

ЛОКАЛЬНЫЕ МАГНИТНЫЕ ПОЛЯ В ДИАМАГНИТНЫХ BiSbO₄ И Bi₄Si₃O₁₂: ЯКР ²⁰⁹Bi

Э. А. Кравченко^{a*}, А. А. Гиппиус^{b,c}, А. В. Ткачев^c, Д. О. Чаркин^b, В. А. Долгих^b

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

^b Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова
119991, Москва, Россия

^c Физический институт им. П. Н. Лебедева Российской академии наук
19991, Москва, Россия

Поступила в редакцию 25 июля 2018 г.,
после переработки 25 июля 2018 г.
Принята к публикации 29 августа 2018 г.

Методами, основанными на измерении параметров ядерных квадрупольных взаимодействий, в соединениях висмута с валентными *s*- и *p*-электронами, которые принято считать диамагнитными, обнаружено существование локальных магнитных полей H_{loc} , существенно превышающих магнитные поля, создаваемые ядерными магнитными моментами (единицы гаусс). Аномалии в магнитных свойствах BiSbO₄ и Bi₄Si₃O₁₂ отчетливо проявились при анализе формы линий их спектров ЯКР ²⁰⁹Bi. Квартет линий для нижнего перехода ν_1 ($\Delta m = 1/2-3/2$) в спектре Bi₄Si₃O₁₂ в нулевом внешнем магнитном поле и дублеты для линий всех переходов в спектре BiSbO₄ при единственной кристаллографической позиции атомов висмута в кристаллических решетках соединений свидетельствуют о магнитной природе расщеплений. Наиболее вероятными величинами H_{loc} в этих соединениях являются значения в пределах от 40 до 100 Гс.

DOI: 10.1134/S0044451019020135

1. ВВЕДЕНИЕ

Спектроскопия ядерного квадрупольного резонанса (ЯКР) представляет собой прямой, наиболее эффективный и точный метод обнаружения и исследования явлений, сопровождающихся изменениями электрических полей в месте нахождения резонансного ядра. В данной работе метод ЯКР был выбран в качестве основного для исследования особенностей спектров во внутренних (локальных) магнитных полях. Анализ спектров ЯКР ²⁰⁹Bi соединений висмута с валентными *s*- и *p*-электронами, которые принято считать диамагнитными (BiSbO₄ и Bi₄Si₃O₁₂), указал на существование в этих соединениях локальных магнитных полей H_{loc} , существенно превышающих магнитные поля, создаваемые ядерными магнитными моментами и составляющие единицы гаусс.

Гамильтониан квадрупольного взаимодействия определяется взаимодействием электрического квадрупольного момента Q ядра (таким моментом обладают все ядра со спином $I > 1/2$) с градиентом электрического поля ГЭП кристалла,

$$q_{ij} = \frac{\partial E_i}{\partial j} = -\frac{\partial^2 U}{\partial i \partial j},$$

где E_i — напряженность, U — потенциал этого поля в месте нахождения ядра, а $i, j = x, y, z$. Измеряемыми параметрами являются константа ядерной квадрупольной связи $e^2 Q q_{zz} / h$, где eQ — квадрупольный момент ядра и q_{zz} — максимальная компонента тензора ГЭП в системе главных осей, h — постоянная Планка, и параметр асимметрии ГЭП на квадрупольном ядре, $\eta = (q_{xx} - q_{yy}) / q_{zz}$. Их значения непосредственно зависят от распределения электронной плотности вокруг исследуемого ядра, поэтому даже незначительные ее возмущения приводят к отчетливо регистрируемым изменениям в спектрах ЯКР. Физические основы явления ЯКР, возможности ме-

* E-mail: ekravchenko2@yandex.ru

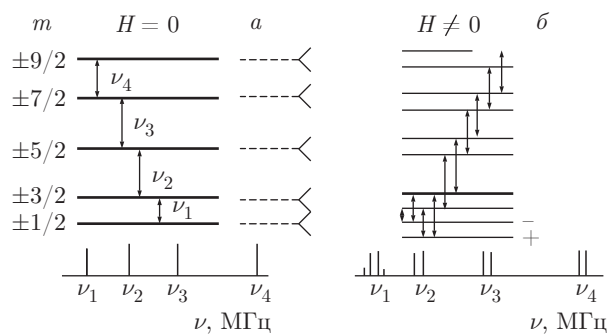


Рис. 1. Схема квадрупольных уровней и переходов между ними для ядра ^{209}Bi в нулевом (а) и зеемановском (б) магнитных полях

тогда и его ограничения при решении различных задач неорганической химии изложены в обзоре [1].

