

ситуации возникновение дополнительного сигнала эха связано только с количеством и структурой спиновых энергетических уровней. Из расчетов видно, что после второго импульса накачки сфазирование изохромат может иметь место в момент времени 2τ и 3τ . В ситуации же, описанной в [6], дополнительные сигналы эха возникают только под действием третьего импульса накачки и представляют собой стимулированное эхо.

Авторы выражают благодарность Л. Л. Буишвили за полезное обсуждение результатов работы.

С п и с о к л и т е р а т у р ы

- [1] Абеяшев Г. А., Бережанский В. Н., Сергеев Н. А., Федотов Ю. В. // Письма в ЖЭТФ. 1987. Т. 45. С. 34—37.
- [2] Абеяшев Г. А., Бережанский В. Н., Сергеев Н. А., Федотов Ю. В. // ЖЭТФ. 1988. Т. 94. С. 224—237.
- [3] Abe H., Yasuoka H., Hirai A. // J. Phys. Soc. Jap. 1966. V. 21. P. 77—89.
- [4] Абесадзе Т. Ш., Ахалкаци А. М., Килиптари И. Г., Меликия М. Г., Шавишвили Т. М. // ЖЭТФ. 1989. Т. 96. № 1 (7). С. 187—193.
- [5] Варшалович П. А., Москалев А. Н., Херсонский В. К., Квантовая теория углового момента. Л., 1975. 450 с.
- [6] Салихов К. М., Семенов А. Г., Цветков Ю. Д. Электронное спиновое эхо и его применение. Новосибирск, 1976. 342 с.

Тбилисский государственный университет
Физический факультет

Поступило в Редакцию
19 марта 1990 г.
В очечательной редакции
4 апреля 1991 г.

УДК 537.312.62

© Физика твердого тела, том 33, № 8, 1991
Solid State Physics, vol. 33, N 8, 1991

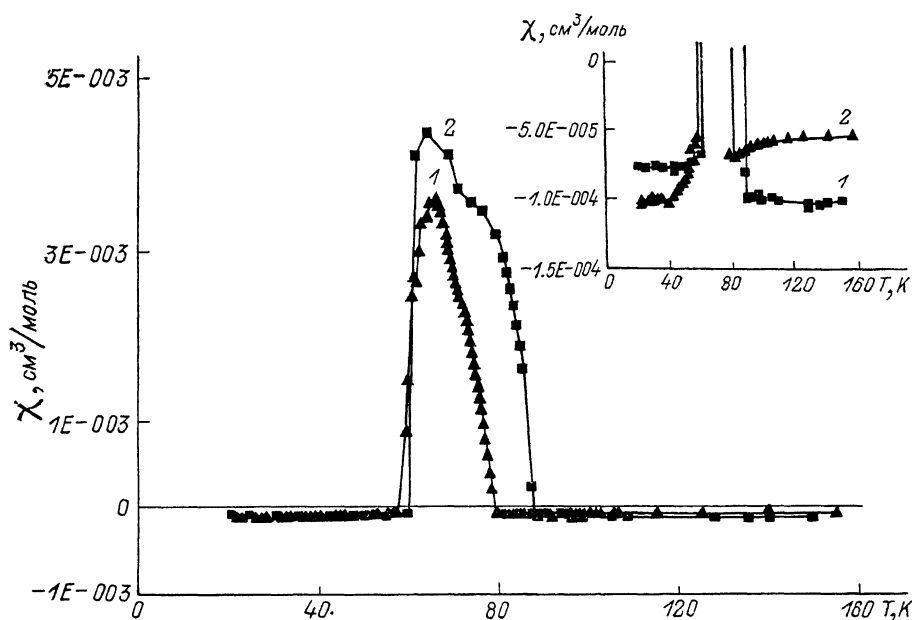
СЛАБЫЙ ПАРАМАГНЕТИЗМ И АНОМАЛИЯ МАГНИТНОЙ ВОСПРИИМЧИВОСТИ У СОЕДИНЕНИЙ α - Bi_2O_3 и $\text{Bi}_3\text{O}_4\text{Br}$

А. В. Волкозуб, О. В. Снигирев, В. Г. Орлов,
Э. А. Кравченко, А. А. Буш, С. В. Федотов, Л. Н. Холодковская,
А. А. Кусаинова

