$ -электронов и переносом спиновой поляризации от ближайшего магнитного окружения [16–21]

$$\mathbf{h}_{loc} = \mathbf{h}_{loc,hf} + \mathbf{h}_{loc,dip}. \quad (2)$$

Поскольку величина дипольного поля $\mathbf{h}_{loc,dip}$ на два–три порядка меньше сверхтонкого поля $\mathbf{h}_{loc,hf}$, им в первом приближении можно пренебречь. Сверхтонкое поле $\mathbf{h}_{loc,hf}$ на ядре иона Cr [15, 16, 21] задается выражением

$$\mathbf{h}_{loc,hf} = g\mu_B AS, \quad (3)$$

где $g\mu_B S$ — среднее значение магнитного момента, S — электронный спин, g — g -фактор для Cr^{3+} , A — константа сверхтонкого взаимодействия. Основной вклад в сверхтонкое поле на ядре будут вносить собственные неспаренные $3d$ -электроны. Поле, создаваемое такими электронами, противоположно направлению спину иона, т. е. отрицательно [16].

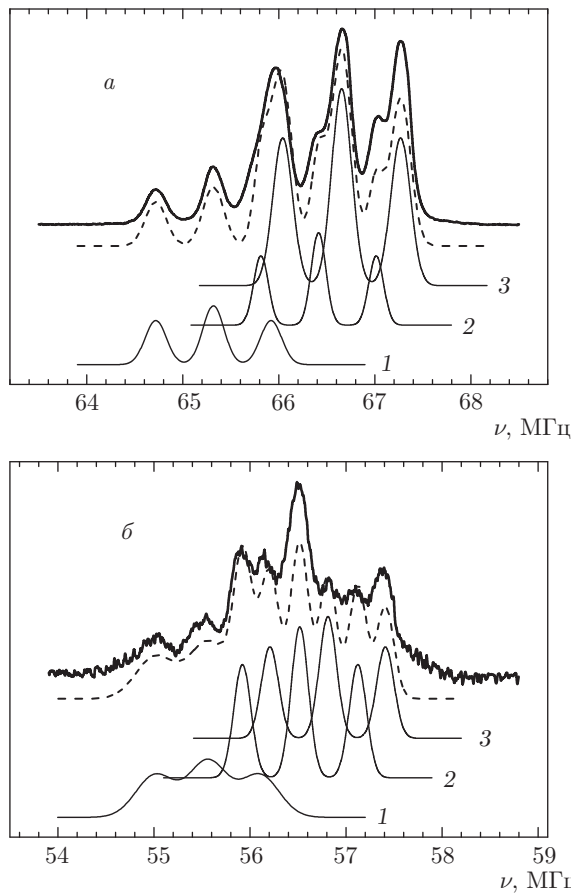


Рис. 2. Спектр ЯМР ^{53}Cr в $\text{Cr}_{1/3}\text{NbS}_2$ при двух температурах — $T = 4.2$ К (а) и $T = 77$ К (б) — в нулевом внешнем магнитном поле. Штриховой линией показан результат моделирования экспериментального спектра тремя квадрупольно расщепленными линиями

