

В. СЕМАН, А. КУЗНЕЦОВ

## ЭЛЕКТРОННЫЙ ПАРАМАГНИТНЫЙ РЕЗОНАНС ХРОМА В СУЛЬФИДЕ КАЛЬЦИЯ

Исследованы спектры электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) ионов  $\text{Cr}^{3+}$  и  $\text{Cr}^{2+}$  в поликристаллическом  $\text{CaS}$ . Малая ширина линий поглощения и отсутствие начального расщепления основного уровня  $^4F_{3/2}$  свидетельствуют о том, что ионы  $\text{Cr}^{3+}$  расположены в электрическом поле октаэдрической симметрии. Значения  $g$ -фактора и константы  $A$  сверхтонкой структуры (СТС) хромовых центров в  $\text{CaS}$  близки к значениям соответствующих параметров  $\text{Cr}^{3+}$  и  $\text{Cr}^{2+}$  в других соединениях  $\text{AlBV}_6$ . Изучена термическая стабильность центров хрома в  $\text{CaS}$ . Ионы  $\text{Cr}^{3+}$  и  $\text{Cr}^{2+}$  могут быть использованы в качестве реперных центров при определении знака рекомбинационных процессов в  $\text{CaS}$ .

### 1. Введение

К настоящему времени проведено сравнительно много исследований, посвященных парамагнитным свойствам хрома в разных веществах. В соединениях  $\text{AlBV}_6$  наиболее изученными являются ионы хрома в зарядовом состоянии  $\text{Cr}^{3+}$  и  $\text{Cr}^{2+}$ . В значительно меньшей мере исследован ЭПР ионов  $\text{Cr}^{2+}$  (см., напр., обзор [1]). Тем не менее надежно установлено, что в соединениях  $\text{AlBV}_6$ , для которых характерны сравнительно большая степень ковалентности химической связи и тетраэдрическое расположение ионов, хром замещает катионы основания и обладает зарядовым состоянием  $\text{Cr}^{2+}$ . При возбуждении таких кристаллов ионизирующей радиацией  $\text{Cr}^{2+}$  захватывает электрон и переходит в  $\text{Cr}^{3+}$ , который легко обнаруживается и идентифицируется методом ЭПР [2-4]. В указанных кристаллах ( $\text{ZnS}$ ,  $\text{ZnSe}$ ,  $\text{ZnTe}$ ,  $\text{CdS}$ ) ионы  $\text{Cr}^{3+}$  не обнаружены.

Трехвалентное состояние свойственно ионам хрома в кристаллах с кубической симметрией кристаллической решетки и большой степенью ионности связи. ЭПР ионов  $\text{Cr}^{3+}$  в  $\text{MgO}$  детально исследовался в [5-7]. Ионы  $\text{Cr}^{3+}$  обнаружены также в  $\text{CaO}$  и  $\text{MgS}$  [8]. О наличии  $\text{Cr}^{2+}$  в таких матрицах известно только сообщение [9].

$\text{CaS}$  кристаллизуется в решетку типа  $\text{NaCl}$  и обладает смешанным типом связи, занимая по степени ионности промежуточное положение между  $\text{ZnS}$  и  $\text{MgO}$ . В настоящей работе методом ЭПР установлено, что хром встраивается в решетку  $\text{CaS}$  в виде трехзарядных ионов. В определенных условиях, например в процессе рентгеновского облучения закаленных образцов  $\text{CaS-Cr}$ , может возникать состояние  $\text{Cr}^{2+}$ , причем исходным состоянием служит  $\text{Cr}^{2+}$ .



## 2. Методика эксперимента

Исследовался ЭПР поликристаллических образцов CaS как активированных, так и неактивированных ионами хрома (в последнем случае хром содержался в CaS в виде неконтролируемой примеси). При изготовлении фосфоров использовался CaS с фазовой чистотой 95–98%. Активатор вводился в виде  $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$  путем прокаливании смеси CaS и соли хрома в атмосфере серы. Время и температура прокаливании варьировались в пределах 1–2 ч и 1000–1100°C соответственно. Спектры ЭПР регистрировались спектрометром РЭ 1301. Для облучения объектов рентгеновскими лучами использовалась установка УСР-55. Все измерения осуществлялись при температуре жидкого азота. Напряженность магнитного поля определялась измерителем магнитной индукции ИМИ-2.

