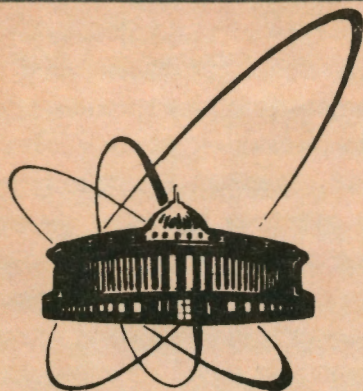


92-334



ОБЪЕДИНЕННЫЙ  
ИНСТИТУТ  
ЯДЕРНЫХ  
ИССЛЕДОВАНИЙ  
ДУБНА

P14-92-334

В. Г. Гребинник, В. Н. Дугинов, В. А. Жуков,  
Б. Ф. Кириллов<sup>1</sup>, Э. А. Кравченко<sup>2</sup>, Т. Н. Мамедов,  
Б. А. Никольский<sup>1</sup>, В. Г. Ольшевский, В. Г. Орлов<sup>1</sup>,  
А. В. Пирогов<sup>1</sup>, В. Ю. Помякушин, А. Н. Пономарев<sup>1</sup>,  
В. А. Суетин<sup>1</sup>

ИССЛЕДОВАНИЕ ЛОКАЛЬНЫХ МАГНИТНЫХ ПОЛЕЙ  
В ОКСИДЕ  $\alpha$ - $\text{Bi}_2\text{O}_3$  МЮОННЫМ МЕТОДОМ.

Направлено в журнал "Ядерная физика"

<sup>1</sup>Российский научный центр "Курчатовский институт",  
Москва

<sup>2</sup>Институт общей и неорганической химии РАН, Москва

1992

Как известно, соединение  $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$  является одним из исходных веществ при производстве высокотемпературных сверхпроводников (ВТСП) на основе  $\text{Bi}$ , а также служит репером трехвалентного  $\text{Bi}$  при различных спектроскопических исследованиях электронной структуры ВТСП. Вместе с тем это соединение обладает рядом свойств, необычных для веществ, атомы которых содержат в качестве валентных только s- и p-электроны. Так, в спектрах ядерного квадрупольного резонанса (ЯКР)  $^{209}\text{Bi}$ , снятых на поликристаллическом образце оксида  $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ [1], который принято считать диамагнитным, были обнаружены расщепленные спектральные линии, свидетельствующие о наличии локальных магнитных полей на ядрах висмута. ЯКР-эксперименты, проведенные во внешних магнитных полях  $H_{ext}$ [2], показали, что расщепления спектральных линий постепенно уменьшались при возрастании  $H_{ext}$  и исчезали при значениях  $H_{ext}$ , существенно отличающихся для двух различных наборов параметров, определяющих позиции атомов  $\text{Bi}$  в элементарной ячейке  $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ [3].

Исследование магнитной восприимчивости монокристалла  $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$  с помощью СКВИД-магнитометра в полях  $\sim 100\text{Гс}$  [4] не обнаружило присутствия в образце сколько-нибудь заметного количества магнитных примесей. Магнитная восприимчивость в интервале температур 80-160К не зависела от температуры. Парамагнитный пик неизвестной природы в восприимчивости  $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$  был обнаружен в области температур 50-80К.

Учитывая перечисленные особенности магнитных свойств оксида  $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ , представляло интерес провести исследование этого соединения с помощью поляризованных положительных мюонов ( $\mu\text{SR}$ -метода), чувствительных к локальным магнитным полям в междоузлиях кристаллических структур[5].

Эксперименты проводились на мюонном канале фазотрона ОИЯИ (Дубна). Измерения с поликристаллическим образцом объемом  $7\text{см}^3$  выполнялись в поперечном (ТФ-эксперимент) и продольном (LF-эксперимент) магнитных полях по отношению к первоначальной поляризации пучка  $\mu^+$ , а также в нулевом поле (ZF-эксперимент).