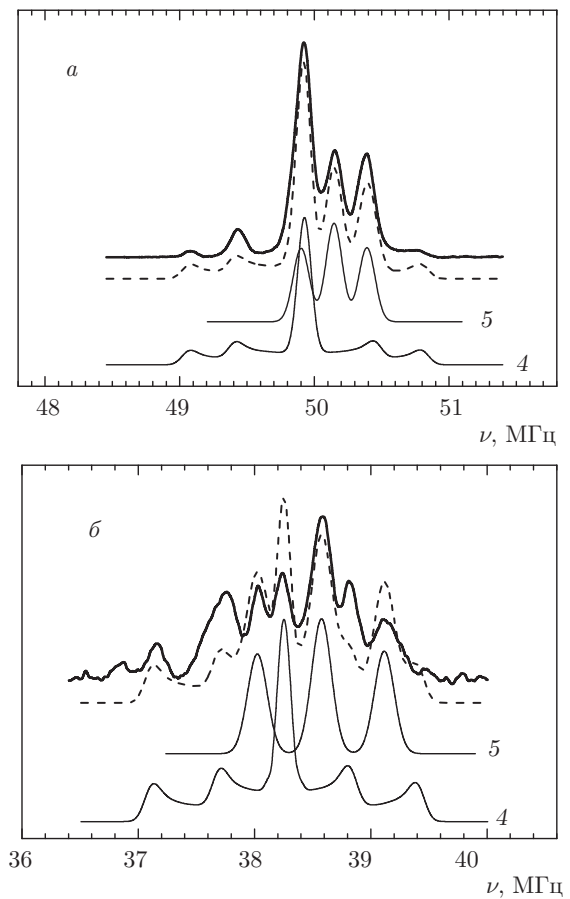


Рис. 3. Спектр ЯМР ^{53}Cr в $\text{Cr}_{1/3}\text{NbS}_2$ при двух температурах — $T = 4.2$ К (а) и $T = 77$ К (б) — в нулевом внешнем магнитном поле. Штриховой линией показан результат моделирования экспериментального спектра тремя квадрупольно расщепленными линиями

На рис. 2а и 3а представлен спектр ЯМР ^{53}Cr в структурно разупорядоченном поликристаллическом образце $\text{Cr}_{1/3}\text{NbS}_2$ в нулевом внешнем магнитном поле при $T = 4.2$ К. В спектре можно выделить две области частот, в которых наблюдается сигнал: $\nu_1 = 64\text{--}68$ МГц и $\nu_2 = 49\text{--}51$ МГц.

Сигнал ЯМР в области частот $\nu_1 = 64\text{--}68$ МГц является характерным для атомов Cr^{3+} в октаэдрическом окружении [22–25]. Используя выражение (1), спектр ЯМР хрома можно описать суперпозицией трех квадрупольно расщепленных линий 1, 2, 3 с параметрами, представленными в таблице. Для вычисления магнитного момента атомов хрома были взяты среднее значение сверхтонкого поля трех линий $|\mathbf{h}_{loc,hf}| = \nu/^{53}\gamma \approx 275(4)$ кЭ и константа сверхтонкого взаимодействия $A = -97.6$ кЭ/ μ_B [22]. Таким образом, из формулы (3) получим значение $\mu = 2.82\mu_B$, которое хорошо согласуется с результата-

ми измерения статической намагниченности [5, 10].

Для вычисления тензора градиента электрического поля (ГЭП) $V_{\alpha\beta}$ ($\alpha, \beta = x, y, z$), определения осей ГЭП, квадрупольной частоты $\nu_Q \propto V_{ZZ}$ (уравнение (1)) использовалась модель точечных зарядов (МТЗ) с учетом искажений замкнутых электронных оболочек (с учетом множителей Штернхаймера [20, 21, 26]):

$$V_{\alpha\beta} = V_{\alpha\beta}^0(1 - \gamma_\infty), \quad (4)$$

где γ_∞ — антиэкранирующий множитель Штернхаймера, равный -8.81 для $^{53}\text{Cr}^{3+}$ [26]. В данной модели каждый атом представляет собой материальную точку с некоторым зарядом: ион Cr — « $+3e$ », ион Nb — « $+3e$ », ион S — « $-2e$ ». Модель МТЗ предполагает вычисление вторых производных $V_{\alpha\beta}$ ($\alpha, \beta = x, y, z$) от потенциала $V = e/r$, создавае-

мого атомом с зарядом e на расстоянии r от точки, где считался ГЭП. Для построения кристаллической решетки использовались координаты атомов элементарной ячейки и элементарных трансляций из работы [7]. Количество учитываемых атомов определялось сферой с задаваемым радиусом R . Критерий выбора радиуса заключался в следующем: $\{V_{ZZ}(R + \delta) - V_{ZZ}(R)\}/V_{ZZ}(R) < 0.01$, где δ — шаг. Изначально тензор ГЭП вычислялся в системе координат осей кристалла, затем для определения осей ГЭП приводился к диагональному виду, т. е. находилась матрица поворота из системы координат осей кристалла в систему координат главных осей ГЭП. Анализ результатов показал, что главная ось ГЭП V_{ZZ} направлена вдоль оси c , параметр асимметрии $\eta = (V_{YY} - V_{XX})/V_{ZZ}$ близок к нулю, а величина квадрупольной частоты $\nu_Q^{calc} \approx 2$ МГц.