При исследовании диамагнетизма ионных соединений высказывалось предположение о неаддитивности вклада диамагнитных восприимчивостей отдельных ионов [1, 2]. Взаимная деформация электронных оболочек ионов в кристалле может привести к возникновению не зависящего от температуры ванфлюковского поляризационного магнетизма, величина которого пропорциональна несферичности иона и обратно пропорциональна разности энергий возбужденного и основного состояний [3]. Для ионов с нестабильными электронными оболочками эта разность энергий достаточно мала, вследствие чего может оказаться существенным парамагнитный вклад неориентационной природы в магнитные свойства ионных соединений. Возможными проявлениями такого поляризационного парамагнетизма были обнаруженные методом ЯКР ^{209}Bi расщепления в нулевом магнитном поле резонансных линий у оксида α - Bi_2O_3 [4] и чрезвычайно сильный рост интенсивности одного из переходов ($\Delta m = 1/2 \div 3/2$) в слабом внешнем магнитном поле (до 10^4 А/м) у соединения $\text{Bi}_3\text{O}_4\text{Br}$ [5]. Вследствие этого представляло интерес исследование магнитных свойств данных соединений. Для этого с помощью сквид-магнитометра [6] были предприняты измерения магнитной восприимчивости на неориентированном монокристалле α - Bi_2O_3 и порошке $\text{Bi}_3\text{O}_4\text{Br}$.

Кристаллы α - Bi_2O_3 (бисмит) получали методом гидротермального синтеза в водных щелочных растворах с концентрацией NaOH до 20 масс. %. В качестве шихты использовали Bi_2O_4 . Синтез проводили в автоклавах при температуре 573 К и давлении $P=80$ МПа. Размеры элементарной ячейки кристаллов, измеренные методом порошка на дифрактометре ДРОН-3 (λCuK_α), хорошо согласуются с литературными данными [7]. Согласно результатам контроля методом рентгеноспектрального микроанализа на спектрометре SAMFVAX-301, образец имел следующий состав: $^1(\text{Bi}_{0.981}\text{Pb}_{0.008}\text{Cr}_{0.005}\text{Na}_{0.005}\text{Si}_{0.001})_2\text{O}_{3+\delta}$.

$\text{Bi}_3\text{O}_4\text{Br}$ синтезировали из Bi_2O_3 (марки осч) и BiBr_3 (марки ч) в вакуумированной кварцевой ампуле в течение 10 суток, причем температуру синтеза постепенно поднимали от 300 до 700 °С. После вскрытия ампулы порошок был спрессован в таблетки под давлением 200 атм.



Температурная зависимость молярной магнитной восприимчивости в магнитном поле $H=7.6 \cdot 10^3$ А/м для α - Bi_2O_3 (1) и $\text{Bi}_3\text{O}_4\text{Br}$ (2).

При измерении магнитной восприимчивости образцы сначала охлаждали от комнатной температуры до 15 К в остаточном магнитном поле 60 А/м, а затем включали поле $H=7.6 \cdot 10^3$ А/м и регистрировали их магнитные моменты при медленном отогревании. Измерения, проведенные по той же схеме, но после предварительного охлаждения образцов в поле $H=7.6 \cdot 10^3$ А/м, воспроизводили результаты в пределах ошибки эксперимента, что свидетельствует об отсутствии у этих соединений свойств типа магнитного стекла. Результаты измерений, проведенных при медленном охлаждении образцов, совпадали с полученными при их отогреве и также хорошо воспроизводились. Полученные температурные зависимости молярной магнитной восприимчивости образцов α - Bi_2O_3 и $\text{Bi}_3\text{O}_4\text{Br}$ представлены на рисунке. Видно, что эти зависимости имеют аналогичный характер и каждая зависимость представляет собой диамагнитное плато (см. вставку), за исключением области 55—90 К, в которой существует ярко выраженный парамагнитный пик. В области полей от 60 до $8 \cdot 10^3$ А/м магнитная восприимчивость от поля не зависит.

¹ Согласно результатам структурных исследований указанного образца методом нейтронной дифракции, его состав был стехиометричен по кислороду с точностью $\delta \leq 0.03$.

