

УДК 539.2.539.89

## ТЕТРАЭДРИЧЕСКИЙ ПАРАМАГНИТНЫЙ КОМПЛЕКС



С. Н. Лукин, О. П. Тесля

Изучено влияние всестороннего и осевого сжатий на спектр ЭПР иона  $\text{Mn}^{2+}$  в  $\text{Cs}_3\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Cl}_5$ . Определены вклады в формирование начального расщепления основного состояния данного центра от изменений объема и формы тетраэдрического комплекса  $[\text{MnCl}_4]^{2-}$ . Определено геометрическое строение парамагнитного комплекса. Установлена активная роль примесного иона в формировании своего ближайшего окружения.

Свойства магнитных материалов во многом определяются индивидуальными свойствами отдельных магнитных ионов, входящих в их структуру и образующих магнитные комплексы со своими ближайшими соседями. Характеристики магнитного центра формируются под действием кристаллического поля, создаваемого окружением магнитного иона в месте его расположения. Симметрия и потенциал кристаллического поля в большинстве случаев определяются геометрическим строением и размерами магнитного комплекса.

Если изучаемое вещество является магнитоцентрированным, то подробное изучение его строения традиционными методами структурного анализа затруднений не вызывает. В случае же разбавленного магнетика этими методами можно исследовать лишь структуру матрицы, а строение отдельного примесного комплекса на ее фоне определить невозможно.

В то же время детальные характеристики и некоторые особенности строения отдельного магнитного комплекса могут быть подробно изучены методом электронного парамагнитного резонанса (ЭПР). Для решения подобных задач в методе ЭПР широко используется формализм спинового гамильтониана, который позволяет, не вдаваясь в выяснение природы расщепления основного состояния, особенно сложной в случае  $S$ -ионов, исчерпывающим образом описать спектр поглощения изучаемого иона. Наличие тех или иных его параметров, их абсолютные величины и знаки связаны с геометрией магнитного центра, внутрикристаллическим полем, взаимодействием магнитного иона с окружением и т. д. Например, наличие аксиального искажения комплекса отражается в спиновом гамильтониане в виде члена, содержащего параметр аксиального начального расщепления  $D$ . В то же время знак искажения комплекса (растяжение или сжатие) и его величина остаются неизвестными. Остаются невыясненными и вклады в формирование начального расщепления основного состояния магнитного иона от изменения объема магнитного комплекса и отклонения его от формы правильного многогранника.

В работе изучались влияния всестороннего и осевого сжатий образцов  $\text{Cs}_3\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Cl}_5$  на спектр ЭПР тетраэдрического центра  $[\text{MnCl}_4]^{2-}$  с целью определения его геометрии и разделения вкладов основных механизмов формирования начального расщепления спинового мультиплетта иона  $\text{Mn}^{2+}$ .

# 1. Исследуемые образцы и техника эксперимента

Тетрагональный кристалл  $\text{Cs}_3\text{ZnCl}_5$  изоморфен соединению  $\text{Cs}_3\text{CoCl}_5$  с пространственной группой симметрии  $D_{4h}^{18}$  [1]. В элементарной ячейке с размерами  $a=9.251 \pm 0.005 \text{ \AA}$ ,  $c=14.500 \pm 0.007 \text{ \AA}$  содержатся четыре формульные единицы. Примесный ион двухвалентного марганца замещает ион цинка в центре искаженного тетраэдра, образованного четырьмя одновалентными ионами хлора (рис. 1). Локальная симметрия позиции иона  $\text{Mn}^{2+}—D_{2d}$ . Все ионы марганца магнитно эквивалентны, главная ось магнитного центра  $z$  направлена вдоль инверсионной оси четвертого порядка тетраэдра  $\bar{C}_4$ , совпадающей с тетрагональной осью кристалла.

Монокристаллы  $\text{Cs}_3\text{ZnCl}_5$  с примесью 0.2 % Mn были выращены из расплава методом Бриджмена—Стокбаргера в двухзонной печи с температурами 700 и 400 °С.

