

УДК 548: [537.611.43:539.124]

©1993

ЭПР НИЗКОСПИНОВЫХ КОМПЛЕКСОВ Fe^{3+} В РЕШЕТКЕ $\text{K}_3\text{Mn}(\text{CN})_6$

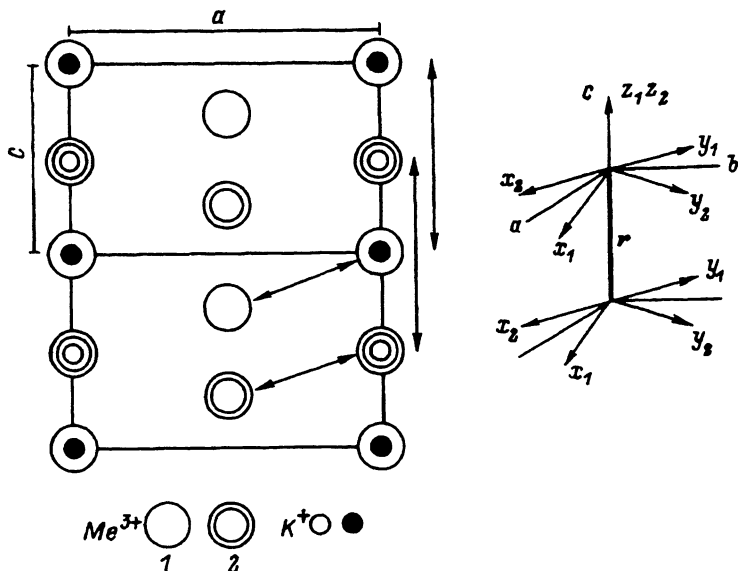
О.Ф. Гатауллин, Е.П. Жеглов, Ю.М. Рыжманов

Методом ЭПР на частоте 9.3 ГГц при $T = 4$ К исследовались парамагнитные центры включения Fe^{3+} в монокристалле $\text{K}_3\text{Mn}(\text{CN})_6$. Показано, что ионы Fe^{3+} находятся в низкоспиновом состоянии с эффективным спином $S = 1/2$ с g -факторами: $g_x = 2.462$, $g_y = 1.941$, $g_z = 0.97$. Обнаружены обменно-связанные пары Fe^{3+} - Fe^{3+} с анизотропным симметричным обменом ($g_{xx} = -0.0285$, $g_{yy} = -0.0127$, $g_{zz} = 0.0412 \text{ см}^{-1}$). Ось пары располагается вдоль кристаллографической оси c , а направления главных осей тензора спин-спинового взаимодействия и g -тензора совпадают. Обсуждаются некоторые особенности локальной магнитной структуры.

Исследуя методом ЭПР косвенный анизотропный обмен в магнитно-разбавленных кристаллах, можно получать сведения о локальной магнитной структуре изолированной пары спинов. Так, в [1] установлено, что магнитно-эквивалентные центры примесных ионов Fe^{3+} в кристалле $\text{K}_3\text{Co}(\text{CN})_6$ образуют обменно-связанные пары с анизотропным обменом $\sim 0.07 \text{ см}^{-1}$. Антипараллельное спиновое упорядочение связано с осью c , а направление оси пары расположено вдоль оси \bar{a} . Исследование магнитной анизотропии цианидных кристаллов продолжено на монокристаллах $\text{K}_3\text{Fe}_x\text{Mn}_{1-x}(\text{CN})_6$ ($x = 0.03 \div 0.05$). Результаты представлены в данной статье.

Выращивание кристаллов проводилось в концентрированном водном растворе $\text{K}_3\text{Mn}(\text{CN})_6$ с добавлением $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ из расчета 5–10% ионов Fe^{3+} к Mn^{3+} . Процесс кристаллизации проходил в инертной атмосфере. Единичная ячейка $\text{K}_3\text{Mn}(\text{CN})_6$ является двухслойным орторомбическим политипом $P_{hca}(D_{2h}^{14})$, который образуется при повороте слоя (100) моноклинной ячейки $P_{21/c}(C_{2h}^5)$ вокруг оси c на 180° с последующим наложением развернутых слоев вдоль c [2]. Таким образом, в ячейке ионы Me^{3+} представляют собой две правильные системы точек ($z = 4$). Ось b сохраняется как ось второго порядка, (ac) — плоскость зеркального отражения [2,3]. На рисунке не приводятся ионы калия (Me^+), занимающие общие позиции, а также группы $(\text{CN})^-$, входящие в ближайшее окружение каждого Me^{3+} и образующие комплекс $\text{Me}(\text{CN})_6^{3-}$.

