Физика низких температур, 1995, т. 21, №8, с. 882–884 УДК 537.6

Магнитные возбуждения в $Ni(C_2H_8N_2)_2Ni(CN)_4$

С. А. Звягин, В. В. Еременко, В. В. Пишко

Физико-технический институт низких температур им. Б. И. Веркина НАН Украины, Украина, 310164, г. Харьков, пр. Ленина, 47
E-mail: szvyagin@ilt. kharkov.ua

А. Фегер, М. Орендач, А. Орендачева

Факультет наук, Университет П. Шафарика, Парк Ангелинум 9, 041 54 Кошице, Словакия

Статья поступила в редакцию 28 марта 1995 г., после переработки 17 апреля 1995 г.

Методом ЭПР миллиметрового диапазона исследован монокристаллический $Ni(C_2H_8N_2)_2Ni(CN)_4$, магнитная структура которого может рассматриваться как спиновая цепочка Гейзенберга. Высказано предположение о существовании двух неэквивалентных позиций ионов Ni^{2+} в октаэдрическом окружении. Определено значение начального расщепления парамагнитных уровней иона Ni^{2+} ($\Delta\varepsilon = 6{,}5 \pm 0{,}3$ K); экспериментально определено значение g-фактора ($g = 2{,}29 \pm 0{,}03$ при $T = 4{,}2$ K). Обсуждены особенности спектра поглощения $Ni(C_2H_8N_2)_2Ni(CN)_4$, проявляющиеся во внешнем магнитном поле $H^* = 4{,}4 \pm 0{,}3$ Тл, при превышении которого нижайшим уровнем парамагнитного иона Ni^{2+} становится одна из компонент дублета.

Методом ЕПР міліметрового діапазону досліджено монокристалічний $Ni(C_2H_8N_2)_2Ni(CN)_4$, магнітна структура якого може розглядатися як спіновий ланцюжок Гейзенберга. Висловлено припущення про існування двох нееквівалентних позицій іонів Ni^{2+} у октаедричному оточенні. Визначено значення початкового розщеплення парамагнітних рівнів іона Ni^{2+} ($\Delta\varepsilon = 6{,}5 \pm 0{,}3$ K); експериментально визначено значення g-фактора ($g = 2{,}29 \pm 0{,}03$ при $T = 4{,}2$ K). Обмірковано особливості спектру поглинання $Ni(C_2H_8N_2)_2Ni(CN)_4$, які виявляються у зовнішньому магнітному полі $H^* = 4{,}4 \pm 0{,}3$ Тл, при перевищуванні якого найнижчим рівнем парамагнітного іона Ni^{2+} стає одна з компонент дублету.

Данная работа является продолжением цикла работ, посвященных исследованию низкотемпературных магнитных свойств класса комплексов с базовой формулой $M(C_2H_8N_2)_2Ni(CN)_4$, где M = Ni, Cu, Zn, Mn, Fe. Благодаря цепочечной структуре и отсутствию химических связей между цепочками представители этого класса являются возможными кандидатами в одномерные магнитные системы. Особый интерес к исследованиям свойств соединений $M(C_2H_8N_2)_2Ni(CN)_4$ связан с поисками экспериментальных подтверждений гипотезы Халдейна [1] в подобных кристаллах. Настоящая работа содержит результаты ЭПР-исследования монокристаллического соединения $Ni(C_2H_8N_2)_2Ni(CN)_4$, которое, как показали исследования [2,3], не демонстрирует халдейновских свойств, но его магнитная структура может рассматриваться как спиновая цепочка Гейзенберга со спином $S = 1$.

Детальная кристаллическая структура $Ni(C_2H_8N_2)_2Ni(CN)_4$ при комнатной температуре представлена в [4]. Это соединение имеет моноклинную пространственную группу $P2_1/n$ ($a = 7{,}104$ Å, $b = 10{,}671$ Å, $c = 9{,}940$ Å, $\beta = 114{,}68°$, $Z = 2$) и содержит электронейтральные цепочки $[-Ni(C_2H_8N_2)_2-NC-Ni(CN_2)-CN-]$, параллельные оси с кристалла. Имеется два типа окружения ионов Ni. Первый тип является квадратно-планарным и составляет с ионами Ni комплекс с образованием π- и σ-связей за счет объединения орбиталей центрального иона и орбиталей, принадлежащих лигандам, так что основным становится состояние $^1A_{1g}$ [5]. Отсутствие парамагнитных свойств Ni^{2+} в квадратно-планарном окружении было подтверждено ЭПР-исследованиями изоморфного $Cu(C_2H_8N_2)_2Ni(CN)_4$ [6]. Второй тип окружения является слегка искаженным октаэдром, причем ось локальной анизотропии z образует с осью цепочек с угол $\Theta \approx 10°$. Ионы Ni^{2+} в окружении этого типа являются парамагнитными с $S = 1$.

