

УДК 539.292.89

© 1992

ВЛИЯНИЕ ВСЕСТОРОННЕГО СЖАТИЯ НА ЭПР СИСТЕМЫ $\text{Cu}^{2+} : \text{ZnSiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

С. Н. Лукин

На частоте 72 ГГц проведено исследование влияния всестороннего сжатия образца на спектр ЭПР ян-теллеровской системы $\text{Cu}^{2+} : \text{ZnSiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Эксперименты проведены при температуре 4.2 К в интервале давлений 0—13 кбар. Изучена зависимость параметров спинового гамильтониана от величины давления. Показано, что результаты проведенных экспериментов могут быть полностью согласованы в рамках представлений теории кристаллического поля без привлечения специфики ян-теллеровских систем как электронно-колебательных.

Парамагнитная система $\text{Cu}^{2+} : \text{ZnSiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ была первой системой, на которой в эксперименте по магнитному резонансу было зарегистрировано проявление эффекта Яна—Теллера [1, 2]. Эта система, являясь характерным примером случая сильной ян-теллеровской связи, подробно исследовалась экспериментально [3, 4] и служила в качестве модельной при проверке положений и выводов теории вибронных взаимодействий в парамагнитных кристаллах [4, 5].

Поскольку проявление эффекта Яна—Теллера связано с деформацией парамагнитного центра, эксперименты по внешней деформации исследуемого образца позволяют надеяться на получение новой ценной информации.

Первые эксперименты по исследованию влияния всестороннего сжатия на спектр ЭПР примесных ионов двухвалентной меди во фторосиликате цинка обнаружили наличие существенной зависимости параметра сверхтонкого взаимодействия от величины сжатия [6]. Изменение фактора спектроскопического расщепления в этих экспериментах не выходило за пределы экспериментальной ошибки. Эксперименты, проведенные на более высокой частоте и с большей точностью, обнаружили небольшую, но четко регистрируемую зависимость компонент фактора спектроскопического расщепления от величины прилагаемого к образцу давления [7].

В экспериментах на частоте ≈ 74 ГГц было обнаружено, что спектр ЭПР ян-теллеровской системы $\text{Cu}^{2+} : \text{ZnSiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ описывается спиновым гамильтонианом не выше ромбической симметрии [8], а не тетрагональной, как считалось ранее [2-4, 6, 7].

Все вышеперечисленные факты указывают на целесообразность проведения тщательных экспериментов по исследованию влияния всестороннего сжатия на спектр ЭПР модельной ян-теллеровской системы $\text{Cu}^{2+} : \text{ZnSiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ на возможно более высоких частотах и при возможно больших давлениях.

1. Техника эксперимента и исследуемые образцы

Изучение влияния всестороннего сжатия образца на спектр ЭПР проводилось при температуре 4.2 К на супергетеродинном радиоспектрометре 4-мм диапазона

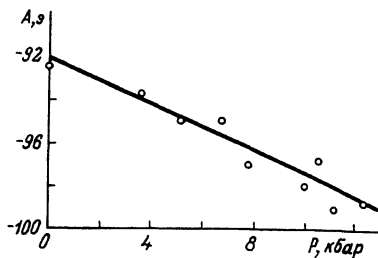
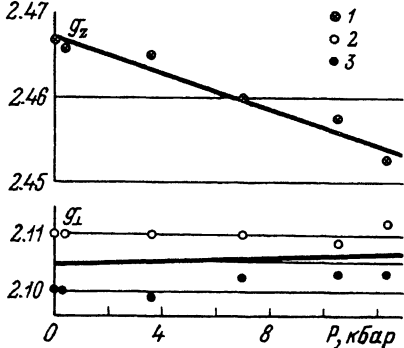


Рис. 1. Зависимость компонент g -тензора спектра ЭПР ян-теллеровской системы $\text{Cu}^{2+} : \text{ZnSiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ от величины всестороннего сжатия.

Рис. 2. Зависимость параметра сверхтонкой структуры спектра ЭПР ян-теллеровской системы $\text{Cu}^{2+} : \text{ZnSiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ от величины всестороннего сжатия.

$\nu = 74$ ГГц, $T = 4.2$ К, $\text{H}_0 \parallel z$ (1), $\text{H}_0 \parallel x$ (2), $\text{H}_0 \parallel y$ (3). Сплошные линии — аппроксимация зависимости по методу наименьших квадратов. Для $\text{H}_0 \perp z$ $g_1 = (1/2)(g_x + g_y)$.

$\nu = 74$ ГГц, $T = 4.2$ К. Сплошная линия получена по результатам самосогласования экспериментальных результатов из выражения (6).

