

УДК 548 : [537.611.43 : 539.124]

© 1992

ИЗУЧЕНИЕ МЕТОДОМ ЭПР ОБМЕННО-СВЯЗАННЫХ ПАР Co^{2+} В ИЗОМОРФНОМ РЯДУ МОНОКРИСТАЛЛОВ ДВОЙНЫХ СУЛЬФАТОВ

Е. П. Жеглов, М. М. Зарипов, Ю. М. Рыжманов

Методом ЭПР на частотах ~ 9 и 36 ГГц при $T = 2 \pm 4.2$ К исследовались спин-спиновые взаимодействия между парамагнитными центрами включения ионами Co^{2+} в изоморфных монокристаллах двойных сульфатов $\text{Me}_2^+ \text{Mg}_{(1-x)}^2 \text{Co}_x (\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $x \sim 0.04$ и $\text{Me}^+ = \text{K}^+, \text{Rb}^+, \text{NH}_4^+$. Из эксперимента найдены главные компоненты тензора спин-спинового, диполь-дипольного и обменного взаимодействий и их угловые координаты в кристаллографическом базисе осей элементарной ячейки. Показано, что пара ионов $\text{Co}^{2+} - \text{Co}^{2+}$ в соседних узлах кристаллической ячейки вдоль оси c связывается анизотропным обменом с большой осевой анизотропией, причем обмен уменьшается в ряду катионов $\text{K}^+, \text{Rb}^+, \text{NH}_4^+$. Расщепление между основным и возбужденным (триплетным) состоянием на порядок меньше синглет-дублетного расщепления в возбужденном триплете.

Применяя метод ЭПР для изучения анизотропных спин-спиновых взаимодействий (ССВ) обменно-связанных пар, обычно используют примесные парамагнитные ионы с большим орбитальным вкладом в магнитный момент основного состояния [$1-3$]. Постоянный интерес к таким исследованиям обусловлен тем, что получаемую при этом информацию можно использовать при изучении микроскопических магнитных свойств парамагнетиков ниже точки фазового перехода.

Настоящее исследование выполнено на примесных центрах Co^{2+} ($3d^7, ^4F, S = 1/2$ — эффективный спин, $I = 7/2$) в изоморфном ряду кристаллов состава $\text{Me}_2^+ \text{Mg}_{(1-x)}^2 \text{Co}_x (\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, где $\text{Me}^+ = \text{K}^+ -$ образец I, $\text{Rb}^+ -$ образец II, $\text{NH}_4^+ -$ образец III (см. таблицу), $x \sim 0.04$. Полные сведения о структуре имеются для $x = 1$ и $x = 0$: кристалл характеризуется моноклинной сингонией с пространственной группой симметрии P_{21}/a (C_{2h}^5), $z = 2$ (рис. 1, а) [4].

Эксперимент проводился на спектрометре E-12 (Вариан) на частотах ~ 9.3 и ~ 36 ГГц при $T = 2 \pm 4.2$ К. Для установки кристалла выбрана ортогональная лабораторная система координат с осями \bar{c}, a, b (рис. 1, б), где $\angle \bar{c}c = (\beta - \pi/2)$ (β — моноклинный угол); a, b, c — оси элементарной ячейки; $b \parallel$ оси второго порядка. Зависимость положения резонансных переходов от угловых координат вектора внешнего магнитного поля H снималась для трех взаимортогональных плоскостей ($\bar{c}a$), (ab) и ($b\bar{c}$). Для этого использовался цилиндрический СВЧ-резонатор ($\lambda \sim 8$ мм) с приставкой пространственного ориентирования образца [5]. Плоскость скользящего отражения обуславливает два типа позиций Me^{2+} в решетке — 1 и 2 (рис. 1, а). При исследовании методом ЭПР обменных пар в реальных кристаллах обычно рассматриваются случаи, когда длина оси пары r не превышает $8-9$ Å. Поэтому для изучаемых образцов можно выделить, во-первых, два типа магнитно-неэквивалентных (сопряженных) обменных пар: 1—1 и 2—2, у которых $r \sim 6.2$ Å и ось пары $r \parallel c$ (тип симметрии C_j); во-вторых,