Для оценки влияния внутренних магнитных полей на скорость релаксации спина мюона проводились ТФ-измерения во внешнем ма-

гнитном поле 400Гс при различных температурах. При обработке экспериментальных  $\mu\text{SR}$ -гистограмм временная зависимость наблюдаемой поляризации мюонов описывалась функцией

$$P_{TF}(t) = a_{TF} \exp(-\lambda_{TF} t) \cos(\omega t + \phi). \quad (1)$$

В этом выражении  $a_{TF}$  - экспериментальный коэффициент асимметрии, в основном определяемый условиями регистрации позитронов и относительной долей мюонов, магнитные моменты которых прецессируют со средней ларморовской частотой  $\omega$ , соответствующей внешнему полю  $H_{ext}(\omega = \gamma H_{ext})$ , где  $\gamma = 2\pi 13,55\text{кГц/Гс}$  - гиромагнитное отношение для мюона);  $\phi$  - экспериментально определяемая фаза прецессии;  $\lambda_{TF}$  - скорость релаксации спина мюона. Скорость релаксации характеризует ширину распределения локальных магнитных полей на мюоне и частоту изменения этих полей за счет диффузии мюонов или флуктуации локальных магнитных полей. Полученные спектры хорошо соответствовали формуле (1) во всем температурном интервале 4,2 - 300К. Температурная зависимость величины  $P_{TF}(0)$  изображена на рис.1. Приведенные величины нормированы на полный коэффициент асимметрии  $a_S$ , определенный при комнатной температуре по медному образцу, соответствующему по массе и размерам исследуемому. Из рисунка видно, что величина  $P_{TF}(0)$  меньше единицы при всех температурах. Этот факт говорит о том, что по крайней мере часть мюонов, имплантируемых в образец  $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ , испытывает быструю, ненаблюдаемую в ТФ-эксперименте деполяризацию, т.е. подвергается воздействию больших (по сравнению с ядерными дипольными) магнитных полей.

Для исследования процесса быстрой деполяризации были проведены ZF-измерения. Внешнее поле в объеме образца с помощью катушек Гельмгольца было скомпенсировано с точностью 0,2Гс. Экспериментальные гистограммы описывались выражением, в котором изменение поляризации во времени представлялось в виде двух экспоненциальных членов, отвечающих быстрой ( $\lambda_f$ ) и медленной ( $\lambda_s$ ) деполяризациям.

$$P_{ZF}(t) = a_s \exp(-\lambda_s t) + a_f \exp(-\lambda_f t) \quad (2)$$

На рисунке 2, где показаны экспериментальные и расчетные (по

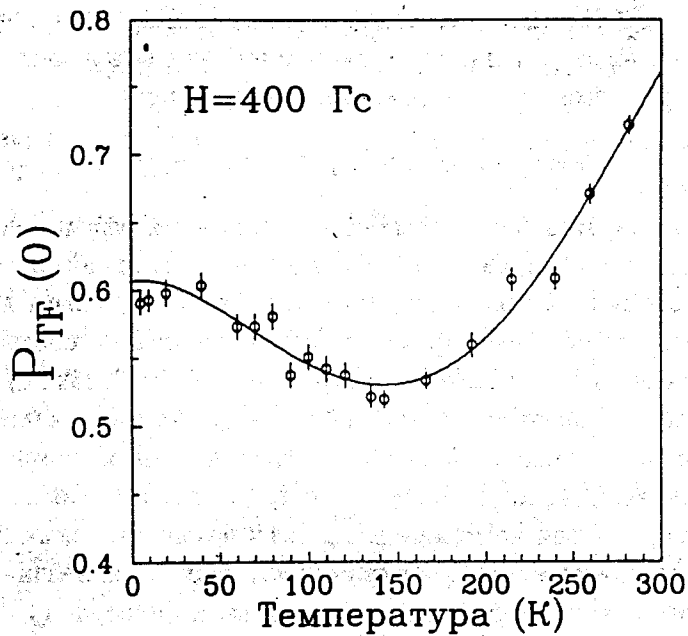


Рис.1. Температурная зависимость амплитуды прецессии магнитных моментов мюонов на частоте, соответствующей внешнему полю 400 Гс.

