

УДК 537.611

ЭПР-ИССЛЕДОВАНИЕ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОГО ОРГАНИЧЕСКОГО ФЕРРОМАГНЕТИКА Na_xZnPc

А.С. МАНУКЯН

Институт физических исследований НАН Армении

(Поступила в редакцию 17 ноября 2004 г.)

Исследованы спектры электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) фталоцианина цинка, допированного натрием (Na_xZnPc) при разных значениях x ($x \approx 1$, $x \approx 3$). В обоих случаях температурные зависимости интегральных интенсивностей указывают на ферромагнитное поведение образцов. Измеренное значение температуры Кюри-Вейса $\sim 30\text{K}$. Температурные изменения g -факторов и формы линии сигнала ЭПР образцов с $x \approx 1$ рассмотрены в рамках статического и динамического эффектов Яна-Теллера.

Несмотря на то, что за последние 10-15 лет интенсивно исследуется ферромагнетизм в чисто органических соединениях, получение соединений с высокими значениями $T_{\text{Кюри}}$ остается пока нерешенной задачей [1,2]. Наиболее высокое значение $T_{\text{Кюри}}$, равное 16,1K, было получено в соединении C_{60} -TDAE [3].

В работе [4] сообщалось о ферромагнитном поведении образцов фталоцианина меди, допированных щелочными металлами – натрием и рубидием (Na_xCuPc и Rb_xCuPc). Там же описаны методы допирования, приводящие к восстановлению фталоцианинов, и приведены зависимости интегральной интенсивности ЭПР-спектров от температуры для двух различных образцов Na_xCuPc . Показано, что в образцах Na_xCuPc , в зависимости от стехиометрии (x), температура Кюри-Вейсса меняется в пределах 30–115K. Отмечено, что подобные результаты получаются также в образцах Na_xZnPc и Rb_xZnPc . В настоящей работе приводятся данные о температурной зависимости спектров ЭПР поликристаллических образцов Na_xZnPc при $x \approx 1$ и $x \approx 3$.

Для магнитных исследований был использован обычный ЭПР-спектрометр X -диапазона, являющийся наиболее информативным при определении степени восстановления МРс. Для каждого образца было определено соотношение интегральных интенсивностей ЭПР-сигнала при $T=77\text{K}$ и $T=293\text{K}$. Наиболее интересные образцы, в которых наблюдалось сильное отклонение от закона Кюри, были исследованы на радиоспектрометре JEOL-JES-PE-3X в широком интервале температур – от 3,5 до 300K.

Основные результаты ЭПР-измерений представлены на рис.1-3. Рис.1

соответствует образцам Na_xZnPc при $x \approx 1$. При $T = 77$ К наблюдается анизотропная линия с компонентами g -фактора, равными $g_x = 2,006(1)$, $g_y = 2,0031(2)$ и $g_z = 1,996(4)$. При $T \geq 150$ К анизотропия исчезает, линия сужается и при комнатной температуре наблюдается почти изотропная линия с $g_{300} = 2,0027(2)$. Интересно отметить, что высокотемпературный g -фактор практически равен усредненному низкотемпературному g -фактору: $\bar{g}_{77} = (g_x + g_y + g_z) / 3 = 2,002(1)$. Такое поведение свидетельствует о возможном влиянии статического и динамического эффектов Яна–Телера (ЭЯТ) в этих образцах [5]. Действительно, при восстановлении фталоцианинов в анионах $[\text{ZnPc}]^-$ имеет место снятие вырождения дважды вырожденной $7E_g$ молекулярной орбитали из-за ЭЯТ [6-8]. В работах [6-8] были исследованы анионы $[\text{ZnPc}]^-$ в растворе, т.е. случай ЭЯТ для изолированных молекул. В нашем случае, по-видимому, имеет место кооперативный эффект Яна–Теллера, так как концентрация анионов $[\text{ZnPc}]^-$ значительна и при комнатной температуре $c \approx 1,5 \cdot 10^{20}$ спин/г. Кроме того, отношение интегральных интенсивностей сигнала ЭПР при температурах жидкого азота и комнатной существенно отличается от закона Кюри ($I_{77}/I_{300} \approx 10$), что также указывает на сильное ферромагнитное взаимодействие в указанных образцах.

