

© 1993

ЭПР Mn^{2+} в $MgSiF_6 \cdot 6H_2O$ В ФАЗЕ ВЫСОКОГО ДАВЛЕНИЯ

Г. Н. Нейло, А. Д. Прохоров

Исследовано влияние всестороннего давления на основные характеристики спектра ЭПР иона Mn^{2+} в различных фазах кристалла. Установлено, что фаза, возникающая при высоком давлении, идентична структуре кристалла $ZnSiF_6 \cdot 6H_2O$ при $P=0$. Возрастание давления приводит к уменьшению начального расщепления спектра ЭПР в индуцированной фазе с барическим коэффициентом $8 \cdot 10^{-4} \text{ см}^{-1}$, равным аналогичной величине в $ZnSiF_6 \cdot 6H_2O$. В двух других фазах высокое давление увеличивает расщепление спектра.

Фторосиликаты — широко исследуемые модельные кристаллы, обладающие рядом привлекательных свойств. Они составляют большую изоморфную серию кристаллов, в которой диамагнитные ионы Zn^{2+} и Mg^{2+} могут замещаться двухвалентными ионами группы железа в любых пропорциях. Даже при полном замещении парамагнитными ионами кристаллы являются магнитоэластичными и магнитное упорядочение наступает при очень низких температурах $\sim 0.1 \text{ К}$. Кристаллы обладают высокой сжимаемостью, что дает возможность существенного изменения межионных расстояний. Имеются довольно многочисленные сведения о свойствах этих кристаллов в нормальных условиях, а также при высоком давлении, в частности о спектрах ЭПР ионов Mn^{2+} , Ni^{2+} , V^{2+} , Co^{2+} в $ZnSiF_6 \cdot 6H_2O$ [1-4]. Некоторые фторосиликаты претерпевают ряд структурных переходов при охлаждении и высоком давлении [5-9], сопровождающихся магнитными переходами с изменением типа упорядочения [10, 11]. Данное обстоятельство представляет значительный интерес, поскольку дает возможность установить связи спин-спиновых взаимодействий со структурой кристалла при его неизменном элементном составе.

В данной работе выбран кристалл $MgSiF_6 \cdot 6H_2O$, являющийся диамагнитным аналогом кристаллов $CoSiF_6 \cdot 6H_2O$, $MnSiF_6 \cdot 6H_2O$, $FeSiF_6 \cdot 6H_2O$, с примесью иона Mn^{2+} , спектр ЭПР которого позволяет судить о симметрии той или иной фазы, появляющейся при высоком давлении. В работе [8] сообщалось об исследовании $P-T$ диаграммы $MgSiF_6 \cdot 6H_2O$. При комнатной температуре и давлении $P > 2$ кбар возникает новая фаза, симметрия которой в настоящее время неизвестна. Целью настоящей работы является исследование спектров ЭПР иона Mn^{2+} в различных фазах при высоких давлениях и установление симметрии фазы высокого давления.

Пространственная группа симметрии $MgSiF_6 \cdot 6H_2O$ в высокотемпературной фазе при $P=0$ — $R\bar{3}m$, фазовый переход происходит при $T=300 \text{ К}$ в низкосимметричную фазу с пространственной группой $P2_1/c$ и сопровождается удвоением объема элементарной ячейки — $Z=2$ [9].

В кристаллах $MgSiF_6 \cdot 6H_2O$ при нормальном давлении проведены измерения ЭПР Mn^{2+} в низкотемпературной и высокотемпературной фазах [12-15]. Несмотря на некоторые разногласия в результатах, в основном они совпадают по значениям параметров спектров. В работе [15] сообщалось о существовании промежуточной фазы между моноклинной и тригональной, однако никаких особенностей в

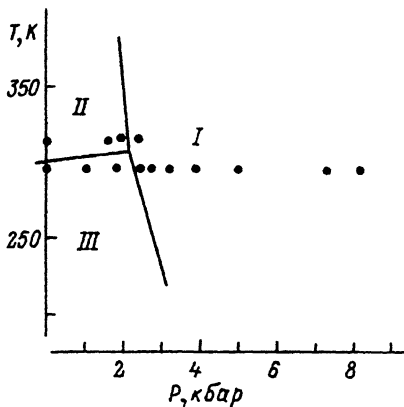


Рис. 1. Фазовая P — T диаграмма $\text{MgSiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ [8].

Точками показаны состояния, в которых проведены измерения спектров ЭПР.

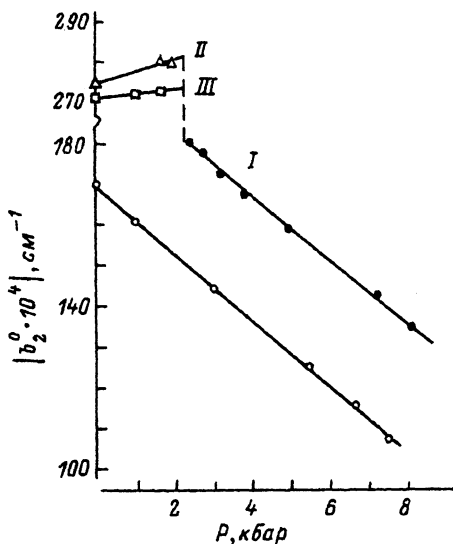


Рис. 2. Изменение параметра b_2^0 спектра ЭПР Mn^{2+} в различных фазах от давления.