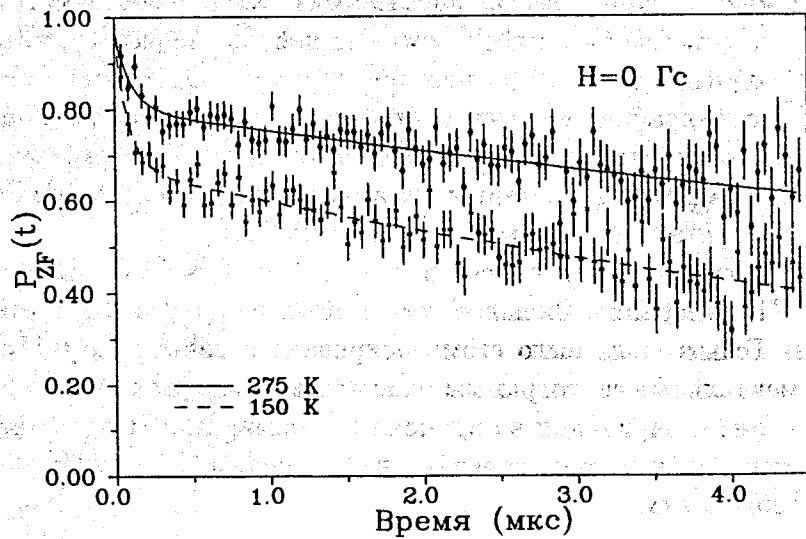


Рис.2. Функция поляризации спина мюона в нулевом магнитном поле.

формуле 2) значения  $P_{ZF}(t)$ , можно отчетливо видеть быстрое затухание поляризации на малых временах. Температурные зависимости величин  $a_{TF}$  и  $a_s$  совпали в пределах экспериментальной точности. Сумма  $a_s + a_f$  соответствовала коэффициенту полной экспериментальной асимметрии  $a_{\Sigma}$ . При охлаждении образца наблюдался рост величины  $\lambda_f$ , отвечающей быстрой деполаризации спина мюона, от значения  $\sim 5 \text{ мкс}^{-1}$  при комнатной температуре до значения  $\sim 30 \text{ мкс}^{-1}$  при 70K. При дальнейшем охлаждении точное определение величины  $\lambda_f$  стало практически невозможным из-за конечного мертвого времени спектрометра. Однако можно утверждать, что при  $4, 2 \leq T \leq 70 \text{ K}$  скорость деполаризации  $\lambda_f \geq 30 \text{ мкс}^{-1}$ .

Для оценки характеристик полей на мюонах при температуре  $T=135 \text{ K}$ , близкой к температуре, где амплитуда быстрорелаксирующей части поляризации мюонов достигает максимума, были проведены LF-измерения. Экспериментальные гистограммы, полученные методом LF также описывались выражением (2). Внешнее продольное поле делает энергетически неэквивалентными направления спина мюона "по" и "против" начальной поляризации (совпадающей с осью позитронного телескопа) и приводит к замедлению процесса деполаризации. Обычно экспериментальная зависимость скорости релаксации спина мюона от продольного внешнего поля хорошо описывается функцией Лоренца:

$$\lambda = \frac{a}{b + H_{ext}^2} \quad (3)$$

Измеренная нами зависимость  $\lambda_f$  от внешнего поля  $H_{ext}$  показана на рисунке 3. Легко видеть, что при малых полях экспериментальная зависимость  $\lambda_f(H_{ext})$  явно отличается от плавного хода (3). При внешних полях больше 1 кГс изменение  $\lambda_f$  от  $H_{ext}$ , в целом, соответствует функции Лоренца. Расчетная кривая показана на рисунке 3 сплошной линией. Соотношение (3) справедливо как в случае, если релаксация спина мюонов определяется флуктуацией дипольного взаимодействия магнитного момента с магнитными моментами электронов, локализованными в узлах решетки, так и в случае образования связанного состояния  $(\mu^+e^-)$ - мюония. В первом случае



