

УДК 539.292

## ЭПР ЯН-ТЕЛЛЕРОВСКОЙ СИСТЕМЫ $\text{Cu}^{2+} : \text{ZnZrF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ В КОРОТКОВОЛНОВОЙ ЧАСТИ МИЛЛИМЕТРОВОГО ДИАПАЗОНА

С. Н. Лукин

На частотах 74 и 140 ГГц проведены исследования спектров ЭПР ян-теллеровской системы  $\text{Cu}^{2+} : \text{ZnZrF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ . Наблюдающийся спектр может быть описан в модели трех геометрически неэквивалентных центров с ромбическим  $g$ -тензором:  $g_x = 2.473 \pm 0.003$ ,  $g_y = 2.095 \pm 0.005$ ,  $g_z = 2.103 \pm 0.005$ ,  $g_y - g_x = 0.0084 \pm 0.0004$ . Определен угол между осью  $z$  магнитных комплексов и осью третьего порядка кристалла  $\gamma = 54 \pm 0.3^\circ$ . Исследована температурная зависимость в области трансформации спектра из низко- в высокотемпературный. Обнаружен сдвиг области перехода при  $\mathbf{H}_0 \parallel z$  в более высокие температуры при повышении частоты радиоспектрометра. Полученные результаты обсуждаются с привлечением ряда теоретических работ. Оценена высота барьера между абсолютными минимумами адиабатического потенциала  $V_\varphi = 115 \text{ см}^{-1}$ .

1. Эффект Яна—Теллера наиболее ярко проявляется в свойствах парамагнитных центров с основным орбитальным дублетным состоянием. Характерным представителем таких центров является примесный ион двухвалентной меди  $\text{Cu}^{2+}$  (электронная конфигурация  $3d^9$ ) в октаэдрическом окружении. Основной электронный терм свободного иона  $\text{Cu}^{2+}$   ${}^2D_{3/2}$  расщепляется в кристаллическом поле на нижний орбитальный дублет  ${}^2E$  и возбужденный триплет  ${}^2T_2$ . Возникающие в силу теоремы Яна—Теллера искажения тетрагональной симметрии приводят к снятию вырождения основного состояния и понижению энергии элементарных комплексов. Дальнейшее понижение симметрии наблюдающихся в эксперименте комплексов ян-теллеровских ионов возможно при наличии тригональной компоненты кристаллического поля [1, 2] либо при учете динамики ядерного остова в случае сильной ян-теллеровской связи [3–5].

Комплексные исследования ян-теллеровских центров включают в себя как изучение высоко- и низкотемпературных спектров, так и области перехода от одного типа спектра к другому. Если предельные случаи высоких и низких температур достаточно изучены теоретически, то переходная область объясняется большей частью лишь описательно.

Целью настоящей работы является изучение спектров ЭПР ян-теллеровской системы  $\text{Cu}^{2+} : \text{ZnZrF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  в широком интервале температур с использованием аппаратуры коротковолновой части миллиметрового диапазона.

2. Монокристаллы фторцирконата цинка с примесью двухвалентной меди выращивались из водного раствора методом понижения температуры при  $\approx 37^\circ \text{C}$  [6]. Концентрация примеси, определенная фотоколориметрическим методом, составляла 0.14 %.

Эксперименты проводились на супергетеродинном радиоспектрометре 4-мм диапазона и радиоспектрометре прямого усиления 2-мм диапазона. Постоянное магнитное поле создается сверхпроводящими магнитными системами.

Измерение температуры осуществляется полупроводниковым датчиком, размещенным в непосредственной близости от образца. Для уменьшения

ошибки определения температуры в двух различных радиоспектрометрах использовался один и тот же датчик. Рабочие интервалы температур для радиоспектрометра 4-мм диапазона 4.2—150 К, 2-мм — 4.2—90 К.