длин волн с использованием камеры высокого давления типа «поршень—цилиндр» [9].

При комнатной температуре давление в камере измерялось манганиновым датчиком, калиброванным по вторичному эталону ВНИИФТРИ, а при низких температурах — по графику, аналогичному приведенному в работе [10]. Точность определения давления в интервале 1—13 кбар не хуже 3%.

Высококачественные монокристаллы фторосиликата цинка с примесью двухвалентной меди выращивались из водного раствора методом понижения температуры при $t \approx 37^\circ\text{C}$ [11]. Концентрация примеси, определенная фотоколориметрическим методом, составляла 0.1—0.25%.

2. Влияние всестороннего сжатия на спектр ЭПР

Спектр ЭПР примесных ян-теллеровских ионов двухвалентной меди, введенных в кристаллическую решетку фторосиликата цинка, проявляет при низких температурах свойства, присущие спектрам ионов с электронным спином $S = 1/2$, ядерным спином $I = 3/2$ при наличии двух изотопов с несколько отличающимися величинами ядерных магнитных моментов при трех геометрически неэквивалентных центрах в кристаллическом поле не выше ромбической симметрии [8]. Магнитные оси центров изменяются циклической перестановкой и образуют с тригональной осью кристаллической матрицы углы в $(55 \pm 1)^\circ$. Параметры спинового гамильтониана при $T = 4.2$ К имеют следующие величины:

$$g_z = 2.467 \pm 0.005, \quad g_x = 2.10 \pm 0.01, \quad g_y = 2.11 \pm 0.01,$$

$$g_y - g_x = 0.0097 \pm 0.0005, \quad A_z = (106 \pm 3) \cdot 10^{-4} \text{ см}^{-1},$$

$$A_x \approx A_y < 20 \cdot 10^{-4} \text{ см}^{-1}. \quad (1)$$

Параметры сверхтонкого взаимодействия приведены для изотопа ^{63}Cu .

Приложение к исследуемому образцу всестороннего сжатия при направлении внешнего магнитного поля параллельно главной магнитной оси одного из неэквивалентных центров приводит к монотонному уменьшению g_z и росту g_x, g_y ,

A_z . Причем расстояние по магнитному полю между компонентами спектра, соответствующими g_x и g_y , в пределах точности эксперимента не изменялось. Параметры сверхтонкой структуры в ориентации x и y не измерялись в связи с большой шириной линий поглощения, сложностью спектра и, как следствие, низкой точностью таких измерений. Приведенные на рис. 1, 2 экспериментальные результаты описываются линейными зависимостями вида {при $g_{\perp} = (g_x + g_y)/2$ }

$$g_z = g_z^0 + aP,$$

$$g_{\perp} = g_{\perp}^0 + bP,$$

$$A_z = A_z^0 + cP \quad (2)$$

с параметрами

$$g_z^0 = 2.467, \quad a = -0.00105 \text{ кбар}^{-1},$$

$$g_{\perp}^0 = 2.1046, \quad b = 0.000177 \text{ кбар}^{-1},$$

$$A_z^0 = 106.0 \cdot 10^{-4} \text{ см}^{-1}, \quad c = 0.625 \cdot 10^{-4} \text{ см}^{-1} \cdot \text{кбар}^{-1}. \quad (3)$$

В проведенных экспериментах ширины линий поглощения существенным образом не изменялись, а все изменения в спектре ЭПР были полностью обратимы.

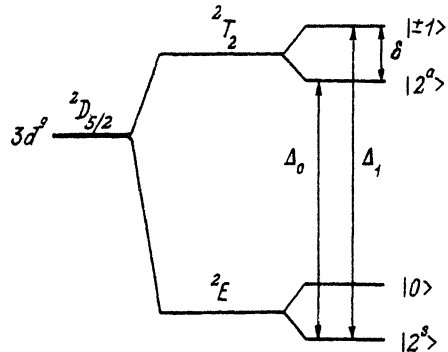
3. Обсуждение результатов

Наличие в кристаллическом поле парамагнитного ян-теллеровского комплекса тригональной компоненты не снимает первоначального вырождения и не изменяет принципиальным образом картины явления. В таком случае следовало бы ожидать, что комплексы ян-теллеровских ионов в тригональных кристаллах будут обнаруживать симметрию ниже тетрагональной, к которой приводит эффект Яна—Теллера. Причем величина низкосимметричной компоненты должна коррелировать с величиной тригональной компоненты кристаллической матрицы.

Как показано в работах [8, 13], «ромбичность» спектра ЭПР в изучаемом случае не удается объяснить существующими теоретическими моделями, учитывающими совместное действие тетрагонального и тригонального кристаллических полей [14, 15]. Сделаем, однако, еще одну попытку качественного анализа такой возможности.