Как известно, спектр ЯКР ^{209}Bi (спин ядра ^{209}Bi равен $I = 9/2$) состоит из четырех линий переходов между пятью дважды вырожденными уровнями энергии $|\pm m\rangle$ (рис. 1а) с частотами, которые для простейшего случая $\eta = 0$ и симметрии, предполагающей магнитную эквивалентность атомов Bi , даются выражением

$$\nu_k = \frac{3ke^2Qq_{zz}}{2I(2I-1)h}, \quad k = 1, \dots, 4.$$

Постоянное магнитное поле H снимает двукратное вырождение энергии квадрупольных уровней по магнитному квантовому числу m , так что каждый переход $\pm m \rightarrow \pm(m+1)$ при $m > 1/2$ расщепляется полем H на дублет $\pm m\gamma H \cos \theta$ с разностью частот [2]

$$\Delta\nu = 2\gamma H_e \cos \theta, \quad (1)$$

где γ — гиромагнитное отношение для квадрупольного ядра и θ — угол между направлением поля \mathbf{H} и осью \mathbf{q}_{zz} градиента электрического поля на ядре Bi . Нижние уровни $m = \pm 1/2$ при наложении внешнего поля смешиваются с образованием новых состояний ψ_+ и ψ_- и появлением на месте исходного невозмущенного перехода $\nu_{\pm 1/2} \rightarrow \nu_{\pm 3/2}$ квадруплета с частотами

$$\begin{aligned} \nu_\alpha &= 6A/h - \frac{1}{2}(3-f)\gamma H \cos \theta, \\ \nu_\beta &= 6A/h - \frac{1}{2}(3+f)\gamma H \cos \theta, \\ \nu'_\alpha &= 6A/h + \frac{1}{2}(3-f)\gamma H \cos \theta, \\ \nu'_\beta &= 6A/h + \frac{1}{2}(3+f)\gamma H \cos \theta, \end{aligned} \quad (2)$$

где

$$A = e^2Qq_{zz}/[4I(2I-1)]$$

и

$$f = [1 + (I + 1/2)^2 \text{tg}^2 \theta]^{1/2}.$$

Спектр ЯКР ^{209}Bi в отличном от нуля внешнем магнитном поле произвольной ориентации относительно осей ГЭП схематически представлен на рис. 1б. Таким образом, характерным признаком магнитных расщеплений в спектре ЯКР, исключая кристаллографическую неэквивалентность атомных позиций как причину расщеплений, служит наблюдение квартета линий для нижнего перехода ν_1 ($\Delta m = 1/2-3/2$) и дублетов для остальных переходов (ν_2, \dots, ν_k).

2. ЭКСПЕРИМЕНТ

Образец BiSbO_4 синтезировали из шихты стехиометрического состава (Sb_2O_3 и Bi_2O_3) с последующим перетиранием и отжигом, проводимым в несколько этапов на воздухе в кварцевом тигле. Данные рентгенофазового анализа (РФА): моноклинная ячейка ($I2/c$) с параметрами $a = 5.4690(2) \text{ \AA}$, $b = 4.8847(2) \text{ \AA}$, $c = 11.8252(6) \text{ \AA}$, $\beta = 101.131(3)^\circ$.

Исходными для образца BiPO_4 были Bi_2O_3 и $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ в мольном соотношении 1:2. Препараты перетирали и нагревали в несколько этапов на воздухе в открытом алундовом тигле с последующим охлаждением в режиме остывающей печи. Данные РФА: высокотемпературная моноклинная ($P2_1/m$) модификация BiPO_4 с параметрами ячейки $a = 4.871(3) \text{ \AA}$, $b = 7.073(3) \text{ \AA}$, $c = 4.709(3) \text{ \AA}$, $\beta = 96.24(8)^\circ$.

Кристаллы $\text{Bi}_4\text{Si}_3\text{O}_{12}$ выращены методом Чохральского аналогично процедуре по выращиванию кристалла $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ (BGO), описанной в работе [3].

Спектры ЯКР ^{209}Bi снимали на импульсном некогерентном спектрометре производства СКБ ИРЭ АН СССР с непрерывной разверткой частоты в широком интервале. Эксперимент по наблюдению огибающей квадрупольного спинового эха (ОСЭ) состоял в регистрации сигнала ЯКР при увеличении расстояния между зондирующими импульсами с последующей обработкой сигнала. Слабые постоянные внешние магнитные поля прикладывались перпендикулярно оси радиочастотной катушки. Спектрометр снабжен устройством для записи ОСЭ.