## 3. Экспериментальные результаты

Ионы  $\text{Cr}^{3+}$  в CaS. Спектр ЭПР хрома в CaS показан на рис. 1, а. Он состоит из центральной линии с  $g = 1,9831 \pm 0,0005$  и квартета линий СТС с интенсивностью компонент, составляющей  $1/42 \pm 5\%$  от интенсивности центральной линии. Расстояния между линиями квартета приблизительно равны между собой ( $\Delta H = 17,2 \pm 0,1 \text{ Гс}$ ) и слегка увеличиваются с ростом напряженности магнитного поля. По нашему мнению, описанный выше спектр обусловлен ионами  $\text{Cr}^{3+}$ , замещающими  $\text{Ca}^{2+}$  в CaS.  $\text{Cr}^{3+}$  имеет электронную конфигурацию  $3d^3$  и основной терм  $^4F_{3/2}$ . В октаэдрическом поле семикратно вырожденный уровень расщепляется на орбитальный синглет  $^4A_{2g}$  и два высоколежащих триплета  $^4T_{2g}$  и  $T_{1g}$ . Основное состояние, ответственное за парамагнитный резонанс  $^4A_{2g}$ , удалено от ближайшего возбужденного состояния  $^4T_{2g}$  на интервал порядка  $10^4 \text{ см}^{-1}$  (см., напр., [5]) и поэтому может быть рассмотрено как изолированное  $^4S$  состояние с эффективным спином  $S = 3/2$ . Во внешнем магнитном поле вырождение по спину снимается, и между четырьмя подуровнями с разными  $m_s$  могут быть индуцированы три перехода, подчиняющиеся правилам отбора  $\Delta m_s = \pm 1$ .

Если симметрия октаэдрического поля не нарушена, то энергии этих переходов совпадают и в спектре ЭПР наблюдается только одна линия поглощения. В спектре, изображенном на рис. 1, а, это интенсивный сигнал с изотропным  $g$ -фактором, равным 1,9831. СТС обусловлена взаимодействием между ядерным магнитным моментом изотопа  $^{53}\text{Cr}^{3+}$  (9,55%,  $I = 3/2$ ) и сверхтонким магнитным полем на ядре  $^{53}\text{Cr}^{3+}$ . Отношение интенсивности центрального сигнала от центров с четными изотопами  $^{50}\text{Cr}$ ,  $^{52}\text{Cr}$  и  $^{54}\text{Cr}$  (90,45%,  $I = 0$ ) к интенсивности линий СТС, вычисленное на основе процентного содержания изотопов в природном хrome, немного меньше, чем  $1/40$ . Эта величина хорошо согласуется с величиной  $1/42 \pm 5\%$ , определенной из эксперимента. Положение линий спектра ЭПР иона  $\text{Cr}^{3+}$  в CaS может быть описано спин-гамилтонианом

$$H = g\beta\hat{H}\hat{S} + A\hat{I}\hat{S}, \quad (1)$$

где  $S = 3/2$  и  $I = 3/2$ . Диагонализация соотношения (1) с учетом членов до второго порядка теории возмущений дает следующее выражение для уровней энергии:

