

полярном полиметилметакрилате (ПММА), не испытывающем фазового перехода. В ПММА имеет место монотонное снижение интенсивности полосы флуоресценции во всем температурном интервале без заметного ее сдвига по длинам волн (рис. 2, кривые 2,4). Значительные изменения интенсивности полосы флуоресценции с повышением температуры для пленок ПММА и ВДФ/ТрФЭ связаны с дезактивацией возбужденного состояния молекулы за счет относительного увеличения скорости безызлучательных процессов.

Список литературы

- [1] Verkhovskaya K.A., Bune A.V., Fridkin V.M., Legrand J.F. // Appl. Phys. Lett. 1990. V. 57. N 24. P. 2532-2534.
- [2] Верховская К.А., Фридкин В.М. // ДАН СССР. 1990. Т. 315. № 5. С. 1105-1107.
- [3] Верховская К.А., Бунэ А.В. // ФТТ. 1991. Т. 33. № 6. С. 1659-1664.
- [4] Verkhovskaya K.A., Fridkin V.M., Bune A.V., Legrand J.F. // Ferroelectrics. 1992. V. 135. P. 7-15.
- [5] Hermann J.P., Ducning J. // Optics communications. 1972. V. 6. P. 101-104.
- [6] Кузнецова Р.Т., Фофонова Р.М., Данилова В.И. // ЖПС. 1980. Т. 33. С. 842-845.
- [7] Wang T.T., Herbert J.M., Glass A.M. The Applications of Ferroelectric Polymers. Glasgow and London, 1988. 387 p.

Институт кристаллографии РАН
Москва

Поступило в Редакцию
26 марта 1993 г.

УДК 538.113; 539.89

© Физика твердого тела, том 35, № 8, 1993
Solid State Physics, vol. 35, N 8, 1993

ЭПР ИОНОВ ДВУХВАЛЕНТНОГО НИКЕЛЯ В ФАЗАХ ВЫСОКОГО ДАВЛЕНИЯ ФТОРОСИЛИКАТА МАГНИЯ

С.Н.Лукин, А.Д.Прохоров

Кристалл фторосиликата магния принадлежит к большому классу кристаллов с общей формулой $M^{II}M^{IV}F_6 \cdot nH_2O$, где M^{II} — ион двухвалентного металла (Zn, Mg, Mn, Co, Ni, и т.д.), M^{IV} — ион четырехвалентного металла (Si, Zr, Ti...). Структура таких кристаллов состоит из октаэдрических комплексов $[M^{II} \cdot 6H_2O]^{2+}$ и $[M^{IV}F_6]^{2-}$, образующих ромбоэдрически искаженную структуру типа CsCl. Комплексы $[M^{IV}F_6]^{2-}$ обычно имеют правильную форму, а комплексы $[M^{II} \cdot 6H_2O]^{2+}$ имеют искажение типа растяжения или сжатия по оси $\bar{3}$. Всестороннему исследованию этих модельных кристаллов посвящено множество работ еще и потому, что их структуры претерпевают фазовые переходы (ФП) как с изменением симметрии (ФП первого рода), так и без изменения симметрии (ФП второго рода) [1-5]. Кристаллы могут быть легко выращены и в силу изоморфности позволяют вводить в них парамагнитные примеси в произвольных концентрациях, что удобно для исследования электронного парамагнитного резонанса.

Кроме прочих достоинств, рассматриваемые кристаллы имеют рекордно большую объемную сжимаемость и существенную анизотропию

сжимаемости [6]. Последние обстоятельства весьма существенны для уверенного наблюдения в спектрах ЭПР эффектов всестороннего сжатия исследуемого образца.

Целью настоящей работы являются изучение спектра ЭПР примесных ионов двухвалентного никеля в решетке фторосиликата магния в фазах высокого давления при низких температурах и установление их симметрии.

1. Техника эксперимента и исследуемые образцы

Изучение спектра ЭПР примесных ионов Ni^{2+} проводилось на радиоспектрометре 4-миллиметрового диапазона при температуре 4.2 К с использованием для создания всестороннего сжатия камеры типа «поршень-цилиндр» [7]. В качестве среды, передающей давление, использовалась обезвоженная смесь трансформаторного масла и керосина.

