

©1993

ОБЛАСТЬ СУЩЕСТВОВАНИЯ НИЗКОСИММЕТРИЧНОЙ ФАЗЫ КРИСТАЛЛА $\text{MgSiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ПО ДАННЫМ ЭПР Mn^{2+} ПРИ ВЫСОКИХ ДАВЛЕНИЯХ

И.М.Крыгин, Г.Н.Нейло, А.Д.Прохоров

На основании ЭПР-исследований $\text{Mn}^{2+}:\text{MgSiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ установлены особенности низкосимметричной фазы исследуемого соединения. Показано, что при понижении температуры уменьшаются аксиальные искажения и нарастают более низкосимметричные. Существенно уменьшается угол разворота октаэдров воды, находящихся в одной элементарной ячейке. Определены все параметры спинового гамильтониана при температурах 297, 77, 4.2 К. Обнаружена широкая область сосуществования низкосимметричной и высокосимметричной фаз при всестороннем сжатии.

1. В кристаллах с общей формулой $\text{ABF}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$, к которым относятся фторосиликаты, с изменением температуры или давления наблюдается ряд структурных фазовых переходов. Детальные исследования фаз для некоторых кристаллов в основном при атмосферном давлении проведены в [1-3]. В [4-6] определены границы фазовых равновесий в P - T плоскости. В исследуемом кристалле существуют три фазы. Это фаза I, возникающая только при высоком давлении ($P > 2.3$ кбар, $T=300$ К), а также фазы II и III, симметрия которых установлена при нормальном давлении [3]: для фазы II — $R\bar{3}m$, для фазы III — $P2_1/c$. Границы равновесия фаз I и II установлены для температур выше 240 К [5].

Используемые в указанных работах методы не позволяют сделать выводы о симметрии фаз, возникающих при высоком давлении. Частично решить эту задачу позволяет метод ЭПР. Так, в предыдущей нашей работе [7] в кристалле $\text{MgSiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ была исследована фаза I, возникающая только при высоком давлении ($P > 2.3$ кбар, $T = 300$ К), и было установлено, что она идентична структуре кристалла $\text{ZnSiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ с симметрией $R\bar{3}$.

Целью настоящей работы является исследование фазы III с помощью ЭПР ионов Mn^{2+} в широком температурном интервале, а также установление границ устойчивости между фазами I и III. Следует отметить, что фаза III ранее исследовалась методом ЭПР при атмосферном давлении в работах [8-10], но в этих работах имеются значительные расхождения в интерпретации спектров ЭПР Mn^{2+} в этой фазе.

2. Исследуемые монокристаллы $\text{MgSiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ с примесью 1% Mn^{2+} выращивались из водного раствора двумя способами: путем медленного

охлаждения в термостате от 40 до 29° С и путем выпаривания раствора при комнатной температуре. В первом случае кристаллы выросли в фазе II и имели хорошо выраженную огранку в виде шестигранной призмы, что позволяло их легко ориентировать. Во втором способе кристаллизация происходила в фазе III и кристаллы огранки не имели. По остальным свойствам образцы не отличаются и легко раскалываются по плоскостям, параллельным оси C_3 .

Измерения спектров ЭПР проводились на супергетеродинном спектрометре 3-сантиметрового диапазона, приспособленном для исследования при высоких давлениях [11,12]. Исследуемый образец помещается в резонатор из лейкосапфира, расположенный в изготовленном из бериллиевой бронзы сосуде высокого давления. Передающая давление среда — смесь трансформаторного масла с керосином — обеспечивает достаточную гидростатичность давления. Связь резонатора с волноводным трактом осуществляется тонким коаксиалом. Давление во всем диапазоне температур измеряется манганиновым датчиком одновременно с измерением температуры с помощью калиброванного медного термометра сопротивления. Для установки необходимой температуры образца на сосуд высокого давления намотан нагреватель из вихрома, а вся конструкция, изолированная тонким вакуумным промежутком, помещается в жидкий азот.