При низкоспиновой конфигурации t_{2g}^5 иона Fe^{3+} в расщеплении основного триплетного состояния 2T_2 участвуют спин-орбитальное взаимодействие (200–400 см^{-1}) и ромбическая компонента кристаллического поля ($\sim 100 \text{ см}^{-1}$). В результате формируются три крамерсовых дублета.



Проекция на плоскость (ac) элементарной ячейки, странилированная вдоль оси c . Над плоскостью чертежа на высоте $b/2$ располагаются ионы типа 2 и часть Me^+ (темненные маленькие кружки). Стрелками отмечены возможные пары 1-1 и 2-2.

Нижний дублет отвечает за резонансные переходы (эффективный спин $S = 1/2$), которые из-за коротких времен спин-решеточной релаксации наблюдаются только при низких температурах [4].

Эксперимент проводился при $T = 4.2$ К на частоте 9.3 ГГц (спектрометр E-12 «VARIAN»). Угловая зависимость спектров снималась относительно ортогонального базиса кристаллографических осей a , b , c . Установлено, что полный спектр ЭПР соответствует двум магнитно-неэквивалентным ромбическим центрам и каждый описывается спин-гамильтонианом

$$\mathcal{H} = \beta \sum_{p,q} \hat{S}_p g_{pq} H_q, \quad p, q = x, y, z.$$

Показано, что g_{zz} обоих центров совпадают с осью c кристалла, а оси x и y лежат в плоскости (a, b) , причем направления g_{xx} компонент g -тензора 1 и 2 центра составляют соответственно $\pm 18^\circ$ с осью a (см. рисунок). В матрице $K_3Co(CN)_6$ этот угол $\pm 30^\circ$ [1]. Результаты представлены в таблице.

В спектрах ЭПР с каждой стороны линии поглощения одиночного иона Fe^{3+} дополнительно наблюдается по одной линии существенно меньшей интенсивности (1:50). Вблизи оси c ширина линии ЭПР увеличивается примерно в четыре раза. В результате сателлитные переходы не фиксируются. Угловая зависимость положений сателлитных линий от ориентации внешнего магнитного поля H показывает, что эти линии обязаны парамагнитным «центрам» с $S = 1$, которые естественно соотнести с возможными обменно-связанными парами $Fe^{3+}-Fe^{3+}$ ($S_1 + S_2 = 1$).

При выборе обменно-связанных пар учитывалось расстояние r между ионами, образующими обменно-связанную пару. Исходя из структуры

$ g_x $	2.462 ± 0.002 (2.35)	K_{xx}	-0.0242 см^{-1}
$ g_y $	1.941 ± 0.002 (2.10)	K_{yy}	-0.0100 см^{-1}
$ g_z $	0.970 ± 0.005 (0.91)	K_{zz}	$0.0399(0.064)^*$
d_{xx}	0.0043 см^{-1}	g_{xx}	-0.0285 см^{-1}
d_{yy}	0.0027 см^{-1}	g_{yy}	-0.0127 см^{-1}
d_{zz}	-0.0013 см^{-1}	g_{zz}	0.0412 см^{-1}

Примечание. В скобках приведены соответствующие значения параметров, наблюдаемых в матрице $\text{K}_3\text{Co}(\text{CN})_6$ [5]. Звездочка — данные [1].

кристаллической ячейки (см. рисунок), отметим два наиболее вероятных типа магнитно-неэквивалентных пар: 1-1 и 2-2, причем в обоих вариантах ось пары или располагается в плоскости (ac) (в этом случае $\angle ra = 17.6^\circ$, а $r = 7.09 \text{ \AA}$), или совпадает с направлением оси c , $r \parallel c$ и $r = 8.46 \text{ \AA}$.