При комнатной температуре давление в камере измерялось манганиновым датчиком, калиброванным по вторичному эталону ВНИИФТРИ при низких температурах — по графику, аналогичному приведенному в работе [8].

Следует отметить, что при изучении веществ, претерпевающих структурный фазовый переход первого рода с изменением объема, как в настоящем случае, абсолютная ошибка определения давления на исследуемом образце существенно возрастает. Таким образом, истинный график зависимости $D(P)$ может быть несколько смещен по оси давлений относительно приведенного ниже.

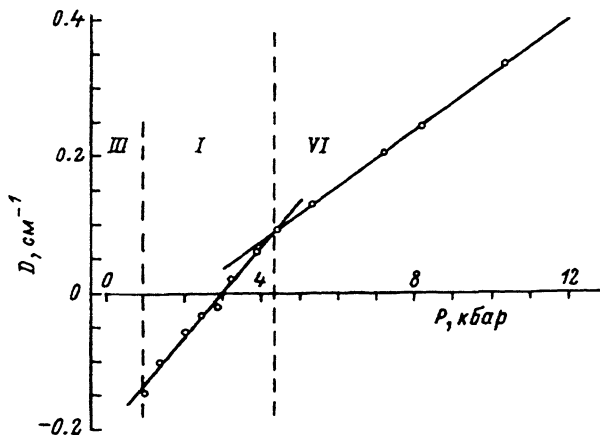
Высококачественные монокристаллы фторосиликата магния с примесью двухвалентного никеля выращивались из водного раствора методом понижения температуры [9] от 35 до 25° С, лежащей ниже температуры фазового перехода. Концентрация примеси 0.1–1 ат. %.

Выращенные монокристаллы ориентировались с использованием их внешней органики и обрабатывались для приготовления образцов. При этом кристаллы не нагревались выше 25° С. Принятие таких мер позволило избежать растрескивания кристалла и получить в итоге образцы для исследования при всестороннем сжатии, имеющие форму круглого цилиндра диаметром 3.8 и высотой 4 мм.

2. Результаты экспериментов и обсуждение

Спектр ЭПР примесных ионов никеля во фторосиликате магния, изучавшийся ранее в [10,11], при нормальном давлении и низких температурах описывается спиновым гамильтонианом ромбической симметрии (фаза III по обозначениям, принятым в [4], характеризуется моноклинной группой симметрии $P2_1/c$). Спектр ЭПР ионов Ni^{2+} в этой фазе описывается большой величиной параметра аксиального начального расщепления $D = -2.16 \text{ см}^{-1}$ и наличием шести геометрически неэквивалентных магнитных центров, главные оси которых отклонены от псевдооси C_3 кристалла на угол в несколько градусов. Повышение величины всестороннего сжатия переводит кристалл в фазу высокого давления, имеющую более высокую симметрию (фаза I, группа симметрии $R\bar{3}$).

Как показано в работе [2] на примере фторосиликата железа, состояние исследуемого образца зависит от предыстории достижения рабочей



Зависимость величины параметра аксиального начального расщепления спинового триплета основного состояния примесных ионов двухвалентного никеля в фазах высокого давления фторосиликата магния. $T = 4.2$ К.

точки. Так, в изучаемом случае после создания в камере сжимающего давления в 3.9 кбар и охлаждения ее до гелиевых температур (4.2 К) давление на образце снижается до 1 кбар [8]. При этом исследуемый кристалл продолжает находиться в фазе высокого давления, которая, согласно P - T диаграмме [5], существует при давлениях лишь выше 2.17 кбар при комнатных температурах (300 К).

Изменение исходных давлений при комнатной температуре приводит к достижению других давлений при низких температурах. Серия таких экспериментов позволяет построить график зависимости $D(P)$ (см. рисунок).

Спектр ЭПР в исследуемой области давлений определяется одним магнитным центром ионов Ni^{2+} и описывается аксиальным спиновым гамильтоном с главной магнитной осью центра z , совпадающей с осью C_3 кристалла. Абсолютная величина параметра аксиального начального расщепления в фазе I значительно меньше, чем в фазе III. Повышение величины всестороннего сжатия выше 1 кбар приводит к монотонному изменению параметра аксиального начального расщепления D . Отрицательная величина D в области 1–3 кбар уменьшается по абсолютной величине и затем, изменив знак, возрастает в области 3–10 кбар. Знак параметра D однозначно определяется из соотношения интенсивностей, наблюдаемых в эксперименте разрешенных ($\Delta M_s = 1$) переходов между спиновыми подуровнями основного мультиплета, поскольку частота СВЧ, на которой проводятся эксперименты (≈ 72 ГГц), сравнима с температурой образца (4.2 К = 87 ГГц). Условие сильного СВЧ кванта ($h\nu > D$) также выполняется во всей рабочей области.

