

04,05

Влияние эффекта Яна-Теллера на магнитную анизотропию в монокристаллах фтористых гексагидратов переходных металлов

© А.А. Дубровский^{1,2}, Ю.В. Князев¹, Ю.В. Герасимова^{1,2}, А.А. Удовенко³, Н.М. Лапташ³

¹ Институт физики им. Л.В. Киренского ФИЦ КНЦ СО РАН, Красноярск, Россия

² Сибирский федеральный университет, Красноярск, Россия

³ Институт химии ДВО РАН, Владивосток, Россия

E-mail: andre-do@yandex.ru

Поступила в Редакцию 6 июня 2022 г.

В окончательной редакции 6 июня 2022 г.

Принята к публикации 12 июня 2022 г.

Исследованы магнитные свойства фтористых гексагидратов переходных металлов. Обнаружено, что наличие спин-орбитального взаимодействия иона переходного металла оказывает значительное влияние на анизотропию магнитных свойств. В зависимости от направления взаимодействия орбитального магнитного момента катиона переходного металла с кристаллическим полем легкое направление намагничивания меняется с кристаллографической оси b на ось c .

Ключевые слова: монокристалл, магнитная анизотропия, эффект Яна-Теллера.

DOI: 10.21883/FTT.2022.11.53327.406

1. Введение

Взаимодействие орбитальных состояний электронов с искажением поля кристаллической решетки — эффект Яна-Теллера — характерен для соединений, в которых присутствуют переходные ионы с ненулевым орбитальным моментом [1].

Кроме хорошо известного статического эффекта Яна-Теллера, наблюдают и динамический. К статическому эффекту, т.е. образованию локальных деформаций кристаллической решетки, приводит взаимодействие между электронами и колебаниями ядер. Такие состояния в решетке возникают вследствие снятия вырождения неустойчивого электронного состояния янтеллеровского иона [1,2]. При динамическом эффекте Яна-Теллера возникают связанные колебания ядер и электронов, так называемые вибронные состояния. В этом случае система оказывается делокализованной по всем минимумам энергии и имеет место туннелирование между отдельными низкосимметричными состояниями [3].

Вибронные возбуждения возникают в молекулярных кристаллах, т.е. кристаллах, образованных молекулами, связанными силами межмолекулярного взаимодействия. Это, как правило, кристаллы с ван-дер-ваальсовыми или водородными связями [4,5]. Такие возбуждения состоят из электронного молекулярного экситона и одного или нескольких внутренних фононов. Внутренние фононы соответствуют колебательным ветвям кристалла, возникающим из внутримолекулярных колебаний при объединении молекул в кристалл. Молекулярные экситоны — это электронные возбуждения (квазичастицы) в молекулярных кристаллах. Это означает, что молекулы

и в основном, и в возбужденном состоянии сохраняют свою индивидуальность, слабо возмущены внутримолекулярным полем, и волновые функции соседних молекул перекрываются слабо. Возбужденное состояние молекулы не локализовано и может перемещаться от молекулы к молекуле.

Соединения, принадлежащие к обширному семейству $ABF_6 \cdot 6H_2O$ ($A = Mg, Zn, Fe, Co, Ni, Mn, Cd$; $B = Ti, Si, Ge, Sn, Zr$), также представляют собой вибронные кристаллы, т.к. чередующиеся $[A(H_2O)_6]^{2+}$ и $[BF_6]^{2-}$ — октаэдров связаны водородными связями $O-H \cdots F$ [6,7].

