

*Солтобекова Н.С., Кидибаев М.М., Шаршеев К., Мамытбеков У.К., Рысмендеева А.*

**ЭЛЕКТРОННЫЙ ПАРАМАГНИТНЫЙ РЕЗОНАНС ИОНОВ  $Mn^{2+}$   
В МОНОКРИСТАЛЛАХ  $LiNaSO_4$**

*Солтобекова Н.С., Кидибаев М.М., Шаршеев К., Мамытбеков У.К., Рысмендеева А.*

**$LiNaSO_4$  МОНОКРИСТАЛЛЫНДАГЫ  $Mn^{2+}$  ИОНДОРУНУН ЭЛЕКТРОНДУК  
ПАРАМАГНИТТИК РЕЗОНАНСЫ**

*N.S. Soltobekova, M.M. Kidibaev, K. Sharsheev, U.K. Mamytbekov, A. Rysmendeeva*

**ELECTRON PARAMAGNETIC RESONANCE OF  $Mn^{2+}$   
IN  $LiNaSO_4$  SINGLE CRYSTALS**

УДК:548.3, 549.76

*При комнатной температуре исследованы спектры электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) кристаллов  $LiNaSO_4$  с примесью двухвалентного марганца. Установлено что, наблюдаемый спектр обусловлен ионами  $Mn^{2+}$  находящимися в высокоспиновом состоянии. На основе анализа спектра ЭПР и вычисления  $g_{эфф}$  факторов показано, что примесный ион  $Mn^{2+}$  в решетке  $LiNaSO_4$  замещает катионы  $Na^+$  с компенсацией заряда с образованием катионных вакансий. Вид спектра соответствует ионам  $Mn^{2+}$  находящимся в кристаллическом поле ромбической или более низкой симметрии.*

**Ключевые слова:** кристаллическая структура, кристаллическое поле, температура, эксперимент.

*Бөлмөлүк температурада эки валенттүү марганец кошулмалуу  $LiNaSO_4$  кристаллынын ЭПР спектри изилденди. Байкалган спектр жогорку спиндүү  $Mn^{2+}$  иондору менен шартталаары аныкталды. ЭПР спектрин талдоонун жана  $g_{эфф}$  факторлорун эсептөөнүн негизинде  $Mn^{2+}$  кошулма иону  $LiNaSO_4$  торчосунда  $Na^+$  катионунун зарядды катиондук вакансияны пайда кылуу менен тендеп алмаштыраары көргөзүлдү. Спектрдин түрү ромдук же андан да төмөнкү симметриядагы кристаллдык талаада жайгашкан  $Mn^{2+}$  иондоруна тиешелүү.*

**Негизги сөздөр:** кристаллдык түзүлүш, кристаллдык талаа, температура, эксперимент.

*At room temperature spectra of electron paramagnetic resonance  $LiNaSO_4$  crystals doped with divalent manganese. It has been established that the observed spectrum is due to  $Mn^{2+}$  ions located in the high-spin state. Based on the analysis of the EPR spectrum and calculate  $g_{eff}$  factors shows that the impurity  $Mn^{2+}$  ion in reschetke  $LiNaSO_4$  replace  $Na^+$  cations with charge compensation with the formation of cation vacancies. View of the spectrum corresponds to  $Mn^{2+}$  ions in a crystal field rhombic or lower symmetry.*

**Key words:** crystal structure, crystal field, the temperature of the experiment.

**Введение**

Для исследования ЭПР необходимо, чтобы в исследуемом образце присутствовали неспаренные электроны. В общем случае в чистом материале такие электроны отсутствуют, но они могут быть введены путем преднамеренного введения парамагнитных веществ, например, ионов переходных металлов таких как  $Mn^{2+}$  или радиационным воздействием.

Обычным валентным состоянием марганца в синтетических и природных минералах является  $Mn^{2+}$ . В этом состоянии он имеет электронную конфигурацию  $3d^5$ . Такая конфигурация, соответствующая наполовину заполненной  $d^5$  – оболочке, является особенно стабильной. Поведение уровней  $d^5$ – ионов в кристаллическом поле отличается следующими особенностями.

Распределение пяти d-электронов иона марганца по орбиталам зависит от величины расщепления уровней в кристаллическом поле. Возможны два состояния  $Mn^{2+}$ - «высокоспиновое» и «низкоспиновое». В высокоспиновом состоянии выполняется правило Хунда, т.е. электроны расположены так, что их спины параллельны друг другу и общий спин иона  $S=5/2$ . В низкоспиновом состоянии четыре d-электрона будут спариваться и ион может рассматриваться как ион с одним неспаренным электроном и спином  $S=1/2$ .