В магнитоупорядоченной фазе с геликоидальным магнитным порядком $\text{Cr}_{1/3}\text{NbS}_2$ спектр ЯМР ^{53}Cr может состоять из трех линий (рис. 1б), соответствующих центральному переходу и спутникам, только если главная ось ГЭП V_{ZZ} перпендикулярна локальному магнитному полю \mathbf{h}_{loc} , т. е. при $\theta = 90^\circ$ (см. выражение (1)). В ином случае, при $\theta \neq 90^\circ$ и вращении \mathbf{h}_{loc} вокруг оси ГЭП V_{ZZ} , угол θ будет варьироваться, что приведет к значительному уширению спутничных линий, при этом ширина линии, соответствующей центральному переходу, останется практически неизменной (рис. 1в) [27]. Поскольку в модели точечных зарядов было получено, что $V_{ZZ} \parallel c$, можно обоснованно утверждать, что магнитные моменты ионов хрома лежат в плоскости ab . Данное утверждение полностью согласуется с результатами магнитометрии и нейтронографии [1–6].

Наличие нескольких линий в спектре ЯМР ^{53}Cr свидетельствует о наличии дефектов в кристаллической структуре исследуемого соединения. В работе [6] установлено, что в структурно разупорядоченных кристаллах $\text{Cr}_{1/3}\text{NbS}_2$ присутствуют три позиции атомов хрома с независимыми заселенностями. Другой причиной существования трех линий может являться наличие атомов хрома, находящихся в областях, где нарушается однородная геликоидальная магнитная структура. В этом случае изменяется \mathbf{h}_{loc} на позициях ионов хрома в кристалле.

Помимо сигнала ЯМР ^{53}Cr в диапазоне частот $\nu_1 = 64$ – 68 МГц (рис. 2а) также наблюдается дополнительный сигнал в диапазоне $\nu_2 = 48$ – 52 МГц (рис. 3а) со средними значениями $|h_{loc, hf}| = \nu/^{53}\gamma = = 207.7(2)$ кЭ и магнитным моментом $\mu \approx 2.1\mu_B$. Разница между сверхтонкими полями первой ν_1 и второй ν_2 областей частот составляет 67 кЭ. Эта ве-

личина близка к величине поля 97.6 кЭ, которое создается одним $3d$ -электроном на ядре. Другими словами, ядра хрома, которые дают сигнал в области частот ν_2 , находятся в состоянии, близком к валентному состоянию Cr^{4+} [25].

Спектр ЯМР ^{53}Cr в области $\nu_2 = 48$ – 52 МГц может быть описан как суперпозиция двух линий 4 и 5 (рис. 3а). Форма линии 4 является характерной для магнитных фаз, в которых возникает несоизмеримая геликоидальная структура [17–19, 27]. Возникновение такой формы линии возможно при выходе плоскости вращения магнитных моментов из плоскости ab (рис. 1в). В этом случае угол θ в выражении (1) будет непрерывно принимать значения от θ_1 до θ_2 в силу несоизмеримой геликоидальной магнитной структуры и, как следствие, будет наблюдаться значительное уширение спутничных линий в спектре хрома относительно центрального перехода (рис. 1в).

Другой возможной причиной возникновения линии ЯМР, подобной линии 4, является наличие позиций хрома, отличных от симметрии основного состояния хрома Cr^{3+} в $\text{Cr}_{1/3}\text{NbS}_2$. В этих позициях магнитные моменты хрома лежат в плоскости ab , но нарушается симметрия ГЭП и, как следствие, изменяется направление оси ГЭП V_{ZZ} (V_{ZZ} не параллельно кристаллографической оси c). Таким образом, сигнал от ядер ионов Cr^{4+} позволяет нам отличить геликоидальный магнитный порядок от какого-либо другого, поскольку направление V_{ZZ} не совпадает с нормалью к плоскости упорядочения этих ионов. Если предположить микроскопически равномерное распределение ионов Cr^{4+} по кристаллу, то логично считать, что ионы Cr^{3+} также включены в образование геликоидальной магнитной структуры, с той лишь разницей, что все магнитные моменты последних имеют $\theta = 90^\circ$.

