

05,11

Влияние цеолитной воды на пара- и ферромагнитный резонансы в молекулярном магнетике $\text{Co}_2[\text{Nb}(\text{CN})_8] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$

© А.И. Дмитриев¹, О.В. Коплак¹, М.В. Кирман¹, Н. Tokoro², S. Ohkoshi², Р.Б. Моргунов¹

¹ Институт проблем химической физики РАН, Черноголовка, Московская обл., Россия

² The University of Tokyo, Tokyo, Japan

E-mail: morgunov2005@yandex.ru

(Поступила в Редакцию 21 февраля 2013 г.)

Разделены вклады ионов Co^{2+} и Nb^{4+} в высокочастотную динамическую магнитную восприимчивость молекулярного магнетика $\text{Co}_2[\text{Nb}(\text{CN})_8] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ в парамагнитном состоянии при $T > 12$ К. Обнаружено, что при температуре $T < 12$ К имеет место ферромагнитное упорядочение, приводящее к перестройке спектра электронного парамагнитного резонанса в спектр ферромагнитного резонанса. Обнаружено влияние цеолитной воды на спектры пара- и ферромагнитного резонансов. Дегидратация приводит к уменьшению времени спиновой релаксации ферромагнитной системы с 50 ps до 17 ps при температуре $T = 4$ К и изменению температурных зависимостей ширины линий и g -факторов в спектрах электронного спинового резонанса.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке проектов РФФИ 12-07-31072, а также ФЦП „Научные и научно-педагогические кадры инновационной России“ (соглашение № 8755).

1. Введение

В настоящее время наряду с неорганическими магнитными материалами, широко используемыми в различных технических устройствах, новые представления о магнетизме и возможности спиновой инженерии открывают металл-органические соединения. Преимущество молекулярных магнетиков заключается в том, что они могут обладать разнообразным сочетанием физических характеристик, нетипичных для классических магнитных материалов. Недавно были обнаружены новые типы пористых металлоорганических соединений, магнитные свойства которых оказались чувствительными к влажности. Примерами таких соединений являются молекулярные магнетики на основе цианидных комплексов переходных металлов: $\text{Cu}_3^{\text{II}}[\text{W}^{\text{V}}(\text{CN})_8]_2(\text{pyrimidine})_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, $\text{Co}_2[\text{Nb}(\text{CN})_8] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ [1–3]. В зависимости от количества цеолитной воды в этих соединениях изменяется температура Кюри и коэрцитивная сила. Механизм влияния влажности на магнитные свойства заключается в том, что молекулы воды (или других веществ) через молекулярные каналы могут легко проникать в кристаллическую решетку, изменять координационное окружение ионов, локальную симметрию, расщепление уровней в кристаллическом поле и обменное взаимодействие магнитных центров.

Исследование влияния цеолитной воды на магнитные свойства $\text{Co}_2[\text{Nb}(\text{CN})_8] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ ранее проводились с помощью СКВИД магнетометра, позволявшего судить лишь о статической намагниченности соединений [2]. В [2] было установлено, что в процессе дегидратации магнетика $\text{Co}_2[\text{Nb}(\text{CN})_8] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ уменьшается температура спонтанного магнитного упорядочения и коэрци-

тивная сила. Физические причины этих изменений и их микроскопические механизмы ясны не до конца. Авторы [2] предполагают, что в результате дегидратации происходит изменение знака суперобменного взаимодействия между ионами Nb^{4+} и Co^{2+} с положительного (в гидратированном образце) на отрицательный (в дегидратированном образце). Однако и другие факторы, такие как расщепление в кристаллическом поле (особенно существенное для ионов Nb^{4+} и Co^{2+}), изменение поверхностной и кристаллической анизотропии могут иметь место. Для понимания физических процессов, происходящих в $\text{Co}_2[\text{Nb}(\text{CN})_8] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ при ре/дегидратации требуется методика, позволяющая селективно исследовать спиновую динамику парамагнитных ионов при высоких температурах и коллективную спиновую динамику при низких температурах в ферромагнитном состоянии.

Цель работы заключалась в том, чтобы методом электронного спинового резонанса установить, на какие параметры спиновой динамики влияет цеолитная вода в молекулярном ферромагнетике $\text{Co}_2[\text{Nb}(\text{CN})_8] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, а также в разделении вкладов ионов Co^{2+} и Nb^{4+} в динамическую магнитную восприимчивость этого соединения в парамагнитном состоянии.