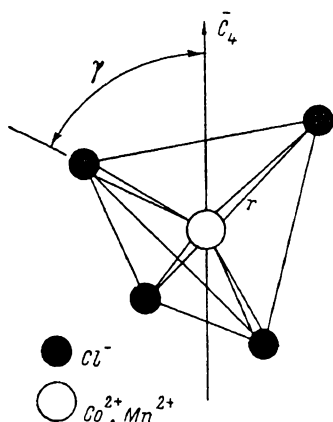


Рис. 1. Тетраэдр ближайшего окружения примесного иона в  $\text{Cs}_3\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Cl}_5$ .

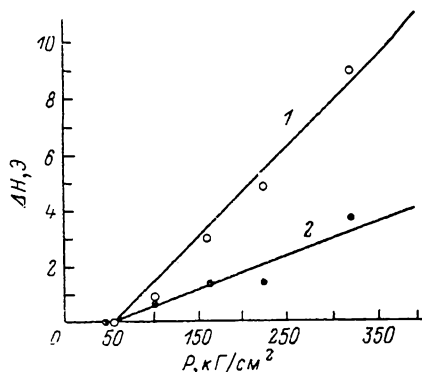


Рис. 2. Сдвиг линий спектра ЭПР иона  $\text{Mn}^{2+}$  в  $\text{Cs}_3\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Cl}_5$  при осевом сжатии.

1 — сдвиг линии  $H_1$ , 2 — сдвиг линии  $H_2$ .

Образцы для осевого сжатия представляли собой цилиндры высотой 1.5 мм с плоскопараллельными основаниями диаметром 1.5 мм. Ось цилиндра и направление сжатия совпадали с тетрагональной осью кристалла. Образцы для всестороннего сжатия изготавливались в виде шаровых сегментов, причем плоская поверхность образца перпендикулярна оси  $\bar{C}_4$ . Образцы изготавливались из оптически однородных монокристаллов, после снятия нагрузки оставались прозрачными, без трещин и помутнений.

Изучение влияния механических деформаций на спектр иона  $\text{Mn}^{2+}$  проводилось на супергетеродинном спектрометре ЭПР 4 мм диапазона при температуре 4.2 К. Внешнее магнитное поле создавалось сверхпроводящим соленоидом. Осевое сжатие образца проводилось в низкотемпературном сильфонном прессе с использованием жидкого гелия в качестве рабочего тела [2].

Для создания всестороннего сжатия при давлениях до 9 кбар использовалась традиционная камера типа «поршень—цилиндр» с керосин-масляной смесью в качестве среды, передающей давление [3]. При более высоких давлениях применялась оригинальная камера с расширенным до 20 кбар диапазоном давлений. Основная идея конструкции заключается в создании короткой зоны давлений и ее поддержки со стороны ненагруженных массивных участков корпуса. Рабочим телом служит металлический индий, давление измеряется по температуре перехода в сверхпроводящее состояние самой среды, передающей давление. Для ввода в зону давле-

ния СВЧ излучения применена специальная конструкция, представляющая собой систему телескопических отверстий, заполненных смесью порошков окиси алюминия и хлористого натрия [4].

## 2. Результаты экспериментов

Спектр ЭПР иона  $Mn^{2+}$  в  $Cs_3Zn_{1-x}Mn_xCl_5$  описывается спиновым гамильтонианом

$$\mathcal{H} = g_{\parallel}\beta H_z \hat{S}_z + g_{\perp}\beta (H_x \hat{S}_x + H_y \hat{S}_y) + D \left[ \hat{S}_z^2 - \frac{1}{3} S(S+1) \right] + \frac{1}{6} a \left[ \hat{S}_x^4 + \hat{S}_y^4 + \hat{S}_z^4 - \frac{1}{5} S(S+1)(3S^2 + 3S - 1) \right] + \Lambda SI \quad (1)$$

с  $S=5/2$ ,  $I=5/2$ ,  $g_{\parallel}=2.01 \pm 0.01$ ,  $D = -(94 \pm 4) \cdot 10^{-4} \text{ см}^{-1}$ ,  $a = (11 \pm 2) \times 10^{-4} \text{ см}^{-1}$ ,  $A = -(73.1 \pm 0.4) \cdot 10^{-4} \text{ см}^{-1}$ . Параметры гамильтониана, определенные нами при  $T=4.2 \text{ К}$ , находятся в удовлетворительном согласии с определенными ранее при  $T=77 \text{ К}$  [5].