3. Проведенные эксперименты показали, что наблюдающийся спектр ЭПР системы  $\text{Cu}^{2+} : \text{ZnZrF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  проявляет свойства, присущие спектрам ионов с электронным спином  $S=1/2$ , ядерным спином  $I=3/2$ , при наличии двух изотопов в кристаллическом поле не выше ромбической симметрии.

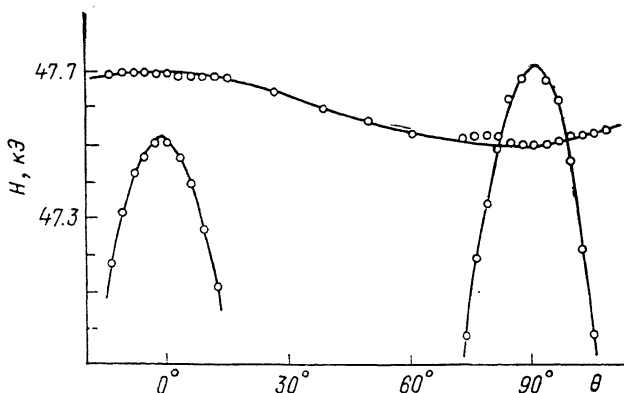


Рис. 1. Угловая зависимость спектра ЭПР системы  $\text{Cu}^{2+} : \text{ZnZrF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  в плоскости, содержащей оси  $z$  двух центров.  $T=4.2$  К,  $\nu=140$  ГГц.

рии. На рис. 1 приведена угловая зависимость высокополевой части спектра на частоте 140 ГГц. При направлении магнитного поля параллельно оси  $z$  (максимальное значение  $g$ -фактора) любого из трех наблюдающихся спектров два других центра представлены отдельно стоящими линиями тонкой структуры (рис. 2). Изучение угловых зависимостей показывает, что магнитные оси центров изменяются циклической перестановкой.

Наблюдающийся спектр может быть интерпретирован как сумма трех геометрически неэквивалентных центров ионов  $\text{Cu}^{2+}$  с равновероят-

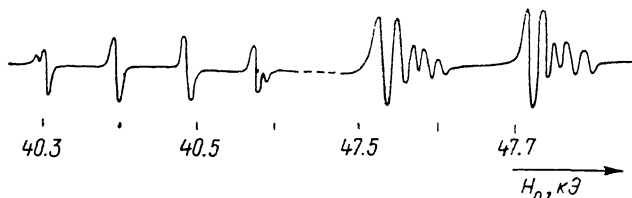


Рис. 2. Вид спектра ЭПР системы  $\text{Cu}^{2+} : \text{ZnZrF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ .  $\nu=140$  ГГц,  $T=4.2$  К,  $\mathbf{H}_0 \parallel z$ .

ной заселенностью, каждый из которых описывается спиновым гамильтонианом ромбической симметрии с параметрами при  $T=4.2$  К:  $g_z = 2.473 \pm 0.003$ ,  $g_x = 2.095 \pm 0.005$ ,  $g_y = 2.103 \pm 0.005$ ,  $g_y - g_x = 0.0084 \pm 0.0004$ ,  $A_z^{63} = (104 \pm 2) \cdot 10^{-4}$ ,  $A_z^{65} = (110 \pm 2) \cdot 10^{-4}$ ,  $A_x \approx A_y < 20 \cdot 10^{-4}$  см $^{-1}$ .

Специальные эксперименты позволили определить направление осей  $z$  комплексов относительно оси третьего порядка матричного кристалла. Для проведения относительных измерений использовались спектры ЭПР ионов  $\text{Mn}^{2+}$  и  $\text{Ni}^{2+}$ , присутствовавших в исследуемых образцах в качестве неконтролируемой примеси с концентрацией  $< 10^{-4}$ . Измеренный угол составил  $54 \pm 0.3^\circ$ .

4. Описанный низкотемпературный спектр при повышении температуры образца трансформируется в другой — высокотемпературный спектр.