Исследование удельной теплоемкости поликристаллического $Ni(C_2H_8N_2)_2Ni(CN)_4$ в температурном диапазоне 50 мК–10 К выявило, что это соединение может рассматриваться как спиновая цепочка Гейзенберга с параметрами $D/|J| = 10$,

© С. А. Звягин, В. В. Еременко, В. В. Пишко, А. Фегер, М. Орендач, А. Орендачева, 1995

$D/k = 6$ K [2], где D — константа одноионной анизотропии; J — константа обменного взаимодействия внутри цепочки спинов. Это предположение было подтверждено результатами изучения магнитной восприимчивости $Ni(C_2H_8N_2)_2Ni(CN)_4$ при $T =$ $= 50$ мК–20 K [3]. Для реальных магнитных систем возникновение халдейновской щели было предсказано для $D/J \in (-0{,}29,\ 0{,}93)$ [7]. Для $Ni(C_2H_8N_2)_2Ni(CN)_4$ ($D/|J| > 1$) щель обусловлена преимущественно одноионной анизотропией, и ее происхождение существенно отличается от халдейновского.

Исследование спектров поглощения $Ni(C_2H_8N_2)_2Ni(CN)_4$ проводилось на радиоспектрометре проходного типа с квазиоптической системой канализации излучения [8] при $T = 4{,}2$ K. Развертка спектра осуществлялась импульсным магнитным полем напряженностью до 20 Тл с длительностью импульса около 2,5 мс. Использовался соленоид Войт-конфигурации, при этом волновой вектор излучения был перпендикулярен оси соленоида. Монокристаллы $Ni(C_2H_8N_2)_2Ni(CN)_4$ размером $1{,}5\times0{,}25\times0{,}25$ мм ориентировались во внешнем магнитном поле H по достижении его минимальной величины для одной из наблюдаемых резонансных линий. В этом случае H было параллельно одной из локальных осей анизотропии z.

В диапазоне частот 210–400 ГГц было обнаружено несколько линий поглощения (рис. 1). Все линии в рабочем диапазоне магнитных полей имели приблизительно одинаковую интенсивность (порядка 1% от величины пропускания). Экспериментально определенное значение g-фактора составило $g = 2{,}29 \pm 0{,}03$ (с точностью определения максимума поглощения).

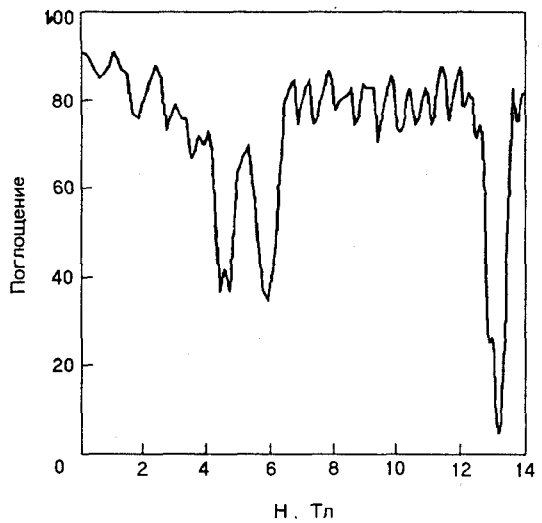

Рис. 1. Спектрограмма поглощения $Ni(C_2H_8N_2)_2Ni(CN)_4$, $\nu = 274$ ГГц, H ∥ z (z — одна из локальных осей анизотропии).