Измерения спектров ЯКР ^{209}Bi BiSbO_4 и BiPO_4 проводились на самодельном импульсном фазокогерентном спектрометре в транспортном азотном дьюаре при 77 К с использованием техники спинового

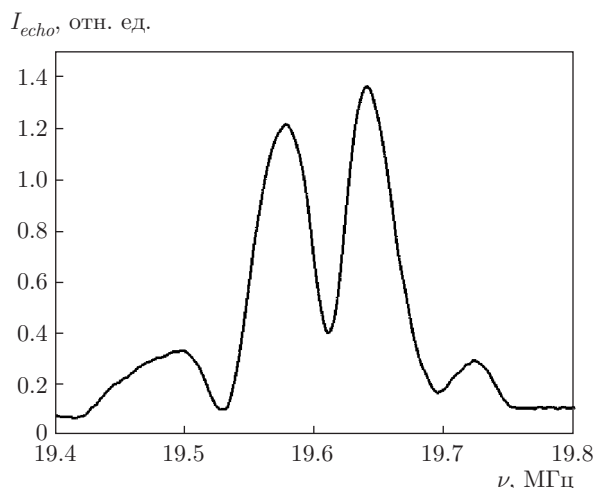


Рис. 2. Линия перехода ν_1 ($\Delta m = 1/2-3/2$) в спектре ЯКР ^{209}Bi соединения $\text{Bi}_4\text{Si}_3\text{O}_{12}$ в нулевом магнитном поле

эха со ступенчатой (point-by-point) разверткой частоты. Спектры измерялись путем интегрирования ОСЭ во временном домене с последующим усреднением по числу накоплений, которое зависело от частоты и номера квадрупольного перехода.

3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Форма линии перехода ν_1 ($\Delta m = 1/2-3/2$) в спектре ЯКР ^{209}Bi ортосиликата висмута $\text{Bi}_4\text{Si}_3\text{O}_{12}$ представляла собой квадруплет (рис. 2), хотя наблюдение велось в нулевом внешнем магнитном поле. При этом расщепление линии ν_1 на квадруплет наблюдалось как для монокристалла, так и для порошкового образца, что указывает на существование в соединении внутреннего источника магнитных расщеплений — локального магнитного поля H_{loc} , направление которого связано с направлением спина ядра. В порошке каждый кристаллит для локального магнитного поля является монокристаллом, и наблюдение в нем зеемановского спектра снимает возможный вопрос о примеси как источнике расщеплений.

Согласно структурным данным [4], в решетке ортосиликата висмута (кубическая решетка $I\bar{4}3d$) атомы Bi занимают единственную кристаллографическую позицию (рис. 3). Оценка локального магнитного поля в $\text{Bi}_4\text{Si}_3\text{O}_{12}$, ответственного за наблюдавшееся расщепление его спектра ЯКР ^{209}Bi , дала величину $H_{loc} \cos \theta \approx 41$ Гс. Учитывая наблюдавшийся ранее диапазон изменения величин угла θ (примерно от 5° до 65° [5]), следует предположить вероятное значение H_{loc} в пределах от 41 до 100 Гс.

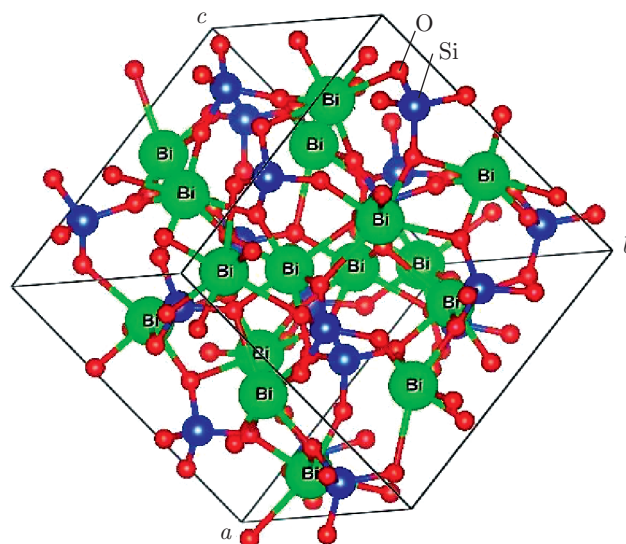


Рис. 3. (В цвете онлайн) Схема строения ортосиликата висмута $\text{Bi}_4\text{Si}_3\text{O}_{12}$