$\mathbf{H}_0 \parallel z$ ,  $\nu=74$  ГГц. При внешнем магнитном поле, направленном параллельно оси  $z$  одного из центров, и повышении температуры образца от 4.2 до 7 К спектр ЭПР не претерпевает заметных изменений. Выше 7 К начинает замываться изотопическая сверхтонкая структура на части

спектра, отвечающей центром с  $H_0 \parallel z$ . Рост температуры приводит к монотонному уширению линий при сохранении их интегральной интенсивности. Поглощение регистрируется до 33 К.

Компоненты спектра, соответствующие центрам с  $H_0 \perp z$ , уширяются начиная с 14 К, и при 30 К две линии тонкой структуры, соответствующие  $g_x$  и  $g_y$ , сливаются в одну и, уширяясь, уменьшают свою пиковую интенсивность. Выше 50 К поглощения от низкотемпературного спектра не наблюдается. Высокотемпературный спектр с параметрами, аналогичными [7], регистрируется начиная с 90 К. Повышение температуры приводит сначала к сужению линии с  $\Delta H_{1/2} \approx 700$  Э (100 К) до 300 Э (137 К), а затем опять к медленному уширению.

$H_0 \parallel z$ ,  $\nu = 140$  ГГц. Увеличение рабочей частоты до 140 ГГц приводит к смещению переходной области. Так, при повышении температуры от 4.2 К компоненты спектра от центров с  $H_0 \parallel z$  наблюдаются до

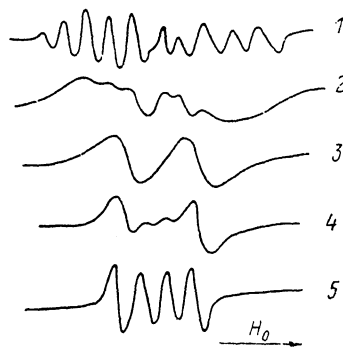
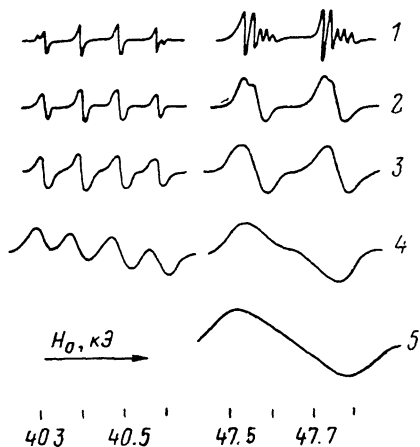


Рис. 3. Спектр ЭПР системы  $Cu^{2+} : ZnZrF_6 \cdot 6H_2O$  при  $T = 4.2$  (1), 20 (2), 25 (3), 31 (4), 40 К (5).  $\nu = 140$  ГГц,  $H_0 \parallel z$ .

Рис. 4. Спектр ЭПР системы  $Cu^{2+} : ZnZrF_6 \cdot 6H_2O$  при  $T = 4.2-20$  (1), 24 (2), 30 (3), 35 (4), 43.5 К (5).  $\nu = 140$  ГГц,  $H_0 \parallel C_3$ .

41 К (рис. 3). Компоненты спектра от центров с  $H_0 \perp z$  сливаются в одну широкую линию при 40 К и наблюдаются до 57 К. Повышение температуры до 90 К не приводит к обнаружению высокотемпературного спектра.

$H_0 \parallel C_3$ ,  $\nu = 74$  ГГц. При внешнем магнитном поле, направленном по оси симметрии матричного кристалла, спектры от трех геометрически неэквивалентных центров сливаются в одну группу линий. Повышение температуры от 4.2 до 10 К не влияет на вид спектра. При более высоких температурах линии уширяются. Выше 20 К на фоне низкотемпературного спектра наблюдается слабая линия высокотемпературного спектра. Низкотемпературный спектр наблюдается до 30 К. При 35 К начинает разрешаться сверхтонкая структура на высокотемпературном спектре. Характерная структура с более узкими линиями в высоких полях наблюдается до 65 К.