Во всем диапазоне применяемых давлений фактор спектроскопического расщепления (g -фактор) оставался неизменным в пределах погрешности эксперимента ($g = 2.245 \pm 0.005$).

Как видно из рисунка, в области 4 кбар на зависимости $D(P)$ наблюдается излом с изменением производной dD/dP от 0.067 до 0.041 $cm^{-1}/kbar$. Такое поведение параметра начального расщепления спинового триплета

примесного парамагнитного иона под давлением свидетельствует о фазовом переходе второго рода кристалла $\text{MgSiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ изменением сжимаемости в новую низкотемпературную фазу высокого давления (обозначим ее фазой VI). Как и фаза I, фаза VI сохраняет аксиальную симметрию спектра ЭПР и позволяет отнести ее к точечной группе симметрии $\bar{3}$. Более конкретное заключение о симметрии кристалла в фазе VI из проведенных экспериментов сделать невозможно.

Следует обратить внимание на редкое явление — обращение в нуль параметра аксиального начального расщепления D при $P = 3$ кбар, что означает достижение кубической симметрии локального электрического поля, в котором находится парамагнитный ион двухвалентного никеля.

Результаты настоящей работы во многом аналогичны полученным ранее на кристалле $\text{ZnSiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (пространственная группа $R\bar{3}$) [12]. В случае фторосиликата цинка спектр ЭПР ионов Ni^{2+} при низких температурах и атмосферном давлении (фаза I) характеризуется величиной $D = -0.13 \text{ см}^{-1}$. Повышение давления также приводит к обращению D в нуль с дальнейшей сменой знака при росте давления. При $P \approx 5$ кбар наблюдается излом на зависимости с изменением производной dD/dP от 0.09 до $0.02 \text{ см}^{-1}/\text{кбар}$ (переход в фазу VI).

Авторы благодарны Л.Ф.Черныш за выращивание высококачественных монокристаллов.

Работа финансировалась из фонда фундаментальных исследований ГКНТ Украины.

Список литературы

- [1] Syojama S., Osaki K. // Acta Cryst. 1972. V. B28. N 8. P. 2626–2627.
- [2] Асадов С.К., Завадский Э.А., Каменев В.И., Тодрис Б.М. // ФНТ. 1990. Т. 16. № 12. С. 1584–1587.
- [3] Флеров И.Н., Горев М.В., Мельникова С.В., Афанасьев М.А., Александров К.С. // ФТТ. 1991. Т. 33. № 7. С. 1921–1929.
- [4] Флеров И.Н., Горев М.В., 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] Васюков В.Н., Лукин С.Н., Цинцадзе Г.А. // ЖЭТФ. 1979. Т. 77. № 4. С. 1960–1971.
- [7] Кожухарь А.Ю., Лукин С.Н., Цинцадзе Г.А., Шаповалов В.А. // ПТЭ. 1975. № 4. С. 198–200.
- [8] Брандт Н.Б., Кувшинников С.В., Минина Н.Я., Скипетров Е.П. // ПТЭ. 1973. № 6. С. 160–163.
- [9] Кабанова Н.Г., Лукин С.Н., Нейло Г.Н., Черныш Л.Ф. // Кристаллография. 1976. Т. 21. № 6. С. 1235–1237.
- [10] Rubins R.S., Kian-Kwet Kwee // J. Chem. Phys. 1977. V. 66. N 9. P. 3948–3951.
- [11] Rubins R.S. // J. Chem. Phys. 1982. V. 76(3). N 1. P. 1202–1208.
- [12] Кожухарь А.Ю., Лукин С.Н., Цинцадзе Г.А. // ФТТ. 1975. Т. 17. № 6. С. 1870–1872.

Донецкий физико-технический институт
АН Украины

Поступило в Редакцию
31 марта 1993 г.