$$E_{m_S m_I} = g\beta H m_S + A m_S m_I +$$

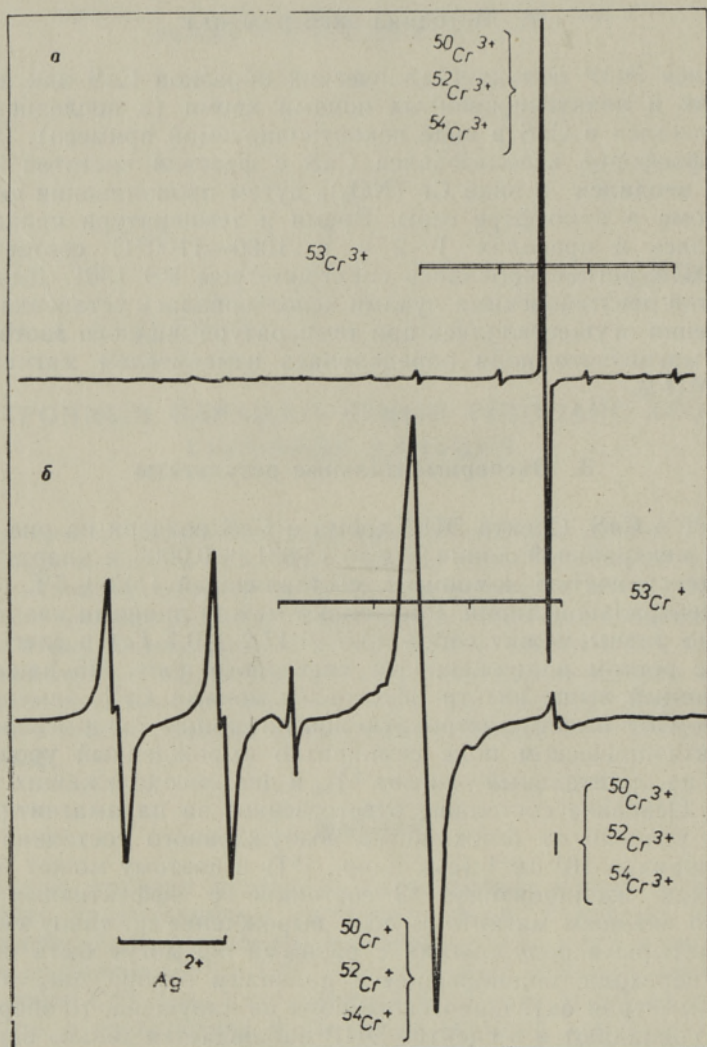


Рис. 1. Спектры ЭПР хрома в CaS: а — ионов  $\text{Cr}^{3+}$  в закаленном фосфоре CaS-Cr, Ag; б — того же фосфора после облучения рентгеновскими лучами при 298 К.

$$+ \frac{A^2}{2g\beta H} [I(I+1)m_S - S(S+1)m_I + m_S m_I (m_S - m_I)]. \quad (2)$$

Отсюда получаем условие резонанса для разрешенных переходов  $(m_S, m_I) \rightarrow (m_{S-1}, m_I)$  при постоянной частоте спектрометра  $\nu$ :

$$g\beta H = h\nu - Am_I - \frac{A^2}{2h\nu} [I(I+1) + m_I(2m_S - m_I - 1)], \quad (3)$$

где  $h$  — постоянная Планка и  $\beta$  — магнетон Бора. Выражение, пропорциональное  $A^2$ , описывает незначительную неэквидистантность ( $\approx 0,5\%$ ) линий СТС.

Подстановка в уравнение (2) найденных из эксперимента значений



частоты и магнитных полей, при которых наблюдаются соответствующие резонансные переходы, позволяет определить  $g$  и  $A$  иона  $\text{Cr}^{3+}$  в  $\text{CaS}$ . Эти значения, наряду с известными параметрами ионов  $\text{Cr}^{3+}$  и  $\text{Cr}^{+}$  в некоторых других соединениях  $\text{AIVVI}$ , представлены в таблице.

Изотропность и малая ширина линий поглощения ионов  $\text{Cr}^{3+}$  ( $\Delta H_{pp} = 0,6 \pm 0,1$  Гс), а также наличие в спектре ЭПР только одной линии свидетельствуют о том, что исследуемые ионы расположены в кристаллическом поле строго октаэдрической симметрии. И хотя  $\text{Cr}^{3+}$  обладает избыточным по отношению к решетке положительным зарядом, компенсирующий дефект в непосредственной близости иона  $\text{Cr}^{3+}$  отсутствует; в противном случае кристаллическое поле расщепило бы основное состояние или, по крайней мере, значительно уширило бы линии поглощения. Компенсация избыточного заряда иона  $\text{Cr}^{3+}$  может осуществляться как вакансиями кальция (образцы  $\text{CaS-Cr}$  изготовлены в атмосфере серы), так и одновалентными положительными ионами, например ионами  $\text{Na}^{+}$ , которые в некотором количестве присутствуют в исходном  $\text{CaS}$  [10]. Если учесть, что одна вакансия кальция компенсирует избыточный заряд двух ионов  $\text{Cr}^{3+}$ , то, естественно, один из двух ионов хрома может и не ассоциироваться с вакансией и, следовательно, половина всех ионов  $\text{Cr}^{3+}$  должна быть расположена в кристаллическом поле октаэдрической симметрии. Если же компенсатором заряда служат одновалентные ионы металлов, то следует предположить, что такие дефекты распределены по объему кристалла и удалены от октаэдрических центров хрома на расстояние нескольких постоянных решетки. Аксиальные центры  $\text{Cr}^{3+}$  в поликристаллическом  $\text{CaS}$  не обнаружены по причине значительной анизотропии спектра ЭПР. Существование таких центров и их свойства в  $\text{CaS}$  могут быть установлены при синтезировании монокристаллов  $\text{CaS-Cr}$ .