В результате предварительных исследований поликристаллического $Ni(C_2H_8N_2)_2Ni(CN)_4$ была найдена величина начального расщепления уровней парамагнитного иона Ni^{2+} в октаэдрическом кристаллическом поле $\Delta\varepsilon = 6{,}5 \pm 0{,}3$ K, что соответствует возбуждениям с частотой $\nu = 135$ ГГц. Этот резонанс обозначен на рис. 2 темным кружком. Полученное значение величины начального расщепления типично для ионов Ni^{2+} в данном окружении [9] и находится в хорошем согласии с результатами [2,3]. На рис. 2 представлены частотно-полевые зависимости всех резонансов, обнаруженных для H ∥ z в монокристаллах $Ni(C_2H_8N_2)_2Ni(CN)_4$. Две серии линий поглощения, обозначенные темными квадратами и светлыми треугольниками (вершина вверх), наблюдались в полях $H > 10$ Тл. Обнаружено, что ориентации минимальных резонансных полей для этих линий отличаются друг от друга на угол $\Theta' \approx 20°$. Этот угол соответствует удвоенному углу отклонения осей октаэдра от направления оси цепочек $\Theta' = 2\Theta$. Аппроксимация частотно-полевых зависимостей поглощения, наблюдаемых в полях $H < 4{,}4$ Тл, позволяет предположить наличие двух различных частот возбуждений в нулевом магнитном поле. Этот факт совместно с угловой зависимостью резонанса, обнаруженного при $H > 10$ Тл, указывает на возможность существования в

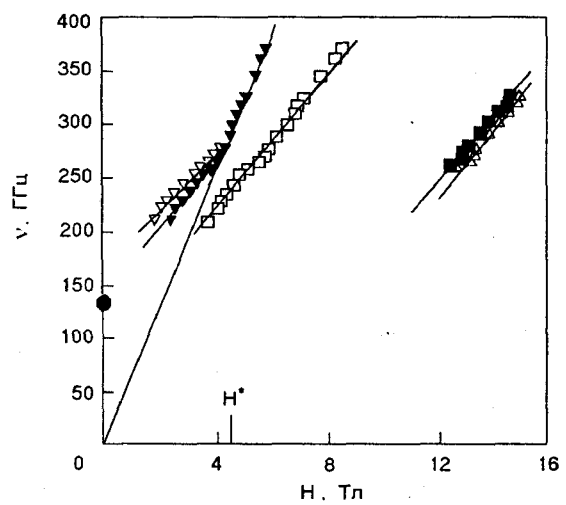

Рис. 2. Частотно-полевая зависимость магнитного резонанса в $Ni(C_2H_8N_2)_2Ni(CN)_4$, H ∥ z. Темным кружком обозначен резонанс, обнаруженный в поликристаллическом $Ni(C_2H_8N_2)_2Ni(CN)_4$ при $H = 0$. Темные треугольники (вершина вниз) и квадраты соответствуют возбуждениям иона Ni^{2+} в одной из октаэдрических позиций. Светлыми треугольниками обозначены возбуждения иона Ni^{2+} в другой позиции. Угол между направлениями локальных осей анизотропии в этих позициях $\Theta' \approx 20°$. Светлые квадраты соответствуют дополнительному резонансному поглощению (см. текст).

$Ni(C_2H_8N_2)_2Ni(CN)_4$ двух слабо различающихся позиций ионов Ni^{2+} в октаэдрическом окружении.

Поглощение, обозначенное на рис. 2 светлыми квадратами, наблюдалось при $h_\omega \perp H$ (h_ω — магнитная компонента излучения). С увеличением угла между осью z и направлением внешнего магнитного поля резонансная линия смещалась в область больших полей, и ее интенсивность уменьшалась. Отметим, что для этого поглощения направление внешнего магнитного поля ($H \| z$, рис. 2) так же, как и для поглощения, обозначенного на рис. 2 темными квадратами, соответствует его минимальному значению. Происхождение этого поглощения остается невыясненным.