Зависимость расщепления между сателлитными линиями Δ от направления \mathbf{H} показала, что экстремум Δ удается четко наблюдать только в плоскостях (ab), (bc) и фиксировать при $\mathbf{H} \parallel x$ и $\mathbf{H} \parallel y$. Это дает основание выбора пары с $r \parallel c$. В этом случае косвенному обмену благоприятствует и промежуточный ион K^+ . Поскольку из эксперимента следует, что r параллельно магнитной оси z одиночного центра, то симметрии пары одиночного центра совпадают (D_{2h}). Сателлитные линии, отнесенные к этой паре, описываются спин-гамильтонианом [6,7]

$$\mathcal{H} = \beta \sum_{p,q} S_p^i g_{pq} H_q + \sum_{p,q} S_{1p} K_{p,q} S_{2q}, \quad p, q = x, y, z; \quad i = 1, 2,$$

$S_1 = S_2 = 1/2$; β — магнетон Бора; $K_{p,q}$ — тензор спин-спинового взаимодействия, который для симметрии D_{2h} должен включать в себя только диагональные члены K_{xx} , K_{yy} , K_{zz} [8]; g -факторы изолированного центра и пары совпадают.

По угловым координатам \mathbf{r} в системе главных магнитных осей \bar{x} , \bar{y} , \bar{z} и главным значениям g -тензора (см. таблицу) можно по [6] найти ненулевые элементы тензора диполь-дипольного взаимодействия d_{xx} , d_{yy} , d_{zz} . Поскольку каждый элемент тензора K_{pq} включает в себя как магнитную дипольную часть d_{pq} , так и анизотропный симметричный обмен g_{pq} , то можно представить $K_{xx} = d_{xx} + g_{xx}$, $K_{yy} = d_{yy} + g_{yy}$, $K_{zz} = d_{zz} + g_{zz}$. z -компоненту обменного взаимодействия g_{zz} выразим, используя условие $g_{xx} + g_{yy} + g_{zz} = 0$. Чтобы найти компоненты тензора g_{pp} , воспользуемся выражением, которое описывает расщепление в плоскости (ab) и соответствует случаю совпадения осей g - и K -тензоров

$$\Delta = u^2(K_{xx} - K_{yy}/2) \cos^2 \varphi + v^2(K_{yy} - K_{xx}/2) \sin^2 \varphi - K_{zz}/2.$$

В уравнение введены сокращения

$$g_1^2 = g_x^2 \cos^2 \varphi + g_y^2 \sin^2 \varphi, \quad u = g_x/g_{\perp}, \quad v = g_y/g_{\perp}.$$

Расчет проводился для экспериментальных значений Δ , соответствующих направлениям \mathbf{H} вдоль главных осей g -тензора: $\theta = 90^\circ$, $\varphi = 0^\circ$ ($\mathbf{H} \parallel x$) и $\theta = 90^\circ$, $\varphi = 90^\circ$ ($\mathbf{H} \parallel y$). Результаты приведены в таблице.

Для проверки правильности идентификации пары и полученных значений g_{pp} выбрано направление $\mathbf{H} \parallel \mathbf{a}$ ($\theta = 90^\circ$, $\varphi = -18^\circ$), при котором $\Delta = -0.0378 \text{ см}^{-1}$. Используя эти углы и соответствующие K_{pp} из таблицы, мы получили расчетное $\Delta = -0.0378 \text{ см}^{-1}$, что доказывает правильность соотнесения выбранной пары наблюдаемому спектру. В отличие от [1] влияния политипизма не обнаружено.