Ион	Мат-рица	$d^*, \text{\AA}$	Сим-метрия центра	$T, \text{K}$	$\Delta H_{pp}, \text{Гс}$	$g$	$A, 10^{-4} \text{ см}^{-1}$	Лит-ра
$\text{Cr}^{3+}$	MgS	2,54	$O_h$	298	—	1,9874	$15,3 \pm 0,2$	[8]
	CaS	2,83		77	0,6	1,9831	$15,9 \pm 0,1$	**
	MgO	2,10		77	—	1,9800	$16,0 \pm 0,3$	[5]
	CaO	2,40		298	—	1,9734	$16,8 \pm 0,2$	[8]
$\text{Cr}^{+}$	MgO	2,10	—	77	0,5	1,9996	$17,6 \pm 0,2$	[9]
	CaS	2,83		77	2,3	1,9986	$17,4 \pm 0,2$	**
	ZnS	2,35		77	0,6	1,9995	$13,4 \pm 0,1$	[2]
	ZnSe	2,46		77	—	2,0016	$13,3 \pm 0,2$	[3]
	ZnTe	2,63		77	—	2,0023	$12,4 \pm 0,2$	"
	CdTe	2,81		4,2	—	1,9997	12,781	[4]

\* Данные приведены для  $T = 298$  К, см. [11, 2]; \*\* настоящая работа. Погрешность измерения  $g$ -фактора —  $\pm 0,0005$ ; погрешность измерения  $\Delta H_{pp}$  —  $\pm 0,1$  Гс.

Данные, приведенные в таблице, позволяют заключить, что существует корреляция между величиной сверхтонкого магнитного поля на ядре иона  $^{53}\text{Cr}^{3+}$  (константой  $A$ ),  $g$ -фактором и степенью ковалентности связи иона  $\text{Cr}^{3+}$  с кристаллической решеткой. На рис. 2 показана зависимость константы  $A$  от  $g$ -фактора иона  $\text{Cr}^{3+}$  для различных кубических решеток. В пределах погрешности эксперимента эти параметры парамагнитного иона связаны между собой линейной зависимостью, причем в кристаллах с более значительной степенью ионности константа  $A$  принимает большие значения, а  $g$ -фактор — меньшие. Соот-



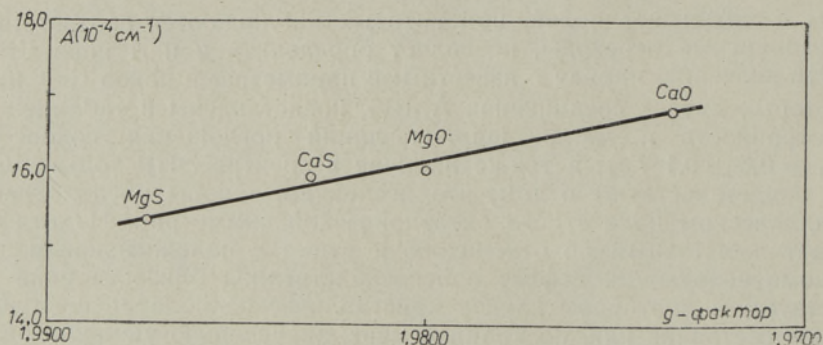


Рис. 2. Зависимость константы  $A$  СТС ( $^{53}\text{Cr}^{3+}$ ) от величины  $g$ -фактора иона  $\text{Cr}^{3+}$  в кубических кристаллах  $\text{A}_{11}\text{BVI}$ .