Осевое давление, приложенное вдоль оси искажения комплекса  $[MnCl_4]^{2-}$ , совпадающей с осью  $z$  магнитного центра, и всестороннее сжатие образца изменяют аксиальную компоненту кристаллического поля. Следствием является изменение расщепления спинового мультиплета основного состояния иона  $Mn^{2+}$ , что отражается на положении линий спектра в магнитном поле.

При сжатии образца вдоль оси  $z$  ( $\bar{P} \parallel \bar{H}_0 \parallel z$ ) линия, соответствующая переходу  $|-1/2\rangle \leftrightarrow |1/2\rangle$ , своего положения в магнитном поле не изменяет, что свидетельствует о постоянстве  $g$ -фактора. Линии переходов  $|-3/2\rangle \leftrightarrow |-5/2\rangle$  ( $H_1$ ) и  $|-1/2\rangle \leftrightarrow |-3/2\rangle$  ( $H_2$ ) сдвигаются в низкие поля, тогда как линии переходов  $|3/2\rangle \leftrightarrow |1/2\rangle$  ( $H_3$ ) и  $|5/2\rangle \leftrightarrow |3/2\rangle$  ( $H_4$ ) перемещаются вверх по полю. На рис. 2 представлены зависимости сдвигов линий  $H_1$  и  $H_2$  от величины осевого давления. Наклон прямых характеризует скорость перемещений линий в магнитном поле

$$\left. \begin{aligned} \frac{dH_1}{dP_{\parallel} \sigma_s} &= -(3.22 \pm 0.16) \cdot 10^{-5} \text{ кЭ}/(\text{кГ}/\text{см}^2), \\ \frac{dH_2}{dP_{\parallel} \sigma_s} &= -(1.77 \pm 0.09) \cdot 10^{-5} \text{ кЭ}/(\text{кГ}/\text{см}^2). \end{aligned} \right\} \quad (2)$$

Скорости перемещения линий  $H_3$  и  $H_4$  отличаются от приведенных выше только знаками.

Увеличение расстояния между крайними линиями спектра свидетельствует о росте абсолютной величины параметра аксиального начального расщепления  $D$ . Этот процесс описывается выражением

$$\frac{dD}{dP_{\parallel} \sigma_s} = \frac{5 \frac{dH_1}{dP_{\parallel} \sigma_s} + 4 \frac{dH_2}{dP_{\parallel} \sigma_s}}{28} g_{\parallel} \beta, \quad (3)$$

из которого с учетом (2) получается

$$\frac{dD}{dP_{\parallel} \sigma_s} = -(6.96 \pm 0.12) \cdot 10^{-7} \frac{\text{см}^{-1}}{\text{кГ}/\text{см}^2}.$$

Положение линий спектра для данного центра зависит и от начального кубического расщепления. Изменение параметра  $a$  от осевого сжатия описывается соотношением

$$\frac{da}{dP_{\parallel} \sigma_s} = \frac{\frac{dH_1}{dP_{\parallel} \sigma_s} - 2 \frac{dH_2}{dP_{\parallel} \sigma_s}}{7} g_{\parallel} \beta, \quad (4)$$

откуда получаем

$$\frac{da}{dP_{\parallel \bar{c}_4}} = -(1.2 \pm 0.1) \cdot 10^{-7} \frac{\text{см}^{-1}}{\text{кг/см}^2}.$$

На рис. 3 изображена зависимость абсолютной величины параметра  $D$  от всестороннего сжатия. До 20 кбар зависимость носит линейный характер и описывается выражением

$$|D| = (6.1P + 94.1) \cdot 10^{-4} \text{ см}^{-1}, \quad (5)$$

где  $P$  — величина всестороннего давления в килобарах. Учтя отрицательный знак  $D$ , получим

$$\frac{dD}{dP_{\text{во}}} = -6.1 \cdot 10^{-4} \frac{\text{см}^{-1}}{\text{кбар}}.$$

