

УДК 538.113; 539.89

© 1993

ВЛИЯНИЕ ВСЕСТОРОННЕГО СЖАТИЯ НА ЭПР ИОНОВ МАРГАНЦА ВО ФТОРОСИЛИКАТЕ ЦИНКА. «ВЫКЛЮЧЕНИЕ» ФОНОННОГО ВКЛАДА

С. Н. Лукин

Проведено исследование влияния всестороннего сжатия образца на спектр ЭПР примесных ионов двухвалентного марганца в кристаллической решетке тригонального фторосиликата цинка. Эксперименты проведены при температурах 4.2 и 300 К в интервале давлений 0—20 кбар. Показано, что основные черты поведения под давлением аксиального начального расщепления спинового мультиплета основного состояния могут быть с успехом объяснены изменением низкосимметричной компоненты кристаллического поля, происходящим вследствие анизотропии сжимаемости кристаллической матрицы, и уменьшением объема парамагнитного комплекса.

Использование комнатной и низких температур позволило разделить действие на спектр ЭПР собственно кристаллического поля и эффектов тепловых колебаний, вносящих свой вклад в величину расщепления спинового триплета (фононный вклад). Обнаружено «выключение» фононного вклада при давлениях выше некоторого критического.

Тригональный кристалл фторосиликата цинка является признанной модельной структурой для исследования электронного парамагнитного резонанса примесных двухвалентных ионов группы железа. Как показали многочисленные исследования, эта кристаллическая матрица имеет, кроме прочих достоинств, рекордно большую объемную сжимаемость и существенную анизотропию сжимаемости [1]. Последние обстоятельства весьма существенны для уверенного наблюдения в спектрах ЭПР эффектов всестороннего сжатия исследуемого образца.

Среди изучавшихся ранее примесных ионов во фторосиликате цинка особое место занимает ион двухвалентного марганца. Этот ион подробно исследовался ранее при различных температурах и концентрациях примеси многими авторами, в том числе и при всестороннем сжатии образца. Кроме того, для случая S-иона имеются теоретические предсказания поведения параметров спектра ЭПР при изменении объема парамагнитного комплекса [2, 3].

Проблема установления механизмов формирования начального расщепления спинового мультиплета основного состояния парамагнитного иона и, в частности, ионов в S-состоянии привлекает постоянное внимание большого числа исследователей. Рядом авторов высказано предположение о том, что, кроме определяющего влияния статического кристаллического поля лигандов ближайшего окружения, вклад в величину начального расщепления вносят и колебания кристаллической решетки (фононы) [4-8]. Величина этого вклада зависит от температуры образца. В ряде работ предпринимались попытки теоретического и экспериментального разделения вкладов спин-фононного взаимодействия, линейного и квадратичного по координатам ионов, и собственно геометрии решетки (например, [1, 5]).

Целью настоящей работы является изучение поведения спектра ЭПР примесных ионов Mn^{2+} во фторосиликате цинка $ZnSiF_6 \cdot 6H_2O$ при существенно различных температурах (300 и 4.2 К) в условиях всестороннего сжатия образца при значительном увеличении (до 20 кбар) рабочего интервала давлений. Отдель-

ной задачей является изучение вклада колебаний решетки в величину параметров спинового гамильтониана (фононного вклада) и его зависимости от всестороннего сжатия.

1. Техника эксперимента и исследуемые образцы

Изучение влияния давления на спектр ЭПР проводилось при температуре 300 К на частотах 9.2, 24, 37 ГГц в жидкостных камерах типа «поршень—цилиндр» и давлениях до 18 кбар [9], на частотах 9.6 и 74 ГГц при температуре 4.2 К. В последнем случае на частоте 74 ГГц использовалась как жидкостная камера до давлений в 14 кбар, так и оригинальная камера с твердым телом, передающим давление до 20 кбар [10].

При комнатной температуре давление в камере измерялось манганиновым датчиком, калиброванным по вторичному эталону ВНИИФТРИ; при низких температурах — по графику, аналогичному приведенному в работе [11], либо по температуре перехода металлического индия в сверхпроводящее состояние. Точность определения давления в интервале 1—20 кбар не хуже 3 %.