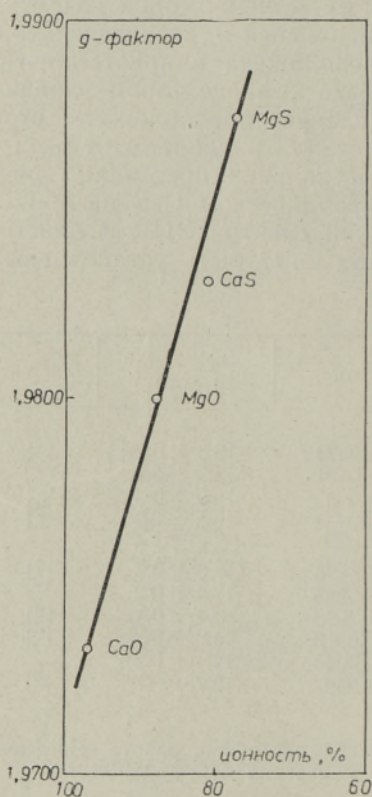


Рис. 3. Зависимость  $g$ -фактора иона  $\text{Cr}^{3+}$  от степени ионности кристалла.

ношение между характером связи в кристалле и  $g$ -фактором иона  $\text{Cr}^{3+}$  показано на рис. 3. Степень ионности связи вычислена по методу Полинга на основе электроотрицательностей образующих кристалл ионов [12]. Для изоморфных кристаллов с общим анионом полученные результаты можно качественно объяснить следующим образом. Сверхтонкое магнитное поле на ядре  $^{53}\text{Cr}^{3+}$  возникает, как известно, в результате обменной поляризации замкнутых  $1s^2$ ,  $2s^2$ ,  $3s^2$  оболочек внешними  $3d^3$ -электронами. Величина индуцированного им контактного поля зависит от взаимного расположения и перекрывания  $s$ - и  $d$ -волновых функций. Увеличение ковалентности связи иона  $\text{Cr}^{3+}$  с кристаллической решеткой вызывает частичный перенос неспаренных  $d$ -электронов к лигандным ионам [13]. Это приводит к уменьшению перекрывания  $3d^3$ -волновых функций с внутренними  $s^2$ -оболочками и, тем самым, к снижению спиновой плотности на ядре  $^{53}\text{Cr}^{3+}$ .

В  $\text{MgO}$  ( $\text{MgS}$ ) расстояние между кристаллообразующими частицами меньше, чем в  $\text{CaO}$  ( $\text{CaS}$ ) и, следовательно, перекрывание  $3d^3$ -волновых функций иона хрома с волновыми функциями лигандных ионов здесь сильнее. Фактически это означает, что связь примесного иона

с решеткой кристалла более ковалентна в  $\text{MgO}$  ( $\text{MgS}$ ), чем в  $\text{CaO}$  ( $\text{CaS}$ ). Можно ожидать, что сверхтонкое взаимодействие иона  $^{53}\text{Cr}^{3+}$  в  $\text{MgO}$  ( $\text{MgS}$ ) будет меньше, чем в  $\text{CaO}$  ( $\text{CaS}$ ). Экспериментальные результаты подтверждают такое предположение. Действительно, при переходе от  $\text{MgO}$  ( $\text{MgS}$ ) к  $\text{CaO}$  ( $\text{CaS}$ ) константа  $A$  иона  $^{53}\text{Cr}^{3+}$  увеличивается, свидетельствуя об увеличении  $s$ -электронной плотности на ядре. На та-



кую же закономерность указывают данные В. М. Уолша, который, исследуя влияние гидростатического давления на парамагнитные свойства ионов  $\text{Cr}^{3+}$  и  $\text{Mn}^{2+}$  в кристаллах  $\text{MgO}$  и  $\text{ZnS}$ , установил, что с ростом приложенного к кристаллу давления (т. е. при сжатии кристалла) константа  $A$  иона  $\text{Mn}^{2+}(3d^5)$  линейно уменьшается, а  $g$ -фактор иона  $\text{Cr}^{3+}$  увеличивается [14].

Увеличение  $g$ -фактора иона  $\text{Cr}^{3+}$  при сокращении расстояния до лигандных ионов вызвано уменьшением орбитального вклада от выше-лежащего триплета  ${}^4T_{2g}$ , а также более широким энергетическим зазором между основным ( ${}^4A_{2g}$ ) и возбужденным ( ${}^4T_{2g}$ ) состояниями иона.

Заканчивая обсуждение влияния кристаллической решетки на магнитные свойства иона  $\text{Cr}^{3+}$ , заметим, что наличие линейной зависимости между величинами  $g$ -фактора и константы  $A$  иона  $\text{Cr}^{3+}$  в различных матрицах указывает на однотипность структуры центров  $\text{Cr}^{3+}$  в этих матрицах и является дополнительным подтверждением интерпретации спектра ЭПР ионов  $\text{Cr}^{3+}$  в  $\text{CaS}$ .