Доступны обширные данные по магнитной анизотропии кристаллов $FeSiF_6 \cdot 6H_2O$, $NiTiF_6 \cdot 6H_2O$ и $FeTiF_6 \cdot 6H_2O$ [8–13], которые показывают поведение, характерное для антиферромагнетика, когда поле прикладывается в плоскости симметрии, и парамагнитное поведение при перпендикулярном направлении магнитного поля, т.е. являются двумерными, или фрустрированными антиферромагнетиками [8–13]. Ионы железа Fe^{2+} и никеля Ni^{2+} в данных соединениях обладают орбитальным моментом, что приводит к наличию спин-орбитального взаимодействия, и, как следствие, к возможному появлению возбуждений и анизотропии магнитных свойств. В данной работе нами были исследованы магнитные свойства монокристаллов $CoTiF_6 \cdot 6H_2O$, $CoSiF_6 \cdot 6H_2O$, $FeGeF_6 \cdot 6H_2O$, $MnSiF_6 \cdot 6H_2O$ и $MnTiF_6 \cdot 6H_2O$. Ионы Fe^{2+} и Co^{2+} обладают орбитальным моментом, в то время как ион Mn^{2+} имеет пять электронов на 3d орбитали и, соответственно орбитальный момент у данного иона равен нулю. Замещения в подсистеме $[BF_6]^{2-}$ были сделаны для проверки влияния четырехвалентного иона V^{4+} на характер магнитной анизотропии в данных системах.

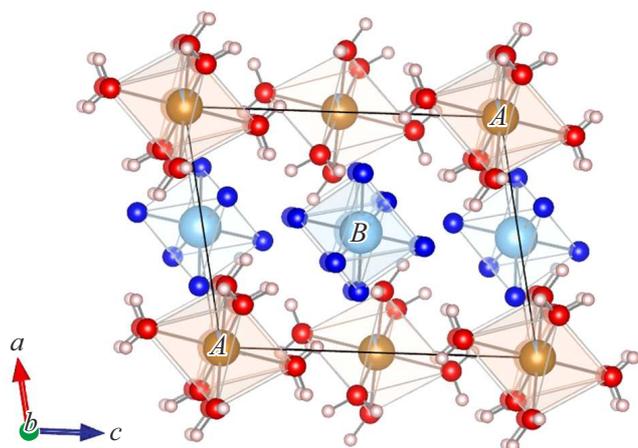


Рис. 1. Кристаллическая структура монокристаллов $ABF_6 \cdot 6H_2O$. Атомы A (Mn, Co, Fe) окружены молекулами воды, атомы B (Si, Ge, Ti) имеют окружение из атомов фтора.

2. Эксперимент

Синтез монокристаллов осуществлялся в Институте Химии ДВО РАН по технологии, описанной в ранних работах [14,15]. Рентгеноструктурный анализ показал, что все исследованные образцы являются монокристаллами, соответствующими заявленным химическим формулам с пространственной группой симметрии $R\bar{3}$. Атомы A и B в кристаллической структуре образцов формируют поочередные слои, связанные между собой только водородными связями (рис. 1). При этом окружение атомов типа A (Mn, Fe, Co) состоит из молекул воды, а атомы типа B имеют октаэдрическое окружение аниона фтора F^- .

Намагниченность была измерена на вибрационном магнитометре [16] и PPMS 9T by Quantum Design. Монокристаллы длиной 5–6 мм и массой 10–30 мг помещались в цилиндрическую измерительную ячейку для предотвращения поворота образца в приложенном