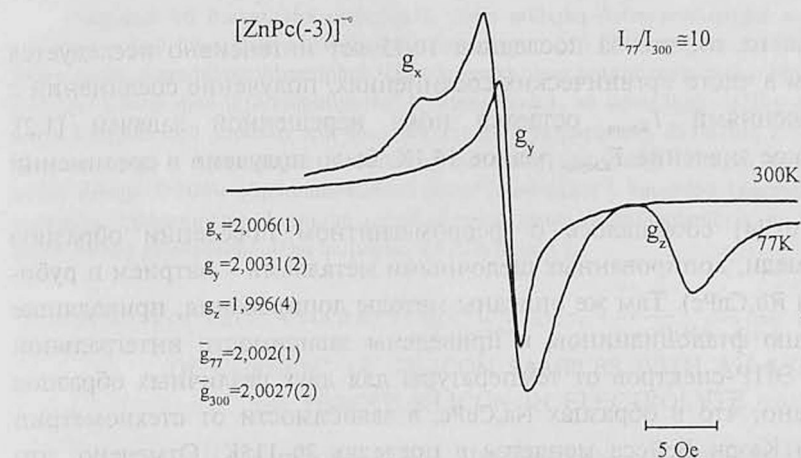


Рис.1. ЭПР спектры образцов NaZnPc при температурах 77К и 300К.

При больших степенях допирования ($x \approx 3$), когда возникают также ди- и три-анионы ZnPc , анизотропия g -фактора при низких температурах исчезает. На рис.2 приведен вид спектров ЭПР образцов Na_xZnPc при $x \approx 3$ в температурном интервале 3,5–185К, а на рис.3 представлены температурные зависимости ширины линии (ΔH) и произведения $I_{\text{ЭПР}}T$. Малые значения ширины линий ЭПР ($\Delta H \approx 1\text{э}$), очевидно, обусловлены делокализованными π -электронами, а также сильным обменным взаимодействием между ближайшими соседями. Пунктирная горизонтальная линия на рис.3 соответствует идеальному парамагнетизму с законом Кюри $I_{\text{ЭПР}}T = \text{const} = 1$ (константа нор-

мирована относительно произведения $I_{\text{ЭПР}}(185) \cdot 185$. Существенные отклонения интегральной интенсивности спектров ЭПР от закона Кюри указывают на сильное ферромагнитное взаимодействие в исследованных образцах. Из анализа кривой $I_{\text{ЭПР}}T$ следует, что температура Кюри-Вейсса равна 30К. Линейное уменьшение произведения $I_{\text{ЭПР}}T$ наблюдается при низких температурах. В случае ферромагнитного упорядочения такое поведение можно объяснить насыщением намагниченности при температурах ниже 30К.

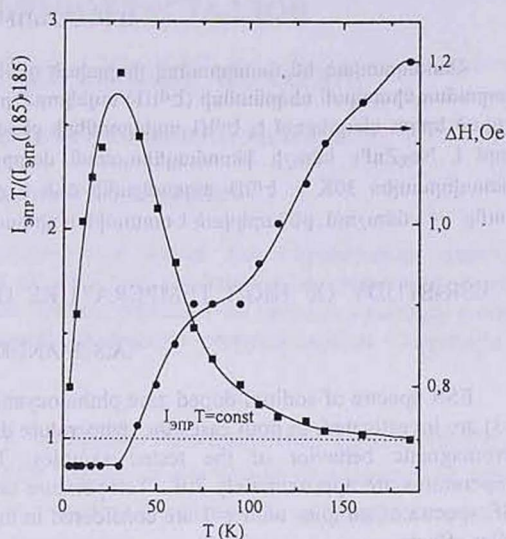
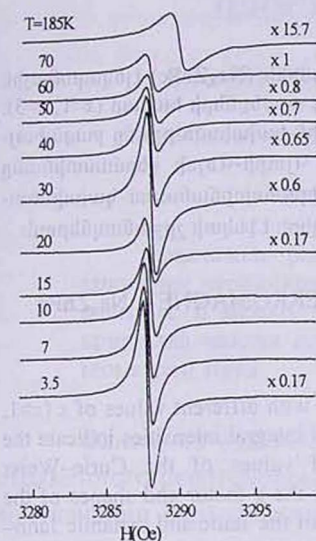


Рис.2. Спектры ЭПР Na_xZnPC , $x \approx 3$. Рис.3. Зависимости $I_{\text{ЭПР}}T$ и ΔH от температуры.