Как следует из уравнений (2), количество компонент (мультиплетность) расщепленной линии и их положение на шкале частот зависят от величины и ориентации магнитного поля \mathbf{H} по отношению к осям ГЭП на ядре Bi . Очевидно, что при угле $\theta = 1/\text{tg} [2\sqrt{2}/(I + 1/2)]$ линии ν_α и ν'_α совпадают, давая сигнал удвоенной интенсивности на частоте нерасщепленной линии, так что вместо квадруплета следует ожидать появления дублета. Именно такую картину расщеплений мы наблюдали в спектре ЯКР ^{209}Bi соединения BiSbO_4 (рис. 4). Следовательно, в BiSbO_4 также существует локальное магнитное поле, которое, согласно оценке на основе спектральных данных, характеризуется параметрами

$$H_{loc} \sim 40 \text{ Гс}, \quad \theta = 29.5^\circ.$$

Следует заметить, что величины расщеплений в дублетах верхних переходов (326, 251, 175 кГц, рис. 4) находятся в хорошем соответствии с отношениями $9/2:7/2$ и $7/2:5/2$, следующими из уравнения (1), что также подтверждает их магнитную природу.

Соединение BiSbO_4 кристаллизуется в моноклинной сингонии (пространственная группа $I2/c$) с параметрами ячейки $a = 5.4518(8)$, $b = 4.8783(4)$, $c = 11.825(1) \text{ \AA}$, $\beta = 101.11(1)^\circ$ [7], хорошо согласующимися с параметрами исследованного нами соединения. Структуру составляют слои $[\text{SbO}_4]_n$, образованные октаэдрами SbO_6 с общими углами (рис. 5). Слои параллельны плоскости (001) и соединены между собой связями $\text{Bi}-\text{O}$. Координационным