$H_0 \parallel C_3$ ,  $\nu = 140$  ГГц. Высокотемпературный спектр наблюдается при температурах выше 23 К (рис. 4) и регистрируется совместно с низкотемпературным до 30 К. В интервале 35—70 К наблюдается сверхтонкая структура высокотемпературного спектра, отличная от характерной для более низких частот.

Обобщая литературные данные [7] и результаты настоящей работы, следует сделать следующие выводы.

1) Температура перехода от высоко- к низкотемпературному спектру ЭПР зависит от ориентации магнитного поля [7, 8].

2) При  $H_0 \parallel z$  повышение частоты эксперимента приводит к соответствующему росту температуры переходной области. Так, при 9.5 ГГц

переходной области соответствует интервал 47—55 К [7] и 50—90 К при 74 ГГц; при 140 ГГц переход начинается выше 60 К и не завершается до 90 К. Повышение частоты сопровождается увеличением интервала температур, в котором спектр ЭПР не регистрируется.

3) При  $H_0 \parallel C_3$  повышение частоты не оказывает существенного влияния на положение области перехода, но приводит к некоторому уменьшению интервала сосуществования высоко- и низкотемпературного спектров (20 К при 9.5 ГГц; 10 К при 74 ГГц; 7 К при 140 ГГц).

Трансформация спектра ЭПР ян-теллеровских комплексов при увеличении температуры образца обычно в литературе связывается либо с заселением более высоколежащих вибронных уровней, либо с представлением о динамическом сужении спектра за счет увеличения частоты реориентации направлений ян-теллеровских искажений элементарных комплексов.

В первом случае обычно не обсуждаются изменения в спектре ЭПР при изменении частоты эксперимента. Во втором случае для наблюдения

Значения расчетных и экспериментальных величин  $g$ -тензора спектра ЭПР системы  $Cu^{2+} : ZnZrF_6 \cdot 6H_2O$

	$g_{\parallel}$	$g_{\perp}$	$g_x$	$g_y$	$g_z$
Эксперимент	2.233	2.221	2.473	2.103	2.095
Расчет	2.240	2.225	2.461	2.120	2.110

спектра от «замороженных» в абсолютных минимумах адиабатического потенциала искаженных комплексов важно соотношение времени наблюдения (частоты СВЧ) и времени жизни комплекса в искаженном состоянии данного направления (время реориентации). Такие представления предсказывают, что при повышении температуры в первую очередь должно перестать наблюдаться в эксперименте поглощение от центров с  $H_0 \parallel z$  и лишь затем от центров с  $H_0 \perp r$  [8]. Полное усреднение спектра, т. е. один высокотемпературный спектр, должно наблюдаться при условии, когда частота реориентации сравнивается с частотой СВЧ поля. Таким образом, предсказывалось, что на более высоких частотах усреднение произойдет при более высоких температурах в хорошем согласии с результатом экспериментов для  $H_0 \parallel z$ .

5. Минимизация на ЭВМ уравнений работы [2], учитывающей влияние тригональной компоненты кристаллического поля на  $g$ -тензор спектра ЭПР ян-теллеровских центров, по численным данным величин  $g$ -факторов для низкотемпературного спектра из настоящей работы, высокотемпературного спектра из работы [7] и  $\langle c^2 \rangle = 1$ ,  $\lambda = -710 \text{ см}^{-1}$  [9] достигается при  $\sigma = 1/10Dq = 8.10 \cdot 10^{-5} \text{ см}^{-1}$ ;  $\delta = 3B_2^0/(10Dq)^2 = -3.36 \cdot 10^{-6} \text{ см}^{-1}$ , где  $10Dq$  — расщепление в кубическом кристаллическом поле термина  ${}^2D$  на дублет и триплет;  $B_2^0$  — тригональная компонента кристаллического поля. Экспериментальные и расчетные величины  $g$ -факторов сведены в таблицу.