Из соотношения для g -факторов, полученных в [5], можно оценить коэффициенты орбитального ослабления $K_{\pi\pi}$. Рассчитав интеграл перекрытия на слетеровских функциях $S_{d\pi-p\pi} = 0.072$, получим параметры ковалентности $\lambda' = 0.953$ и $\lambda'' = 0.945$ соответственно для матриц $\text{K}_3\text{Co}(\text{CN})_6$ [9] и $\text{K}_3\text{Mn}(\text{CN})_6$. Соотношение $\lambda' > \lambda''$ показывает, что в первом случае имеет место большая делокализация спиновой плотности по орбиталам мостиковых структур, что действительно согласуется с большим обменом, наблюдаемым в этой матрице [1]. Эффект усиливается, очевидно, также и тем, что $r' = 8.37 \text{ \AA}$ в этой матрице меньше, чем во второй матрице $r'' = 8.46 \text{ \AA}$ [3].

При переходе магнитно-концентрированного кристалла ферроцианида калия в антиферромагнитное (АФМ) состояние наблюдается резкое увеличение восприимчивости вдоль оси a (χ_a), которая для $T < T_N$ остается постоянной [8]. Следовательно, χ_a соответствует поперечной компоненте восприимчивости χ_{\perp} , а плоскость (bc) содержит продольную компоненту χ_{\parallel} , причем $\chi_{\perp} \gg \chi_{\parallel}$. В этом случае ось легкого намагничивания совпадает с направлением χ_{\parallel} [10]. По данным [8], такой осью является ось b или близкое к ней направление.

Используя из таблицы главные значения тензора спин-спинового взаимодействия, можно найти длины полуосей характеристического эллипсоида, которые отражают локальную магнитную анизотропию двух обменно-связанных спинов: $l_x \approx 6$, $l_y \approx 10$, $l_z \approx 5$. Из этих данных можно заключить, что анизотропия близка к осевой, а направление K_{yy} соответствует выделенной оси, вдоль которой спины обменно-связанной пары выстраиваются антипараллельно [9]. Заметим, что для пар 1-1 и 2-2 направления K_{yy} имеют углы соответственно $\theta = 90^\circ$, а $\varphi = 108$ и 72° ($\pm 18^\circ$ от оси b в плоскости (ab)). Следовательно, ось b является эффективным направлением АФМ скоррелированных магнитных моментов от двух магнитно-неэквивалентных центров.

Сопоставив приведенные выше факты, приходим к выводу о существовании прямой корреляции между локальной магнитной анизотропией, определяемой методом ЭПР в парамагнитной фазе, и магнитной анизотропией магнитно-концентрированного кристалла в упорядоченной фазе.

Авторы выражают благодарность М.М. Зарипову за ряд полезных замечаний.

Список литературы

- [1] Ohtsuka T. // J. Phys. Soc. Jap. 1961. V. 16. P. 1549-1560.
- [2] Jagner S., Ljungstrom E., Vannerberg N.G. // Acta. Chem. Scand. 1974. V. A28. P. 623-630; Artman J.O., Murphy J.C., Rohn J.A., Townes W.D. // Phys. Rev. Lett. 1960. V. 4. P. 607-609.
- [3] Gupta M.P. // Acta Cryst. 1974. V. B30. P. 656-665.
- [4] Golding R.M. // Mol. Phys. 1967. V. 12. N 1. P. 13-23.
- [5] Bleaney B., O'Brien M.C.M. // Proc. Phys. Soc. 1956. V. B69. P. 1216-1230; Baker J.M., Bleaney B., Bowers K.D. // Ibid. P. 1205-1215.
- [6] Smith T.D., Pilbrow J.R. // Coord. Chem. Rev. 1974. V. 13. P. 174-278.
- [7] Baltes H.P., Moser J.F., Kneubuhl F.K. // Phys. Chem. Solids. 1967. V. 28. N 6. P. 2635-2645.
- [8] Hirvonen M.T., Jauho A.P., Katila T.E., Riski K.J. // Phys. Rev. B. 1977. V. 15. N 3. P. 1445-1457.
- [9] A.P. Ginsberg // Inor. chim. acta Rev. 1971. V. 5. P. 45-68.
- [10] Kanamori Ju. // Magnetism. V. 1 // Ed. G.T.Rado, H Suhl. N.Y., 1963. P. 127-199.

Казанский физико-технический институт
КНЦ РАН

Поступило в Редакцию
3 февраля 1993 г.