Необходимо также отметить, что всестороннее сжатие, в отличие от осевого, не влияет на величину параметра кубического начального

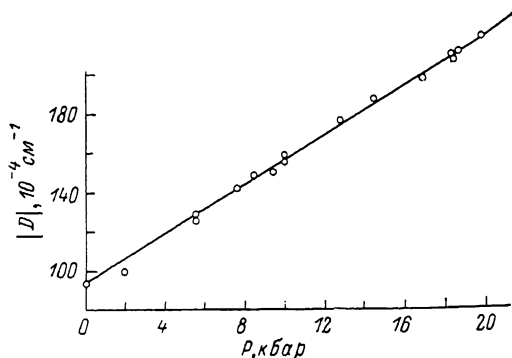


Рис. 3. Зависимость абсолютной величины параметра  $D$  от всестороннего сжатия,  $T=4.2$  К.

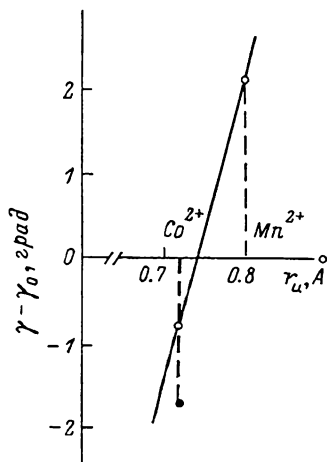


Рис. 4. Зависимость угла искажения тетраэдрического комплекса  $[\text{MeCl}_4]^{2-}$  в кристалле  $\text{Cs}_3\text{Zn}_{1-x}\text{Me}_x\text{Cl}_5$  от величины ионного радиуса магнитного иона.

Темным кружком обозначена величина  $\gamma - \gamma_0$ , определенная по данным [1].

расщепления  $a$ . Другие параметры гамильтониана (ширина линии, константа сверхтонкого взаимодействия  $A$ ) в пределах ошибок экспериментов также не изменялись.

### 3. Обсуждение результатов

В [6] описана методика определения геометрии магнитного комплекса по результатам изучения влияния всестороннего и осевого сжатий на спектр ЭПР. Основой является разложение параметра аксиального начального расщепления  $D$  в ряд по малым параметрам. Ими служат величины  $(r' - r)$  и  $(\gamma' - \gamma_0)$ , где  $r'$  и  $\gamma'$  — характеристики тетраэдра, измененные внешними деформациями,  $\gamma_0$  — угол  $\gamma$  в правильном тетраэдре,  $r$  — расстояние от центра тетраэдра до его вершины. Оставив в разложении доминирующие члены, получаем

$$D = (\gamma' - \gamma_0) \left[ \frac{\partial D}{\partial \gamma} + \frac{\partial^2 D}{2\partial \gamma \partial r} (r' - r) \right]. \quad (6)$$

Зависимость параметра  $D$  от давления теперь можно записать в виде

$$\frac{dD}{dP} = a \frac{\partial D}{\partial \gamma} + b \frac{r \partial^2 D}{2\partial \gamma \partial r} (\gamma - \gamma_0), \quad (7)$$

где  $a$  и  $b$  — коэффициенты, связывающие геометрические характеристики тетраэдра  $\gamma'$  и  $r'$  с внешними деформациями и упругими свойствами кристалла. Аналитические их выражения через элементы тензора податливости  $S_{ij}$  и значения для случаев осевого и всестороннего сжатий приведены в табл. 2 работы [6]. Следует отметить, что упругие свойства кристалла  $\text{Cs}_3\text{ZnCl}_5$  еще не изучены, поэтому для расчетов использованы данные по изоморфному кристаллу  $\text{Cs}_3\text{CoCl}_5$ .

