

АКАДЕМИЯ НАУК
С С С Р

ФТТ

ФИЗИКА ТВЕРДОГО ТЕЛА

Том 17 • выпуск 4 • апрель 1975



ИЗДАТЕЛЬСТВО «НАУКА» ЛЕНИНГРАДСКОЕ ОТДЕЛЕНИЕ
Л Е Н И Н Г Р А Д

этот эффект может быть объяснен релаксационными явлениями, в результате которых после остановки нагружающей машины образец, представляющий собой систему «свинец—тонкая оксидная пленка», некоторое время еще продолжает удлиняться.

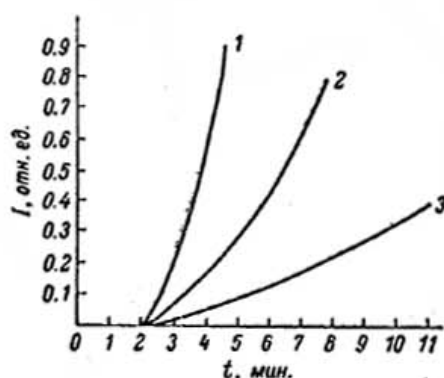


Рис. 1. Зависимость интенсивности экзоэлектронной эмиссии от времени при различной скорости деформации свинца.

v , сек.⁻¹: 1 — $6 \cdot 10^{-4}$; 2 — $2 \cdot 10^{-4}$,
3 — $8 \cdot 10^{-5}$.

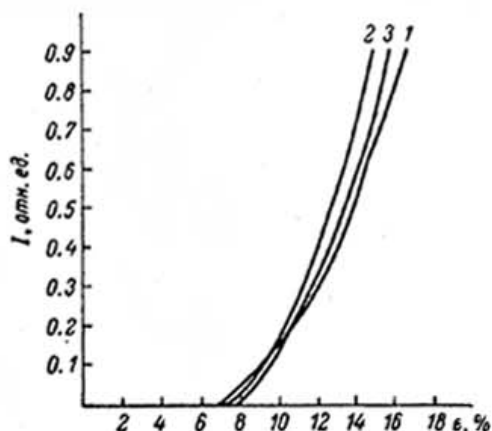


Рис. 2. Зависимость экзоэлектронной эмиссии от степени деформации при растяжении свинца с различной скоростью.

1—3 — то же, что на рис. 1.

Результаты, полученные при изучении ЭЭЭ со свинца, не опровергают теорию [9], связывающую явление ЭЭЭ с процессами, происходящими в оксидной пленке металлов. Однако природа этого явления может оказаться более сложной — связанной с явлениями пластической деформации в системе «металл—оксидная пленка», ответственными за экзоэлектронную эмиссию.

Л и т е р а т у р а

- [1] Экзоэлектронная эмиссия (сб. ст. под ред. И. И. Кобозеба). М., 1962.
- [2] А. М. Шкилько, В. В. Борисов, И. Л. Одаренко. Электронная техника, сер. Материалы, 2, 111, 1973.
- [3] W. D. Von Voss, F. R. Grotzen. J. Appl. Phys., 30, 1639, 1959.
- [4] В. С. Кортов, Р. И. Минц. Тр. УПИ, № 177, 153, 1969.
- [5] М. Х. Шоршоров, Д. А. Жебышев, В. П. Алехин, Г. Д. Шнырев. ФХОМ, 4, 72, 1973.
- [6] Р. И. Минц, В. С. Кортов. Изв. АН СССР, Металлы, 2, 166, 1967.
- [7] Р. И. Минц, В. С. Кортов. Изв. вузов СССР, Цветная металлургия, 1, 97, 1967.
- [8] В. С. Кортов, Р. И. Минц. ФХОМ, 1, 49, 1968.
- [9] D. R. Agnott, J. A. Ramsey. Surf. Sci., 28, 1, 1971.

Украинский заочный
политехнический институт

Поступило в Редакцию
17 октября 1974 г.