Необходимо отметить, что минимизация достигается при существенном отличии расчетных значений элементов  $g$ -тензора от экспериментальных, причем у высокотемпературного спектра анизотропия  $g$ -тензора увеличивается, а у низкотемпературного, напротив, уменьшается.

Важным моментом, позволяющим оценить надежность выводов теории [2], может служить независимая проверка расчета результатом эксперимента. В рассматриваемом случае такой проверочной величиной является угол  $\gamma$  между главной осью магнитного центра (направление магнитной оси  $z$ ) и осью третьего порядка матричного кристалла. Вычисленная для фторцирконата цинка величина  $\gamma = 52.5^\circ$  достаточно близка к экспериментально измеренному значению  $\gamma = 54 \pm 0.3^\circ$ . Однако такое

согласие, на наш взгляд, нельзя считать хорошим и полностью подтверждающим теорию.

С другой стороны, учет колебаний ядерного остова лигандов в окрестности минимумов адиабатического потенциала даже без учета тригональной компоненты кристаллического поля, согласно теоретическим работам [3-5], приводит к спектру ЭПР, описываемому тремя различными  $g$ -факторами. Так, согласно результатам работы [4], разность  $g_y - g_x = 0.0084$  при величине ян-теллеровской энергии  $E_{JT} = 3 \cdot 10^3 \text{ см}^{-1}$  и характеристической частоте  $h\omega_\varphi = 350 \text{ см}^{-1}$  [10] достигается при разумной высоте барьера между потенциальными минимумами  $V_\varphi = 115 \text{ см}^{-1}$ . Полученное значение можно сравнить с величинами 100 и 240—265  $\text{см}^{-1}$  для фторосиликата цинка [11] и лантан-магниевого нитрата [4] соответственно.

Таким образом, следует заключить, что при объяснении спектра ЭПР ионов  $\text{Cu}^{2+}$  во фторцирконате цинка следует учитывать как тригональность матрицы, так и динамику ядерного остова в случае сильной ян-теллеровской связи вследствие небольшого значения высоты барьера  $V_\varphi$ .

Автор благодарен Г. Я. Самсоновой за выращивание монокристаллов, О. П. Тесле за помощь при проведении экспериментов.

#### С п и с о к л и т е р а т у р ы

- [1] Толпаров Ю. Н., Бир Г. Л., Сочава Л. С., Ковалев Н. Н. // ФТТ. 1974. Т. 16. № 3. С. 895—905.
- [2] Корради Г., Полгар К., Бугай А. А. и др. // ФТТ. 1986. Т. 28. № 3. С. 739—748.
- [3] Берсукер И. Б. Электронное строение и свойства координационных соединений. Л.: Химия, 1976. 349 с.
- [4] Lee K. P., Walsh D. // Canad. J. Phys. 1971. V. 49. N 12. P. 1620—1629.
- [5] O'Brien M. C. M. // Proc. Roy. Soc. 1964. V. 281. N 1386. P. 323—339.
- [6] Кабанова Н. Г., Лукин С. Н., Нейло Г. Н., Черныш Л. Ф. // Кристаллография. 1976. Т. 21. № 6. С. 1235—1237.
- [7] Зияудинов А. М., Шевченко В. Я., Яблоков Ю. В. // Координационная химия. 1983. Т. 9. № 1. С. 39—50.
- [8] Dang L. S., Buisson R., Williams F. I. B. // J. de Phys. 1974. V. 35. N 1. P. 49—65.
- [9] Абрагам А., Блيني Б. Электронный парамагнитный резонанс переходных ионов. М., 1972. Т. 1. 652 с.
- [10] Örik U., Pryce M. H. L. // Proc. Roy. Soc. 1957. V. 238. N 1221. P. 425—447.
- [11] Васюков В. Н., Лукин С. Н., Цинцадзе Г. А. // ФНТ. 1984. Т. 10. № 7. С. 742—747.

Донецкий физико-технический институт  
АН УССР  
Донецк

Поступило в Редакцию  
19 декабря 1988 г.  
В окончательной редакции  
16 марта 1989 г.