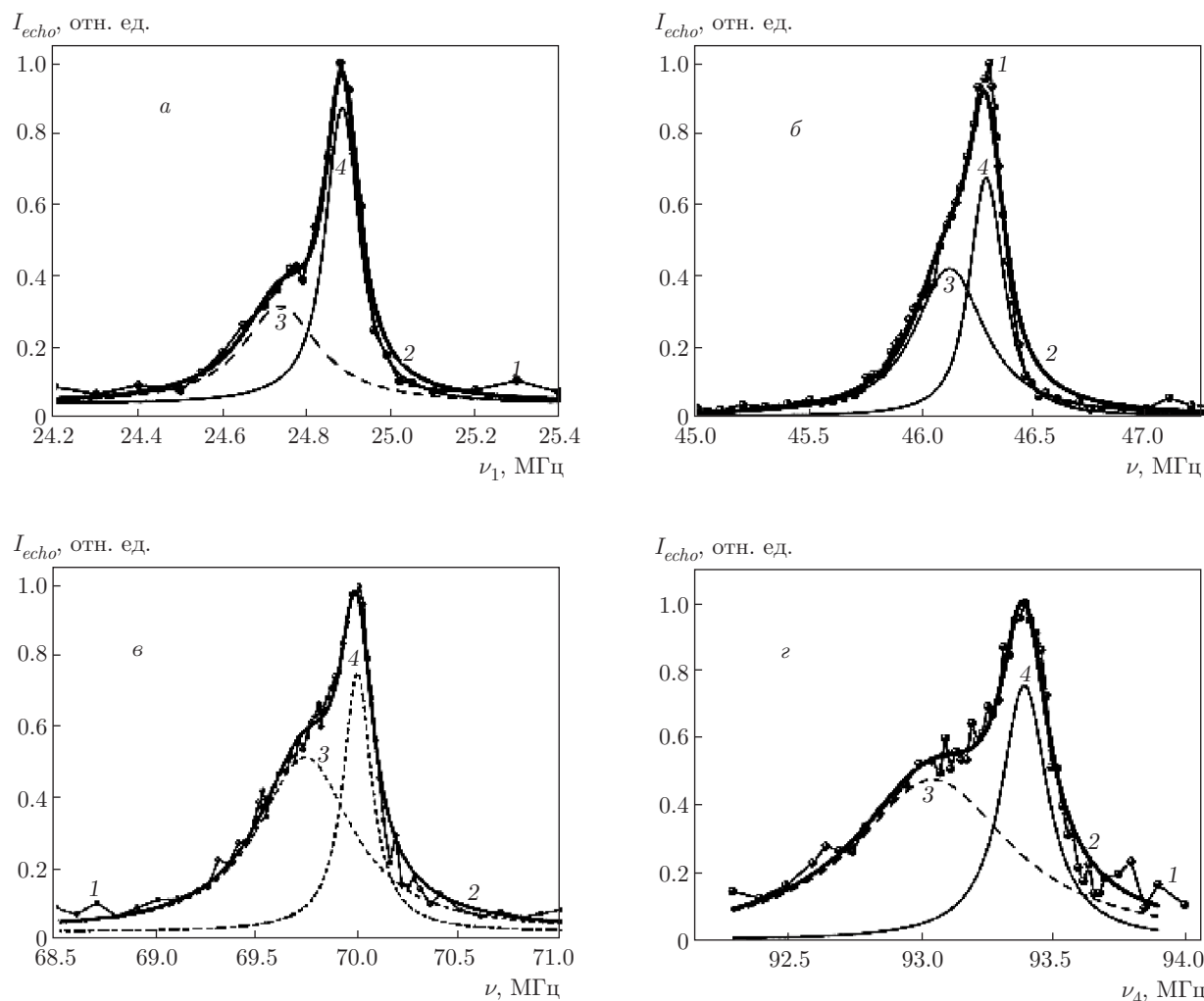


Рис. 4. Линии переходов ЯКР ^{209}Bi соединения BiSbO_4 при 77 К в нулевом магнитном поле: $\Delta m = 1/2-3/2$ (а), $3/2-5/2$ (б), $5/2-7/2$ (в), $7/2-9/2$ (г): 1 — экспериментальная запись; 2 — сглаженная огибающая; 3 и 4 — компоненты фитинга

полиэдром висмута является тригональная бипирамида BiO_4 с неподделенной парой электронов, занимающей позицию в экваториальной плоскости. Бесконечные ленты $[\text{BiO}_2]_n$ направлены вдоль [100]. Отмечено, что уточненная структура BiSbO_4 [7] во всех деталях подтверждает данные Ауривиллиуса [4] о структуре этого соединения, полученные в значительной мере на основе кристаллохимических принципов, установленных при исследовании большого числа соединений (фаз), построенных из слоев $[\text{Bi}_2\text{O}_2]_n^{2n+}$, чередующихся с перовскитоподобными слоями [4].

При анализе спектров ЯКР соединений ^{209}Bi с аномальными магнитными свойствами выявлена уникально высокая чувствительность их электронных характеристик (ГЭП) к воздействию слабых

внешних магнитных полей ($H < 500$ Э), указывающая на сильную взаимосвязь между магнитной и электронной подсистемами таких соединений. Например, во внешнем магнитном поле сильно возросла интенсивность линий в спектре ЯКР ^{209}Bi кристалла $\text{Bi}_4\text{Si}_3\text{O}_{12}$ (рис. 6), что не следует из теории зеемановских спектров ЯКР [2, 8]. Как показали результаты моделирования расщеплений спектра ЯКР ^{209}Bi во внешних магнитных полях для изоструктурного монокристалла $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ (BGO), в котором ранее обнаружено $H_{loc} \approx 30$ Гс [3], характер расщеплений зависит от свойств симметрии ГЭП на ядре ^{209}Bi и взаимной ориентации полей, возмущающих спиновую систему [3, 5]. При этом увеличение интенсивности линий в спектрах соединений с указанными аномалиями в значительной степени опре-