2. Методика

Синтез молекулярного магнетика $\text{Co}_2[\text{Nb}(\text{CN})_8] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ описан в [2]. Кристаллы $\text{Co}_2[\text{Nb}(\text{CN})_8] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ имеют тетрагональную кристаллическую структуру с пространственной группой $I4/m$, параметрами решетки $a = 11.8879 \text{ \AA}$, $c = 13.1925 \text{ \AA}$ и $Z = 4$. Пространствен-

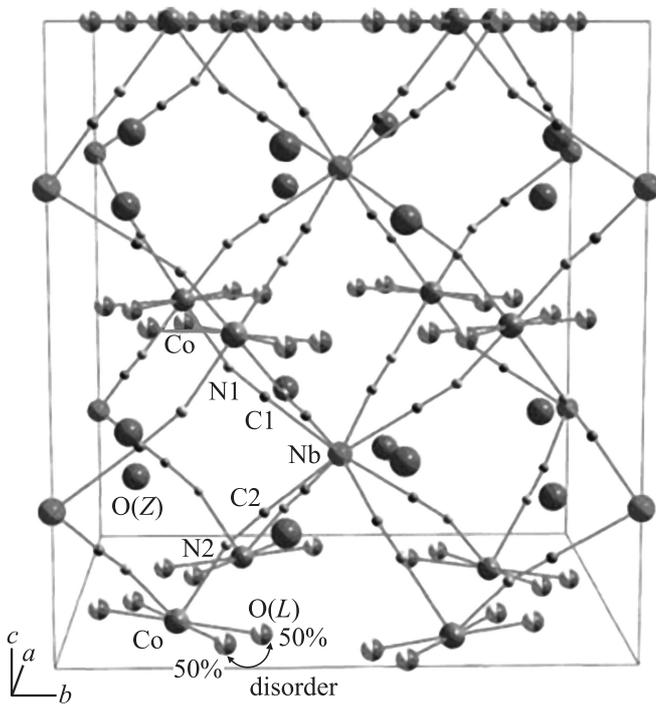


Рис. 1. Кристаллическая структура $\text{Co}_2[\text{Nb}(\text{CN})_8] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ [2].

ное расположение ионов Co^{2+} и Nb^{4+} образует псевдооктаэдр и квадратную антипризму соответственно (рис. 1). Ионы Co^{2+} окружены четырьмя атомами азота, принадлежащих CN-группам, и двумя атомами кислорода лигандных молекул воды. Ионы Nb^{4+} находятся в окружении восьми атомов углерода. Между собой все ионы Co^{2+} и Nb^{4+} соединены цианидными мостиками $-\text{CN}-$, осуществляющими косвенное суперобменное взаимодействие. В пустотах каркаса $\text{Co}-\text{CN}-\text{Nb}$ находится цеолитная вода. На одну элементарную ячейку приходится четыре молекулы воды, находящихся в кристаллических пустотах и четыре молекулы воды, входящих в координационное окружение двух ионов Co^{2+} .

В нашей работе дегидратация молекулярного магнетика проводилась путем выдерживания порошка при температуре ~ 300 К и давлении ~ 1 mm Hg в течение 1 h. В работе был использован спектрометр электронного парамагнитного резонанса Bruker E500, работающий в X-диапазоне частоты (частота микроволнового поля $\nu = 9.4$ GHz), с прямоугольным резонатором типа H_{102} , частотой модуляции 100 kHz, диапазоном развертки постоянного магнитного поля 0–15 kOe. Микроволновая мощность составляла 0.64 mW, добротность резонатора варьировалась в диапазоне $Q = 3800-4100$. Спектры записывались в виде зависимостей первой производной поглощения микроволновой мощности по магнитному полю dP/dH . В экспериментах температура изменялась в диапазоне от 4 до 260 К с относительной точностью ± 0.5 К в криостате ESR 900 Oxford Instruments.

