

PACS: 76.30.Da, 76.30.Fc

А.А. Прохоров, Г.Н. Нейло, А.С. Карначев

СПЕКТР ЭПР ИОНА Mn^{2+} В $Cd(BF_4) \cdot 6H_2O$
ПРИ ВЫСОКИХ ДАВЛЕНИЯХ

Донецкий физико-технический институт им. А.А. Галкина НАН Украины
83114, г. Донецк, ул. Р. Люксембург, 72

E-mail: prohorov@pr.fti.ac.donetsk.ua

Статья поступила в редакцию 27 июня 2003 года

Обнаружен новый спектр ЭПР иона Mn^{2+} в $Cd(BF_4) \cdot 6H_2O$. Исследовано влияние всестороннего сжатия и температуры на параметры спектра. Излом в температурной зависимости параметра b_2^0 (214 К) свидетельствует о наличии фазового перехода, сопровождающегося изменением коэффициента теплового расширения. Показано, что давление существенным образом изменяет параметры спектра, уменьшая аксиальный параметр b_2^0 и увеличивая кубический b_4^0 .

1. Введение

Как показали проведенные ранее исследования спектров ЭПР примесных ионов Mn^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} в кристаллах типа $Me(BF_4) \cdot 6H_2O$ ($Me - Zn, Mg$) [1–8], всестороннее сжатие и варьирование температуры приводят к существенным изменениям спектров различных ионов, которые отражают состояние кристаллов. При увеличении давления для иона Mn наблюдаются большие изменения начального расщепления, для иона Ni – инверсия состояний, для иона Co – зависимость g -факторов от температуры. Кроме этого, спектры ЭПР фиксируют различные фазовые превращения, наблюдаемые в данных кристаллах. Соединение $Cd(BF_4) \cdot 6H_2O$ изоморфно с указанными кристаллами, и в работе [9] установлено наличие двух фазовых переходов первого рода при 324 К (из моноклинной симметрии в тригональную) и при 177 К (из тригональной в моноклинную или триклинную). Обнаруженный спектр иона Mn^{2+} обладал очень слабым начальным расщеплением, которое существенно менялось с понижением температуры (57 Gs при 323 К и 12 Gs при 187 К). В процессе выращивания кристаллов $Cd(BF_4) \cdot 6H_2O$ нами были выявлены две их разновидности: одна – с параметрами спектра, приведенными в [9], другая – с существенно отличающимися параметрами. В настоящей работе представлены результаты исследования вновь обнаруженного спектра ЭПР иона

Mn^{2+} (0.5%) в кристалле $Cd(BF_4)_2 \cdot 6H_2O$ в температурном интервале 77–320 К, а также результаты, полученные при высоком давлении с целью выяснения особенностей температурных и барических зависимостей нового спектра.

2. Техника эксперимента, образцы, кристаллическая структура

Измерение спектров ЭПР выполняли на супергетеродинном радиоспектрометре 3-сантиметрового диапазона со специальными резонаторами из лейкосапфира, позволяющими производить исследования при высоких гидростатических давлениях в широком температурном интервале. В качестве генератора давления использовали автономный сосуд высокого давления, изготовленный из немагнитного материала (бериллиевой бронзы). Исследуемый образец размещали в резонаторе из лейкосапфира, который, в свою очередь, помещали в сосуд высокого давления [10,11]. Средой, передающей давление, была смесь обезвоженных равных частей трансформаторного масла и керосина. Давление во всем диапазоне температур измеряли манганиновым датчиком, а температуру – калиброванным медным термометром сопротивления.

Монокристаллы $Cd(BF_4)_2 \cdot 6H_2O$ с примесью 0.5% Mn^{2+} выращивали из водного раствора путем выпаривания при комнатной температуре. Кристаллы вырастали в виде шестигранной призмы с хорошо выраженной огранкой, что позволяло их легко ориентировать.

Согласно работе [12] кристаллы $Cd(BF_4)_2 \cdot 6H_2O$ принадлежат к тригональной симметрии с пространственной группой C_{3v}^1 . Параметры решетки, определенные в работе [13], при комнатной температуре составляют $a = 15.96 \text{ \AA}$ и $c = 5.58 \text{ \AA}$. Ион двухвалентного металла окружен шестью молекулами H_2O , которые образуют слегка деформированную вдоль оси c октаэдрическую структуру. Водный октаэдр, в свою очередь, окружен шестью тетраэдрами BF_4 , также образующими октаэдрическую структуру.