Внизу — зависимость b_2^0 для $\text{ZnSiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

поведении теплоемкости в указанной области не обнаружено [6]. Кроме того, в [15] измерения проведены до 372 К, в то время как температура разложения кристалла найдена в [6] равной 350 К.

Измерения спектров ЭПР проводились на супергетеродинном спектрометре 3-см диапазона в температурном интервале от 20 до 40 °С и давлении до 8 кбар. Сосуд высокого давления изготовлен из бериллиевой бронзы, среда, передающая давление, — керосиномазляная смесь. Образец исследуемого вещества помещался в резонатор из лейкосапфира. Давление измерялось манганиновым датчиком. На сосуд высокого давления намотаны нагреватель из нихрома и медный термометр. Кристаллы $\text{MgSiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ были выращены в термостате путем медленного понижения температуры. Ориентирование кристаллов проводилось по хорошо выраженной огранке.

В области давлений и температур, которыми ограничен данный эксперимент, наблюдаются три фазы (I—III). На P — T диаграмме, представленной на рис. 1 [8], точки соответствуют экспериментальным условиям, в которых проведены измерения спектров ЭПР иона Mn^{2+} . Дадим характеристику спектров и их изменений от давления в трех наблюдаемых фазах, нумерация которых соответствует принятой в работе [7].

Фаза II. Наблюдается аксиально-симметричный спектр с особенностями, впервые отмеченными в [15]. Линии поглощения имеют сложную структуру и состоят из двух компонент вплоть до давления фазового перехода. Внешние линии (низкополевая для слабополевой части спектра и высокополевая для высокополевой части) уширяются при увеличении давления. Параметры спектра определены по внутренним линиям спектра, которые не уширяются с ростом давления.

Для описания спектра может быть применен спиновый гамильтониан тригональной симметрии

$$\mathcal{H} = g\beta HS + 1/3 b_2^0 O_2^0 + 1/60 b_4^0 O_4^0 + 1/60 b_4^3 O_4^3 + AS_z I_z +$$

$$+ B (S_x I_x + S_y I_y).$$

В пределах ошибки измерений параметр $b_4^0 = 0$. Параметры A , B , b_4^0 , g от давления не зависят и равны: $A = B = (90 \pm 1) \cdot 10^{-4} \text{ см}^{-1}$, $b_4^0 = (2.3 \pm 0.1) \cdot 10^{-4} \text{ см}^{-1}$, $g = 2.000 \pm 0.001$. Изменение претерпевает параметр b_2^0 , определяющий начальное расщепление мультиплета

$$|b_2^0| = (275 + 3P) \cdot 10^{-4} \text{ см}^{-1}, \quad P \text{ — в кбар.}$$

Фаза III. В этой фазе кристалл разбивается на домены и спектр ЭПР соответствует шести пространственно-неэквивалентным положениям. В направлении псевдооси C_3 все линии, относящиеся к различным неэквивалентным спектрам, совпадают. Хорошо наблюдаются запрещенные переходы $M = \pm 1$. Поворот оси Z спектров от псевдооси C_3 в пределах ошибки не изменяется от давления и составляет 7.7 ± 0.5 град. Шесть возникающих спектров разбиваются на три пары, которые имеют различную интенсивность, т. е. образование доменов не равновероятно и может зависеть от внутренних напряжений, присутствующих в кристалле, или же от внешних условий. Наблюдаемый спектр подтверждает данные рентгеноструктурного анализа [9], согласно которому симметрия фазы [1] моноклинная с двумя формульными единицами на ячейку.

Детальная расшифровка спектра, который описывается спиновым гамилтонианом, соответствующим симметрии фазы III, будет дана в другой работе. Здесь же мы отметим, что внешнее давление оставляет неизменными g -фактор и константы сверхтонкого взаимодействия, равные $g = 2.000 \pm 0.001$, $A = 92 \times 10^{-4} \text{ см}^{-1}$, и увеличивает расщепление спектра. Основным параметром, характеризующим расщепление, линейно зависит от давления

$$|b_2^0| = (279 + 0.9P) \cdot 10^{-4} \text{ см}^{-1}, \quad P \text{ — в кбар.}$$

Необходимо отметить, что понижение температуры уменьшает расщепление спектра, т. е. температурное сжатие и всестороннее давление приводят к противоположным эффектам.