3. В соответствии с рентгеноструктурными данными [3] при атмосферном давлении в области 300 К исследуемое соединение находится в низкосимметричной фазе с пространственной группой симметрии $P2_1/c$. В кристалле три домена, каждый из которых содержит две неэквивалентные позиции. Поэтому в спектре ЭПР наблюдаются шесть неэквивалентных парамагнитных центров, имеющих одинаковые магнитные характеристики. При направлении внешнего магнитного поля вдоль оси C_3 , соответствующей направлению ребра шестигранной призмы, все шесть спектров от ионов Mn^{2+} совпадают.

Интенсивность линий ЭПР от различных доменов сильно различается из-за неодинаковости их объемов, зависящих от наличия механических напряжений, возникающих как из-за собственной неоднородности кристалла, так и от внешних воздействий, например от склейки кристалла с подложкой. В достаточно маленьком и тонком (1–2 мм) образце можно получить спектр от одного домена.

Низкосимметричный спектр ЭПР Mn^{2+} в фазе III описывается следующим спиновым гамильтонианом:

$$\hat{H} = g\beta H \cdot \hat{S} + 1/3b_2^0 O_2^0 + 1/3b_2^0 O_2^2 + 1/60b_4^0 O_4^0 + A\hat{S} \cdot \hat{I}.$$

Параметры спинового гамильтониана находились из угловой зависимости спектра на ЭВМ. Введение анизотропии g -фактора и сверхтонкого взаимодействия, а также более низкосимметричных членов кристаллического поля типа b_4^3 не влияет значительно на результат расчета. Поэтому можно считать, что в пределах ошибки эксперимента g -фактор и сверхтонкое взаимодействие изотропны, а $b_4^3 = 0$.

В таблице представлены все значимые параметры спин-гамильтониана, определенные при трех температурах: 273, 77, 4.2 К. Угол θ отсчитывается от оси Z спектра к псевдооси C_3 , где все шесть спектров совпадают, а угол φ характеризует угловое расстояние между экстремальными положениями спектра в одном домене в плоскости, перпендикулярной оси

T, K	g	b_2^0	b_2^2	b_4^0	A	θ	φ
		10^{-4} см^{-1}					
293	1.998 ± 0.003	$-279 - 0.98 \text{ P}$	$-96.0 + 10.4 \text{ P}$	-2.4 ± 0.1	-90.3 ± 0.1	7.7 ± 0.5	30 ± 1
77	1.996 ± 0.003	-266.4 ± 0.3	-105.2 ± 7.1	-2.7 ± 0.1	-90.8 ± 0.1	7.2 ± 0.5	18 ± 1
4.2	1.996 ± 0.003	-261.3 ± 0.3	-131 ± 6.3	-2.7 ± 0.1	-90.9 ± 0.1	7.2 ± 0.5	13 ± 1

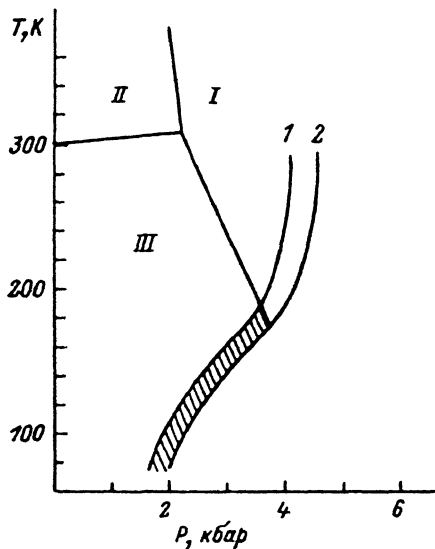
C_3 . От давления угол θ практически не изменяется, в то время как угол φ существенно уменьшается с понижением температуры.