Абсолютные значения главных компонент тензора спин-спинового (\mathcal{J}), обменного (E), включающая параметр \mathcal{L} , дипольного (D) взаимодействий и их угловые координаты (θ , φ) в кристаллофизическом базисе

I. $K_2Mg_{(1-x)}Co_x(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$

\mathcal{J}_x	0.016	D_x	0.01	E_x	0.007
θ_x	52	θ_x	44	θ_x	45
φ_x	269	φ_x	263	φ_x	269
\mathcal{J}_y	0.006	D_y	0.039	E_y	0.030
θ_y	45	θ_y	47	θ_y	49
φ_y	49	φ_y	66	φ_y	59
\mathcal{J}_z	0.162	D_z	0.094	E_z	0.253
θ_z	69	θ_z	82	θ_z	75
φ_z	162	φ_z	164	φ_z	163

II. $Rb_2Mg_{(1-x)}Co_x(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$

\mathcal{J}_x	0.008	D_x	0.011	E_x	0.008
θ_x	—	θ_x	49	θ_x	30
φ_x	—	φ_x	260	φ_x	273
\mathcal{J}_y	0.011	D_y	0.037	E_y	0.036
θ_y	—	θ_y	42	θ_y	63
φ_y	—	φ_y	64	φ_y	65
\mathcal{J}_z	0.127	D_z	0.079	E_z	0.205
θ_z	74	θ_z	82	θ_z	78
φ_z	159	φ_z	163	φ_z	161

III. $(NH_4)_2Mg_{(1-x)}Co_x(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$

\mathcal{J}_x	0.009	D_x	0.017	E_x	0.027
θ_x	57	θ_x	40	θ_x	48
φ_x	245	φ_x	252	φ_x	250
\mathcal{J}_y	0.031	D_y	0.044	E_y	0.070
θ_y	35	θ_y	50	θ_y	43
φ_y	39	φ_y	67	φ_y	54
\mathcal{J}_z	0.088	D_z	0.056	E_z	0.140
θ_z	78	θ_z	87	θ_z	82
φ_z	147	φ_z	159	φ_z	153

Примечание. θ , φ — в град.; \mathcal{J} , D , E — в cm^{-1} ; погрешность: $\delta\mathcal{J} = \pm 5 \cdot 10^{-3} cm^{-1}$, $\delta D = 2 \cdot 10^{-3} cm^{-1}$, $\delta\theta$, $\delta\varphi = \pm 2^\circ$.

пары 1—2, у которых $r \sim 7.8 \text{ \AA}$, $r \in (ab)$, а C_j отсутствует. Пары 1—2 описываются асимметричным тензором ССВ [6] и в данном сообщении не обсуждаются.

Спектр ЭПР обменно-связанной пары 1—1 или 2—2, $g \parallel c$ (рис. 2, а) состоит из двух групп линий А и В, окаймляющих восемь линий сверхтонкой структуры (СТС) одиночного центра — группа линий С, — соотношение интенсивностей между которыми $\sim 1:20$. Любая такая группа в свою очередь представляет собой наложение двух подгрупп линий СТС, каждая из которых, вообще говоря, должна включать по $(2I+1)^2$ переходов, обусловленных набором всех комбинаций между магнитными квантовыми числами m_1 и m_2 ядерных спинов ионов Co^{2+} , образующих пару [1]. Сравнивая наблюдаемые спектры обменно-связанных пар $Co^{2+}-Co^{2+}$ с теми, которые приводятся в других работах [7, 8], отметим их главное различие: большая часть спектра обменных пар в двойных сульфатах скрыта линиями спектра одиночного иона — группа С (ср. рис. 2, а и 2, б, рис. 2, в и 2, г). Однако это обстоятельство по существу не повлияло на возможность получения всей характерной для данного типа пар информации о ССВ, поскольку конкретный выбранный переход (резонансная линия поглощения) удавалось достаточно уверенно фиксировать для каждой плоскости не менее чем в 2/3 пространства переменных $H = f(\theta, \varphi)$. Потребовалось лишь более продуманное