Таким образом, при допировании фталоцианина цинка щелочными металлами получают ферромагнитные соединения A_xZnPC , у которых при $x \geq 1$ температура Кюри-Вейсса заметно превосходит значения $T_{\text{Кюри}}$ всех до сих пор известных чисто органических ферромагнетиков.

Автор выражает благодарность Э.Г.Шарояну и А.Г.Малояну за полезные обсуждения и всестороннюю помощь, а также Г.Р.Асатрянцу за содействие при проведении низкотемпературных ЭПР измерений в Физ.-тех. институте им. А.Иоффе (Санкт-Петербург).

Работа поддержана грантом ANSEF №PS139-01 и грантом №00-386 Министерства Образования и Науки РА.

ЛИТЕРАТУРА

1. E. Coronado, P. Delhaes, D. Gatteschi, J.S. Miller (eds.), Molecular Magnetism: From Molecular Assemblies to the Devices. NATO ASI Series E, vol.381, Kluwer, Dordrecht, 1996.
2. M. Kinoshita, in [1], pp.449-472.
3. P.-M. Allemand et al. Science, 253, 30 (1991).
4. Э.Г.Шароян, В.Э.Шароян, А.С.Манукян, Изв. НАН Армении, Физика, 39, 337,

(2004).

5. И.Б.Берсукер, В.З.Полигер. Вибронные взаимодействия в молекулах и кристаллах. М., Наука, 1983.
6. J.Seth, D.Bocian. J. Am. Chem. Soc., **116**, 143 (1994).
7. M.G.Cory, H.Hirose, M.C.Zerner. Inorg. Chem., **34**, 2969 (1995).
8. J.Mack, M.J.Stillman. J. Porphyrins and Phthalocyanines, **5**, 67 (2001).

Na_xZnPc ԲԱՐՉՐ ՋԵՐՄԱՍՏԻՃԱՆԱՅԻՆ ՕՐԳԱՆԱԿԱՆ ՖԵՌՈՄԱԳՆԵՏԻԿ ԷՊՈՒ ՀԵՏԱԶՈՏՈՒԹՅՈՒՆԸ

Ա.Ս. ՄԱՆՈՒԿՅԱՆ

Հետազոտված են մատրիումով լեզիրված ցինկի ֆտալոցիանինի (Na_xZnPc) էլեկտրոնային պարամագնիսական ռեզոնանսի (ԷՊՈ) սպեկտրները x -ի տարբեր արժեքների համար ($x \approx 1$, $x \approx 3$): Նշված երկու դեպքերում էլ ԷՊՈ սպեկտրների ջերմաստիճանային կախվածությունը բացահայտում է Na_xZnPc մնուլի ֆեռոմագնիսական վարքը: Չափված Կյուրի-Վեյսի ջերմաստիճանը մոտավորապես 30K է: ԷՊՈ ազդանշանի ձևի և g -ֆակտորի ջերմաստիճանային կախվածությունը՝ $x \approx 1$ մնուլում, քննարկված է ստատիկ և դինամիկ Յան-Թելլերի էֆեկտի շրջանակներում:

ESR-STUDY OF HIGH TEMPERATURE ORGANIC FERROMAGNET Na_xZnPc

A.S. MANUKYAN

ESR spectra of sodium-doped zinc phthalocyanines Na_xZnPc with different values of x ($x \approx 1$, $x \approx 3$) are investigated. In both cases the temperature dependences of integral intensities indicate the ferromagnetic behavior of the tested samples. The measured values of the Curie-Weiss temperatures are approximately 30K. Temperature dependences of the g -factor and shapes of the ESR spectra of samples with $x \approx 1$ are considered in the framework of the static and dynamic Jahn-Teller effects.