Как известно из результатов предыдущих исследований на ионах группы железа, внедренных в кристаллическую решетку фторосиликата цинка, при повышении всестороннего сжатия, прилагаемого к исследуемому образцу, низкосимметричная (тригональная) компонента кристаллического поля существенно изменяется по величине и даже меняет свой знак. Так, в случаях ионов Co^{2+} и Mn^{2+} она уменьшается в два-три раза уже при давлении в 12 кбар [16, 17], а в случае Ni^{2+} при давлении ≈ 1.8 кбар (4.2 К) или ≈ 8 кбар (300 К) тригональная компонента кристаллического поля становится равной нулю и при больших давлениях меняет знак и возрастает в дальнейшем по абсолютной величине [18]. Поскольку в исследуемом случае ионов Cu^{2+} наблюдается монотонное изменение компонент g -тензора, более вероятным представляется первый вариант изменения тригональной компоненты кристаллического поля. В этом случае изменение тригональности электрического поля, действующего на ион меди, должно приводить к существенному уменьшению наблюдаемой в эксперименте «ромбичности» спектра ЭПР, т. е. к уменьшению разницы между g_x

Рис. 3. Расщепление мультиплетта основного состояния иона Cu^{2+} в кристаллическом поле октаэдрической симметрии при наличии тетрагонального искажения.



и g_y , чего в эксперименте не наблюдается. Здесь необходимо подчеркнуть, что используемая техника позволяет уверенно регистрировать относительное изменение g -фактора с точностью ~ 0.0002 . Отсутствие зависимости ($g_y - g_x$) от величины всестороннего сжатия недвусмысленно указывает на иной механизм формирования наблюдаемой «ромбичности» спектра ЭПР.

Как известно, эффект Яна—Теллера в случае ионов в 2E состоянии приводит к сильным искажениям кристаллического поля тетрагональной симметрии [12]. При низких температурах, когда наблюдается локализация искажений в абсолютных минимумах адиабатического потенциала, наблюдаемый спектр ЭПР хорошо описывается традиционными формулами теории кристаллического поля. Так, из выражений для компонент g -тензора можно вычислить величины расщеплений Δ_0 и Δ_1 до компонент возбужденного триплета (рис. 3).

В приближении тетрагональной симметрии [12]

$$g_z = 2 - 8\lambda/\Delta_0,$$

$$g_{\perp} = 2 - 2\lambda/\Delta_1. \quad (4)$$

Наблюдаемое в эксперименте по всестороннему сжатию изменение g -факторов позволяет вычислить изменение расщеплений Δ_0 и Δ_1 . Получается, что Δ_0 увеличивается, а Δ_1 уменьшается. Как видно из схемы энергетических уровней (рис. 3), это эквивалентно уменьшению расщепления возбужденного триплета $\delta = \Delta_1 - \Delta_0$, т. е. уменьшению тетрагональности эффективного кристаллического поля, действующего на ян-теллеровский ион. Другими словами, полученный результат может быть интерпретирован как ослабление эффекта Яна—Теллера в монокристалле, подвергнутом всестороннему сжатию.

Величины расщеплений (в см^{-1}) изменяются линейно по закону

$$\Delta_0 = 11\,625 + 26.1 P,$$

$$\Delta_1 = 12\,975 - 21.9 P, \quad (5)$$

где P — давление в килобарах. Предполагается, что параметр спин-орбитального взаимодействия от давления не зависит, а расщепление мультиплетта основного состояния иона Cu^{2+} кубическим кристаллическим полем равно расщеплению, измеренному для растворов медных солей ($12\,300 \text{ см}^{-1}$) [12].

В противоположность g -тензору со сравнительно небольшими изменениями величин сверхтонкая структура спектра ЭПР, описывающая взаимодействие электронного спина со спином собственного ядра, обнаруживает существенную зависимость от величины всестороннего сжатия. Исходя из представлений теории кристаллического поля, параметр сверхтонкого взаимодействия в ориентации магнитного поля параллельно главной магнитной оси центра описывается выражением [12]

$$A = 2 g_n \beta \beta_n \langle r^{-3} \rangle \{-\kappa - 4/7 - 6 (\lambda/7) \Delta_1 - 8 (\lambda/\Delta_0)\}, \quad (6)$$

где g_n — ядерный g -фактор; β — магнетон Бора; β_n — ядерный магнетон Бора; $\langle r^{-3} \rangle$ — среднее значение обратного куба расстояния между электроном и ядром; κ — параметр поляризации остова, характеризующий отличие от нуля плотности неспаренного спина на ядре [12].