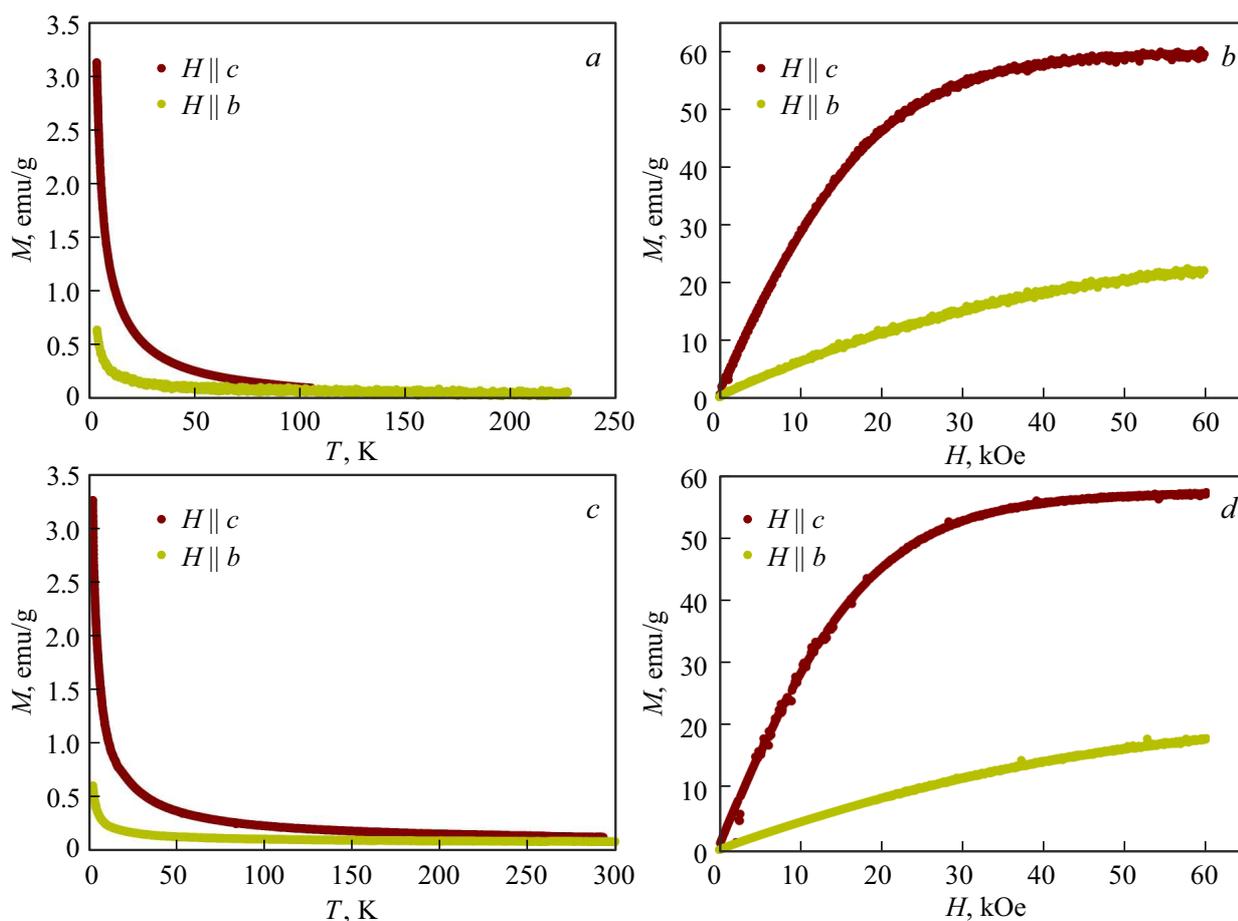


Рис. 2. a, b — зависимости намагниченности от температуры при магнитном поле $H = 1$ кОе (a) и от приложенного магнитного поля при температуре $T = 4.2$ К (b) образца $CoTiF_6 \cdot 6H_2O$; c, d : зависимости намагниченности от температуры при магнитном поле $H = 1$ кОе (c) и от приложенного магнитного поля при температуре $T = 4.2$ К (d) образца $CoSiF_6 \cdot 6H_2O$; ориентация приложенного поля относительно образца указана на рисунке.