3. Экспериментальные результаты и обсуждение

Спектр электронного спинового резонанса соединения $\text{Co}_2[\text{Nb}(\text{CN})_8] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ до и после дегидратации в диапазоне температур $T = 4-12$ К состоит из одной широкой линии (линия A в образце до дегидратации, линия B в образце после дегидратации) (рис. 2, a). Как было установлено в работе [2], при низких температурах образцы до и после дегидратации обладают магнитным гистерезисом, т.е. находятся в магнитоупорядоченном состоянии. Соответственно, наблюдаемый сигнал электронного спинового резонанса может быть интерпретирован как ферро- или ферримагнитный резонанс. В пользу этого предположения указывают положение резонансной линии, ее большая ширина, а также специфическая форма. Спектр электронного спинового резонанса, пропорциональный первой производной мнимой части магнитной восприимчивости, аппроксимирован уравнением Блоха–Бломбергена [4] до и после дегидратации при низких температурах $T < 12$ К

$$\frac{d\chi}{dH} = \frac{d}{dH} \left[\frac{2\Delta H H_{\text{res}}^2}{\pi[(H - H_{\text{res}})^2 + \Delta H^2][(H + H_{\text{res}})^2 + \Delta H^2]} \right],$$

где ΔH — ширина линии, H_{res} — резонансное поле.

Такая форма линии электронного спинового резонанса соответствует случаю, когда времена продольной (спин-решеточной) и поперечной (спин-спиновой) релаксации T_1 и T_2 неодинаковы, и движение вектора намагниченности \mathbf{M} описывается уравнением [4]

$$\frac{d\mathbf{M}}{dt} = \gamma[\mathbf{M} \times \mathbf{H}_{\text{eff}}] - \frac{\mathbf{M} - \delta_{iz}\mathbf{M}_0}{T},$$

где \mathbf{M} — вектор намагниченности, \mathbf{H}_{eff} — вектор напряженности эффективного магнитного поля, γ — гиромагнитное отношение, $T = (T_2, T_2, T_1)$ — времена спиновой релаксации и вектор $\delta_{iz} = (0, 0, 1)$. Из рис. 2, a следует, что ширина линии ферромагнитного резонанса после дегидратации заметно увеличивается. В предположении, что размер магнитных частиц в порошке, их форма и поверхностная анизотропия остались неизменными, увеличение ширины ΔH линии ферромагнитного резонанса можно рассматривать как следствие уменьшения времени спиновой релаксации. Оценка согласно выражению $\Delta H = 1/\gamma T_2$ (здесь T_2 — время спин-спиновой релаксации, $\gamma = g\gamma_0$ — гиромагнитное отношение, g — g-фактор) показывает, что в исходном образце $T_2 = 50$ ps, а в дегидратированном образце $T_2 = 17$ ps. Таким образом, дегидратация образца $\text{Co}_2[\text{Nb}(\text{CN})_8] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ приводит к уменьшению времени спиновой релаксации. Заметим, что полученные значения для времени спиновой релаксации ферромагнитной подсистемы близки к соответствующим значениям в других материалах, например в $\text{Ni}_x\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ [5].

При температурах $T > 12$ К спектр электронного спинового резонанса изменялся при дегидратации