Фаза I. Проявляется в данном кристалле только при высоком давлении ($T = 293 \text{ К}$, $P > 2.3$ кбар). Поскольку температурная зависимость спектра в исследуемом интервале температур незначительна, измерения проведены при постоянной температуре до давления 8.1 кбар — соответствующие точки поставлены на фазовой диаграмме (рис. 1). По сравнению с фазами II и III в данной фазе существенно уменьшается расщепление спектра, линии поглощения имеют обычную форму, не проявляя сложной структуры. Все ионы магнитно-эквивалентны, ось Z спектра совпадает с осью C_3 кристалла, определенной в фазе II. Спектр симметричен относительно центра и хорошо описывается аксиальным спиновым гамилтонианом. Неизменными остаются следующие параметры: $g = 2.000 \pm 0.001$, $b_4^0 = (2.7 \pm 0.2) \cdot 10^{-4} \text{ см}^{-1}$, $A = B = (90 \pm 1) \cdot 10^{-4} \text{ см}^{-1}$. Значительно уменьшается аксиальный параметр начального расщепления b_2^0 .

$$|b_2^0| = (200 - 8P) \cdot 10^{-4} \text{ см}^{-1}.$$

На рис. 2 показана экспериментальная зависимость параметра b_2^0 . Здесь же приведены данные для аналогичной зависимости в кристалле $\text{ZnSiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ [4], имеющей следующий вид:

$$b_2^0 = -(170 - 8.04P) \cdot 10^{-4} \text{ см}^{-1}.$$

Непосредственное измерение знака b_2^0 не проводилось, но по аналогии с $\text{ZnSiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ можно предположить, что $b_2^0 < 0$.

Таким образом, в исследуемой области давлений и температур наблюдаются три фазовых состояния кристалла $\text{MgSiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, различных по своей структуре и поведению спектров ЭПР Mn^{2+} в зависимости от давления. В фазах I и II наблюдаются аксиально-симметричные спектры с существенно отличающимися параметрами, что свидетельствует о большем искажении ближайшего окружения иона Mn^{2+} в фазе II относительно фазы I. Увеличение начального расщепления от давления в фазе II и уменьшение в фазе I говорят о различном характере сжимаемости кристалла в этих фазах. В фазе II давление приводит к нарастанию искажений водного комплекса, окружающего ион Mn^{2+} , а в фазе I — к их уменьшению.

Одинаковая зависимость параметра b_2^0 от давления в фазе I $\text{MgSiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ с аналогичной зависимостью в $\text{ZnSiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (пространственная группа $R\bar{3}$), а также одинаковая симметрия спектров свидетельствуют об идентичности их структур и равенстве сжимаемости. Давление, равное 3.75 кбар, уравнивает параметры спектра Mn^{2+} в обоих кристаллах, что дает основание предположить, что структурные параметры фазы I $\text{MgSiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ при этом давлении становятся равными аналогичным параметрам $\text{ZnSiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ при нулевом давлении. Данное обстоятельство может быть использовано для количественного анализа спин-спиновых взаимодействий парамагнитных ионов в фазе высокого давления $\text{MgSiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

Список литературы

- [1] Лукин С. Н., Цинцадзе Г. А. // ЖЭТФ. 1975. Т. 69. № 7. С. 250—254.
- [2] Кожухарь А. Ю., Лукин С. Н., Цинцадзе Г. А. // ФТТ. 1975. Т. 17. № 6. С. 1870—1872.
- [3] Galkin A. A., Lukin S. N., Rsintsadze G. A. // Phys. Stat. Sol. (b). 1975. V. 71. N 2. P. 205—208.
- [4] Лукин С. Н., Цинцадзе Г. А. // ФТТ. 1975. Т. 17. № 6. С. 1872—1874.
- [5] Асадов С. К., Завадский Э. А., Каменев В. И., Тодрис Б. М. // ФНТ. 1990. Т. 16. № 12. С. 1584—1587.
- [6] Флёров И. Н., Горев М. В., Мельникова С. В., Афанасьев М. А., Александров К. С. // ФТТ. 1991. Т. 33. № 7. С. 1921—1929.
- [7] Флёров И. Н., Горев М. В., Александров К. С. // ФТТ. 1991. Т. 33. № 7. С. 1957—1962.
- [8] Горев М. В., Флёров И. Н., Александров К. С. // ФТТ. 1991. Т. 33. № 7. С. 2210—2212.
- [9] Suoyama S., Osaki K. // Acta. Cryst. 1972. V. B28. N 8. P. 2626—2627.
- [10] Дьяконов В. П., Зубов Э. Е., Фита И. М. // ФТТ. 1988. Т. 30. № 2. С. 582—584.
- [11] Фита И. М. // ФТТ. 1991. Т. 33. № 1. С. 137—143.
- [12] Arakawa T. // J. Phys. Soc. Jap. 1954. V. 9. N 5. P. 790—794.
- [13] Misra S. K., Vacquet G. // Sol. St. Comm. 1984. V. 49. N 11. P. 1065—1066.
- [14] Misra S. K., Kahrizi M. // Sol. St. Comm. 1983. V. 45. N 11. P. 967—970.
- [15] Зиатдинов А. М., Курявый В. Г., Давидович Р. А. // ФТТ. 1985. Т. 27. № 7. С. 2152—2154.

Донецкий физико-технический институт
АН Украины

Поступило в Редакцию
6 ноября 1992 г.