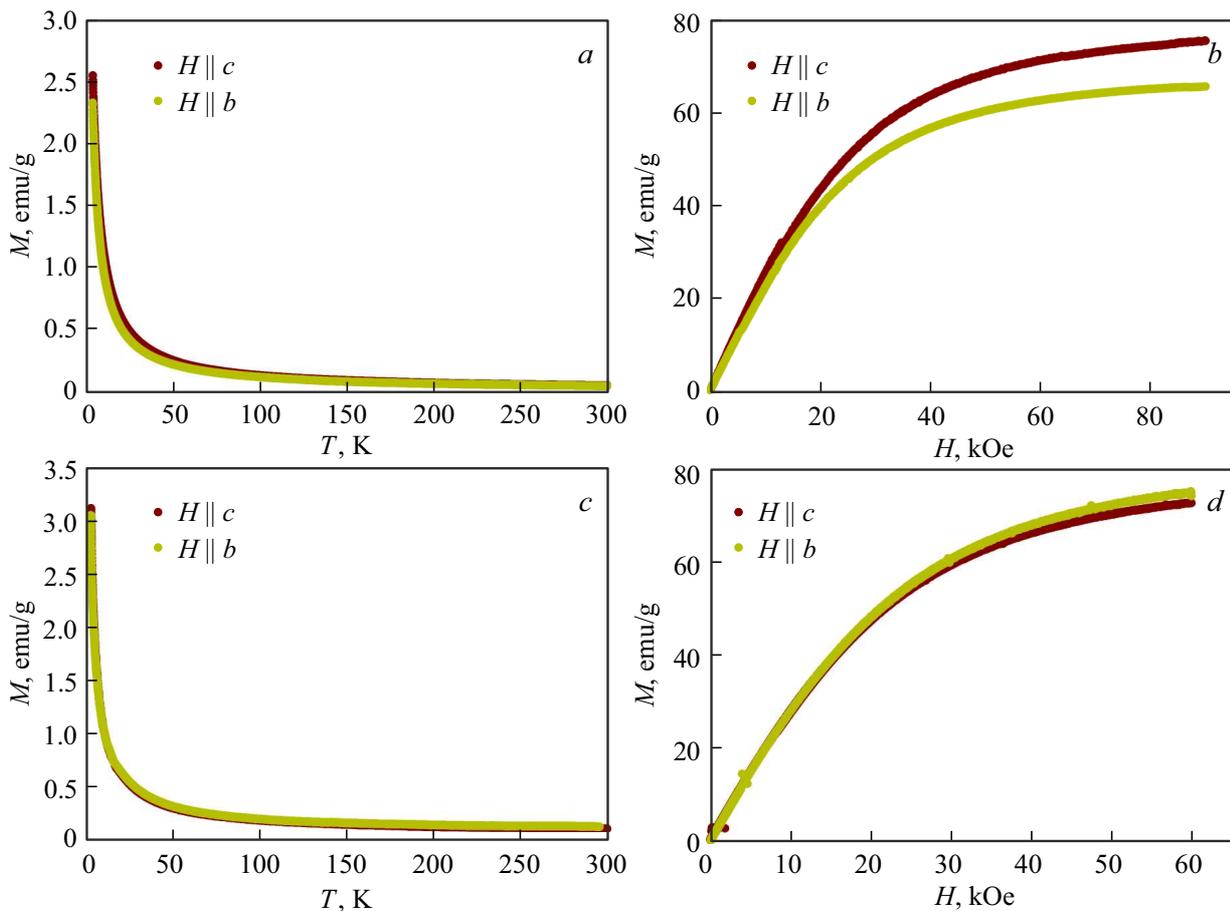


Рис. 3. *a, b* — зависимости намагниченности от температуры при магнитном поле $H = 1$ kOe (*a*) и от приложенного магнитного поля при температуре $T = 4.2$ K (*b*) образца $\text{MnTiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$; *c, d*: зависимости намагниченности от температуры при магнитном поле $H = 1$ kOe (*c*) и от приложенного магнитного поля при температуре $T = 4.2$ K (*d*) образца $\text{MnSiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$; ориентация приложенного поля относительно образца указана на рисунке.

магнитном поле. Магнитное поле прикладывалось вдоль кристаллографической оси c (рис. 1), когда речь идет о параллельности магнитного поля к оси третьего порядка и вдоль направления b (рис. 1), когда речь идет о случае $H \perp c$.

