

Инверсия спиновых уровней в $\text{Ni}^{2+} : \text{Zn}(\text{BF}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ при всестороннем сжатии и эффект совпадения переходов

© И.М. Крыгин, А.А. Прохоров, Г.Н. Нейло, А.Д. Прохоров

Донецкий физико-технический институт Национальной академии наук Украины,
83114 Донецк, Украина

E-mail: prohorov@pr.fti.ac.donetsk.ua

(Поступила в Редакцию 5 апреля 2001 г.)

Проведено исследование спектра ЭПР иона Ni^{2+} , замещающего Zn^{2+} в кристаллах $\text{Zn}(\text{BF}_4) \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ в широкой температурной области при всестороннем сжатии в X - и Q -диапазонах. Основные изменения при варьировании температуры и давления происходят с параметром D , характеризующим начальное расщепление, при практически неизменном g -факторе. Увеличение температуры сопровождается нелинейным возрастанием D . Всестороннее сжатие линейно изменяет начальное расщепление и приводит к изменению знака D , означающему инверсию спиновых уровней при 3.5 kbar. Совпадение линий ЭПР, относящихся к различным переходам, приводит к появлению провалов на контуре линии, что связано с кросс-релаксацией внутри спиновой системы.

Кристаллы $\text{Zn}(\text{BF}_4) \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ принадлежат семейству изоморфных кристаллов, в которых ион металла может замещаться ионами Co, Ni, Fe, Mn, Mg, а вместо В может находиться Cl. Исследование кристаллов со структурой перхлората ($\text{Zn}(\text{BF}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Zn}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), содержащих парамагнитные примеси двухвалентных ионов группы железа, представляет интерес по нескольким причинам. Во-первых, в них наблюдается ряд фазовых переходов, обусловленных слабыми ориентационными силами [1]; во-вторых, их структура такова, что двухвалентные ионы расположены в виде слабо связанных между собой цепочек [2], что может быть причиной необычных свойств данных соединений. В-третьих, кристаллы хорошо сжимаются и могут служить модельными объектами для исследований при высоких давлениях [3].

Определение фазовых диаграмм таких материалов вместе с исследованием микроскопических свойств в разных фазах, в том числе исследование изменения основного состояния парамагнитных ионов под влиянием внешнего давления и температуры методом ЭПР, даст новую информацию для лучшего понимания природы фазовых переходов в данных кристаллах.

Известно несколько работ по исследованию спектров ЭПР ионов Mn^{2+} и Ni^{2+} во фтороборатах [4–8]. В них отмечалось наличие фазового перехода в области 180–190 К, который проявился на температурных зависимостях обоих ионов. В [3] исследован ряд особенностей спектра ЭПР иона Mn^{2+} при высоком давлении.

В настоящей работе представлены результаты исследования спектров ЭПР иона $\text{Ni}^{2+}(3d^8)$ в кристалле $\text{Zn}(\text{BF}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ при температуре 4.2 К и в диапазоне 77–320 К, а также данные, полученные при высоком давлении с целью выяснения особенностей температурных и барических зависимостей спектра.

1. Техника эксперимента, образцы, кристаллическая структура

Измерение спектров ЭПР проводилось на супергетеродинных радиоспектрометрах 3 см- и 8 мм-диапазонов со специальными резонаторами из лейкосапфира, позволяющими производить исследования при высоких гидростатических давлениях в широком температурном интервале. В качестве генератора давления использовался автономный сосуд типа цилиндр–поршень, изготовленный из немагнитного материала (бериллиевой бронзы). Исследуемый образец размещается в резонаторе из лейкосапфира, который в свою очередь помещается в сосуд высокого давления. Средой, передающей давление, является смесь обезвоженных равных частей трансформаторного масла и керосина. Особое внимание было уделено гидростатичности давления. Для этой цели на сапфировый резонатор надевается тонкий колпачок из фторопласта, наполненный обезвоженным бензином, который до 20 kbar остается в жидком состоянии. Связь резонатора с волновым трактом спектрометра осуществляется тонким коаксиалом. Давление во всем диапазоне температур измеряется манганиновым датчиком одновременно с измерением температуры с помощью калиброванного медного термометра сопротивления. Для получения необходимой температуры на поверхности сосуда высокого давления размещен нагреватель из нихрома, а вся конструкция изолирована тонким вакуумным промежутком. Электронная система позволяет стабилизировать температуру с точностью 0.1 К и плавно ее изменять.