Рассмотрим возможные вклады в изменение параметра сверхтонкого взаимодействия при всестороннем сжатии образца.

Уменьшение $\langle r^{-3} \rangle$ при всестороннем сжатии парамагнитного комплекса, согласно (6), приводит к уменьшению A .

Увеличение ковалентности связей парамагнитного иона с лигандами при уменьшении объема комплекса должно также приводить к уменьшению параметра сверхтонкого взаимодействия.

Уменьшение расстояний до лигандов может приводить и к изменению величины λ за счет эффектов образования связи, и это изменение также приводит к уменьшению A .

Остается возможность изменения параметра поляризации остова κ , при изменении которого по линейному закону

$$\kappa = 0.32 + 0.00126 P \quad (7)$$

рассчитанная зависимость $A(P)$ хорошо согласуется с экспериментальными точками (рис. 2) и указывает на рост поляризации остова, что, на наш взгляд, естественно при всестороннем сжатии монокристалла. В расчете использовались полученные выше зависимости Δ_0 и Δ_1 от давления (5) и предполагались неизменными λ и $\langle r^{-3} \rangle$.

Следует особо отметить, что, как видно из рис. 1, $g_y - g_x$ практически не изменяется, что, следуя рассуждениям о происхождении различия между g_y и g_x [8, 13], говорит о незначительном изменении при всестороннем сжатии кристалла величины барьера между абсолютными минимумами адиабатического потенциала в используемом диапазоне давлений.

Таким образом, результаты проведенных экспериментов по всестороннему сжатию кристалла с примесью ян-теллеровских ионов могут быть взаимосогласованы в основном в рамках представлений теории кристаллического поля без привлечения специфики ян-теллеровских систем как электронно-колебательных.

Список литературы

- [1] Bleaney B., Ingram D. J. E. // Proc. Phys. Soc. 1950. V. A63. N 2. P. 408—409.
- [2] Bleaney B., Bowers K. D. // Proc. Phys. Soc. 1952. V. A65. N 392. P. 667—668.
- [3] Bleaney B., Bowers K. D., Trenam R. S. // Proc. Roy. Soc. 1955. V. A228. N 1173. P. 157—166.
- [4] Dang L. S., Buisson R., Williams F. T. B. // J. Physique. 1974. V. 35. N 1. P. 49—65.
- [5] Берсукер И. Б. Строение и свойства координационных соединений. Л.: Химия, 1971. 312 с.
- [6] Лукин С. Н., Цинцадзе Г. А. // Тез. докл. I Всес. совещ. по физике и технике высоких давлений (Донецк, 5—7 сент. 1973 г.). Таллинн, 1973. С. 135.
- [7] Кожухарь А. Ю. // Автореф. канд. дис. Донецк, 1976. С. 20.
- [8] Васюков В. Н., Лукин С. Н., Цинцадзе Г. А. // ФНТ. 1984. Т. 10. № 7. С. 742—747.
- [9] Кожухарь А. Ю., Лукин С. Н., Цинцадзе Г. А., Шаповалов В. А. // ПТЭ. 1975. № 4. С. 198—200.
- [10] Брандт Н. Б., Кувшинников С. В., Минина Н. Я., Скипетров Е. П. // ПТЭ. 1973. № 6. С. 160—163.
- [11] Кабанова Н. Г., Лукин С. Н., Нейло Г. Н., Черныш Л. Ф. // Кристаллография. 1976. Т. 21. № 6. С. 1235—1237.
- [12] Абрагам А., Блинн Б. Электронный парамагнитный резонанс переходных ионов. М.: Мир, 1972. Т. 1. С. 652; Т. 2. С. 350.

- [13] Лукин С. Н. // ФТТ. 1991. Т. 33. № 1. С. 47—54.
[14] Толпаров Ю. Н., Бир Г. Л., Сочава Л. С., Ковалев Н. Н. // ФТТ. 1974. Т. 16. № 3. С. 895—905.
[15] Корради Г., Полгар К., Бугай А. А. и др. // ФТТ. 1986. Т. 28. № 3. С. 739—748.
[16] Лукин С. Н., Цинцадзе Г. А. // ЖЭТФ. 1975. Т. 69. № 7. С. 250—254.
[17] Лукин С. Н., Цинцадзе Г. А. // ФТТ. 1975. Т. 17. № 6. С. 1872—1874.
[18] Кожухарь А. Ю., Лукин С. Н., Цинцадзе Г. А. // ФТТ. 1975. Т. 17. № 6. С. 1870—1872.

Донецкий физико-технический институт
АН Украины

Поступило в Редакцию
7 февраля 1992 г.