Высококачественные монокристаллы фторосиликата с примесью двухвалентного марганца выращивались из водного раствора методом понижения температуры при $t \sim 37^\circ\text{C}$ [12]. Концентрация примеси 0.1—0.5 ат. %.

2. Результаты экспериментов и обсуждение

Ион двухвалентного марганца имеет электронную конфигурацию $3d^5$, полный спин $S = 5/2$, основное состояние терм ${}^6S_{5/2}$. Единственный стабильный изотоп марганца ${}^{55}\text{Mn}$ обладает ядерным спином $I = 5/2$.

Спектр ЭПР примесных ионов марганца во фторосиликате цинка, изучавшийся ранее в [13], описывается спиновым гамильтонианом аксиальной симметрии вида

$$\begin{aligned} \mathcal{H} = & g\beta H_z S_z + g_\perp \beta (H_x S_x + H_y S_y) + D [S_z^2 - 1/3 S(S+1)] + \\ & + 1/6 a [S_x^4 + S_y^4 + S_z^4 + 1/5 S(S+1)(3S^2 + 3S - 1)] + \\ & + 1/180 F [35S_z^4 - 30S(S+1)S_z^2 + 25S_z^2 - 6S(S+1) + \\ & + 3S^2(S+1)^2] + A_{\parallel} S_z I_z + A_{\perp} (S_x I_x + S_y I_y) \end{aligned} \quad (1)$$

с параметрами при 300 К

$$g_{\parallel} = g_{\perp} = 2.000 \pm 0.005,$$

$$D = - (170 \pm 4) \cdot 10^{-4} \text{ см}^{-1}, \quad a = + (7.7 \pm 0.5) \cdot 10^{-4} \text{ см}^{-1},$$

$$F = (0 \pm 2) \cdot 10^{-4} \text{ см}^{-1}, \quad A_{\parallel} = A_{\perp} = (90 \pm 1) \cdot 10^{-4} \text{ см}^{-1}$$

и при 4.2 К

$$g_{\parallel} = g_{\perp} = 2.000 \pm 0.005,$$

$$D = - (134 \pm 6) \cdot 10^{-4} \text{ см}^{-1}, \quad a = + (11 \pm 2) \cdot 10^{-4} \text{ см}^{-1},$$

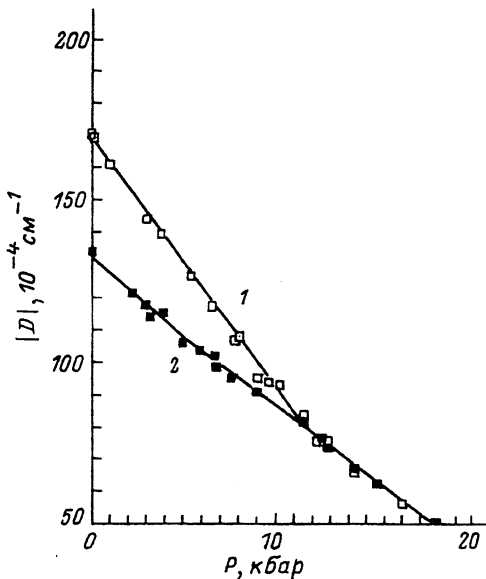


Рис. 1. Зависимость параметра аксиального начального расщепления спинового мультиплетного основного состояния примесных ионов двухвалентного марганца в кристалле фторосиликата цинка от величины всестороннего сжатия.

$\text{H}_0 \parallel z$. 1 — $T = 300$, 2 — 4.2 К.

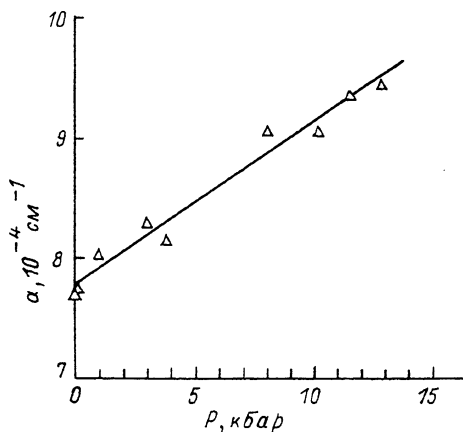


Рис. 2. Зависимость параметра кубического начального расщепления спинового мультиплетного основного состояния примесных ионов двухвалентного марганца в кристалле фторосиликата цинка от величины всестороннего сжатия.