ПАРАМАГНИТНЫЙ РЕЗОНАНС И СТРУКТУРА $ZnZrF_6 \cdot 6H_2O$, СОДЕРЖАЩЕГО Mn (II)

М. М. Зарипов, А. М. Зиатдинов, Ю. В. Яблоков,
Р. Л. Давидович, Т. Ф. Левчишина

Кристалл $ZnZrF_6 \cdot 6H_2O$ относится к большой группе комплексных соединений фтора с общей формулой $Me(II) \cdot A(IV) F_6 \cdot 6H_2O$, где $Me(II)$ и $A(IV)$ — двухвалентный и четырехвалентный ионы. Соединения этого

тина за исключением фторосиликатов пока еще слабо изучены, хотя в последние годы интерес к ним заметно возрос.

Мы исследовали ЭПР ионов Mn (II), замещающих ионы Zn в кристалле $ZnZrF_6 \cdot 6H_2O$, в X диапазоне при температурах 300, 77 и 4.2° К. Когда внешнее постоянное магнитное поле H параллельно или перпендикулярно тригональной оси кристалла, спектр состоит из пяти групп по шесть линий сверхтонкой структуры в каждой. При промежуточных ориентациях наблюдаются дополнительные линии поглощения, которые мы отнесли к переходам с правилом отбора $\Delta M = \pm 1$, $\Delta m = \pm 1$.

Изучение угловой зависимости спектра в плоскостях (111) и (110) показало, что спектр имеет аксиальный характер с осью z, направленной вдоль тригональной оси кристалла. Для описания данного спектра мы воспользовались спиновым гамильтонианом вида:

$$\mathcal{H} = g\beta HS - \frac{2}{3} B_4 (O_4^0 + 20\sqrt{2}O_4^2) + B_2^0 O_2^0 + B_4^0 O_4^0 + B(S_x I_x + S_y I_y) + A S_z I_z$$

$$\left(I = \frac{5}{2}, S = \frac{5}{2}\right). \quad (1)$$

Здесь первый член представляет зеемановское взаимодействие, второй описывает расщепление в кубическом поле, третий и четвертый — расщепления в поле аксиальной симметрии соответственно второго и четвертого порядка, а последние два члена передают взаимодействие между электронным и ядерными спинами. В таблице приведены параметры этого гамильтониана для кристаллов, содержащих различные концентрации Mn (II).

Параметры спектра ЭПР иона Mn (II) в кристалле $ZnZrF_6 \cdot 6H_2O$ для различных концентраций марганца

T, °K	B_2^0 (10^{-4} см $^{-1}$)			A , 10^{-4} см $^{-1}$	B , 10^{-4} см $^{-1}$	B_4 , 10^{-6} см $^{-1}$	g
	1%	5%	25%				
300	-58 ± 2	-57 ± 3	-56 ± 5	-91 ± 1	-91 ± 2	+6 ± 2	2.000 ± 0.005
77	-52 ± 2	-52 ± 3	-50 ± 7	-92 ± 2	-90 ± 3	+7 ± 2	2.000 ± 0.005
4.2	-49 ± 3	-48 ± 4	-49 ± 7	-92 ± 2	-90 ± 3	+7 ± 3	2.000 ± 0.008

Знак B_2^0 выбран отрицательным на основе сравнения интенсивностей переходов ($+5/2 \rightleftharpoons +3/2$) и ($-5/2 \rightleftharpoons -3/2$) при 300 и 4.2° К. Знак A определили исходя из различия средних значений расстояний между сверхтонкими линиями для тех же переходов.

Вследствие уширения линий точность измерений понижается как при увеличении концентрации, так и при понижении температуры. Значение параметра B_4^0 не превышает ошибки эксперимента.

В результате рентгенографических исследований [1] было высказано предположение, что кристалл $ZnZrF_6 \cdot 6H_2O$ изоструктурен кристаллу $FeSiF_6 \cdot 6H_2O$, который относится к группе симметрии $R\bar{3}m$. В элементарную ячейку кристалла входят два типа октаэдров фтора и молекул воды. Один тип октаэдров фтора получается из другого поворотом на 54°, а октаэдров молекул воды — на 18° относительно тригональной оси искажения элементарной ячейки [2].

Но в таком случае при промежуточных ориентациях внешнего магнитного поля по отношению к главным осям кристаллического поля должно наблюдаться расщепление или по крайней мере уширение линий сверхтонкой структуры [3].