Монокристаллы $\text{Zn}(\text{BF}_4) \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ с примесью 1% Ni^{2+} выращивались из водного раствора двумя способами: путем медленного понижения температуры в термостате и путем выпаривания раствора при комнатной температуре. В обоих случаях кристаллы вырастали в виде

шестигранной призмы с хорошо выраженной огранкой, что позволяло их легко ориентировать. Полученные нами кристаллы не гигроскопичны в обычных атмосферных условиях.

Фтороборат цинка, так же как и перхлорат, имеет псевдогексагональную структуру ($P6_3mc$), проявляющую трехкомпонентное орторомбическое двойникование ($Pmn2_1$) [2]. Схематическое изображение структуры ($z = 2, a = 7.62, b = 13.2, c = 5.30$) представлено в работах [2,4].

Ион двухвалентного металла окружен шестью молекулами H_2O , которые образуют слегка деформированную вдоль оси c октаэдрическую структуру. Водный октаэдр в свою очередь окружен шестью тетраэдрами BF_4 , также образующими октаэдрическую структуру. Два водных октаэдра в единичной ячейке развернуты один относительно другого на 60° вокруг оси c .

2. Температурная зависимость спектра Ni^{2+}

Наблюдаемый при нормальном давлении спектр ЭПР иона Ni^{2+} во всей исследованной температурной области с достаточной точностью описывается аксиальным спиновым гамильтонианом

$$\hat{H} = \beta \mathbf{H} g \hat{S} + D [\hat{S}_z^2 - S(S+1)/3], \quad (1)$$

где g — тензор спектроскопического расщепления, β — магнетон Бора, \mathbf{H} — вектор индукции магнитного поля, \hat{S} — оператор спина, D — параметр, характеризующий расщепление энергетических уровней кристаллическим полем аксиальной симметрии. Спектр Ni^{2+} при всех использованных в эксперименте температурах и произвольном направлении внешнего магнитного поля состоит из трех линий поглощения (электронный спин $S = 1$), две из них представляют "разрешенные" переходы между состояниями $\langle +1 | \leftrightarrow \langle 0 |$ и $\langle -1 | \leftrightarrow \langle 0 |$, третья — "запрещенный" $\langle +1 | \leftrightarrow \langle -1 |$. Параметры спинового гамильтониана при трех температурах представлены в таблице. Знак параметра D определялся по соотношению интенсивностей низкополевой и высокополевой линий при гелиевой температуре (при $D < 0$ низкополевая линия больше по интенсивности). За исключением низкотемпературной области, где наблюдается небольшая анизотропия, во всем температурном интервале величина g , будучи изотропной, изменяется незначительно. Существенные изменения происходят с параметром начального расщепления D . Его зависимость

Значения параметров спинового гамильтониана

T, K	g_{\parallel}	g_{\perp}	$D, 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$
4.2	2.23 ± 0.002	2.19 ± 0.002	-1350 ± 4
77	2.23 ± 0.005	2.23 ± 0.005	-1908 ± 4
295	2.22 ± 0.005	2.22 ± 0.005	-6314 ± 30

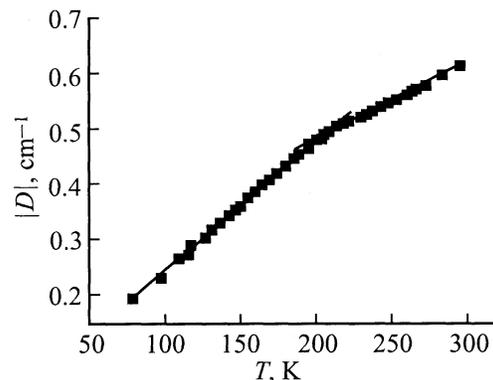


Рис. 1. Зависимость параметра спин-гамильтониана D от температуры.

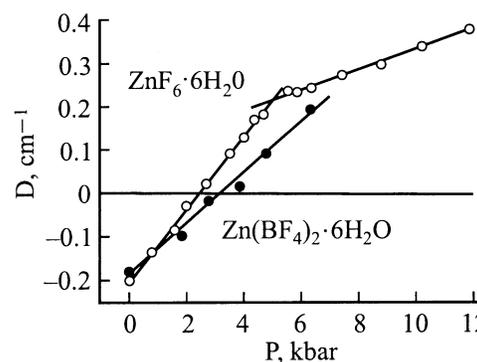


Рис. 2. Зависимость параметра спин-гамильтониана D от давления. Светлые кружки — $ZnSiF_6 \cdot 6H_2O$.