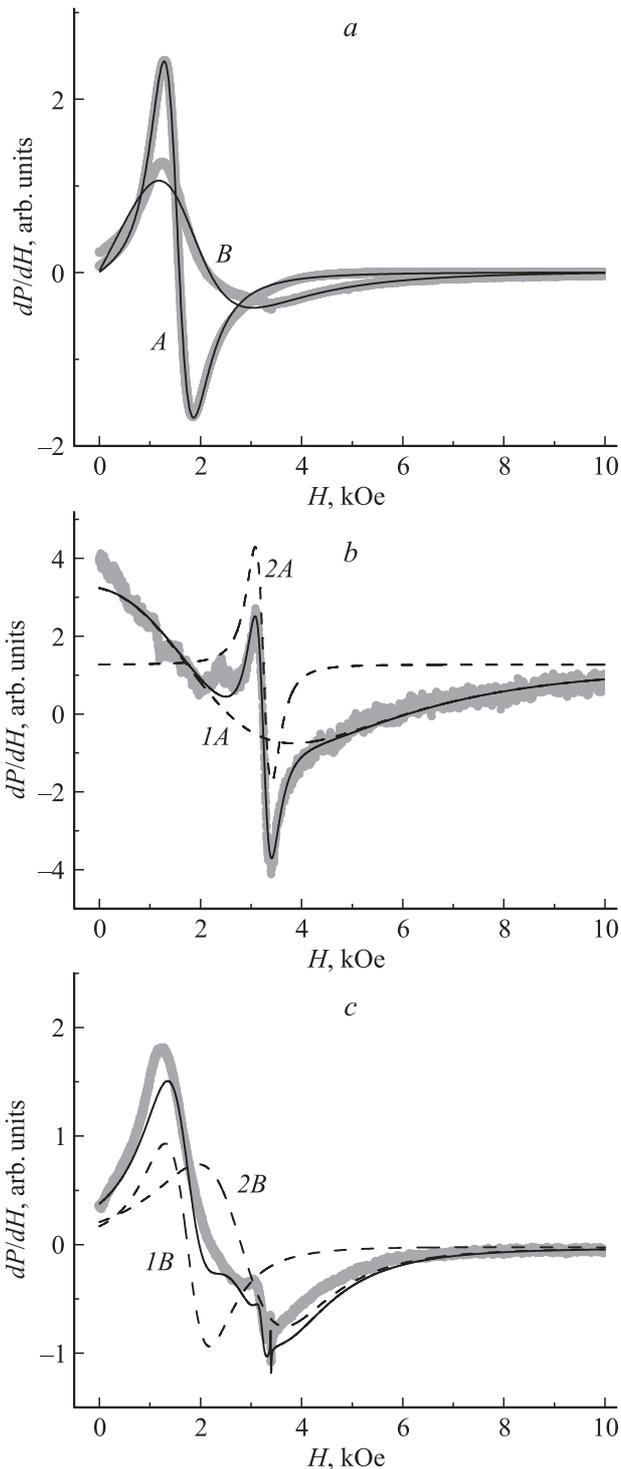


Рис. 2. Спектры электронного спинового резонанса $\text{Co}_2[\text{Nb}(\text{CN})_8] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$: а) до дегидратации (А) и после дегидратации (В) при температуре $T = 4\text{ К}$, б) до дегидратации при температуре $T = 120\text{ К}$, в) после дегидратации при температуре $T = 120\text{ К}$. Сплошными черными линиями показаны аппроксимации, обсуждаемые в тексте. Штриховыми черными линиями показаны разложения спектров на отдельные резонансные линии 1 и 2, отвечающие, соответственно, ионам Co^{2+} и Nb^{4+} .

(рис. 2, б). В образце до дегидратации при повышении температуры в спектре можно было выделить две линии 1А и 2А, так что спектр был аппроксимирован суммой двух лоренцианов (на рис. 2, б показано разложение спектра на две линии 1А и 2А). Так как в образце присутствуют два типа ионов Co^{2+} и Nb^{4+} , логично наблюдаемые линии 1А и 2А приписать этим ионам в парамагнитном состоянии соединения.

В образце до дегидратации при высоких температурах $T > 80\text{ К}$ происходит значительное уширение линий электронного спинового резонанса, делающее невозможным определение их параметров. После дегидратации при повышении температуры в спектре также можно было выделить две линии 1В и 2В, отвечающие ионам Co^{2+} и Nb^{4+} (на рис. 2 показано разложение спектра на две линии 1В и 2В). Однако, помимо основных линий 1В и 2В в спектре дегидратированного образца имеются дополнительные линии малой интенсивности с g -факторами близким к 2 (на рис. 2, в показана аппроксимация спектра четырьмя лоренцианами). Ширины ΔH и g -факторы этих линий не зависят от температуры. Эти линии отвечают, по-видимому, парамагнитным дефектам в образце, образовавшимся в результате дегидратации. Вклад их в спектр составляет $\sim 1\%$ от основных интенсивных линий 1В и 2В, поэтому в дальнейшем мы их рассматривать не будем.

В результате аппроксимации спектров электронного спинового резонанса образца до и после дегидратации были определены резонансные поля H_{res} и ширины ΔH каждой из линий (рис. 3 и 4). Для всех температур до и после дегидратации резонансные поля H_{res} каждой из линий спектра были пересчитаны в g -факторы. Так как в исходном образце (до дегидратации) при высоких температурах наблюдается значительное уширение линий электронного спинового резонанса, делающее невозможным определение их параметров, высокотемпературные части зависимостей χT для обеих линий будем обсуждать только для дегидратированного образца.