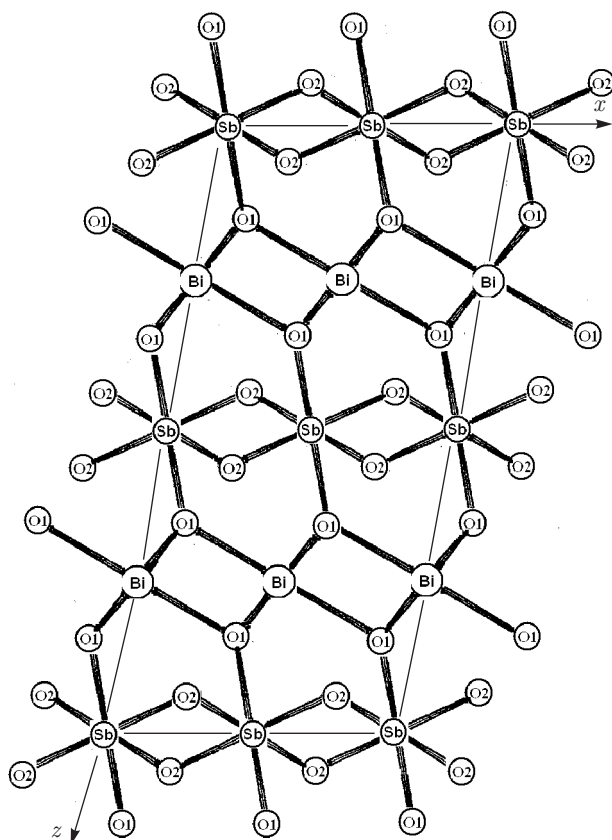


Рис. 5. Схема строения BiSbO₄

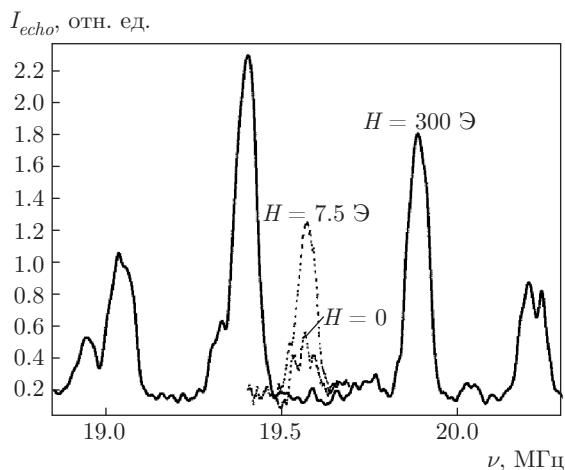


Рис. 6. Линия перехода ν_1 ($\Delta m = 1/2-3/2$) в спектре ЯКР ²⁰⁹Bi монокристалла Bi₄Si₃O₁₂ в слабых внешних магнитных полях

деляется влиянием внешнего магнитного поля H на скорость ядерной спин-спиновой релаксации $(T_2)^{-1}$ [9]. Последняя фактически определяется характером спада ОСЭ, поскольку в импульсном экспери-

менте вклад в амплитуду спинового эха дает только однородное уширение линии ЯКР. Рисунок 7а демонстрирует рост интенсивности линии ЯКР ²⁰⁹Bi во внешних магнитных полях в спектре соединения Bi₃O₄Br, в котором ранее было обнаружено особенно сильное локальное поле [10] (таблица), а также влияние этих полей на ОСЭ линии того же перехода (рис. 7б). Подобное влияние магнитных полей на спектры ЯКР не наблюдалось в соединениях, не обладающих аномалиями в магнитных свойствах. Более того, при допировании монокристалла BGO чрезвычайно малыми количествами (десятыми долями мол. %) парамагнитных атомов Cr, Nd и Gd характер спиновой динамики приобретал неожиданные особенности: эффективное время спин-спиновой релаксации резко (до 8 раз) росло, что предполагало уменьшение флуктуаций в электронной системе соединений под воздействием постоянных внешних магнитных полей [9].

В таблице приведены спектры ЯКР ²⁰⁹Bi вновь исследованных и ранее изученных соединений, в которых локальные магнитные поля были обнаружены по расщеплению спектральных линий в нулевых внешних магнитных полях. Эти локальные магнитные поля по напряженности существенно больше магнитных полей, создаваемых ядерными магнитными моментами (единицы Гс), следовательно, их источником в данных соединениях является электронная система. Ранее нам удавалось обнаружить и существенно более слабые ($H_{loc} < 10$ Гс) локальные магнитные поля в экспериментах по регистрации ОСЭ [12]. С помощью этого подхода слабые (в пределах неоднородного уширения) расщепления линий выявлялись как низкочастотные модуляции кривых ОСЭ. Результаты ЯКР получили подтверждение в данных СКВИД-магнитометрии, обнаруживших анизотропную парамагнитную восприимчивость при низких температурах и магнетоэлектрический эффект в монокристалле α -Bi₂O₃ [13], а также резкое увеличение намагниченности после охлаждения кристалла в магнитном поле (эффект «field cooling») [14].

С целью выявить существование локальных магнитных полей еще в одном кислородном соединении висмута мы исследовали соединение BiPO₄. Была изучена его высокотемпературная модификация с моноклинной решеткой (пространственная группа $P2_1/m$) и параметрами ячейки, хорошо согласующимися с литературными данными [15]. Согласно этим данным, структуру образуют слои, состоящие из цепочек тетраэдров PO₄ и атомов висмута вдоль направления [101]. Окружение атома Bi внутри слоя

Таблица. Спектры ЯКР ^{209}Bi кислородных соединений висмута при 77 К

Соединение	$\Delta m = 1/2-3/2$	$\Delta m = 3/2-5/2$	$\Delta m = 5/2-7/2$	$\Delta m = 7/2-9/2$	e^2Qq , МГц	η , %	H_{loc} , Гс	Ссылка
$\text{Bi}_4\text{Si}_3\text{O}_{12}^*$	19.60	39.20	59.0	78.40	470.4	0	41–100	Настоящая работа
BiSbO_4	24.88 24.79	46.28 46.12	69.99 69.73	93.39 93.06	560.7 558.7	8.6 8.6	~ 40	Настоящая работа
BiPO_4	16.21	26.72	40.93	54.70	328.8	15.0	–	Настоящая работа
$\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ (A)	25.2	45.8	69.4	92.8	556.7	13.0	~ 170	[10]
(B)	39.3	37.2	58.3	79.4	482.6	40.0	~ 140	
$\text{Bi}_3\text{O}_4\text{Br}$ (A)	21.62	25.13	39.59	53.34	322.6	31.1	–	[10]
(B)	58.04	43.30	67.92	86.63	536.9	61.7	~ 250	

*Частоты ЯКР ^{209}Bi измерены авторами работы [11].