Ионы  $\text{Cr}^{+}$  в  $\text{CaS}$ . Наряду с ионами  $\text{Cr}^{3+}$  в  $\text{CaS}$  обнаружено состояние  $\text{Cr}^{+}$ . Одновалентный хром ( $3d^5, {}^6S_{5/2}$ ) возникает при облучении рентгеновскими лучами образцов  $\text{CaS-Cr}$ , которые после окончания синтеза были подвергнуты быстрому охлаждению до комнатной температуры. Спектр ЭПР ионов  $\text{Cr}^{+}$  в  $\text{CaS}$  аналогичен спектру ионов  $\text{Cr}^{3+}$ , он состоит также из центральной линии с  $g = 1,9986 \pm 0,0005$  и четырех равноотстоящих линий СТС с расщеплением  $\Delta H = 18,6 \pm 0,4$  Гс. Отношение интенсивности центральной линии к интенсивностям линий СТС равно  $1/45 \pm 5\%$ , что близко к теоретическому значению. Величины  $g$ -факторов ионов  $\text{Cr}^{+}$  в  $\text{CaS}$  и  $\text{MgO}$  приблизительно одинаковы и отличаются от чисто спинового значения 2,0023 незначительно. Последнее обстоятельство подтверждает правильность идентификации описанного выше спектра, так как малое смещение  $g$ -фактора является характерной особенностью всех ионов в  ${}^6S_{5/2}$ -состоянии. Наблюдаемый спектр ионов  $\text{Cr}^{+}$  обусловлен переходами между подуровнями с  $m_s = \pm 1/2$ . Переходы ( $\pm 3/2 \leftrightarrow \pm 1/2$ ) и ( $\pm 5/2 \leftrightarrow \pm 3/2$ ) из-за сильной угловой зависимости в порошке не проявляются.

Существуют и другие аналогии в магнитных свойствах ионов  $\text{Cr}^{+}$  в  $\text{CaS}$  и  $\text{MgO}$ . Так, в  $\text{CaS}$  величина сверхтонкого взаимодействия больше для  $\text{Cr}^{+}$ , чем для  $\text{Cr}^{3+}$  (см. таблицу). Подобное увеличение константы  $A$  наблюдается в  $\text{MgO}$  при переходе от  $\text{Cr}^{3+}$  к  $\text{Cr}^{+}$ , а также от  $\text{Mn}^{4+}(3d^3; A = 70,8 \cdot 10^{-4} \text{ см}^{-1})$  к  $\text{Mn}^{2+}(3d^5; A = 81,5 \cdot 10^{-4} \text{ см}^{-1})$ . Это объясняется тем, что в ионах с конфигурацией  $3d^5$  поляризация внутренних  $s$ -оболочек валентными  $d$ -электронами сильнее, чем в ионах с конфигурацией  $3d^3$ , а следовательно, и плотность  $s$ -электронов на ядре больше.

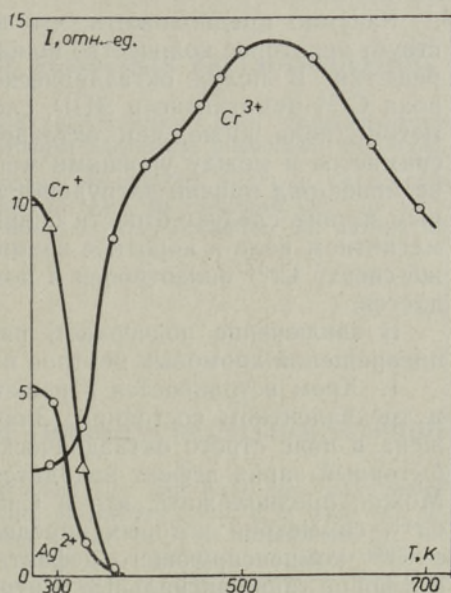
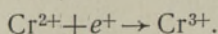
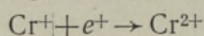
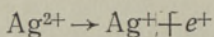


Рис. 4. Кривые неизотермической релаксации парамагнитных центров в закаленном фосфоре  $\text{CaS-Cr}$ ,  $\text{Ag}$ . Фосфор возбужден рентгеновскими лучами при 293 К.