$\text{H}_0 \parallel z, \nu = 37$ ГГц, $T = 300$ К.

$$F = (0 \pm 2) \cdot 10^{-4} \text{ см}^{-1}, \quad A_1 = A_2 = (90 \pm 1) \cdot 10^{-4} \text{ см}^{-1}.$$

Как показали измерения, во всем диапазоне применяемых давлений и температур g -фактор оставался неизменным и изотропным.

Наблюдаемое изменение спектра ЭПР при всестороннем сжатии, при высоких (300 К) и низких (4.2 К) температурах может быть описано изменением двух параметров спинового гамильтониана (1) — параметра аксиального начального расщепления D и параметра кубического начального расщепления a .

Для уменьшения влияния эффектов второго порядка по сверхтонкой структуре и повышения точности определения параметров спинового гамильтониана основные эксперименты проводились на возможно больших частотах.

На рис. 1, 2 приведены полученные зависимости $|D|(P)$ и $a(P)$. Сверхтонкая структура оставалась неизменной в пределах погрешности эксперимента.

Главные черты поведения под давлением аксиального начального расщепления спинового мультиплетного основного состояния могут быть с успехом объяснены изменением низкосимметричной компоненты кристаллического поля, происходящим вследствие анизотропии сжимаемости кристаллической матрицы, и уменьшением объема парамагнитного комплекса [14].

Зависимости параметра кубического начального расщепления a от расстояния ион-лиганд, изменяемого всесторонним сжатием, к настоящему времени посвящено немало работ (например, [2, 3, 15]). Они различаются подходом к природе формирования a и включают в себя обычно множество параметров, вычисляемых теоретически или заимствуемых из различных экспериментов.

Так, в работе [2] проведен расчет в приближении теории кристаллического поля, согласно которому величина параметра кубического начального расщепления

$$a = \alpha (Dq)^2 - \gamma (Dq)^4, \quad (2)$$

где α и γ — малые числовые коэффициенты, а Dq характеризует силу кубического кристаллического поля.

В свою очередь известно

$$Dq \sim R^{-5}, \quad (3)$$

где R — расстояние от парамагнитного иона до лигандов первой координационной сферы.

Если ограничиться в выражении (2) первым слагаемым, то

$$a \sim R^{-10}. \quad (4)$$

Из такой элементарной оценки следуют сильная зависимость a от величины всестороннего сжатия и возможность простого сравнения с результатами экспериментов.

В [15] приведена подборка экспериментальных данных, свидетельствующих о существовании зависимости a от расстояния металл—лиганд. Так, в ряду оксидов SrO—CaO—MgO при уменьшении расстояния Mn—O с 2.55 до 2.10 Å параметр a возрастает с $1 \cdot 10^{-4}$ до $18.6 \cdot 10^{-4}$ см⁻¹, что по порядку величины согласуется с результатом, получаемым из расчета по формуле (4).

Первые эксперименты, проведенные на фторосиликате цинка [16], не обнаружили в пределах погрешности эксперимента зависимости $a(P)$. Дополнительные тщательные эксперименты, проведенные в настоящей работе на более высокой частоте (37 ГГц) в диапазоне давлений 0—13 кбар, позволили уверенно зарегистрировать небольшую зависимость a от давления (рис. 2). Полученная зависимость позволяет вычислить, исходя из (4), изменение R и сравнить с известной сжимаемостью кристалла.

Повышение давления от 0 до 14 кбар приводит к росту a от $7.7 \cdot 10^{-4}$ до $9.7 \cdot 10^{-4}$ см⁻¹ (рис. 2), т. е. в 1.26 раза. Исходя из этой величины, получаем сжимаемость расстояния Mn²⁺—H₂O $1.47 \cdot 10^{-6}$ бар⁻¹, что достаточно хорошо согласуется с результатом экспериментального определения сжимаемости, которое дает величину $2.8 \cdot 10^{-6}$ бар⁻¹ [1]. Причем следует иметь в виду, что кристалл фторосиликата цинка имеет комплексное строение, приводящее к возможности отличия сжимаемости парамагнитного комплекса от макроскопической сжимаемости кристалла. Кроме того, не учитывается тригональность кристалла фторосиликата цинка и второй член в выражении (2), приводящий к уменьшению эффекта всестороннего сжатия.