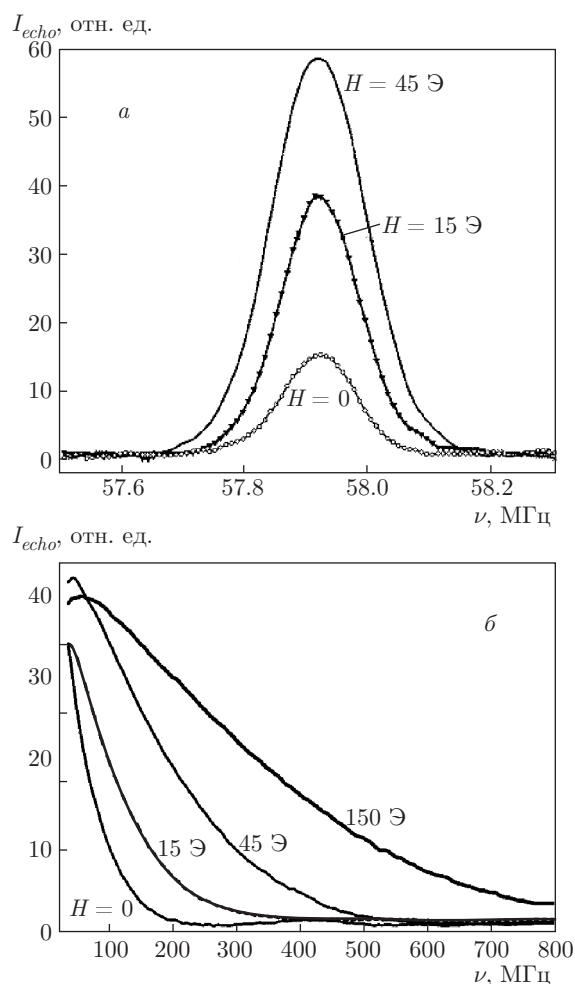


Рис. 7. а) Рост интенсивности линии $\nu_1(B)$ спектра ЯКР ^{209}Bi соединения $\text{Bi}_3\text{O}_4\text{Br}$ (см. таблицу) в слабых внешних магнитных полях H . б) ОСЭ для той же линии во внешних магнитных полях H

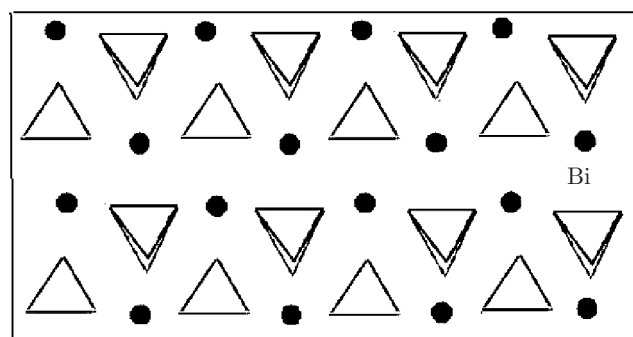


Рис. 8. Схема строения высокотемпературной модификации BiPO_4

образовано шестью связями Bi-O , и еще две связи Bi-O соединяют слои между собой (рис. 8). Спектр ЯКР ^{209}Bi соединения BiPO_4 приведен в таблице. Эксперименты в нулевых внешних магнитных полях, однако, не выявили в его спектре особенностей, которые могли бы указывать на существование в нем локальных магнитных полей. Все линии были сравнительно узкими и симметричными (рис. 9).