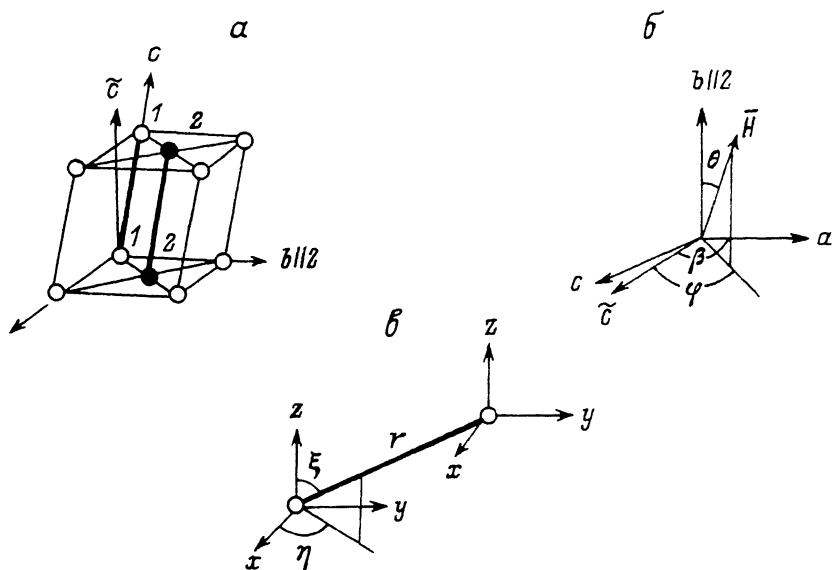


Рис. 1. а) Элементарная ячейка: c , a , b — оси; 1, 2 — позиции центра; б) \tilde{c} , a , b — лабораторная система координат; θ , φ — угловые координаты вектора магнитного поля H ; в) ξ , η — угловые координаты оси пары Γ в магнитной системе координат x , y , z .

проведение эксперимента (выбор лабораторных осей, подбор и ориентация кристалла) с последующим тщательным анализом результатов при подготовке данных для специально разработанной программы расчета. Кроме основных переходов в «половинном поле» ($\Delta m_s = 2$), для ориентаций, близких к $H \parallel c$, наблюдались линии ($2In + 1 = 15$, $n = 2$) еще более слабой интенсивности [1].

По предварительной оценке, полученной из ориентации $H \parallel \Gamma$, продольная компонента ССВ для кристалла I составляет ~ 0.16 и ~ 0.09 см^{-1} для III. Соответственно из ориентации $H \perp \Gamma$ перпендикулярная компонента ССВ для I оценена в пределах $\sim 0.03 \div 0.05$ см^{-1} .

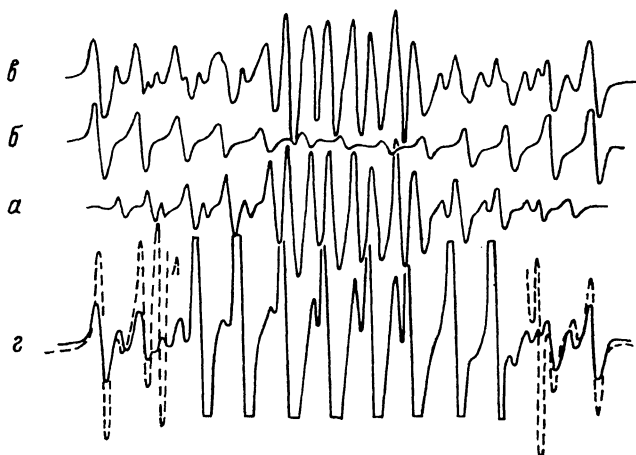


Рис. 2. Экспериментально наблюдаемый спектр (образец I, $H \parallel z$) (а). Моделированные спектры обменной пары: б) только разрешенные переходы, в) только запрещенные переходы, г) суммарный спектр переходов б и в.