Согласно справочным данным [8] для диамагнитных восприимчивостей отдельных ионов, которые были получены путем усреднения восприимчивостей ряда ионных соединений в предположении об аддитивном вкладе анионов и катионов, сумма диамагнитных восприимчивостей ионов, входящих в состав исследованных соединений, дает для $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ величину $\chi_{\text{dia}} = -8.6 \cdot 10^{-5} \text{ см}^3/\text{моль}$, а для $\text{Bi}_3\text{O}_4\text{Br}$ — $\chi_{\text{dia}} = -1.59 \cdot 10^{-4} \text{ см}^3/\text{моль}$. Сравнение значений χ_{dia} с экспериментальными данными, представленными на вставке, показывает, что у соединения $\text{Bi}_3\text{O}_4\text{Br}$ во всей исследованной области температур имеется парамагнитный вклад χ_p в магнитную восприимчивость, в то время как для $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ такой вклад существует только при температурах выше 50 К. Величина χ_p составляет $\sim 6 \times 10^{-5} \text{ см}^3/\text{моль}$ для $\text{Bi}_3\text{O}_4\text{Br}$ и $\sim 3 \cdot 10^{-5} \text{ см}^3/\text{моль}$ для $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$.

Представляется весьма вероятным, что этот вклад имеет поляризионную природу. Прежде всего он практически не зависит от температуры. Возможность валентной нестабильности ионов висмута — одновременной реализации в образце состояний окисления 3^+ , 5^+ или промежуточного типа — обсуждалась при анализе результатов измерений структуры [9] и физических свойств [10] исходного для получения ВТСП соединения BaBiO_3 . При этом у него был обнаружен [10] аналогичный постоянный парамагнитный вклад в восприимчивость величиной $\chi_p \approx 3.5 \cdot 10^{-5} \text{ см}^3/\text{моль}$. Сильная поляризуемость иона кислорода O^{2-} [11] также может способствовать появлению ванфлековского парамагнетизма в оксидах и близких им по составу соединениях. Оценка масштаба поляризационного магнетизма по величинам χ_p и значениям напряженности локального магнитного поля на ядрах Bi ($H \sim (1 \div 1.2) \cdot 10^4 \text{ А/м}$), извлеченным из данных ЯКР [4], показала, что подобные эффекты могут создаваться достаточно малыми эффективными магнитными моментами $\mu_{\text{eff}} \sim (0.01 \div 0.1) \mu_B$.

Природа обнаруженной аномалии в магнитной восприимчивости для температур 55—90 К в настоящее время не ясна. Однако ее наличие свидетельствует о сложности магнитных свойств исследованных соединений, вследствие чего использовать оксид $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ в качестве репера при изучении электронной структуры висмутсодержащих ВТСП следует с осторожностью.

В заключение авторы благодарят К. К. Лихарева за интерес к работе и полезные обсуждения, а также В. А. Сарина за предоставление данных по нейтроннографическим исследованиям.

С п и с о к л и т е р а т у р ы

- [1] Дорфман Я. Г. Диамагнетизм и химическая связь. М.: Физматгиз, 1961. 368 с.
- [2] Вонсовский С. В. Магнетизм. М.: Наука, 1971. 1032 с.
- [3] Van Vleck I. H. Theory of electric and magnetic susceptibilities. Oxford Univ. Press, 1932. 125 p.
- [4] Семин Г. К. и др. // Изв. АН СССР, сер. физ. 1985. Т. 49. С. 1412—1414.
- [5] Kravchenko E. A. et al. // VII Intern. Sympos. NQR Spectr., Abstr. Kingston, Canada, 1983. ВРО4.
- [6] Авдеев Л. З. и др. // Радиотехника и электроника. 1988. Т. 33. С. 653—655.
- [7] Malmros G. // Acta Chem. Scand. 1970. V. 24. P. 384—386.
- [8] Selwood P. W. Magnetochemistry, 2nd ed. Interscience. N. Y., 1956. 547 p.
- [9] Cox D. E., Sleight A. W. // Solid St. Commun. 1976. V. 19. P. 969—972.
- [10] Nakamura T. et al. // J. Phys. Soc. Jap. 1971. V. 31. P. 1284—1286.
- [11] Tessman J. R. et al. // Phys. Rev. 1953. V. 92. P. 890—895.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова
Физический факультет

Поступило в Редакцию
23 января 1991 г.
В окончательной редакции
4 апреля 1991 г.