3. Температурная зависимость спектра

Наблюдаемый при нормальном давлении спектр ЭПР во всей исследованной температурной области может быть описан с достаточной точностью аксиальным спиновым гамильтонианом

$$\hat{H} = \beta \mathbf{B}g\hat{S} + \frac{1}{3} b_2^0 O_2^0 + \frac{1}{60} b_4^0 O_4^0 + \hat{S}A\hat{I}, \quad (1)$$

где β – магнетон Бора; \mathbf{B} – вектор индукции магнитного поля; g – тензор фактора спектроскопического расщепления; \hat{S} – оператор спина; O_2^0, O_4^0 – операторы Стивенса; A – тензор сверхтонкого взаимодействия. С точностью до ошибок измерений g -фактор и параметры сверхтонкого взаимодействия изотропны.

Спектр Mn^{2+} измерен в широкой температурной области от 77 до 320 К. Он состоит из 30 линий поглощения, представляющих тонкую и сверхтонкую структуры (электронный спин $S = 5/2$, ядерный спин $I = 5/2$). Спектр при раз-

ных давлениях в Z -ориентации показан на рис. 1. Значения g -фактора и параметров сверхтонкого взаимодействия во всем температурном интервале остаются постоянными. Значительное изменение происходит с параметром аксиального расщепления b_2^0 , что продемонстрировано на рис. 2. Зависимость состоит из двух линейных участков, пересекающихся при 210 К. Подобный излом на температурной зависимости b_2^0 наблюдался в кристаллах $Zn(BF_4)_2 \cdot 6H_2O$ [1] и $ZnSiF_6 \cdot 6H_2O$ при очень близкой температуре (200 К) [14]. Такие изменения можно представить как фазовый переход второго рода, сопровождающийся изменением коэффициента теплового расширения. В области температур 77–196 К $\Delta b_2^0 / \Delta T(1) = 0.34 \cdot 10^{-4} \text{ см}^{-1}/\text{К}$, а в более высокотемпературной области 196–320 К $\Delta b_2^0 / \Delta T(2) = 0.05 \cdot 10^{-4} \text{ см}^{-1}/\text{К}$. В кристалле $Zn(BF_4)_2 \cdot 6H_2O$ аналогичные значения производных существенно отличаются: $\Delta b_2^0 / \Delta T(1) = 0.189 \cdot 10^{-4} \text{ см}^{-1}/\text{К}$, $\Delta b_2^0 / \Delta T(2) = 0.113 \cdot 10^{-4} \text{ см}^{-1}/\text{К}$. Подобная зависимость наблюдается и для параметра b_4^0 .

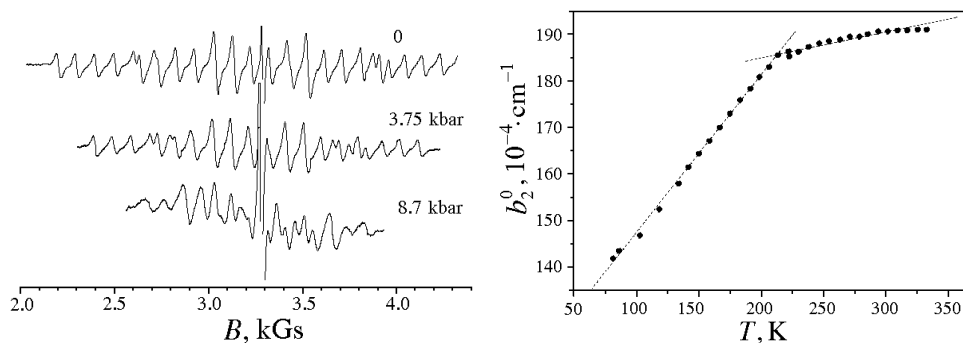


Рис. 1. Спектры ЭПР Mn^{2+} в $Cd(BF_4) \cdot 6H_2O$ при различных давлениях

Рис. 2. Зависимость параметра спинового гамильтониана $|b_2^0|$ от температуры

Природа данного перехода в настоящее время не ясна. Однако можно предположить, что она одинакова в кристаллах $Cd(BF_4)_2 \cdot 6H_2O$, $Zn(BF_4)_2 \cdot 6H_2O$ и $ZnSiF_6 \cdot 6H_2O$ и, возможно, связана с изменением водородных связей комплекса $6H_2O$ с окружающими анионами.