При высоких температурах $T > 50\text{ К}$ в дегидратированном образце g -факторы обеих линий 1В и 2В не зависели от температуры (рис. 3). Линия 1В соответствовало значению $g = 4.2$, а линия 2В — $g = 2.1$ (рис. 3). Значение g -фактора для линии 1В при высоких температурах $T > 50\text{ К}$ близко к известному значению g -фактора $g = 4.3$ не взаимодействующих парамагнитных ионов Co^{2+} [6,7]. Значение g -фактора для линии 2В при температурах $T > 50\text{ К}$ близко к известному значению $g = 1.9$ не взаимодействующих парамагнитных ионов Nb^{4+} [8–10]. Таким образом, линия 1В спектра электронного спинового резонанса обусловлена ионами Co^{2+} , а линия 2В — ионами Nb^{4+} . С понижением температуры наблюдаются отклонения g -факторов каждой из линий 1В и 2В от известных значений g не взаимодействующих ионов Co^{2+} и Nb^{4+} в парамагнитном состоянии (рис. 3). Отличие наблюдаемых значений g -фактора от ожидаемых величин в парамагнитном состоянии указывает на наличие обменных спин-спиновых взаимодействий в

образце или влияние симметрии локального окружения на расщепление уровней в кристаллическом поле.

При понижении температуры ниже 12 К в магнитоупорядоченном состоянии g -фактор линии ферромагнитного резонанса принимает значения $g = 3.2 - 3.5$

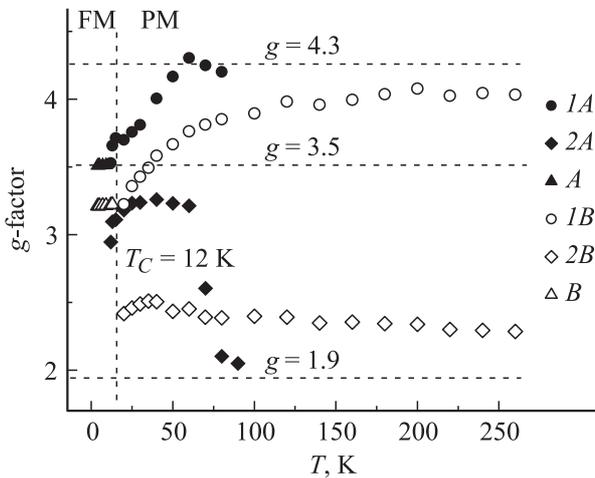


Рис. 3. Температурные зависимости g -факторов линий спектров электронного спинового резонанса в образце $\text{Co}_2[\text{Nb}(\text{CN})_8] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$: до дегидратации (для ионов Co^{2+} — кривая 1А; для ионов Nb^{4+} — кривая 2А; для ферромагнитного резонанса — кривая А); после дегидратации (для ионов Co^{2+} — кривая 1В, для ионов Nb^{4+} — кривая 2В; для ферромагнитного резонанса — кривая В). Горизонтальными пунктирными линиями показаны известные значения g -факторов ионов Co^{2+} и Nb^{4+} , а также их среднее значение. Вертикальной пунктирной линией отмечена температура Кюри, известная из [2]. FM — ферромагнитная область, PM — парамагнитная область.

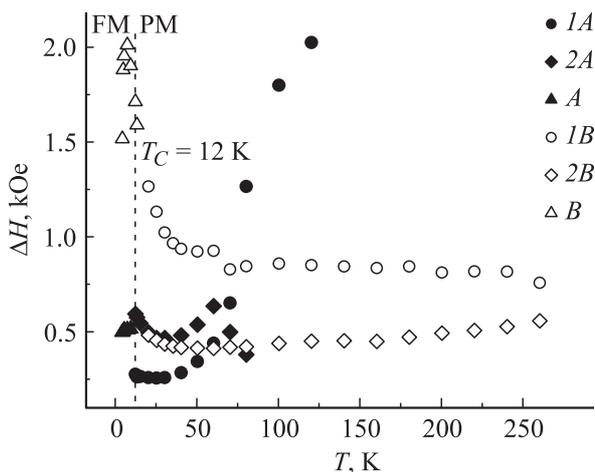


Рис. 4. Температурные зависимости ширины ΔH линий спектров электронного спинового резонанса в образце $\text{Co}_2[\text{Nb}(\text{CN})_8] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$: до дегидратации (для ионов Co^{2+} — кривая 1А; для ионов Nb^{4+} — кривая 2А; для ферромагнитного резонанса — кривая А); после дегидратации (для ионов Co^{2+} — кривая 1В, для ионов Nb^{4+} — кривая 2В; для ферромагнитного резонанса — кривая В). Остальные обозначения те же, что на рис. 3.