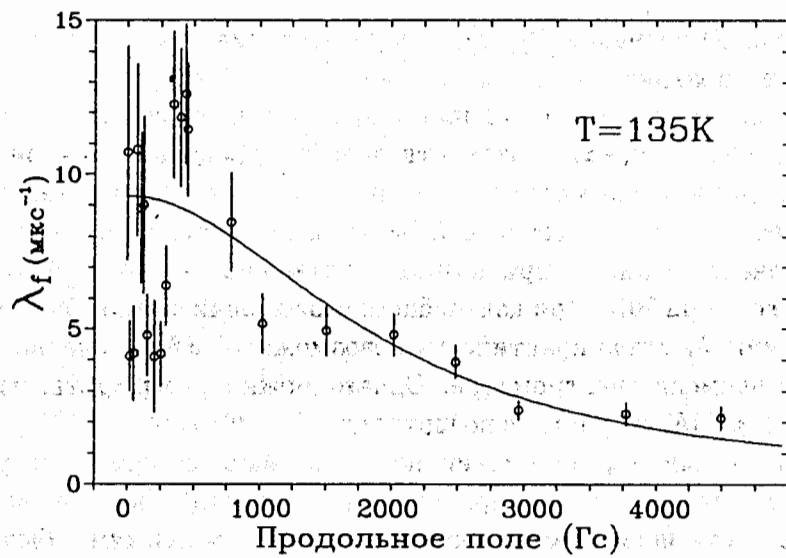


Рис.3. Зависимость скорости быстрой деполаризации спина мюона от величины продольного магнитного поля при температуре 135К.

формула (3) может быть записана как

$$\lambda = \frac{2(\delta\gamma)^2\tau}{1 + (\gamma H_{ext})^2\tau^2}, \quad (4)$$

где  $\tau$  - корреляционное время, характерное для флуктуационного процесса, а  $\delta^2$  - статический ван-Флекковский второй момент для системы мюон-электроны. Полученные отсюда значения  $\delta$  и  $\tau$  составляют соответственно  $(325 \pm 1)$  Гс и  $(6,0 \pm 0,6) \cdot 10^{-9}$  с.

В долгоживущем связанном состоянии ( $\mu^+e^-$ ) с полным спином  $I=0$  происходит быстрая прецессия мюона с частотой, соответствующей сверхтонкому полю. Эта частота  $\omega_0^{вax}$  превосходит разрешающую способность стандартных  $\mu$ SR-спектрометров (для состояния ( $\mu^+e^-$ ) в вакууме  $\omega_0^{вax} \approx 2,8 \cdot 10^{-10}$  с $^{-1}$ ) и в эксперименте соответствует полной деполаризации. В состоянии с  $I=1$  мюон не деполаризуется. Но из-за взаимодействия со средой электрон в ( $\mu^+e^-$ ) меняет направление спина с частотой  $\tau^{-1}$ , что приводит к переходам ( $I=1$ )  $\leftrightarrow$  ( $I=0$ ) и дальнейшей деполаризации.

В работе [6] показано, что получаемые при таком подходе зависимости скорости релаксации от поля имеют вид:

$$\lambda = \frac{\tau^{-1}}{1 + x^2(\omega_0^{вax}/\omega_0)^2}, \quad \tau^{-1} \ll \omega_0, \quad (5)$$

$$\lambda = \frac{\tau^{-1}(\omega_0/\omega_0^{вax})}{4(\tau^{-1}/\omega_0)^2 + x^2}, \quad \tau^{-1} \gg \omega_0, \quad (6)$$

где  $x = H_{ext}/H_0$  ( $H_0 = 1594$  Гс соответствует полю, создаваемому магнитным моментом мюона на электроны мюония в вакууме). Выражению (5) соответствуют величины

$$\tau = (1,1 \pm 0,1) \cdot 10^{-7} \text{ с и } \omega_0^{вax}/\omega_0 = 0,8 \pm 0,1.$$

По соотношению (6) были определены значения

$$\tau = (5,9 \pm 0,6) \cdot 10^{-11} \text{ с и } \omega_0/\omega_0^{вax} = (2,85 \pm 0,01) \cdot 10^{-2}.$$