Обращалось особое внимание на определение знака b_2^0 в фазе III, поскольку в [9] знак определен положительный, а в [10] — отрицательный. Прямым способом определения знака является сравнение интенсивностей низкополевой и высокополевой линии спектра поглощения [13] при различных температурах. На частоте 9.2 ГГц соотношение интенсивностей первой и последней по полю линий спектра при комнатной температуре равно 1.4, а при температуре жидкого гелия — 2.3. При комнатной температуре соотношение должно быть близким к единице, но из-за разных ширин линий, относящихся к переходам $(+5/2, +3/2 >)$ и $(-5/2, -3/2 >)$, несколько отличается от этой величины. Для того чтобы не оставалось сомнений в правильности определения знака, изменения были проведены на частоте 140 ГГц. Соотношение интенсивностей тех же линий больше 100, что однозначно указывает на отрицательный знак параметра b_2^0 . Знаки остальных параметров кристаллического поля и сверхтонкого взаимодействия связаны со знаком b_2^0 , что отражено в таблице.

Необходимо отметить следующие особенности изучаемого спектра Mn^{2+} : увеличение как давления, так и температуры приводит к возрастанию параметра b_2^0 и уменьшению параметра b_2^2 . Однако на параметр b_4^0 , характеризующий кубическую составляющую начального расщепления, на g-фактор и константу сверхтонкого взаимодействия всестороннее сжатие заметного влияния не оказывает.

Поскольку в настоящее время не известны упругие свойства и рентгеноструктурные данные кристалла в фазе III при высоких давлениях, нельзя сделать заключения об изменении геометрии ближайшего окружения. Однако некоторые качественные выводы могут быть получены. Согласно [14], отрицательный знак параметра b_2^0 в тригональном кристалле $ZnSiF_6 \cdot 6H_2O$ соответствует октаэдру, растянутому вдоль оси C_3 . Определяющим расщепление спинового мультиплетта Mn^{2+} в фазе III кристалла $MgSiF_6 \cdot 6H_2O$ является также параметр b_2^0 . Поэтому можно предположить, что деформация кристалла, полученная в результате всестороннего сжатия, приводит к относительному растяжению, в результате охлаждения — к сжатию водного октаэдра.

4. Эксперимент по определению границы между фазами I и III проводился следующим образом. Сначала при комнатной температуре создавалось необходимое давление. Затем осуществлялось медленное охлаждение с одновременным измерением температуры и давления, которое довольно существенно уменьшается (примерно на 2.6 кбар при охлаждении до 77 K) из-за различия в температурной сжимаемости материала



Фазовая P - T диаграмма кристалла $\text{MgSiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

Фазы: I — симметрия $R\bar{3}$, II — $R\bar{3}m$, III — $P2_1/c$.

сосуда высокого давления и жидкости, передающей давление. Во время охлаждения регистрируется спектр ЭПР Mn^{2+} и по его изменению фиксируется точка перехода.

Проведена серия опытов с различными начальными давлениями. На рисунке линиями 1, 2 представлены две наиболее важные траектории изменения давления в СВД при охлаждении. а) При малых начальных давлениях (левее линии 1) на границе фаз I и III происходит стремительный переход в низкосимметричную фазу, причем область сосуществования двух фаз не превышает 1° . б) При высоких начальных давлениях (правее кривой 2) во всем температурном диапазоне наблюдается спектр только от высокосимметричной фазы I. в) При промежуточных давлениях наблюдается следующая картина. По мере охлаждения (в области 190 К) на границе фазового перехода наряду со спектром, характерным для фазы I, в узком температурном диапазоне ($T < 1$ К) появляется спектр от фазы III. При дальнейшем охлаждении наблюдается широкая область сосуществования (на рисунке заштрихована). По давлению область сосуществования 0.6 кбар, по температуре — 190 К. Внутри области сосуществования наблюдается перераспределение интенсивностей спектров, принадлежащих разным фазам. На границе со стороны меньшего давления соотношение 1:1, при увеличении давления соотношение изменяется в пользу фазы I, вблизи правой границы заштрихованной области соотношение 1:10.