3. Результаты и обсуждение

На рис. 2 приведены зависимости намагниченности монокристаллических образцов $\text{CoTiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и $\text{CoSiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ от температуры и приложенного магнитного поля. Параметры измерений приведены на рисунке и в подписи к нему. Видно, что образцы, содержащие ион Co^{2+} , обладают значительной магнитной анизотропией. Оба монокристалла обладают большим магнитным моментом, когда магнитное поле приложено вдоль кристаллографической оси c , в то время как ранее исследованные монокристаллы $\text{FeSiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{NiTiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и $\text{FeTiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ [8–13], наоборот, имели больший магнитный момент, когда магнитное поле прикладывалось вдоль кристаллографической оси b . К тому же выше-

указанные кристаллы показали поведение, характерное для фрустрированных антиферромагнетиков, исследуемые в данной работе составы демонстрируют поведение парамагнетика для обеих ориентаций магнитного поля относительно кристалла. Различия величины намагниченности в приложенном магнитном поле $H = 60$ kOe достигает 300% (≈ 20 и ≈ 60 emu/g для ориентации поля вдоль осей b и c соответственно). Поведение температурных зависимостей намагниченности данных соединений (рис. 2 *a, c*) также показывает анизотропию магнитных свойств и в температуре $T \approx 4.2$ K достигает 600% (≈ 0.5 и ≈ 3 emu/g для ориентации поля вдоль осей b и c соответственно).

Температурные зависимости намагниченности в разных направлениях приложенного магнитного поля монокристаллов $\text{MnTiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и $[\text{C}][\text{CMnSiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$ представлены на рис. 3. Видно, что поведение намагниченности этих образцов отличается от намагниченности соединений содержащих ион Co^{2+} . Следует отметить, что на температурной зависимости намагниченности в магнитном поле $H = 1$ kOe, и в полевой зависимо-

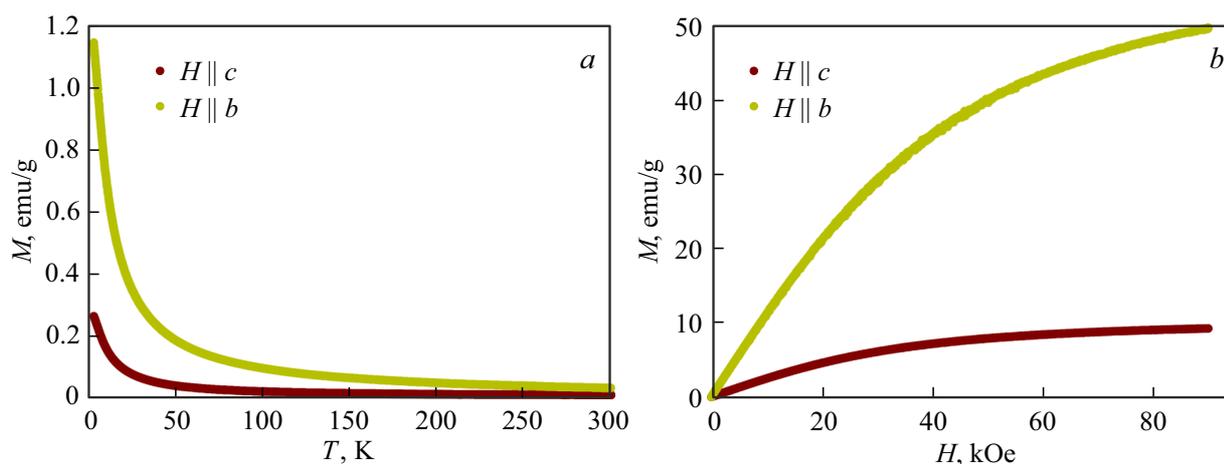


Рис. 4. *a, b*: зависимости намагниченности от температуры при магнитном поле $H = 1$ кОе (*a*) и от приложенного магнитного поля при температуре $T = 4.2$ К (*b*) образца $\text{FeGeF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$; ориентация приложенного поля относительно образца указана на рисунке.

сти магнитного момента при $T = 4.2$ К анизотропии для монокристалла $\text{MnSiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ не обнаружено. Для $\text{MnTiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ разница между намагниченностями в приложенном магнитном поле $H = 60$ кОе составляет величину $\approx 15\%$ (≈ 62 и ≈ 72 emu/g для ориентации поля вдоль осей b и c соответственно).