от температуры (рис. 1) состоит из двух линейных участков, пересекающихся при 196 К. В диапазоне от 77 до 196 К $\Delta D/\Delta T = -2.44 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^{-1}/K$, а в более высокотемпературной области — от 196 до 320 К $\Delta D/\Delta T = -1.34 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^{-1}/K$. Аналогичная зависимость наблюдается в спектре ЭПР ионов Mn^{2+} и Ni^{2+} в кристаллах $Zn(BF_4)_2 \cdot 6H_2O$ и $ZnSiF_6 \cdot 6H_2O$ [3,6,9]. Такие изменения можно объяснить наличием фазового перехода второго рода, сопровождающегося изменением коэффициента теплового расширения. Вполне возможно, что природа данного перехода одинакова в кристаллах $ZnSiF_6 \cdot 6H_2O$ и $Zn(BF_4)_2 \cdot 6H_2O$.

3. Зависимость спектра ЭПР Ni^{2+} от давления

Спектр ЭПР иона $Ni^{2+} : Zn(BF_4)_2 \cdot 6H_2O$ изучался при высоком гидростатическом давлении при $T = 77 K$. Он описывается спиновым гамильтонианом (1), g в пределах ошибки измерений не зависит от давления, в то время как параметр D , характеризующий отклонение кристаллического поля от кубического, оказался весьма чувствительным к всестороннему сжатию. На рис. 2

приведена экспериментально полученная зависимость D от давления при азотной температуре, которую можно описать выражением

$$D = (-0.196 + 0.06P) \text{ cm}^{-1},$$

где P измеряется в kbar.

Интересной особенностью данной зависимости является обращение в нуль параметра D при $P = 3.5$ kbar, что означает достижение кубической симметрии локального электрического поля в узле, в котором расположен ион двухвалентного никеля. Дальнейшее повышение давления изменяет знак параметра и приводит к тому, что основным состоянием становится синглет.

Более сильный эффект должен получиться для возбужденного триплета Γ_5 , связанного с основным орбитальным синглетом Γ_2 спин-орбитальным взаимодействием. Из теоретического рассмотрения [10] следует

$$D = 4\lambda^2\delta/\Delta_0\Delta_1,$$

где $\delta = \Delta_0 - \Delta_1$, Δ_0 и Δ_1 — энергия возбужденного орбитального триплета Γ_5 с $l_z = 0$ и с $l_z = \pm 1$.

Значение величины $\Delta_0 \approx \Delta_1$ для комплекса $[Ni(H_2O)_6]$ в растворе, найденное из спектра оптического поглощения, составляет около 8400 cm^{-1} , параметр $\lambda = -270 \text{ cm}^{-1}$ [10], откуда получаем $\delta = 242D \text{ cm}^{-1}$. Исходя из приведенных выше экспериментальных данных, получим: $\partial\delta/\partial P = 14 \text{ cm}^{-1}/\text{kbar}$, т. е. 10 kbar приведут к расщеплению возбужденных уровней на 140 cm^{-1} , что несомненно скажется в спектрах оптического поглощения и может привести к изменению цвета кристаллов, содержащих примесь Ni^{2+} .

Как показано в работах [11,12], при слабом изменении кубического потенциала, когда искажение кристалла происходит вдоль оси третьего порядка, параметр D может быть разложен по степеням величины $(\beta - \beta_0)$, являющейся мерой искажения комплекса молекул воды. β_0 — угол между направлением на ближайший лиганд и осью C_3 правильного октаэдра, β — то же для искаженного октаэдра. Ограниченное первым членом разложение имеет следующий вид:

$$D = (\beta - \beta_0)\partial D/\partial\beta.$$

Знак $\partial D/\partial\beta$ для всех исследованных кристаллов с тригональным искажением отрицательный [11,12]. Поэтому знак D зависит от знака $(\beta - \beta_0)$. В нашем случае при нормальном давлении $D < 0$, следовательно $(\beta - \beta_0) > 0$ и октаэдр сжат вдоль оси C_3 . При давлении $P > 3.5$ kbar параметр D меняет знак и октаэдр вытягивается вдоль C_3 . Несмотря на то что рассматриваемые нами кристаллы имеют более низкую симметрию, отклонения от тригональной симметрии незначительны [2] и поэтому приведенные выводы могут быть к ним применимы.