Микроволновый квант ($h\nu = 1.2 \text{ см}^{-1}$) существенно больше, чем энергия ССВ ($\sim 0.2 \text{ см}^{-1}$), что дает основание использовать спин-гамильтониан

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_1 + \mathcal{H}_2 + \mathcal{H}_{ss},$$

где

$$\mathcal{H}_i = \sum (\beta g_i S_j^i H_j + K_j S_j^i I_j^i),$$

$$j = x, y, z,$$

$i = 1$ или 2 — индексы маркировки одиночных центров; x, y, z — главные магнитные оси, которыми являются оси тензора g одиночного иона. Первая часть суммы описывает поведение электронного магнитного момента во внешнем поле, вторая — сверхтонкое взаимодействие. Результаты исследования одиночных центров Co^{2+} представлены в работе [9]. Заметим, что на рисунке, приведенном в [9], позиции 4, 5 и 6 следует соотносить с направлением g_z комплексов кобальта, а позиции 1, 2, 3 — комплексов меди.

Взаимодействие двух ионов (ССВ) описывается [10]

$$\mathcal{H}_{ss} = \sum (\mathcal{H}_{p_1 p_2} + \mathcal{F}_{p_1 p_2}) S_{p_1}^{(1)} S_{p_2}^{(2)},$$

$$p_1 = x_1 y_1 z_1,$$

$$p_2 = x_2 y_2 z_2,$$

где

$$\mathcal{H}_{p_1 p_2} = \sum_{\alpha, \gamma} \mathcal{F}_{\alpha\gamma} k_{\alpha p_1}^{(1)} k_{\gamma p_2}^{(2)} d_{\gamma r},$$

$$\alpha, \gamma = x_1, y_1, z_1,$$

$$r = x_2, y_2, z_2,$$

$$\mathcal{F}_{p_1 p_2} = -\mathcal{F}_0 \sum_{q_1 p_1, q_2 p_2} k_{q_1 p_1}^{(1)} k_{q_2 p_2}^{(2)} d_{q_1 q_2},$$

$$q_1 = x_1, y_1, z_1,$$

$$q_2 = x_2, y_2, z_2.$$

Эквивалентность магнитных центров в паре позволяет переставлять верхние индексы спиновых компонент $S^{(1)}$ и $S^{(2)}$; d учитывает разворот магнитных осей первого центра относительно второго (поскольку оси параллельны, то $d = 1$); l — элементы матрицы поворота, диагонализующей зеемановскую энергию; \mathcal{F}_0 — интервал между мультиплетами; $\mathcal{F}_{\alpha\gamma}$ — элементы тензора ССВ. Каждый элемент тензора ССВ представляет собой сумму соответствующего элемента диполь-дипольного (D) и обменного (E) тензора: $\mathcal{F}_{\alpha\gamma} = D_{\alpha\gamma} + E_{\alpha\gamma}$. Вычисление элементов тензора $D_{\alpha\gamma}$ проводилось для угловых координат ξ и η оси пары r согласно рис. 1, в. Главные компоненты приведены в таблице. Из данных [9] следует, что главные оси тензоров g и сверхтонкого взаимодействия совпадают. Для опреде-

ления констант ССВ использовались выражения для резонансных переходов $\Delta m_s = \pm 1$ [10]. При анализе угловой зависимости линий спектра обменно-связанных пар особое внимание первоначально уделялось самым крайним линиям (высоко- и низкочастотным). Важно, опираясь на величины вероятностей переходов, определить набор m_1 и m_2 , формирующий эту линию поглощения, и тем самым правильно выбрать соответствующее ей выражение для резонансного перехода. Оказалось, что крайние линии обменного спектра, когда направление внешнего поля H относительно оси c в плоскостях (ac) и (bc) меняется от 0 до $\sim 30^\circ$, обусловлены (в обозначениях [10]) «запрещенными» переходами, а для углов от 45° до 75° наблюдаются «разрешенные» переходы. Предварительно g -тензор обменной пары принимался совпадающим с g -тензором одиночного иона. На завершающей стадии проведено уточнение текущих резонансных значений полей H_0 для спектров обменной пары относительно резонансных полей одиночного центра.