С целью изучения влияния замещения иона B^{4+} на магнитные свойства фтористых гексагидратов были проведены измерения намагниченности кристалла $\text{FeGeF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (рис. 4), которые не показали антиферромагнитного упорядочения при приложении магнитного поля вдоль кристаллографической оси c , что возможно связано с тем, что его точка Нееля, вероятно, находится в более низкой температуре. Однако характер анизотропии данного кристалла сильно отличается от других образцов, исследованных в настоящей работе. Установлено, что величина намагниченности при ориентации приложенного вдоль оси b магнитного поля $H = 90$ кОе больше, чем при направлении поля вдоль оси c примерно на 500% (≈ 10 и ≈ 50 emu/g для ориентации поля вдоль осей c и b соответственно), что делает его магнитные свойства более похожими на свойства $\text{FeSiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и $\text{FeTiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

4. Заключение

В настоящей работе были представлены исследования магнитных свойств фтористых гексагидратов переходных металлов: $\text{CoTiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{CoSiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{FeGeF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{MnSiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и $\text{MnTiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Было обнаружено, что анизотропия магнитных свойств данных составов определяется наличием спин-орбитального взаимодействия иона переходного металла. При замещении катиона Fe^{2+} ян-теллеровским ионом Co^{2+} происходит изменение направления магнитной анизотропии. И в $\text{CoTiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ легкое направление намагничивания меняется с кристаллографической оси b на ось c .

Такое изменение в поведении намагниченности данных соединений происходит от разницы направления взаимодействия орбитального магнитного момента катиона переходного металла с кристаллическим полем, что приводит к изменению локального минимума энергии вследствие динамического эффекта Яна-Теллера.

Финансирование работы

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований, Правительства Красноярского края и Красноярского краевого фонда науки в рамках исследовательского проекта № 20-42-240014.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] К.И. Кугель, Д.И. Хомский. Успехи физ. наук **136**, 621 (1982).
- [2] Tohru Azumi, Kazuo Matsuza. Photochem. Phorobiology **25**, 315 (1977).
- [3] I.B. Bersuker. Coordinat. Chem. Rev. **14**, 357 (1975).
- [4] E.G. McRae, W. Siebrand. J. Chem. Phys. **41**, 905 (1964).
- [5] M. Wykes, R. Parambil, D. Beljonne, J. Gierschner. J. Chem. Phys. **143**, 114116 (2015).
- [6] Yu.V. Gerasimova, A.S. Aleksandrovsky, N.M. Laptash, M.A. Gerasimov, A.S. Krylov, A.N. Vtyurin, A.A. Dubrovskiy. Spectrochim. Acta A **264**, 120244 (2022).
- [7] T.P. Sinha. Phys. Status Solidi B **169**, 561 (1992).
- [8] A.A. Dubrovskiy, Yu.V. Knyazev, D.A. Velikanov, A.M. Vorotynov, N.M. Laptash, Yu.V. Gerasimova. J. Alloys Comp. **898**, 162748 (2022).
- [9] L.C. Jackson. Phil. Mag. **4**, 269 (1959).
- [10] M. Karnezos, S.A. Friedberg. J. Appl. Phys. **49**, 1380 (1978).

- [11] T. Ohtsuka. J. Phys. Soc. Jpn **14**, 1245 (1959).
- [12] F. Varret, Y. Allain, A. Miedan-Gros. Solid State Commun. **14**, 17 (1974).
- [13] F. Varret. J. Phys.Chem. Solids **37**, 257 (1976).
- [14] S.V. Mel'nikova, N.M. Laptash, M.V. Gorev, E.I. Pogoreltsev. J. Phys. Chem. Solids **142**, 109444 (2020).
- [15] A.A. Udovenko, E.A. Goreschnik, E.B. Merkulov, N.M. Laptash. J. Fluorine Chem. **249**, 109853 (2021).
- [16] А.Д. Балаев, Ю.В. Бояршинов, М.И. Карпенко, Б.П. Хрусталев. ПТЭ **3**, 167 (1985).

Редактор Д.В. Жуманов