Величина  $\omega_0$  порядка  $\omega_0^{вax}$  и относительно большая величина  $\tau$ , полученные при сопоставлении экспериментальной зависимости  $\lambda_f(H_{ext})$  и выражения (5), означают, что в малых поперечных полях порядка нескольких Гс должна наблюдаться прецессия спина мюона на ларморовской частоте триплетного атома мюония. Такие измерения при  $T=135$  К в полях 3 Гс, 5 Гс и 10 Гс были проведены, однако следов прецессии мюония мы не обнаружили. Мюониевая компонента не превышала уровня фона, который составлял величину порядка нескольких процентов от амплитуды фурье-спектра, соответствующей частоте ларморовской прецессии спина мюона. Значения  $\omega_0/\omega_0^{вax}$  и  $\tau$ , полученные для соотношения (6), соответствуют слабосвязанному состоянию ( $\mu^+e^-$ ). Однако столь малые значения  $\omega_0$  и  $\tau$  подразумевают наличие свободных носителей заряда на уровне, характерном для полупроводников [7], и поэтому в нашем случае возможность образования мюония маловероятна.

Объяснение эффектов, наблюдаемых в оксиде  $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$  различными методами, может состоять в следующем. Локальные магнитные поля величиной порядка 100 Гс, обнаруженные в ЯКР [1,2] и  $\mu$ SR-экспериментах на  $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ , существенно превышают дипольные поля (порядка нескольких Гс), создаваемые магнитными моментами ядер  $Bi$ , и примерно на один-два порядка меньше полей, характерных для парамагнетиков, источником магнетизма в которых являются магнитные моменты локализованных электронов, принадлежащих внутренним незаполненным электронным оболочкам ионов.

Поскольку все атомы  $Bi$  и  $O$  в элементарной ячейке  $\alpha-Bi_2O_3$  находятся в позициях  $e$ -типа [3] с низкой точечной симметрией (тождественное преобразование - единственный элемент симметрии), то для  $p$ -электронов отсутствует орбитальное вырождение, которое при наличии высокой симметрии и учете обменного взаимодействия может служить причиной магнетизма  $p$ -электронов (как в случае молекулярного кислорода [8,9]).

Относительная слабость локального поля и особенности температурного поведения статической магнитной восприимчивости позволяют предположить, что причиной возникновения локальных магнитных полей служит частично ковалентный характер связей  $Bi-O$ . Исходя из межионных расстояний в кристаллической структуре  $\alpha-Bi_2O_3$  [3] (в которой имеется два набора параметров для позиций ионов висмута и три набора параметров для позиций ионов кислорода), можно высказать предположение, что ионы  $Bi$  каждого типа связаны с шестью ионами кислорода (с двумя кислородами каждого из трех типов). Три из этих связей существенно короче, что соответствует химической формуле  $Bi_2O_3$ . При этом ионы кислорода каждого типа оказываются связанными с 4 ионами висмута (с двумя ионами каждого из двух типов), которые пространственно располагаются в вершинах искаженного тетраэдра вокруг кислорода. В результате в  $\alpha-Bi_2O_3$  реализуется пространственная структура, до некоторой степени аналогичная структуре льда с частично ковалентным характером связей.

Поскольку в такой модели ионы висмута связаны с 6 ближайшими ионами кислорода, то, по-видимому, в образовании связей участвуют не только валентные  $6s$ - и  $6p$ -электроны  $Bi$ , но и электроны  $5d$ -оболочки, с которой заряд частично переносится на кислород. В результате электронная оболочка  $Bi$  может приобретать небольшой магнитный момент (величиной  $\sim 0.1\mu_B$ ), который создает магнитное поле на ядре. Расщепление линий ЯКР может быть результатом такого сверхтонкого взаимодействия.