Ионы  $\text{Cr}^+$  в  $\text{CaS}$ , также как и в  $\text{MgO}$ , возникают в процессе облучения ионизирующей радиацией. На рис. 4 показаны кривые неизотермической релаксации хромовых центров в  $\text{CaS}$ , активированном ионами хрома и серебра. Спектр ЭПР такого фосфора изображен на рис. 1, б. Серебро входит в  $\text{CaS}$  в виде одновалентных ионов, замещающих ионы  $\text{Ca}^{2+}$  в регулярных узлах решетки [15]. В процессе рентгеновского облучения ион  $\text{Ag}^+$  захватывает дырку и переходит в  $\text{Ag}^{2+}$ , который дает характерный сигнал ЭПР (рис. 1, б). Термическое разрушение  $\text{Ag}^{2+}$  в области температур 290—370 К связано с освобождением дырок с  $\text{Ag}^{2+}$  и их рекомбинацией на ионе  $\text{Cr}^+$ . Как видно из рис. 4, разрушение ионов  $\text{Ag}^{2+}$  сопровождается исчезновением ионов  $\text{Cr}^+$  и образованием ионов  $\text{Cr}^{3+}$ . Эти процессы можно выразить уравнениями:



Дальнейшее увеличение числа  $\text{Cr}^{3+}$  обязано освобождению дырок с ловушек неизвестной природы. Спад на кривой при  $T \geq 530$  К обусловлен, очевидно, термической ионизацией  $\text{Cr}^{3+}$ .

Тот факт, что  $\text{Cr}^+$  образуется только в закаленных образцах  $\text{CaS-Cr}$ , может быть объяснен наличием в таких фосфорах эффективных ловушек для дырок. В этом случае электроны при возбуждении фосфора захватываются ионами  $\text{Cr}^{2+}$  без последующей рекомбинации с дырками.

Значительная ширина линий ЭПР ионов  $\text{Cr}^+$  в  $\text{CaS}$  при 77 К (см. таблицу и рис. 1, б) связана, вероятно, с анизотропией перехода  $(-1/2 \leftrightarrow +1/2)$ , имеющей порядок  $a^2/g^2\beta^2 H_0$ , где  $a$  — константа тонкого расщепления и  $H_0$  — величина магнитного поля для резонансной линии  $\text{Cr}^+$ .

Разумно предположить, что в  $\text{CaS}$  наряду с центрами  $\text{Cr}^{3+}$  существует некоторое количество ионов  $\text{Cr}^{2+}$ , замещающих ионы  $\text{Ca}^{2+}$  в узлах решетки. В полях октаэдрической симметрии основное состояние  ${}^2E$  иона  $\text{Cr}^{2+}$  немагнитно и ЭПР, следовательно, не наблюдаем. Если симметрия поля ниже, чем октаэдрическая, то орбитальное вырождение снимается и между уровнями могут быть индуцированы переходы. Тем не менее ряд причин затрудняет наблюдение ЭПР ионов  $\text{Cr}^{2+}$ . К основным из них следует отнести большую величину расщепления в нулевом магнитном поле и короткое время спин-решеточной релаксации. К тому же спектр  $\text{Cr}^{2+}$  анизотропен и поэтому регистрации в порошках не поддается.

В заключение подчеркнем ряд аналогий в структуре и процессах превращений хромовых центров в  $\text{CaS}$  и  $\text{MgO}$ .

1. Хром встраивается в решетки этих кристаллов преимущественно в трехвалентном состоянии. Значительная часть ионов  $\text{Cr}^{3+}$  расположена в поле строго октаэдрической симметрии, и компенсирующий избыточный заряд дефект находится от них на значительном расстоянии. Можно предположить, что в  $\text{CaS}$ , как и в  $\text{MgO}$ , существуют центры  $\text{Cr}^{3+}$ , симметрия которых определяется положением ассоциированного с  $\text{Cr}^{3+}$  компенсирующего дефекта. В спектрах ЭПР порошкообразных фосфоров такие аксиальные центры не наблюдаются.

2. При облучении кристаллов рентгеновскими лучами трехвалентный ион хрома захватывает электрон и переходит в  $\text{Cr}^{2+}$ . Последующая термическая обработка кристаллов вновь восстанавливает  $\text{Cr}^{3+}$ -центры (см. [5]).

3. Одновалентный хром может возникать в этих матрицах при низ-



котемпературном возбуждении кристаллов ионизирующим излучением. Термическая стабильность ионов  $\text{Cr}^{3+}$  сравнительно невелика (см. рис. 4 и [9]). Симметрия центров  $\text{Cr}^{3+}$  — октаэдрическая.