Если предположить, что фаза III существует в ограниченном диапазоне давлений и температур, как это имеет место во фторосиликате железа [6], то в фазу III из фазы I можно попасть тремя способами: при постоянном давлении (от 2 до 3.5 кбар) со стороны высоких температур, при постоянном давлении (от атмосферного до 3.5 кбар) со стороны низких температур, при постоянной средней температуре (верхняя граница 300 К, нижняя граница еще не установлена) со стороны высоких давлений. Ниже температуры 190 К и давлении меньше 3.5 кбар кристалл находится в

метастабильной области, где то или иное состояние может реализоваться в зависимости от траектории на $P-T$ плоскости, по которой образец попадает в заданную точку. Поскольку в описываемом эксперименте мы не вольны задавать траекторию, то может оказаться, что в граничной области одна часть образца либо из-за неоднородности кристалла, либо из-за негидростатичности давления будет находиться в одной фазе, а другая часть образца будет находиться в другой фазе и такое состояние как бы замораживается вплоть до самых низких температур, что и наблюдается в данной работе и в работах [15,16].

Таким образом, проведенные эксперименты позволили установить особенности низкосимметричной фазы кристаллов $MnSiF_6 \cdot 6H_2O$ и определить границы ее существования.

В заключение авторы благодарят С.Н.Лукина за эксперимент, проведенный на высокой частоте, и В.И.Каменева за обсуждение результатов, а также Л.Ф.Черныш за выращивание качественных монокристаллов.

Работа финансируется из фонда фундаментальных исследований ГКНТ Украины.

Список литературы

- [1] Jehanno G., Varret R. // Acta Cryst. 1979. V. 35A. N 6. P. 912-916.
- [2] Ray S., Zalkin A., Templeton H. // Acta Cryst. 1973. V. 29B. N 12. P. 2741-2747.
- [3] Syojama S., Osaki K. // Acta Cryst. 1972. V. 28B. N 8. P. 2626-2627.
- [4] Горев М.В., Флеров И.Н., Александров К.С. // ФТТ. 1991. Т. 33. № 7. С. 1957-1962.
- [5] Горев М.В., Флеров И.Н., Александров К.С. // ФТТ. 1991. Т. 33. № 7. С. 2210-2212.
- [6] Асадов С.К., Завадский Э.А., Каменев В.И., Тодрис Б.М. // ФНТ. 1990. Т. 16. № 12. С. 1584-1587.
- [7] Нейло Г.Н., Прохоров А.Д. // ФТТ. 1993. Т. 35. № 3. С. 748-751.
- [8] Arakawa T. // J. Phys. Soc. Jap. 1954. V. 9. N 5. P. 790-794.
- [9] Misra S.K., Kahrisi M. // Sol. St. Comm. 1983. V. 45. N 11. P. 790-794.
- [10] Зиатдинов А.М., Курявый В.Г., Лавинович Р.А. // ФТТ. 1985. Т. 27. № 7. С. 2152-2154.
- [11] Нейло Г.Н., Прохоров А.Д., Цинцадзе Г.А. // ЖЭТФ. 1977. Т. 72. № 3. С. 1081-1086.
- [12] Нейло Г.Н., Прохоров А.Д., Цинцадзе Г.А. // А.С. 693232 СССР, М. Кл. G01 № 27/28. Открытия, изобретения. 1979. № 39. С. 146.
- [13] Абрагам А., Блини Б. Электронный парамагнитный резонанс переходных металлов. М.: Мир, 1972. С. 652.
- [14] Васюков В.Н., Лукин С.Н., Цинцадзе Г.А. // ФТТ. 1979. Т. 21. № 6. С. 1902-1904.
- [15] Дьяконов В.П., Зубов Э.Е., Фита И.М. // ФТТ. 1988. Т. 30. № 2. С. 582-584.
- [16] Фита И.М. // ФТТ. 1991. Т. 33. № 1. С. 137-143.

Донецкий физико-технический институт

Поступило в Редакцию
26 марта 1993 г.