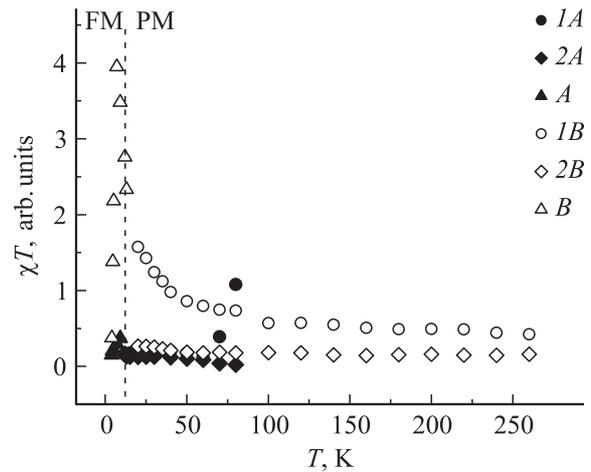


Рис. 5. Температурные зависимости величин χT линий спектров электронного спинового резонанса в образце $\text{Co}_2[\text{Nb}(\text{CN})_8] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$: до дегидратации (для ионов Co^{2+} — кривая 1А; для ионов Nb^{4+} — кривая 2А; для ферромагнитного резонанса — кривая А); после дегидратации (для ионов Co^{2+} — кривая 1В, для ионов Nb^{4+} — кривая 2В; для ферромагнитного резонанса — кривая В). Остальные обозначения см. рис. 3.

(рис. 3). Поскольку ионов Co^{2+} вдвое больше, чем ионов Nb^{4+} , усреднение g -фактора, происходящее в результате обменного взаимодействия между ионами Co^{2+} и Nb^{4+} , по формуле $g = (2g_1 + g_2)/3$ дает среднее значение 3.5, близкое к экспериментально наблюдаемому значению g -фактора линии ферромагнитного резонанса (рис. 3). Температурные зависимости g -факторов до и после дегидратации имели сходное поведение, однако абсолютные величины их различались как в парамагнитной, так и ферромагнитной области. В парамагнитном состоянии различие g -факторов в гидратированных и дегидратированных образцах свидетельствует об искажении кристаллической структуры цеолитной водой, приводящему к изменению вклада орбитального магнитного момента в полный магнитный момент.

Обсудим температурные зависимости ширины ΔH линий электронного спинового резонанса и влияние на них дегидратации в парамагнитной фазе. При температурах $T > 50$ К (там где возможно сравнение) ширины ΔH линий в образце до дегидратации оказываются больше, чем в образце после дегидратации. Это может быть связано с локальным беспорядком, вносимым случайно внедренными молекулами цеолитной воды в структуру кристалла. Этот беспорядок, очевидно, должен приводить к уширению линии электронного парамагнитного резонанса в гидратированных кристаллах и уменьшаться в дегидратированных образцах, что и наблюдается в наших опытах при высоких температурах (рис. 4).

Обсудим теперь температурные зависимости произведения магнитной восприимчивости на температуру χT (эта величина пропорциональна квадрату эффективного магнитного момента (который, в свою очередь, про-

порционален спиновому фактору $S(S+1)$ и должна оставаться постоянной вплоть до гелиевых температур в парамагнетике) (рис. 5). Магнитную восприимчивость χ с точностью до постоянного множителя определяли как произведение квадрата ширины линий ΔH на их амплитуду A : $\chi \sim \Delta H^2 A$. При высоких температурах $T > 50$ К в дегидратированном образце величина χT для обеих линий 1В и 2В не зависит от температуры, что типично для парамагнитного состояния. Поэтому отношение величин χT для линий 1В и 2В дает возможность судить о том, какому из двух типов ионов Co^{2+} или Nb^{4+} она принадлежит. При высоких температурах в парамагнитном состоянии величина χT для линии 1В примерно в 3 раза больше, чем эта же величина для линии 2В. Отношение же произведений $S(S+1)$ для обоих типов ионов Co^{2+} со спином $S = 3/2$ и Nb^{4+} со спином $S = 1/2$ составляет 5. Таким образом, наши оценки качественно (с точностью до поправок на форму линии) подтверждают выводы о вкладах ионов Co^{2+} и Nb^{4+} в спектры электронного спинового резонанса сделанные выше (т.е. линия 1В принадлежит ионам Co^{2+} , а линия 2В — ионам Nb^{4+}).