Авторы благодарят И. Яэка за руководство настоящей работой, а также Т. Партс и К. Реало за приготовление объектов.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Vallin, J. T., Watkins, G. D., Phys. Rev. (B), **9**, 2051 (1974).
2. Title, R. S., Phys. Rev., **131**, 623 (1963).
3. Title, R. S., Phys. Rev., **133**, A 1613 (1964).
4. Ludwig, G. W., Lorenz, M. R., Phys. Rev., **131**, 601 (1963).
5. Low, W., Phys. Rev., **105**, 801 (1957).
6. Low, W., Rubins, R. S., Paramagnetic Resonance, **1**, Jerusalem Conf. (Ed. by W. Low), New York, 1963, p. 79.
7. Wertz, J. E., Auzins, P., Phys. Rev., **106**, 484 (1957).
8. Auzins, P., Orton, J. W., Wertz, J. E., Paramagnetic Resonance, **1**, Jerusalem Conf. (Ed. by W. Low), New York, 1963, p. 90.
9. Rius, G., Herve, A., Solid State Comm., **11**, 795 (1972).
10. Яэк И. В., Хютт Г. И., Изв. АН СССР, Сер. физ., **35**, 1505 (1971).
11. Pauling, L., The Nature of the Chemical Bond, 3 ed., Ithaca — New York, 1960.
12. Phillips, J. C., Rev. Modern Phys., **42**, 317 (1970).
13. Owen, J., Thornley, J. H. M., Rept. Progr. Phys., **29**, 675 (1966).
14. Walsh, W. M., Phys. Rev., **122**, 762 (1961).
15. Кузнецов А. С., Хютт Г. И., Яэк И. В., Тр. ИФ АН ЭССР, **43**, 223 (1975).

Тартуский государственный  
университет

Поступила в редакцию  
21/II 1977

V. SEEMAN, A. KUZNETSOV

#### $\text{Cr}^{3+}$ - JA $\text{Cr}^{3+}$ -IOONIDE PARAMAGNETILINE RESONANTS KALTSIUMSULFIIDIS

On uuritud  $\text{Cr}^{3+}$ - ja  $\text{Cr}^{3+}$ -lisandioonide spektreid polükristalses  $\text{CaS}$ -s. Neeldumisjoonte kuju, nende väike laius ning põhinivoo  $^4F_{5/2}$  esialgse lõhenemise puudumine tõendavad, et  $\text{Cr}^{3+}$ -ioonid asetsevad oktaedrilise sümmeetriaga elektriväljas.  $\text{Cr}^{3+}$ - ja  $\text{Cr}^{3+}$ -ioonide  $g$ -faktorid ning ülipeeninteraktsiooni konstantide väärtused on lähedased  $\text{Cr}^{3+}$ - ja  $\text{Cr}^{3+}$ -ioonide vastavatele parameetritele mõningates teistes  $\text{A}_{\text{II}}\text{B}_{\text{VI}}$  ühendites. On uuritud ka  $\text{Cr}^{3+}$ - ja  $\text{Cr}^{3+}$ -ioonide termilist stabiilsust.

V. SEEMAN, A. KUZNETSOV

#### ELECTRON PARAMAGNETIC RESONANCE OF CHROMIUM IN CALCIUM SULPHIDE

The paramagnetic resonance spectra of the  $\text{Cr}^{3+}$  and  $\text{Cr}^{3+}$  ions have been investigated in the powder of  $\text{CaS}$ . The paramagnetic resonance parameters  $g$  and  $A$  of both ions are determined and compared to the corresponding values of these parameters for the  $\text{Cr}^{3+}$  and  $\text{Cr}^{3+}$  ions in some other  $\text{A}_{\text{II}}\text{B}_{\text{VI}}$  compounds. It is found that a linear relation exists between the values of  $g$  and  $A$  for the  $\text{Cr}^{3+}$  ions in cubic lattices  $\text{A}_{\text{II}}\text{B}_{\text{VI}}$ . The narrow absorption line of the  $\text{Cr}^{3+}$  ions and the failure to observe any ground state splitting indicate that the  $\text{Cr}^{3+}$  ions dispose in a pure octahedral field. The thermal stability of the chrome ions has also been dealt with.