Использование для сравнения других теоретических работ (например, [17]) затруднительно вследствие необходимости вычисления большого числа параметров и знания величин некоторых параметров, определенных экспериментально для исследуемой кристаллической матрицы.

Наблюдаемая в эксперименте независимость параметров сверхтонкой структуры от величины всестороннего сжатия находится в согласии с представлениями о чисто контактной (сегре-фермиевской) природе происхождения этого взаимодействия. Как показано в работе [15], сверхтонкое поле поляризации остова для данного $3d$ иона (с точностью 1 %) не зависит от расстояния до лигандов. Очевидно, лишь значительные изменения расстояний до ближайших соседей через механизм ковалентности могут уменьшить константу сверхтонкого взаимодействия [15].

Совместное использование комнатных и низких температур позволяет разделить действие на спектр ЭПР собственно кристаллического поля и эффектов тепловых колебаний, вносящих свой вклад в величину расщепления спинового триплета.

Рис. 3. Температурная зависимость параметра аксиального начального расщепления спинового мультиплета основного состояния примесных ионов двухвалентного марганца в кристалле фторосиликата цинка [^{18, 19}].

На рис. 3 приведена заимствованная из литературы температурная зависимость модуля параметра D [^{18, 19}]. Видно, что эта зависимость носит нелинейный характер. При понижении температуры начальное расщепление уменьшается. Характерным является то, что скорость изменения D уменьшается при понижении температуры и в области ниже 20 К D от температуры не зависит. Естественно предположить, что ниже 20 К вклад тепловых

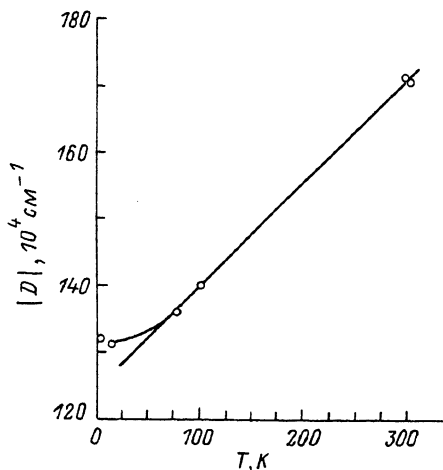
колебаний кристаллической решетки полностью исчезает и все изменения в спектре ЭПР, наблюдающиеся при наложении всестороннего сжатия, обязаны только эффектам кристаллического поля. Сравнение зависимости параметра аксиального начального расщепления от давления и температуры указывает на одинаковую направленность воздействующих факторов на уменьшение аксиальной компоненты кристаллического поля — повышение давления и понижение температуры. Если следовать представлениям модели точечных зарядов, то и давление, и температура изменяют только расстояния между магнитным ионом и лигандами и в силу анизотропии сжимаемости (собственно сжимаемости и температурной сжимаемости) изменяют (уменьшают в рассматриваемом случае) тригональную компоненту кристаллического поля. Таким образом, возможно говорить об аддитивности обоих факторов (давления и температуры).

С другой стороны, эксперименты показывают, что при температурах ниже 20 К D перестает зависеть от температуры (рис. 3), а увеличение всестороннего сжатия при 4.2 К приводит к дальнейшему изменению тригональной компоненты кристаллического поля (рис. 1). Данное обстоятельство указывает на наличие при высоких температурах вклада в расщепление спинового мультиплета основного состояния негеометрической природы. Механизм такого вклада, очевидно, служит фоновый механизм [^{4, 6, 7, 20}].

Как видно из рис. 2, выше 12 кбар зависимости $D(P)$ при используемых температурах 300 и 4.2 К совпадают в пределах погрешности эксперимента. Таким образом, можно говорить об отсутствии температурной зависимости параметра начального расщепления в условиях всестороннего сжатия образца выше некоторого критического.