При понижении температуры наблюдается возрастание величин χT для обеих линий 1В и 2В (рис. 5). Увеличение χT по мере понижения температуры указывает на наличие ферромагнитных спин-спиновых взаимодействий в образце. В работе [2] предложена модель ферромагнитного обменного взаимодействия в образце, согласно которой есть два канала обменного взаимодействия между ионами Co^{2+} и Nb^{4+} : один канал — через мостик $-\text{C}_1\text{N}_1-$, второй канал — через мостик $-\text{C}_2\text{N}_2-$ (рис. 1). Дальнейшее понижение температуры ниже температуры Кюри $T_C = 12$ К уже в магнитоупорядоченном состоянии приводит к уменьшению величины χT линии ферромагнитного резонанса (рис. 5). Поскольку динамическая магнитная восприимчивость χ пропорциональна производной намагниченности образца по напряженности магнитного поля, уменьшение χT для линии ферромагнитного резонанса может быть объяснено насыщением намагниченности образца в магнитном поле развертки ЭПР-спектрометра. Отметим, что это согласуется с работой [2], где было обнаружено насыщение намагниченности при понижении температуры. Таким образом, наши данные находятся в хорошем согласии с магнитометрическими данными, опубликованными ранее в [2].

4. Выводы

Спектры электронного спинового резонанса образца $\text{Co}_2[\text{Nb}(\text{CN})_8] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ при высоких температурах ($T > 50$ К) содержат линии, отвечающие отдельным невзаимодействующим парамагнитным ионам Co^{2+} и Nb^{4+} , резонансные поля и ширины которых чувствительны к дегидратации образца в силу изменения локальной симметрии окружения ионов и величины расщепления

спиновых уровней кристаллическим полем. При температурах ниже 12 К спектр электронного парамагнитного резонанса перестраивается в спектр ферромагнитного резонанса, в котором уже нельзя выделить вклады отдельных ионов. Аппроксимация спектра ферромагнитного резонанса уравнением Блоха–Бломбергена позволила по значению ширины линии рассчитать время спин-спиновой релаксации, которое уменьшается при дегидратации от 50 до 17 ps при температуре $T = 4$ К.

Список литературы

- [1] S. Ohkoshi, Y. Tsunobuchi, H. Takahashi, T. Hozumi, M. Shiro, K. Hashimoto. *J. Am. Chem. Soc.* **129**, 3084 (2007).
- [2] K. Imoto, D. Takahashi, Y. Tsunobuchi, W. Kosaka, M. Arai, H. Tokoro, S. Ohkoshi. *Eur. J. Inorg. Chem.* **26**, 4079 (2010).
- [3] О.В. Коплак, М.В. Кирман, А.И. Дмитриев, Н. Токоро, С. Ohkoshi, Р.Б. Моргунов. *ФТТ* **55**, 911 (2013).
- [4] R. Berger, J.-C. Bissey, J. Kliava. *J. Phys.: Cond. Matter* **12**, 9347 (2000).
- [5] A. Shankar, S. Kumar, S. Thakur, R. Porwal, R.P. Pant. *Adv. Mat. Lett.* **3** (5), 415 (2012).
- [6] W. Low. *Paramagnetic Resonance in Solids*. Academic Press, New York–London (1960). 213 p.
- [7] H.-G. Liu, W.-C. Zheng, L. He. *Radiation Effects and Defects in Solids: Incorporating Plasma Science and Plasma Technology* **163**, 1 (2008).
- [8] S. Di Gregorio, M. Greenblatt, J.H. Pifer. *Phys. Status Solidi B* **101**, K147 (1980).
- [9] A. Rahman. *New Advances in Analytical Chemistry*. Harwood Academic Publishers, Singapore (2000). 537 p.
- [10] T. Volk, M. Wohlecke. *Lithium Niobate. Defects. Photo-refraction and Ferroelectric Switching*. Springer, Berlin (2008). 248 p.