Решая систему уравнений

$$\left. \begin{aligned} \frac{dD}{dP_{\parallel \sigma_4}} &= a' \frac{\partial D}{\partial \gamma} + b' \frac{r \partial^2 D}{2 \partial \gamma \partial r} (\gamma - \gamma_0), \\ \frac{dD}{dP_{\sigma_3}} &= a'' \frac{\partial D}{\partial \gamma} + b'' \frac{r \partial^2 D}{2 \partial \gamma \partial r} (\gamma - \gamma_0), \\ D &= (\gamma - \gamma_0) \frac{\partial D}{\partial \gamma}, \end{aligned} \right\} \quad (8)$$

где  $dD/dP_{\parallel \sigma_4}$ ,  $dD/dP_{\sigma_3}$  и  $D$  — экспериментальные значения, получаем величины  $\partial D/\partial \gamma$ ,  $r \partial^2 D/2 \partial \gamma \partial r$  и  $(\gamma - \gamma_0)$ . Первая из них характеризует вклад изменения формы тетраэдрического комплекса в формирование расщепления спинового мультиплетного основного состояния иона  $\text{Mn}^{2+}$ , вторая отражает совместный вклад от изменения формы и изменения объема комплекса. Величина  $(\gamma - \gamma_0)$  дает представление о степени искажения тетраэдра вдоль оси  $C_4$  в реальном недеформированном кристалле, причем сжатию комплекса соответствует положительный знак, а растяжению — отрицательный.

Расчет по описанной методике в применении к магнитоцентрированному соединению  $\text{Cs}_3\text{CoCl}_5$  дает хорошее согласие с данными рентгеноструктурного анализа [1] — величины  $(\gamma - \gamma_0)$  согласуются как по знаку, так и по абсолютной величине. В работе также установлено, что ведущую роль при формировании расщепления основного состояния иона  $\text{Mn}^{2+}$  играет изменение формы комплекса, т. е. степень отклонения его формы от формы правильного тетраэдра.

Безусловно, данный способ определения строения тетраэдрического комплекса уступает в точности традиционным методам структурного анализа, однако имеет перед ними преимущество при изучении строения отдельного магнитного центра в разбавленном магнетике.

Такое исследование было предпринято в настоящей работе на комплексе  $[\text{MnCl}_4]^{2-}$  в соединении  $\text{Cs}_3\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Cl}_5$ . Эксперименты по изучению влияния всестороннего и осевого сжатий на спектр ЭПР данного центра позволили составить систему (8), решениями которой являются

$$\frac{\partial D}{\partial \gamma} = -0.242 \frac{\text{см}^{-1}}{\text{рад}}, \quad \frac{r \partial^2 D}{2 \partial \gamma \partial r} = 4.55 \frac{\text{см}^{-1}}{\text{рад}}, \quad \gamma - \gamma_0 = +2.2^\circ.$$

Прежде всего необходимо отметить вполне приемлемую абсолютную величину  $(\gamma - \gamma_0)$ , например, по данным рентгеноструктурного анализа в комплексе  $[\text{CoCl}_4]^{2-}$  кристалла  $\text{Cs}_3\text{CoCl}_5$   $\gamma - \gamma_0 = -1.7^\circ$ . Отрицательный знак говорит о том, что комплекс  $[\text{CoCl}_4]^{2-}$  вытянут по оси  $C_4$ . Это подтверждают и результаты экспериментов по влиянию деформаций на спектр образцов  $\text{Cs}_3\text{CoCl}_5$ . При осевом сжатии вдоль оси  $C_4$  тетраэдра происходит уменьшение степени его искажения (так как уменьшается  $|D|$ ). То же наблюдается и при всестороннем сжатии — поскольку параллельная сжимаемость кристалла  $\sigma_{\parallel}$  больше перпендикулярной  $\sigma_{\perp}$ , при изначально вытянутом тетраэдре следует ожидать уменьшения степени искажения, что и наблюдается в эксперименте.

По иному складывается картина в случае  $\text{Cs}_3\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Cl}_5$ . В экспериментах осевое сжатие образца, как и всестороннее, приводит к увеличению абсолютной величины параметра  $D$ , что в данном случае возможно лишь при изначально сжатом тетраэдре. Только тогда всестороннее (при  $\sigma_{\parallel} > \sigma_{\perp}$ ) и осевое (вдоль  $C_4$ ) сжатия могут вызвать увеличение аксиальной

компоненты кристаллического поля, и результаты экспериментов согласуются с представлениями о действии давления на искаженный тетраэдр.