4. Зависимость спектра ЭПР иона Mn^{2+} от давления

Спектр ЭПР иона Mn^{2+} в $Cd(BF_4)_2 \cdot 6H_2O$ был изучен при высоком гидростатическом давлении $P < 9$ kbar при комнатной и $P < 6$ kbar при азотной температурах. Спектр описывается спиновым гамильтонианом (1). Параметры, характеризующие электронное зеемановское (g -тензор) и сверхтонкое взаимодействие с собственным ядром (A -тензор), в пределах ошибки измерений не изменяются с увеличением давления. Более всего изменяется пара-

метр b_2^0 , характеризующий отклонение кристаллического поля от кубического. На рис. 3 приведена зависимость параметра b_2^0 от давления при комнатной и азотной температурах. Как видим, с ростом давления параметр b_2^0 уменьшается, причем при комнатной температуре зависимость более крутая ($\Delta b_2^0 / \Delta P = 12.84 \cdot 10^{-4} \text{ см}^{-1}/\text{kbar}$), чем при температуре жидкого азота ($\Delta b_2^0 / \Delta P = 7.76 \cdot 10^{-4} \text{ см}^{-1}/\text{kbar}$). Для кристаллов $\text{Zn}(\text{BF}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ соответствующие значения производных существенно меньше: $\Delta b_2^0 / \Delta P$ (300 К) = $7.9 \cdot 10^{-4} \text{ см}^{-1}/\text{kbar}$, $\Delta b_2^0 / \Delta P$ (77 К) = $4.3 \cdot 10^{-4} \text{ см}^{-1}/\text{kbar}$. При давлении 9.5 kbar зависимости от давления, относящиеся к разным температурам, пересекаются, причем температурная зависимость параметра b_2^0 отсутствует. При $P < 9.5 \text{ kbar}$ повышение температуры приводит к увеличению параметра b_2^0 , а при $P > 9.5 \text{ kbar}$ – к уменьшению. Аналогичная ситуация наблюдалась в кристалле $\text{Zn}(\text{BF}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, в котором пересечение зависимостей происходило при 9 kbar.

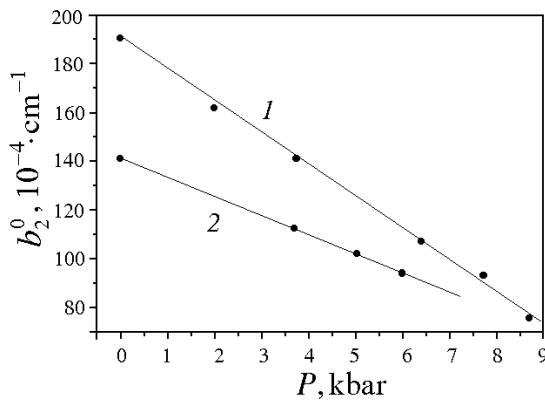


Рис. 3. Зависимость параметра спинового гамильтониана $|b_2^0|$ от давления при $T = 293 \text{ К}$ (кривая 1) и $T = 77 \text{ К}$ (кривая 2)

Параметр b_4^0 , характеризующий расщепление уровней энергии иона Mn^{2+} в кубическом кристаллическом поле, с ростом давления P (в kbar) увеличивается по абсолютной величине как при комнатной, так и при азотной температурах:

$$b_4^0(300 \text{ К}) = -(2.4 + 0.09P) \cdot 10^{-4} \text{ см}^{-1},$$

$$b_4^0(77 \text{ К}) = -(3.2 + 0.08P) \cdot 10^{-4} \text{ см}^{-1}.$$

Если абсолютные значения параметров близки к аналогичным величинам в $\text{Zn}(\text{BF}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, то значения производных значительно больше.

5. Обсуждение

В настоящей работе знак параметра b_2^0 не был определен непосредственным измерением при низкой температуре. Однако сравнение температурных

и барических зависимостей с аналогичными зависимостями в кристаллах $Zn(BF_4)_2 \cdot 6H_2O$ и $ZnSiF_6 \cdot 6H_2O$, где знак известен, позволяет сделать вывод о том, что $b_2^0 < 0$. Знаки остальных параметров спинового гамильтониана автоматически связаны со знаком b_2^0 , следовательно, $b_4^0 < 0$, $A < 0$. Согласно работам [15,16] знак параметра b_2^0 однозначно связан с искажением ближайшего окружения примесного иона. Таким образом, октаэдр из молекул воды, окружающих ион марганца, изначально сжат вдоль оси третьего порядка. Понижение температуры или повышение давления приводит к уменьшению искажения.

Полученные экспериментальные данные показывают, что несмотря на одинаковый состав и строение кристаллов $Zn(BF_4)_2 \cdot 6H_2O$ и $Cd(BF_4)_2 \cdot 6H_2O$, в последнем температурные и барические зависимости значительно сильнее. В работе [1] было отмечено, что в кристаллах $Zn(BF_4)_2 \cdot 6H_2O$, $ZnSiF_6 \cdot 6H_2O$, $MgSiF_6 \cdot 6H_2O$ и $ZnTiF_6 \cdot 6H_2O$, отличающихся составом и симметрией, зависимость параметра b_2^0 от давления одинаковая, что свидетельствует об одинаковой сжимаемости вышеперечисленных кристаллов. Тем удивительнее, что в очень похожих кристаллах наблюдаются такие сильные различия. Можно предположить, что причина заключается в соотношении ионных радиусов примесного иона и иона матрицы. Ионные радиусы Zn^{2+} (0.74 Å) и Mg^{2+} (0.66 Å) меньше ионного радиуса Mn^{2+} (0.8 Å), в то время как в Cd^{2+} (0.97 Å) он существенно больше. Данное обстоятельство, возможно, делает водный комплекс более восприимчивым к внешним воздействиям.