Выше показано, что в D вносит вклад термодинамика кристалла и обнаруженный эффект следует расценивать как «выключение» фононного вклада в начальное расщепление при достижении критического давления.

Наблюдаемый на графике зависимости $D(P)$ при температуре 4.2 К небольшой излом в районе 5 кбар аналогичен эффекту, регистрируемому на других примесных ионах во фторосиликате цинка — Ni^{2+} [⁸] и Co^{2+} [²¹]. Наблюдаемый эффект может быть объяснен в предположении существования фазового перехода второго рода матрицы фторосиликата цинка при низких температурах с изменением (уменьшением) сжимаемости кристалла. Экспериментов, напрямую подтверждающих высказанное предположение, нет. Однако недавние исследования кристаллов ряда фторосиликатов показали существование у них при изменении давления и температуры многочисленных структурных переходов с изменением и без изменения симметрии [²²].



Автор благодарен И. М. Крыгину, А. Ю. Кожухарю и О. П. Тесле за помощь в проведении экспериментов, Г. Я. Самсоновой — за выращивание высококачественных монокристаллов.

Список литературы

- [1] Васюков В. Н., Лукин С. Н., Цинцадзе Г. А. // ЖЭТФ. 1979. Т. 77. № 4. С. 1960—1971.
- [2] Watanabe H. // Phys. Rev. Lett. 1960. V. 4. N 3. P. 410—411.
- [3] Yu W. L., Zhao M. G. // J. Phys. C: Solid State Phys. 1987. V. 20. P. 2931—2936.
- [4] Walsh W. M. // Phys. Rev. 1959. V. 114. N 6. P. 1473—1485.
- [5] Maloogian A. // J. of Magn. Res. 1979. V. 36. N. 1. P. 1—6.
- [6] Тимофеев В. А. // Кристаллография. 1970. Т. 15. № 4. С. 742—745.
- [7] Bates C. A., Szymczak H. // Phys. Stat. Sol. 1976. V. 74B. N 1. P. 225—233.
- [8] Кожухарь А. Ю., Лукин С. Н., Цинцадзе Г. А. // ФТТ. 1975. Т. 17. № 6. С. 1870—1872.
- [9] Кожухарь А. Ю., Лукин С. Н., Цинцадзе Г. А., Шаповалов В. А. // ПТЭ. 1975. № 4. С. 198—200.
- [10] Лукин С. Н., Тесля О. П. // ПТЭ. 1988. № 1. С. 184—186.
- [11] Брандт Н. Б., Кувшинников С. В., Минина Н. Я., Скипетров Е. П. // ПТЭ. 1973. № 6. С. 160—163.
- [12] Кабанова Н. Г., Лукин С. Н., Нейло Г. Н., Черныш Л. Ф. // Кристаллография. 1976. Т. 21. № 6. С. 1235—1237.
- [13] Vleaneу V., Ingram D. J. E. // Proc. Roy. Soc. 1951. V. A205. N 2. P. 336—338.
- [14] Васюков В. Н., Лукин С. Н., Цинцадзе Г. А. // ФТТ. 1979. Т. 21. № 6. С. 1910—1912.
- [15] Гешвинд С. // Сверхтонкие взаимодействия в твердых телах. М., 1970. 323 с.
- [16] Лукин С. Н., Цинцадзе Г. А. // ФТТ. 1975. Т. 17. № 6. С. 1872—1874.
- [17] Yu W. L., Zhao M. G. // Phys. Stat. Sol. 1987. V. 140. N 1. P. 203—212.
- [18] Лукин С. Н. // Автореф. канд. дис. Донецк, 1975. С. 20.
- [19] Misra S. K., Jaloehowski M. // Physica. 1983. V. BC119. N 3. P. 295—298.
- [20] Shrivastava K. N. // Phys. Repots. 1975. V. 20C. N 3. P. 137—227.
- [21] Лукин С. Н., Цинцадзе Г. А. // ЖЭТФ. 1975. Т. 69. № 7. С. 250—254.
- [22] Горев М. В., Флеров И. Н., Александров К. С. // ФТТ. 1991. Т. 33. № 7. С. 2210—2212.

Донецкий физико-технический институт
АН Украины

Поступило в Редакцию
9 октября 1992 г.