Сравнение данных настоящей работы с барическими зависимостями параметра D в кристаллах $ZnSiF_6 \cdot 6H_2O$ и $MgSiF_6 \cdot 6H_2O$ [13,14] (рис. 3) показывает, что они

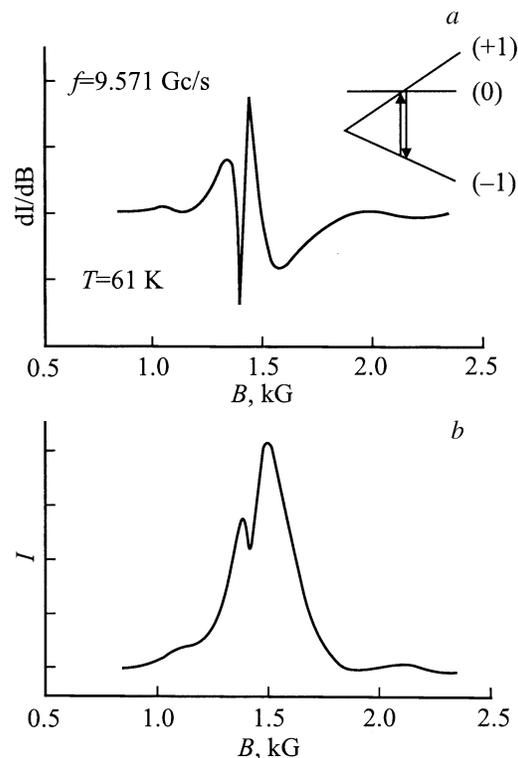


Рис. 3. a — совпадение "разрешенного" и "запрещенного" переходов в 3 см-диапазоне. b — интегральная кривая.

весьма близки. Это может происходить при равенстве сжимаемости водных комплексов данных кристаллов, несмотря на различие в анионах (SiF_6 , BF_4), образующих вторую координационную сферу, и принадлежность кристаллов к различным пространственным группам симметрии: \bar{R} для $ZnSiF_6 \cdot 6H_2O$, и $Pmn2_1$ для $Zn(BF_4)_2 \cdot 6H_2O$. Упругие свойства комплексов формируются ближайшим окружением двухвалентного металла, в данном случае это шесть молекул H_2O , и их связью с анионным окружением, осуществляемой водородными связями. Согласно данным настоящей работы и полученным при исследовании барических зависимостей иона Mn^{2+} [3], эта связь практически одинакова для перечисленных выше кристаллов.

4. Эффект совпадения переходов

Сильная зависимость параметра D от температуры и давления позволяет создать такое расположение уровней, которое практически не реализуется в нормальных условиях. Далее показаны два варианта расположения уровней, которые приводят к интересным эффектам.

4.1. Совпадение "разрешенного" и "запрещенного" переходов. В том случае, когда оба перехода совпадают, наблюдается картина, показанная на рис. 3–5. При частоте 9 GHz на фоне широкой линии поглощения "разрешенного" перехода наблюдается узкая линия "запрещенного" перехода с противоположной

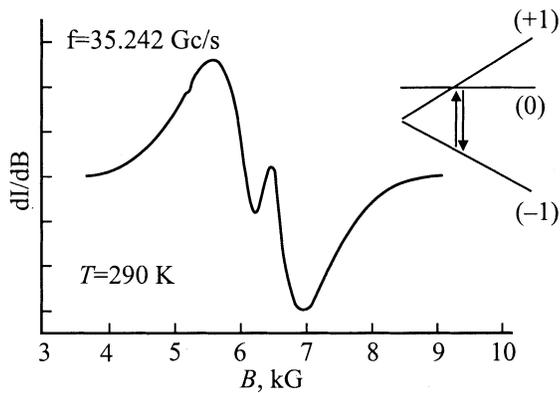


Рис. 4. Совпадение "разрешенного" и "запрещенного" переходов в 8 мТ-диапазоне.

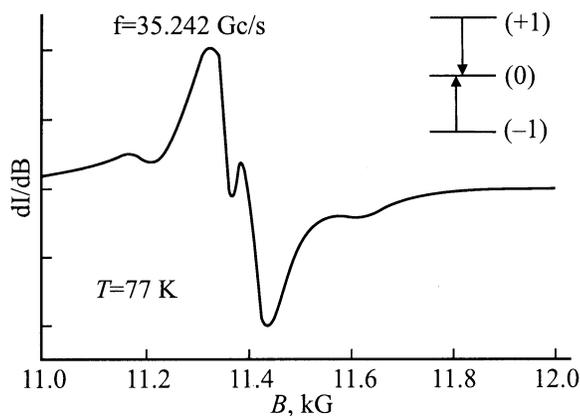


Рис. 5. Совпадение двух разрешенных переходов ($\theta = 54.4^\circ$).