Спектры ЭПР высокоспиновых ионов  $Mn^{2+}$  являются довольно сложными, обладают как тонкой, так и сверхтонкой структурой. Ввиду удаленности возбужденных состояний от основного g-факторы в этом случае очень близки к g-фактору свободного электрона. Весьма малое спин-орбитальное взаимодействие с возбужденными состояниями обуславливает регистрацию спектра ЭПР до довольно высоких температур (от комнатной до  $800^{\circ}C$ ).

Спектры ЭПР низкоспиновых ионов  $Mn^{2+}$  резко отличаются от высокоспиновых. Тонкая структура в этом случае отсутствует, g-фактор существенно анизотропен и его значения сильно отличаются от чистого спинового.

Поскольку ион  $Mn^{2+}$  имеет характерный спектр ЭПР, который легко наблюдается в широком интервале температур, он часто используется в качестве радиозонда при изучении свойств и структуры различных дефектов в кристаллах.

**Структура кристалла.**

Кристаллическая структура  $LiNaSO_4$  определена Хилму [1]. Рентгенографическими исследованиями установлено, что  $LiNaSO_4$  имеет ось третьего порядка, обладает пространственной группой  $P31c(C_{4v}^3)$ , параметры элементарной ячейки равны

$a=7,64\text{\AA}$ ,  $c=9,76\text{\AA}$ ; в элементарной ячейке имеется шесть молекул  $\text{LiNaSO}_4$ .

Более точные и подробные сведения о структуре  $\text{LiNaSO}_4$  приведены в работе Морозина и Смита [2]. По данным авторов [2]  $\text{LiNaSO}_4$  относится к тригональной сингонии и обладает пространственной группой  $R31c-C^4_3$ , параметры элементарной ячейки  $a=7,627\text{\AA}$ ,  $b=7,627\text{\AA}$ ,  $c=9,8579\text{\AA}$ ;  $\alpha=\beta=90^\circ$ ,  $\gamma=120^\circ$ ;  $Z=6$ .

Три кристаллографически различные группы расположены вокруг двух различных осей третьего порядка. Кристаллы  $\text{LiNaSO}_4$  обладают пьезоэлектрическими свойствами.

### Эксперимент

Монокристаллы  $\text{LiNaSO}_4$  с примесью марганца ( $\text{Mn}^{2+}$ ) были выращены при температуре  $40^\circ\text{C}$  медленным испарением смешанных водных растворов сульфатов и соответствующих щелочных металлов, при этом состав получаемого кристалла зависит от соотношения компонентов используемого раствора. Используемые в экспериментах монокристаллы  $\text{LiNaSO}_4$  выращены из насыщенного водного раствора, содержащего в 100 граммах 18,3г  $\text{Li}_2\text{SO}_4$  и 14,7  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , в который было добавлено несколько капель серной кислоты. Примесь марганца добавлялось в исходный раствор в виде  $\text{MnSO}_4$  в количестве 10,15 и 20г/л. ЭПР исследования проводились на Радиоспектрометрах РЭ-1306 и РЭ-1307 работающих в трехсантиметровом диапазоне. Размеры используемых кристаллов были равны  $4\times 4\times 3\text{мм}^3$ . Для измерения напряженности магнитного поля применялись измерители магнитной индукции Ш1-1, Ш1-8 и частотомер ЧЗ-44. В качестве эталона использовался ДФПГ с  $g=2,0036$  или калиброванный образец для ЭПР-спектроскопии на основе двухвалентного марганца в окиси магния. Угловые зависимости ЭПР линий сняты в кристаллофизических плоскостях «ав\*», «в\*с» и «са».

### Результаты и обсуждение

$\text{Mn}^{2+}$  имеет конфигурацию  $3d^5$ ; согласно правилу Хунда, основным состоянием является  $^6S_{5/2}$ . В кристаллическом поле низкой симметрии основное состояние расщепляется на три крамеровских дублета. Внешнее магнитное поле снимает вырождение дублетов, что дает шесть уровней энергии. Спектр ЭПР  $\text{Mn}^{2+}$ -центра должен состоять из пяти анизотропных переходов тонкой структуры ( $\Delta M_S=\pm 1$ ). Ядерный спин  $^{55}\text{Mn}$  (естественное содержание 100%) равен  $5/2$ . Таким образом, сверх тонкая структура состоит из 6 линий равной интенсивности ( $\Delta m=0$ ) для каждого перехода тонкой структуры.

Для произвольной ориентации кристалла спектр ЭПР состоит из большого числа линий, соответствующих разрешенным и запрещенным переходам. Вид спектра сильно упрощается при ориентации кристалла  $H//a$ ,  $H//v^*$  и  $H//c$ .

На рис. 1 представлен спектр ЭПР кристалла  $\text{LiNaSO}_4:\text{Mn}^{2+}$  зарегистрированный при ориентации  $H//a$  в плоскости ав\*.