Изложенные факты дают основания утверждать, что ионы  $Mn^{2+}$  и  $Co^{2+}$  при внедрении в решетку  $Cs_3ZnCl_5$  по разному формируют свое ближайшее окружение — в одном случае магнитный комплекс сжат по оси  $C_4$ , а в другом вытянут. Возможно, определенную роль здесь играют ионные радиусы примесных и замещаемого ионов. На рис. 4 представлена зависимость угла искажения тетраэдрического комплекса  $[MeCl_4]^{2-}$  от величины ионного радиуса магнитного иона. Значения ионных радиусов взяты из работы [7]. Прямая пересекает ось абсцисс в точке, соответствующей ионному радиусу двухвалентного иона цинка, т. е. комплекс  $[ZnCl_4]^{2-}$  должен представлять правильный либо очень близкий к правильному тетраэдр. К сожалению, в литературе отсутствуют данные по структуре соединения  $Cs_3ZnCl_5$ , поэтому проверка этого предположения в настоящее время невозможна.

Как отмечено выше, в формировании начального расщепления спинового мультиплета основного состояния тетраэдрического магнитного центра с тетрагональным искажением участвуют два основных механизма. Решения системы (8) вместе со значениями коэффициентов  $a$  и  $b$  показывают, что вклады в формирование  $D$  от изменения формы и объема тетраэдра при осевом сжатии  $4.84 \cdot 10^{-7} \text{ см}^{-1}/(\text{кГ}/\text{см}^2)$  и  $2.12 \cdot 10^{-7} \text{ см}^{-1}/(\text{кГ}/\text{см}^2)$ , а при всестороннем давлении  $0.97 \cdot 10^{-7} \text{ см}^{-1}/(\text{кГ}/\text{см}^2)$  и  $5.13 \times 10^{-7} \text{ см}^{-1}/(\text{кГ}/\text{см}^2)$ .

Видно, что при различных типах давления на образец  $Cs_3Zn_{1-x}Mn_xCl_5$  (всестороннее либо осевое) вклады двух основных механизмов формирования  $D$  различны не только по абсолютной величине, но и по степени важности.

В заключение следует заметить, что было бы логичным применить описанную методику для изучения комплекса  $[CoCl_4]^{2-}$  в разбавленном парамагнетике  $Cs_3Zn_{1-x}Co_xCl_5$ . Однако начальное расщепление в этом случае настолько велико, что на частоте  $\sim 75$  ГГц удается зарегистрировать лишь одну линию поглощения (соответствующую переходу  $|-1/2\rangle \leftrightarrow \langle 1/2|$ ), чего недостаточно для изучения влияния давления на спектр ЭПР данного центра.

#### Л и т е р а т у р а

- [1] *Figgis B. N., Gerloch M., Mason R.* Acta Cryst., 1964, vol. 17, N 6, p. 506—508.
- [2] *Лукин С. Н., Цинцадзе Г. А.* ПТЭ, 1980, № 1, с. 166—167.
- [3] *Кожухарь А. Ю., Лукин С. Н., Цинцадзе Г. А., Шаповалов В. А.* ПТЭ, 1975, № 4, с. 198—200.
- [4] *Лукин С. Н., Тесля О. П.* Ввод СВЧ энергии в камеру высокого давления. А. с. 1280657 СССР, МКИ<sup>3</sup> Н 01 Р 5/0.8. Оpubл. 30.12.86, Бюл. № 48.
- [5] *Henning J. C. M., Bongers P. F. J.* Phys. Chem. Sol., 1966, vol. 27, N 4, p. 745—747.
- [6] *Lukin S. N., Teslya O. P.* Phys. St. Sol. (b), 1985, vol. 132, N 2, p. 601—606.
- [7] *Вайнштейн Б. К., Фридкин В. М., Инденбом В. Л.* Современная кристаллография. 2 том. Структура кристаллов. М.: Наука, 1979. 360 с.

Донецкий физико-технический  
институт АН УССР  
Донецк

Поступило в Редакцию  
15 июля 1987 г.  
В окончательной редакции  
27 октября 1987 г.