Таким образом, можно отметить следующие результаты.

Обнаружен новый спектр иона Mn^{2+} в кристалле $Cd(BF_4)_2 \cdot 6H_2O$. Температурные и барические изменения начального расщепления основного состояния происходят значительно сильнее, чем в изоморфных кристаллах, что может быть связано с большой разницей ионных радиусов примеси и иона матрицы.

В исследованном интервале температур в кристалле $Cd(BF_4)_2 \cdot 6H_2O$ происходит один фазовый переход ($T_n = 210$ К) второго рода, связанный с изменением коэффициента температурного расширения. Показано, что в кристалле $Cd(BF_4)_2 \cdot 6H_2O$ октаэдр молекул воды, представляющих ближайшее окружение иона Mn^{2+} , сжат вдоль оси третьего порядка.

При давлении 9.5 kbar отсутствует зависимость основного параметра спинового гамильтониана b_2^0 от температуры.

В заключение авторы выражают искреннюю благодарность Л.Ф. Черныш и Г.Я. Самсоновой за выращивание качественных кристаллов.

1. Г.Н. Нейло, А.А. Прохоров, А.Д. Прохоров, ФТТ **42**, 1100 (2000).
2. И.М. Крыгин, А.А. Прохоров, Г.Н. Нейло, А.Д. Прохоров, ФТТ **43**, 2147 (2001).
3. G.N. Neilo, A.A. Prokhorov, S.N. Lukin, A.S. Karnachev, A.D. Prokhorov, Phys. Status Solidi **B236**, 640 (2003).
4. W. Sano, J.B. Domiciano, J.A. Ochi, Phys. Rev. **B50**, 2958 (1994).
5. A.K. Jain, M. Geoffroy, J. Phys. Chem. Solids **44**, 535 (1983).

6. *E.D. Mauro, W. Sano*, J. Phys. Chem. Solids **48**, 29 (1987).
7. *W. Sano, S. Isotani, J.A. Ochi, J.C. Sartorelli*, J. Phys. Soc. Jpn. **46**, 26 (1979).
8. *J.B. Domiciano, W. Sano, K.R. Juraitis, S. Isotani*, J. Phys. Soc. Jpn. **48**, 1449 (1980).
9. *A.K. Jain, M. Geoffroy*, Solid State Commun. **40**, 33 (1981).
10. *Г.Н. Нейло, А.Д. Прохоров, Г.А. Цинцадзе*, ЖЭТФ **72**, 1082 (1977).
11. *Г.Н. Нейло, А.Д. Прохоров, Г.А. Цинцадзе*, А. с. 693232 в бюл.: Открытия, изобретения, промышленные образцы № 33, 146 (1979).
12. *C.D. West*, Z. Kristallogr. **91**, 480 (1935).
13. *K.C. Moss, D.S. Russell, D.W.A. Sharp*, Acta Cryst. **14**, 330 (1961).
14. *А.Д. Прохоров*, ФТТ **37**, 1362 (1995).
15. *В.Г. Васюков, С.Н. Лукин, Г.А. Цинцадзе*, ФТТ **20**, 2260 (1978).
16. *В.Г. Васюков, Б.Я. Сухаревский*, ФНТ **35**, 2278 (1993).

A.A. Prokhorov, G.N. Neilo, A.S. Karnachev

Mn²⁺ EPR SPECTRUM IN Cd(BF₄)₂·6H₂O AT HIGH PRESSURE

A new Mn²⁺ EPR spectrum is discovered in the Cd(BF₄)₂·6H₂O. The influence of the uniform compression and temperature on the parameters of the spectrum has been investigated. The break of the temperature dependence of the parameter b_2^0 (214 K) is indicative of the presence of phase transition accompanied by the change of the coefficient of thermal expansion. It is shown that pressure essentially changes the parameters of the spectrum, reducing the axial parameter b_2^0 and enlarging the cubic b_4^0 .

Fig. 1. Mn²⁺ EPR spectrum in the Cd(BF₄)₂·6H₂O at different pressure

Fig. 2. Temperature dependences of the spin Hamiltonian parameter $|b_2^0|$

Fig. 3. Pressure dependences of the spin Hamiltonian parameter $|b_2^0|$ at $T = 293$ K (curve 1) and $T = 77$ K (curve 2)