Что же касается формы линии 5, то она подобна форме линий 1–3: центральный переход и две спутничных линии. Для получения дополнительной информации было проведено сравнение спектров при разных температурах. На рис. 2б и 3б представлены спектры ЯМР ^{53}Cr при температуре $T = 77$ К.

Повышение температуры приводит к существенному сдвигу линий 1–3 в область более низких частот, оставляя, однако, неизменным расстояние между спутничными линиями. Это свидетельствует о том, что магнитные моменты Cr^{3+} остаются лежать в плоскости ab , а среднее локальное поле на исследуемом ядре в результате возрастания тепловых флуктуаций магнитных моментов Cr^{3+} уменьшается.

Линия 4 при повышении температуры также сохраняет форму, характерную для магнитных фаз, с несоизмеримой геликоидальной структурой [17–19, 26], при этом расстояние между особенностями линии также существенно не изменяется.

У линии 5 при $T = 77$ К увеличивается расстояние между спутными линиями. Такой эффект может быть достигнут в результате структурного перехода, при котором происходит увеличение значения ГЭП V_{ZZ} и, как следствие, увеличение квадратурной частоты ν_Q и/или уменьшение угла θ между главной осью ГЭП V_{ZZ} и внутренним локальным полем (формула (1)). Однако в экспериментах по измерению намагниченности в исследованиях методами синхротронного излучения ферромагнитного резонанса, выполненных на образцах, используемых в данной работе, такие структурные переходы обнаружены не были [6, 7]. Кроме того, отсутствуют сведения о таких переходах в других литературных источниках [8–12].

Увеличение расстояния между спутными линиями может также иметь место при выходе магнитных моментов ионов хрома из плоскости ab . В этом случае должна возникать ненулевая компонента намагниченности вдоль оси c , что и наблюдается в эксперименте [6, 7]. При этом уменьшение угла θ достигается не изменением ГЭП в системе, а изменением направления спинов относительно осей ГЭП. Сохранение трехпиковой структуры линии ЯМР означает равенство угла θ для всех магнитных моментов ионов хрома. При этом невозможно однозначно определить, какая из магнитных структур, характеризующихся равенством угла θ для всех магнитных моментов в системе, соответствует линии 5. Это может быть коническая соизмеримая или несоизмеримая с решеткой магнитная структура, а возможно, обычная ферро- или антиферромагнитная структура с легкой плоскостью намагничивания, отличной от плоскости ab . Однако можно точно говорить о том, что эта структура не является плоскостной геликоидальной, так как в этом случае линия 5 трансформировалась бы в линию, подобную показанной на рис. 1в. Эту неопределенность можно разрешить путем исследования методами ЯМР монокристаллов $\text{Cr}_{1/3}\text{NbS}_2$ во внешнем магнитном поле, что планируется сделать в дальнейшем.

И все же мы предполагаем, что линия 4 соответствует ядрам хрома, которые находятся в областях с геликоидальной магнитной структурой, а атомы хрома, дающие сигнал в линию 5, находятся в областях, в которых имеет место нарушение однородного магнитного порядка в кристалле. Такое искаже-

ние магнитной структуры подобно магнитной солитонной решетке, состоящей из участков соразмерной (ферромагнитной) фазы, разделенных солитонами — участками, на которых направление магнитных моментов изменяется на 360° (участки геликоидального магнитного порядка). Возникновение такого порядка и соответствующей ей модели обсуждается в работах [8–12].

4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, в данной работе методами ЯМР ^{53}Cr исследована магнитоупорядоченная фаза поликристаллического образца $\text{Cr}_{1/3}\text{NbS}_2$ в нулевом внешнем магнитном поле при температурах $T = 4.2$ К и $T = 77$ К. Структурное разупорядочение $\text{Cr}_{1/3}\text{NbS}_2$ приводит к образованию в образце различных (как минимум двух) валентных состояний ионов хрома: Cr^{4+} и Cr^{3+} . Полученные данные ЯМР свидетельствуют о том, что магнитные моменты хрома Cr^{3+} лежат в плоскости ab и образуют геликоидальную магнитную структуру. Ионы Cr^{4+} образуют магнитную структуру, состоящую из участков с геликоидальным магнитным порядком и участков, где этот порядок нарушается. Причиной образования такой магнитной решетки в нулевом внешнем магнитном поле являются кристаллографически неэквивалентные позиции и различные валентные состояния ионов хрома, которые разрывают межплоскостные связи, нарушая образование однородной геликоидальной магнитной структуры и уменьшая температуру магнитного упорядочения.