4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Полученные в настоящей работе данные ЯКР ^{209}Bi дают новые свидетельства в пользу существования локальных магнитных полей в соединениях, в которых отсутствуют атомы d - или f -элементов и которые традиционно считаются диамагнитными. Спектры ЯКР ^{209}Bi двух исследованных соединений дополняют собой пока единичные примеры, в кото-

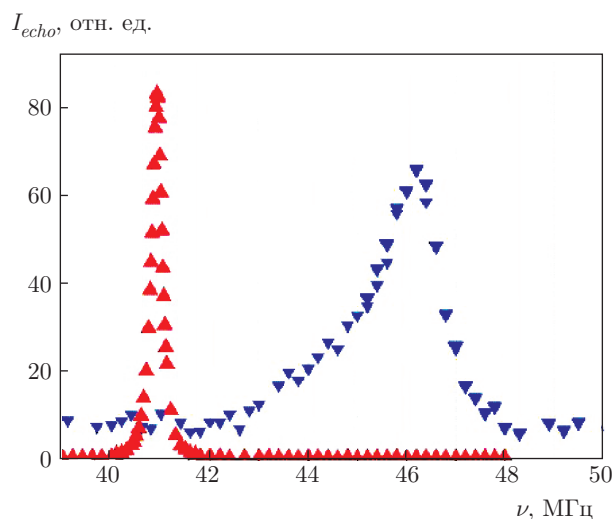


Рис. 9. Линии переходов в спектрах ЯКР ^{209}Bi (см. таблицу) соединений BiPO_4 (слева) и BiSbO_4 (справа)

рых локальные магнитные поля проявляются в виде отчетливо регистрируемых магнитных расщеплений линий ЯКР. В большинстве других соединений существование локальных магнитных полей выявлялось при анализе расщеплений спектров монокристаллов в слабых (не более 10 Э) внешних магнитных полях (зеemanовский эксперимент) либо в виде модуляции ОСЭ в нулевом магнитном поле [5]. Накопление экспериментального материала в области исследования особенностей кристаллохимии, а также электронной и магнитной подсистем «немагнитных» соединений важно для расширения наших знаний о природе магнетизма.

Как и в интенсивно исследуемых оксидах переходных и редкоземельных элементов, электронные и магнитные свойства оксидных висмутовых соединений являются результатом взаимного влияния большого числа факторов: особенностей кристаллической структуры, обменных и суперобменных взаимодействий, орбитальных степеней свободы [5]. На настоящем этапе исследований выделить основополагающий фактор, необходимый для возникновения локальных магнитных полей в диамагнитных кислородных соединениях висмута, не представляется возможным. Бесспорно необходимым, по-видимому,

является факт наличия у центрального элемента неподеленной пары электронов [5] и, возможно, принадлежность соединения к кристаллохимическому классу фаз Ауривиллиуса, состоящих из слоев $[\text{Bi}_2\text{O}_2]_n^{2n+}$, чередующихся с перовскитоподобными слоями.

ЛИТЕРАТУРА

1. Yu. A. Buslaev, E. A. Kravchenko, and L. Kolditz, *Coord. Chem. Rev.* **82**, 1 (1987).
2. P. T. Das and E. L. Hahn, *Nuclear Quadrupole-Resonance Spectroscopy*, Acad. Press, New York–London (1958).
3. E. A. Kravchenko, Yu. F. Kargin, V. G. Orlov et al., *J. Magn. Magn. Mater.* **224**, 249 (2001).
4. B. Aurivillius, *Arkiv Kemi* **1**, 463 (1949).
5. Э. А. Кравченко, В. Г. Орлов, М. П. Шлыков, *Успехи химии* **75**(1), 86 (2006).
6. Y. Sheng, K. Qui, W. Zhang et al., *Ceramics Int.* **43**(12), 9158 (2017).
7. R. Enjalbert, S. Sorokina, A. Castro et al., *Acta Chem. Scand.* **49**, 813 (1995).
8. E. Shempp and P. J. Bray, *Phys. Chem.* **4**, 522 (1970).
9. E. A. Kravchenko, V. G. Morgunov, V. G. Orlov et al., *Письма в ЖЭТФ* **86**, 337 (2008).
10. E. A. Kravchenko and V. G. Orlov, *Z. Naturforsch. A: Phys. Sci.* **49**, 418 (1994).
11. K. V. Gopalakrishnan, L. G. Gupta, and R. Vijayaragharan, *Pramana* **6**, 343 (1976).
12. E. A. Kravchenko, V. G. Morgunov, Yu. F. Kargin et al., *Appl. Magn. Res.* **27**, 65 (2004).
13. A. I. Kharkovskii, V. I. Nizhankovskii, E. A. Kravchenko et al., *Z. Naturforsch. A: Phys. Sci.* **51**, 665 (1996).
14. V. I. Nizhankovskii, A. I. Kharkovskii, and V. G. Orlov, *Ferroelectrics* **279**, 175 (2002).
15. B. Romero, S. Bruque, M. A. G. Aranda et al., *Inorg. Chem.* **33**, 1869 (1994).