фазой, что соответствует кривой излучения. На первообразной сигнала (рис. 3) узкая линия выглядит в виде провала. Аналогичная картина наблюдается на частоте 35 GHz (рис. 4), на которой совпадение указанных переходов происходит при комнатной температуре, однако эффект значительно меньше по величине.

4.2. Совпадение двух разрешенных переходов. Похожая картина наблюдается и при совпадении двух "разрешенных" переходов. На рис. 5 показана линия поглощения при точном совпадении двух линий тонкой структуры, когда направление внешнего магнитного поля соответствует "магическому" углу $\theta = 54.4^\circ$. Аналогичная ситуация может быть реализована с помощью всестороннего сжатия. При $P = 3.5$ kbar (рис. 2) $D = 0$, линии разрешенных переходов совпадают и наблюдается провал в месте перекрывания линий ЭПР.

Данное явление можно объяснить кросс-релаксацией в трехуровневой системе. А именно если имеются две пары уровней с почти равными интервалами, то под влиянием спин-спинового взаимодействия совершаются следующие процессы [15]: первый ион поглощает энергию $h\nu_1$, второй — излучает энергию $h\nu_2$. При точном совпадении частот вероятность процессов переизлучения

максимальна, что и приводит к уменьшению интенсивности линии поглощения. Поскольку линии разрешенного спектра иона Ni^{2+} неоднородно уширены, совпадение энергий переходов происходит только в узком интервале частот, так же как и для двухвалентного перехода, наблюдаемого при большой мощности, подаваемой на образец [16].

О довольно сильном спин-спиновом взаимодействии между ионами Ni^{2+} свидетельствуют отчетливо видные на рисунке дополнительные линии в спектре, принадлежащие парам ионов, расположенным вдоль оси c . Отличие наблюдаемого явления от обычной кросс-релаксации заключается в том, что эти переходы происходят между уровнями, принадлежащими одной спиновой системе. Теоретическое рассмотрение данного явления применительно к кубическому кристаллу MgO дано в работе [17].

В заключение авторы выражают искреннюю благодарность Л.Ф. Черныш и Г.Я. Самсоновой за выращивание высококачественных кристаллов.

Список литературы

- [1] M.A. White, M. Falk. *J. Chem. Phys.* **84**, 3484 (1985).
- [2] S. Ghosh, M. Mukherjee, A. Seal, S. Ray. *Acta Cryst.* **B53**, 639 (1997).
- [3] Г.Н. Нейло, А.А. Прохоров, А.Д. Прохоров. *ФТТ* **42**, 1100 (2000).
- [4] A.K. Jain, M. Geoffroy. *J. Phys. Chem. Solids* **44**, 535 (1983).
- [5] E.D. Mauroand, W. Sano. *J. Phys. Chem. Solids* **48**, 29 (1987).
- [6] W. Sano, S. Isotani, J.A. Ochi, J.C. Sartorelli. *J. Phys. Soc. Jpn.* **46**, 26 (1979).
- [7] J.B. Domiciano, W. Sano, K.R. Juraitis, S. Isotani. *J. Phys. Soc. Jpn.* **48**, 1449 (1980).
- [8] W. Sano, J.B. Domiciano, J.A. Ochi. *Phys. Rev.* **B50**, 2958 (1994).
- [9] А.Д. Прохоров. *ФТТ* **37**, 1362 (1995).
- [10] А. Абрагам, Б. Блيني. *Электронный парамагнитный резонанс переходных ионов*. Т. 1. Мир, М. (1972). 652 с.
- [11] В.Н. Васюков, С.Н. Лукин, Г.А. Цинцадзе. *ФТТ* **20**, 2260 (1978).
- [12] В.Г. Васюков, Б.Я. Сухаревский. *ФНТ* **21**, 247 (1995).
- [13] А.Ю. Кожухарь, С.Н. Лукин, Г.А. Цинцадзе. *ФТТ* **17**, 1870 (1975).
- [14] С.Н. Лукин, А.Д. Прохоров. *ФТТ* **35**, 2278 (1993).
- [15] N. Bloembergen, S. Shapiro, P.S. Pershan, J.O. Artman. *Phys. Rev.* **114**, 445 (1959).
- [16] С.А. Альтшуллер, Б.М. Козырев. *Электронный парамагнитный резонанс соединений элементов промежуточных групп*. Наука, М. (1977).
- [17] S.R.P. Smith, F. Dravnieks, J. Werts. *Phys. Rev.* **178**, 471 (1969).