Линии, обнаруженные при $H < H^*$ ($H^* = 4{,}4 \pm 0{,}3$ Тл), обозначены на рис. 2 темными треугольниками (вершина вниз) и соответствуют переходам с изменением проекции спина $\delta S_z = 1$. Возбуждения с энергией $2g\mu_B H$ (μ_B — магнетон Бора), наблюдаемые при $H > H^*$, соответствуют $\delta S_z = 2$. В принципе, такие переходы запрещены. Однако вследствие смешивания состояний (причиной этого может быть, например, наличие неаксиальных искажений) запрет может быть снят. Переходы с $\delta S_z = 2$ наблюдались как при $h_\omega \perp H$, так и при $h_\omega \| H$. Интенсивность поглощения и ширина линии в магнитном поле мало изменялись при $H \sim H^*$. Исчезновение возбуждений, соответствующих переходам с $\delta S_z = 1$, и появление возбуждений с $\delta S_z = 2$ при $H > H^*$ является весьма необычным. В соответствии с моделью $S = 1$ парамагнитного иона Ni^{2+} в октаэдрическом окружении выше поля H^* нижайшим уровнем становится одна из компонент дублета. При этом заселенности уровней при $H \sim H^*$ приблизительно равны, и интенсивности переходов слабо зависят от напряженности внешнего магнитного поля [10]. Тогда при $H > H^*$ переходы с $\delta S_z = 1$ должны наблюдаться с интенсивностью, изменяющейся в соответствии с законом распределения Больцмана. Вероятно, обнаруженные нами особенности спектра поглощения $Ni(C_2H_8N_2)_2Ni(CN)_4$ связаны с изменением правил отбора электронных переходов во внешнем магнитном поле.

Проведенные исследования выявили необычные особенности спектра магнитных возбуждений $Ni(C_2H_8N_2)_2Ni(CN)_4$. Для более детальной интерпретации экспериментальных результатов необходимы дальнейшие исследования: существование двух неэквивалентных октаэдрических позиций ионов Ni^{2+} может быть подтверждено изучением структуры при $T = 4{,}2$ К; влияние обменных взаимодействий может быть выявлено при изучении спектра возбуждений магнитноразбавленного изоморфного соединения, например, $Ni_xZn_{1-x}(C_2H_8N_2)_2Ni(CN)_4$.

Авторы статьи выражают благодарность И. Чернаку за приготовление монокристаллов $Ni(C_2H_8N_2)_2Ni(CN)_4$.

1. F. D. M. Haldane, *Phys. Lett.* 93A, 464 (1983).
2. M. Orendac, A. Orendacova, V. V. Borzenets, J. Cernak, and A. Feher, *Physica* B194–196, 293 (1994).
3. M. Orendac, A. Orendacova, J. Cernak, P. J. C. Signore, W. Meisel, M. Merah, and M. Verdaguer, to be published in *JMMM*.
4. J. Cernak, J. Chomic, and D. Baloghova, *Acta Crystallogr.* C44, 1902 (1988).
5. R. L. Carlin, *Transition Metal Chemistry*, Arnold Publishers LTD, London (1968).
6. M. Orendac, A. Orendacova, A. Feher, J. Chomic, S. A. Zvyagin, V. V. Eremenko, and V. V. Pishko, to be published in *JMMM*.
7. T. Sakai and M. Takahashi, *Phys. Rev.* B42, 4537 (1990).
8. В. В. Еременко, С. А. Звягин, В. В. Пишко, Ю. Г. Пашкевич, В. В. Шахов, *ФНТ* 18, 255 (1992).
9. R. L. Carlin, and A. J. van Duyneveldt, *Magnetic Properties of Transition Metal Compounds*, Springer-Verlag New York Inc., New York (1977).
10. A. Abragam and B. Bleaney, *Electron Paramagnetic Resonance of Transition Ions*, Clarendon Press, Oxford (1970).

Magnetic excitations in $Ni(C_2H_8N_2)_2Ni(CN)_4$

S. A. Zvyagin, V. V. Eremenko, V. V. Pishko, A. Feher, M. Orendac, and A. Orendacova

The EPR studies in the millimeter region are performed on the single crystal $Ni(C_2H_8N_2)_2Ni(CN)_4$ whose magnetic structure can be considered as a Heisenberg spin chain. Two non-equivalent positions of the Ni^{2+} ions are assumed in the octahedral surrounding. The initial splitting of the Ni^{2+} paramagnetic levels is found to be $\Delta\varepsilon = 6.5 \pm 0{,}3$ K. The g-factor is estimated experimentally at $T = 4.2$ K ($g = 2.29 \pm 0.03$). The features of the absorption spectrum of $Ni(C_2H_8N_2)_2Ni(CN)_4$ are discussed, which are observed in the external magnetic field $H^* = 4.4 \pm 0.3$ T. As this field is exceeded, one of the doublet components becomes the lowest level of the paramagnetic Ni^{2+} ion.