В процессе определения элементов тензора ССВ на ЭВМ использовались два независимых критерия по оценке точности расчета: а) минимизация суммы квадратов разностей между расчетными и измеренными значениями магнитного поля для резонансных переходов и б) моделирование отдельных, наиболее характерных фрагментов спектра обменно-связанных пар. Последнее можно проиллюстрировать, сравнивая группы A и A' , B и B' , где A' и B' — те части расчетного спектра (рис. 2, z), соответствующие в экспериментальном спектре (рис. 2, a) группам A и B , которые не скрыты группой линий C . При необходимости исходная идентификация переходов корректировалась. Точность расчета можно повысить, если из трех ориентаций $H \parallel x$, y и z сначала определить диагональные элементы тензора ССВ \mathcal{J}_{xx} , \mathcal{J}_{yy} и \mathcal{J}_{zz} , а затем из других ориентаций определить три оставшихся недиагональных элемента, считая диагональные известными. Результаты экспериментальных исследований сведены в таблицу. Среднеквадратичная ошибка отклонения резонансного поля от экспериментального ± 20 Э.

Анизотропные параметры ССВ (см. таблицу) характеризуют расщепление триплета ($S = 1$) в нулевом поле. Используя из [1] выражение по оценке заселенности уровней от температуры, можно вычислить ожидаемые интенсивности высокопольных I_b и низкопольных I_n переходов $\Delta m_s = \pm 1$. Найдено, что $I_b/I_n < 1$ при $\mathcal{J} < 0$ и соответственно $I_b/I_n > 1$ при $\mathcal{J} > 0$ ($\mathcal{J} \equiv \mathcal{J}_z$ из таблицы). Экспериментальная оценка этих соотношений на разных частотах для серии образцов показала при $T = 4,2$ К $I_b/I_n \sim 0,8$ (расчет 0,79), при $T = 2$ К соответственно 0,4—0,5 (расчет 0,61). Следовательно, в нулевом поле магнитный дублет обладает минимальной энергией ($\mathcal{J}_z < 0$).

Интервал (\mathcal{J}_0) между мультиплетами с $S = 0$ (основное состояние) и с $S = 1$ (возбужденное) определяет величину обменного взаимодействия гейзенберговского типа [1–3, 10]. Моделированием спектра пар для $H \parallel g$ [7] было показано, что \mathcal{J}_0 порядка константы СТС, что дало возможность установить верхнюю границу: $|\mathcal{J}_0| \sim 0,01 \div 0,03$ см $^{-1}$ [7]. Оценка по формуле (3) из [11] дает $|\mathcal{J}_0| \sim \sim 0,013$ см $^{-1}$. Поскольку $\mathcal{J}_0 \ll h\nu$, то независимую оценку \mathcal{J}_0 можно провести по [10], а также (см. таблицу) приравняв нулю шпур выделенного тензора анизотропного обменного взаимодействия [1] с учетом знака \mathcal{J}_z . Тогда получим: $\mathcal{J}_0(I) = -0,036$ см $^{-1}$, $\mathcal{J}_0(II) = -0,027$ см $^{-1}$, $\mathcal{J}_0(III) = -0,007$ см $^{-1}$. Для сравнения из температуры Нееля [12] $\mathcal{J}_0(III) \approx -0,006$ см $^{-1}$.