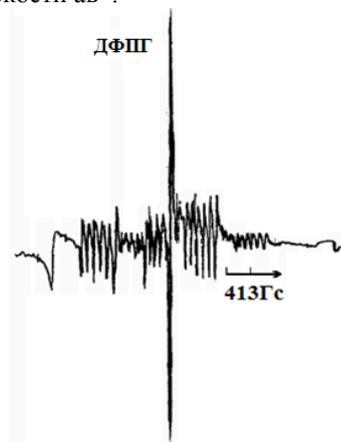


Рис. 1. Спектр ЭПР кристалла  $\text{LiNaSO}_4:\text{Mn}^{2+}$ , зарегистрированный при ориентации  $H//a$ ,  $T=300\text{K}$ .

Практически такой же вид спектр имеет вид при ориентациях  $H//v^*$  и  $H//c$ , хотя ширина спектра при таких ориентациях несколько отличается (рис.2, рис.3). Спектр состоит из пяти линий, соответствующих пяти переходам в ионе  $\text{Mn}^{2+}$ ; каждая из этих пяти линий расщеплена на шесть компонент сверхтонкой структуры. При отклонении на несколько градусов от ориентаций  $H//a$ ,  $H//v^*$  и  $H//c$  спектр значительно усложняется, так как каждая из линий расщепляется.

Расщепление линий на несколько компонент свидетельствует о том, что ионы  $\text{Mn}^{2+}$  в кристалле  $\text{LiNaSO}_4$  расположены в несколько магнитно неэквивалентных положениях, различающихся ориентаций в кристаллической решетке.

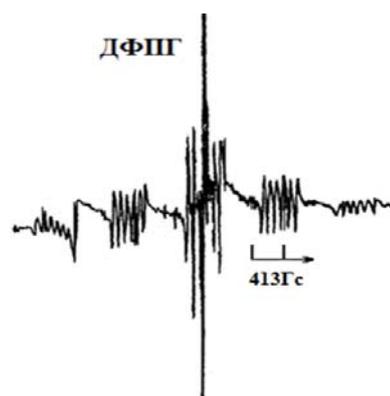


Рис. 2. Спектр ЭПР кристалла  $\text{LiNaSO}_4:\text{Mn}^{2+}$ , зарегистрированный при ориентации  $H//v^*$ ,  $T=300\text{K}$ .

Для определения параметров спин гамильтониана и числа ориентационно неэквивалентных центров необходимо исследовать угловые зависимости положения линий спектра в трех взаимно ортогональных плоскостях  $av^*$ ,  $v^*c$  и  $sa$ , однако из за сложности спектров провести такое исследование не удается. Поэтому мы определили только эффективные значения  $g$ -фактора при трех ориентациях, при

которых спектр имеет наиболее простой вид. Эффективные значения  $g$ -фактора, определенные по центру спектра, равны: при  $H//a$   $g_{\text{эфф}}^a=2,0207$ , при  $H//b^*$  и  $H//c$   $g_{\text{эфф}}^{b^*}=g_{\text{эфф}}^c=g_c=2,0023$ . При  $H//a$  расстояние между линиями спектра, равно  $3512$  Гс, расстояние между компонентами сверхтонкой структуры  $95\pm 5$  Гс, при  $H//b^*$  и  $H//c$  расстояние между крайними линиями спектра увеличивается до  $4670$  Гс. Соотношение интенсивности пяти линий тонкой структуры составляет следующий ряд  $1:4:15:4:1$ .

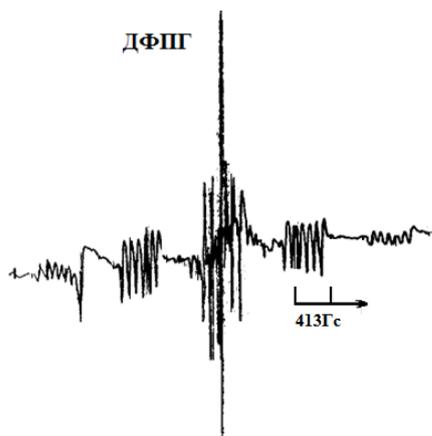


Рис. 3. Спектр ЭПР кристалла  $\text{LiNaSO}_4:\text{Mn}^{2+}$ , зарегистрированный при ориентации  $H//c$ ,  $T=300\text{K}$ .