Для двух октаэдров, которые развернуты по отношению друг к другу на $(60^\circ - \beta)$, величина расщепления определяется выражением

$$\delta H = \frac{B_4 \sqrt{2}}{g\beta} \left[\pm \frac{20}{3} + \frac{B_2^0}{g\beta H} (70 \sin^2 \theta - 50) - \frac{B_4 - B_4^0}{g\beta H} (9 \cos^4 \theta - 7.8 \cos^2 \theta + 2.8) \right] \times$$

$$\times \sin^2 \theta \cos \theta \sin 3\varphi \cos \frac{3\beta}{2}, \quad (2)$$

где θ, φ — углы внешнего магнитного поля по отношению к осям октаэдрического кристаллического поля.

Величина ΔH достигает максимума при $\theta \approx 60^\circ$ и при $\varphi = 0, 30, 60^\circ$ и т. д. (начало отсчета по φ совпадает с одним из максимумов). В нашем случае из-за наложения сигналов при $\theta = 60^\circ$ более удобно проводить анализ при $\theta = 50^\circ$. Измерения показали, что ширины линий в пределах ошибки эксперимента не изменяются. Из формулы (2) видно, что это возможно только при $60^\circ - \beta < 3^\circ$. Следовательно, если октаэдры молекул воды и развернуты относительно тригональной оси, величина разворота не превышает 3° . Не исключено также, что кристалл вообще относится не к симметрии $R\bar{3}m$, а принадлежит, как и кристалл $ZnSiF_6 \cdot 6H_2O$, к типу симметрии $R\bar{3}$.

Согласно работе [4], для параметра аксиального расщепления B_2^0 имеем выражение:

$$B_2^0 = \frac{1}{3} (0.095M - 0.189N) \cdot 10^{-4}, \quad (3)$$

где $M = er^2 M'$, $N = er^4 N'$. В нашем случае M' и N' запишутся в виде:

$$\left. \begin{aligned} M' &= -18 \left(\frac{\mu}{a^3} \right) \cos \alpha, \\ N' &= \frac{25}{27} \frac{\mu}{a^5} [35 \cos^2 \alpha - 10 \cos \alpha - 7 \pm 7(1 - \cos \alpha) \sqrt{1 + \cos \alpha - 2 \cos^2 \alpha}]. \end{aligned} \right\} \quad (4)$$

Здесь μ — дипольный момент молекул воды, находящихся на расстоянии a от магнитного иона; α — угол между ионом Mn (II) и двумя молекулами воды, лежащими в плоскости, перпендикулярной к тригональной оси водного октаэдра; r^2 и r^4 равны

$$r^2 = \int_0^\infty r^4 R_{3d}(r) R_{4s}(r) dr,$$

$$r^4 = \int_0^\infty r^6 R_{3d}^2(r) dr,$$

где R_{3d} и R_{4s} — радиальные функции $3d$ - и $4s$ -электронов. Если положить $\bar{r}^2 = 0.43 \cdot 10^{-16} \text{ см}^2$, $\bar{r}^4 = 0.43 \cdot 10^{-32} \text{ см}^4$, $a = 2.35 \text{ \AA}$ [5], а величину дипольного момента оценить из соотношения $Dq = 1000 \text{ см}^{-1} = 5/6 e\mu (r^4/a^6)$ и решить уравнение (4) относительно α , то получаем

$$\alpha (4.2, 77, 300^\circ \text{ K}) \approx 89^\circ.$$

Иначе говоря, октаэдр молекул воды, окружающий ион Mn (II) в матрице $ZnZrF_6 \cdot 6H_2O$, незначительно вытянут вдоль тригональной оси, совпадающей с осью искажения элементарной ячейки.

Л и т е р а т у р а

- [1] Р. Л. Давидович, Т. Ф. Левчишина, Т. А. Кайдалова, Ю. А. Буслеев. Изв. АН СССР, Неорг. матер., 6, 493, 1970.
- [2] W. C. Hamilton. Acta. Cryst., 15, 353, 1962.
- [3] P. Mialhe, A. Briguët, A. Erbeia. Sol. State Commun., 9, 755, 1971.
- [4] А. М. Леушин. Сб. «Парамагнитный резонанс», Изд. КГУ, 42, 1964.
- [5] T. Aгакawa. J. Phys. Soc. Japan, 17, 705, 1962.

Казанский физико-технический
институт АН СССР
Институт химии ДВНЦ
АН СССР

Поступило в Редакцию
17 октября 1974 г.