Найдем эффективную длину $\langle z \rangle$ из объема V элементарной ячейки [4], приравняв $\langle r \rangle$ расстоянию между взаимодействующими центрами, как в простой кубической решетке: $\langle r \rangle = \sqrt[3]{V}$, $\langle r \rangle_I = 8,70$ Å (6.14), $\langle r \rangle_{II} = 8,84$ Å (6.227) и $\langle r \rangle_{III} = 8,87$ Å (6.224), где в скобках — табличные данные r из [4]. Отсюда следует (см. таблицу), что наблюдаемое понижение параметра косвенного обмена в ряду кристаллов I, II, III является следствием эффективного увеличения расстояния между ионами Co^{2+} в обменно-связанной паре, которое в конечном итоге зависит

от промежуточных структур, входящих в мостик, включающий в себя и водородные связи [4, 11].

Из экспериментальных данных следует, что во всех изученных кристаллах имеет место большая осевая анизотропия ССВ ($|J_z| \gg |J_x|, |J_y|$), причем угловые координаты продольной компоненты тензора ССВ J_z ($\theta \sim 80^\circ$ и $\varphi \sim 150^\circ$), связанные с направлением оси пары г, хорошо коррелируют с направлением оси $c \parallel \Gamma$ ($\theta = 90^\circ$ и $\varphi = 175^\circ$) [4].

Таким образом, используя самый общий подход к угловой зависимости спектра линий обменных пар, не накладывая ограничений на ориентацию главных осей тензора ССВ относительно осей кристаллофизического базиса и главных магнитных осей, впервые экспериментально мы определили симметричный тензор анизотропного ССВ для пары с симметрией C_i .

Список литературы

- [1] Абрагам А., Блини Б. // Электронный парамагнитный резонанс переходных ионов. Т. 1. М., 1972. 651 с.
- [2] Baker J. M. // Rep. Prog. Phys. 1971. V. 34. N 2. P. 110—170.
- [3] Wolf W. P. // J. Physique. 1971. V. 32. C. 1. P. 26—33.
- [4] Montgomery H., Chastain R. V., Natt J. J., Witkowska A. M., Lingafelter E. C. // Acta Cryst. 1967. V. 22. N 4. P. 775—780; Structural Reports. Internat. Union of Cryst., 1964. V. 29. Commulative index 1972. VIII. 817 p.
- [5] Жеглов Е. П. // ПТЭ. 1984. № 3. С. 228—229.
- [6] Baltes H. P., Moser J. F., Kneubuhl F. K. // J. Phys. Chem. Solids. 1967. V. 28. N 6. P. 2635—2645.
- [7] Culvahouse J. W., Schinke D. P., Pfortmiller L. G. // Phys. Rev. 1969. V. 177. N 2. P. 454—464; V. 187. N 2. P. 671—690; Francis C. L., Culvahouse J. W. // J. Chem. Phys. 1977. V. 66. N 3. P. 1089—1097.
- [8] Воронкова В. К., Петрашень В. Е., Яблоков Ю. В., Давидович Р. Л. // ФТТ. 1979. Т. 21. № 1. С. 172—176; Voronkova V. K., Mosina L. V., Usachev A. E., Yablokov Yu. V. // Phys. Stat. Sol. (b). 1990. V. 158. P. 337—345.
- [9] Жеглов Е. П., Зарипов М. М., Рыжманов Ю. М. // ФТТ. 1988. Т. 30. № 1. С. 263—265.
- [10] Smith T. D., Pilbrow J. R. // Coord. Chem. Rev. 1974. V. 13. P. 174—278.
- [11] Гатауллин О. Ф., Зарипов М. М., Рыжманов Ю. М. // ФТТ. 1983. Т. 25. № 11. С. 3304—3308.
- [12] Nagamiya T., Yosida K., Kubo R. // Advances in Physics. 1955. V. 4. N 3. P. 1—112.

Казанский физико-технический институт
им. Е. К. Завойского

Поступило в Редакцию
4 декабря 1991 г.
В окончательной редакции
13 марта 1992 г.