Между ионами висмута может устанавливаться суперионное взаимодействие через ионы кислорода, электронная плотность вокруг которых в данной модели частично имеет  $d$ -характер. При установлении ближнего порядка в междоузлиях решетки появляется локальное магнитное поле, которое приводит к быстрой деполаризации

спинов мюонов, обнаруженной в данном  $\mu SR$ -исследовании  $\alpha-Bi_2O_3$ . Поскольку вплоть до температуры  $4,2K$  в настоящей работе не было зарегистрировано возникновения дальнего магнитного порядка у  $\alpha-Bi_2O_3$ , то представляют интерес такого рода исследования при более низких температурах.

По-видимому, следует проявлять осторожность при использовании оксида  $\alpha-Bi_2O_3$  в качестве репера трехвалентного  $Bi$  для интерпретации спектроскопических исследований электронной структуры висмутовых ВТСП, аналогичных сделанным в [10,11], и проанализировать имеющиеся экспериментальные данные с целью выявления возможности участия  $d$ -электронов  $Bi$  в ковалентных связях и определения частичного  $d$ -характера электронной плотности вокруг ионов кислорода. Обнаружение возможности переноса  $d$ -электронной плотности от катионов на кислород представляло бы интерес для различных нефононных механизмов ВТСП.

В настоящее время представляется непонятным влияние внешнего магнитного поля на свойства  $\alpha-Bi_2O_3$ . Для прояснения этого вопроса требуются дополнительные исследования.

Авторы благодарят И.И.Гуревича за постоянную поддержку работы, Ю.В.Обухова за обсуждение результатов и К.И.Грица за помощь в проведении экспериментов.

Работа выполнена в рамках проекта N 90559 Государственной программы по проблеме ВТСП.

## Литература

- [1] Семин Г.К., Нарыгин А.В. и Богуславский А.А. Известия АН СССР, сер. физ., 1985, **49**, с.1412.
- [2] Kravchenko E.A. et al. XI Int. Symposium NQR. London, 1991, Abstracts, p1:37.
- [3] Harwig H.A. Z. anorg. alg. Chem., 1978, **444**, p.151.
- [4] Волкозуб А.В. и др. Физика твердого тела, 1991, **33**, с.2506.
- [5] Schenck A. Muon Spin Rotation Spectroscopy. Hilger, Bristol, 1985.

- [6] Ивантер И.Г., Смилга В.П. ЖЭТФ, 1968, 55, с.1521.
- [7] Гуревич И.И. и др. ЖЭТФ, 1975, 68, с.806.
- [8] Боровик-Романов А.С. ЖЭТФ, 1951, 21, с.1303.
- [9] Kanda E. et al. Physica , 1954, 20, p.131.
- [10] Steiner D. et al. Physica C, 1988, 156, p.213.
- [11] J.V.Boyce J.V. et al. Phys. Rev. B, 1990, 41, p.6306.

Рукопись поступила в издательский отдел  
31 июля 1992 года.

Гребинник В.Г. и др.

P14-92-334

Исследование локальных магнитных полей  
в оксиде  $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$  мюонным методом

С помощью положительных мюонов проведено исследование локальных магнитных полей в оксиде  $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ , используемом при изготовлении висмутовых высокотемпературных сверхпроводников. Измеренное внутреннее магнитное поле значительно превышает дипольные магнитные поля, создаваемые магнитными моментами Bi, но меньше магнитных полей, характерных для парамагнетиков. Причиной возникновения локальных магнитных полей может быть частично ковалентный характер связей в  $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ .

Работа выполнена в Лаборатории ядерных проблем ОИЯИ.

Препринт Объединенного института ядерных исследований. Дубна 1992

Перевод авторов

Grebinnik V.G. et al.

P14-92-334

The Study of the Local Magnetic Field  
in the Oxide  $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$  by  $\mu\text{SR}$ -Technique

The  $\mu\text{SR}$ -investigation of the local magnetic field in the  $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$  was performed. This substance is the important component used by production of bismuth based high temperature superconductors. The measured internal magnetic field significantly exceeds the dipole magnetic field from magnetic moments Bi, but less than paramagnetic magnetic field. The possible reason of the appearance of local magnetic field is partial covalent bonds in the  $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ .

The investigation has been performed at the Laboratory of Nuclear Problems, JINR.

Preprint of the Joint Institute for Nuclear Research. Dubna 1992