Работа выполнена в рамках государственного задания ФАНО России (тема «Спин», № 01201463330) при частичной поддержке РФФИ (проект № 15-02-02000).

ЛИТЕРАТУРА

1. F. Hulliger and E. Pobitschka, J. Sol. St. Chem. **1**, 117 (1970).
2. Y. Kousaka, Y. Nakao, J. Kishine et al., Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. A **600**, 250 (2009).
3. S. S. P. Parkin, E. A. Marseglia, and P. J. Brown, J. Phys. C: Sol. St. Phys. **16**, 2765 (1983).
4. S. S. P. Parkin and R. H. Friend, Phil. Mag. B **41**, 65 (1980).

5. T. Miyadai, K. Kikuchi, H. Kondo et al., *J. Phys. Soc. Jpn.* **52**, 1394 (1983).
6. V. Dyadkin, F. Mushenok, A. Bosak et al., *Phys. Rev. B* **91**, 184205 (2015).
7. F. B. Mushenok, *Phys. Sol. St.* **55**, 2482 (2013).
8. Y. Togawa, T. Koyama, K. Takayanagi et al., *Phys. Rev. Lett.* **108**, 107202 (2012).
9. Y. Togawa, Y. Kousaka, S. Nishihara et al., *Phys. Rev. Lett.* **111**, 197204 (2013).
10. D. Yoshizawa, J. Kishine, Y. Kousaka et al., *Phys. Proc.* **75**, 926 (2015).
11. N. J. Ghimire, M. A. McGuire, D. S. Parker et al., *Phys. Rev. B* **87**, 104403 (2013).
12. B. J. Chapman, A. C. Bornstein, N. J. Ghimire et al., *Appl. Phys. Lett.* **105**, 072405 (2014).
13. A. P. Tankeev, M. A. Borich, and V. V. Smagin, *Phys. Met. Metallogr.* **115**, 1112 (2014).
14. A. P. Tankeev, M. A. Borich, and V. V. Smagin, *Phys. Met. Metallogr.* **115**, 232 (2014).
15. А. С. Боровик-Романов, Б. С. Думеш, С. В. Петров, А. М. Тихонов, *ЖЭТФ* **113**, 352 (1998).
16. A. Freeman and R. Frankel, *Hyperfine Interactions*, Academic Press, New York, London (1967).
17. А. Ф. Садыков, А. П. Геращенко, Ю. В. Пискунов и др., *ЖЭТФ* **142**, 753 (2012).
18. А. Ф. Садыков, А. П. Геращенко, Ю. В. Пискунов и др., *ЖЭТФ* **146**, 990 (2014).
19. A. G. Smol'nikov, V. V. Ogloblichev, S. V. Verkhovskii et al., *Phys. Met. Metallogr.* **118**, 143 (2017).
20. A. Abragam, *The Principles of Nuclear Magnetism*, Clarendon Press, Oxford (1961).
21. C. P. Slichter, *Principles of Magnetic Resonance*, Harper & Row, New York (1963).
22. M. Rubinstein, G. Stauss, and J. Krebs, *Phys. Lett.* **12**, 302 (1964).
23. E. Jedryka, S. Nadolski, and M. Wojcik, *J. Magn. Magn. Mater.* **40**, 303 (1984).
24. R. W. Terhune, J. Lambe, C. Kikuchi et al., *Phys. Rev.* **123**, 1265 (1961).
25. Z. H. Han, J. I. Budnick, W. A. Hines et al., *J. Phys.: Condens. Matter* **17**, 1193 (2005).
26. R. P. Gupta and S. K. Sen, *Phys. Rev. A* **8**, 1169 (1973).
27. R. Blinc, *Phys. Rep.* **79**, 331 (1981).