В приближении первого порядка основное состояние  ${}^6S_{5/2}$  иона  $\text{Mn}^{2+}$  не должно было бы взаимодействовать с кристаллическим полем; в таком случае спектр должен был бы состоять из единственной линии с чисто спиновым  $g$ -фактором равным  $2,0023$ . Обычно значения  $g$ -фактора для  $\text{Mn}^{2+}$  очень близки к чисто спиновому значению. Например для  $\text{Mn}^{2+}$  в  $\text{CdF}_2$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{KMgF}_3$   $g$ -фактор отличается от  $g_c$  только в четвертом десятичном знаке. В приближении более высокого порядка совместное действие градиента электрического поля и спин-спинового взаимодействие расщепляет энергетические уровни, и реальный спектр иона  $\text{Mn}^{2+}$  становится довольно сложным, обладающим как тонкой, так и сверхтонкой структурой. Определенное теоретически отношение интенсивности линий тонкой структуры должно быть равно  $5:8:9:8:5$ . Линии сверх тонкой структуры, обусловленные взаимодействием с ядром марганца со спином  $I=5/2$ , имеют одинаковую интенсивность, так как вследствие малой величины расщепления между подуровнями сверхтонкого взаимодействия эти под уровни при не слишком низких температурах одинаково заселены.

Как видно из приведенных рисунков, линии сверхтонкой структуры имеют практически одинаковую интенсивность, что согласуется с теоретическими предсказаниями. Однако соотношение интенсивности линий тонкой структуры заметно отличается от определенного теоретически. Как отмечалось выше из-за сложности спектра детальное исследование спектров электронного парамагнитного резонанса этих кристаллов в трех плоскостях не удается,

можно сделать лишь некоторые предположения, объясняющие отклонения соотношения интенсивностей линий тонкой структуры от предсказанного теоретически. Можно предположить, что наряду с основными центрами, расположенными в ориентационно неэквивалентных положениях, в кристалле имеется некоторое количество ионов  $\text{Mn}^{2+}$ , расположенных в магнитно неэквивалентных положениях. Поскольку спектр обусловленный ионами  $\text{Mn}^{2+}$  в таких положениях, также будут иметь тонкую и сверхтонкую структуры, т. е. может состоять по меньшей мере из 30 линий, вполне возможно, что некоторые из этих линий будут совпадать по положениям с линиями, обусловленными основными центрами. В таком случае интенсивности этих линий будут складываться, и отклонение суммарных интенсивностей этих линий будет отличаться от определенного теоретически.

Несколько ранее нами были исследованы спектры оптического поглощения ионов  $\text{Mn}^{2+}$  в  $\text{LiNaSO}_4$  [3]. Обнаруженные в центре примесных кристаллов полосы с максимумами при  $220$  и  $280$  нм нами были приписаны к ионам  $\text{Mn}^{2+}$  замещающих катионов  $\text{Na}^+$  в октаэдрическом окружении ионов  $\text{O}^{2-}$ . Результаты ЭПР исследований подтверждают наши заключения полученные на основе исследований спектров оптического поглощения. Действительно, изложенный выше спектр ЭПР ионов  $\text{Mn}^{2+}$  в  $\text{LiNaSO}_4$  является характерным для двухвалентного марганца находящегося в октаэдрическом окружении в кристалле. Таким образом данные полученные из оптических и ЭПР исследований, взаимно дополняют друг друга и является бесспорным доказательством замещения примесными ионами  $\text{Mn}^{2+}$  катионов  $\text{Na}^+$  в  $\text{LiNaSO}_4$ .

#### Заключение

Выращены чистые и с примесью  $\text{Mn}^{2+}$  монокристаллы  $\text{LiNaSO}_4$ .

Изучены спектры ЭПР примесных кристаллов  $\text{LiNaSO}_4:\text{Mn}^{2+}$  при комнатной температуре. Линии наблюдаемые в спектре ЭПР являются характерными для ионов  $\text{Mn}^{2+}$  находящегося в октаэдрическом окружении ионов  $\text{O}^{2-}$ .

Установлено, что примесные ионы  $\text{Mn}^{2+}$  в матрице  $\text{LiNaSO}_4$  замещают катионы  $\text{Na}^+$  и характеризуются следующими эффективными параметрами:

$$g_{\text{эфф}}^a=2,0207, g_{\text{эфф}}^{b^*}=g_{\text{эфф}}^c=g_c=2,0023.$$

$$A_x=A_y=A_z=95\pm 5\text{ Гс}.$$

#### Литература:

1. Hilmy M.E. Structural crystallographic relation between Sodium Sulphate and some other synthetic sulphate minerals. //The American Mineralogist. 1953.V.38, №1. P.118-135.
2. Morosin B., Smith D.L. The crystals structure Lithium Sodium Sulphate. //Acta Cryst. 1967.V.22.P.906-910.
3. Н.С. Солтобекова, М.М. Кидибаев, К. Шаршеев, У.К. Мамытбеков. Оптическое поглощение монокристаллов  $\text{LiNaSO}_4$  с примесью двухвалентного марганца. //Научный журнал физика. 2015.№1, С.70-77.

Рецензент: д.ф.-м.н. Денисов Г.С.