

УДК 538.113;539.89

©1995

ТЕМПЕРАТУРНЫЕ И БАРИЧЕСКИЕ ЗАВИСИМОСТИ СПЕКТРОВ ЭПР Mn^{2+} В КРИСТАЛЛАХ $ZnSiF_6 \cdot 6H_2O$ И $ZnTiF_6 \cdot 6H_2O$

А.Д.Прохоров

Донецкий физико-технический институт АН Украины
(Поступила в Редакцию 23 августа 1994 г.)

Исследовано влияние температуры и давления на основные характеристики спектра ЭПР иона Mn^{2+} в кристаллах $ZnSiF_6 \cdot 6H_2O$ и $ZnTiF_6 \cdot 6H_2O$. В обоих кристаллах обнаружены новые фазовые состояния, обладающие симметрией исходной фазы, но отличающиеся коэффициентами теплового расширения и сжимаемости. Предполагается, что фазовые переходы в $ZnSiF_6 \cdot 6H_2O$ не связаны с реориентацией комплексов SiF_6 и $Zn(H_2O)_6$. В низкосимметричной фазе $ZnTiF_6 \cdot 6H_2O$ определены параметры спектра ЭПР, измерены углы разворота осей октаэдров воды от псевдооси C_3 кристалла.

Соединения $ABF_6 \cdot 6H_2O$ привлекают внимание многих исследователей в связи с наличием в них многочисленных фазовых переходов, обладающих рядом особенностей. В некоторых соединениях, например фторсиликатах железа, кобальта, марганца, при изменении температуры и давления возможна реализация состояний не наблюдающихся в нормальных условиях [1], обнаружены несоразмерные фазы [2]. В магнитоцентрированных фторосиликатах кобальта и марганца структурные переходы сопровождаются изменением типа упорядочения при сверхнизких температурах [3,4]. Свойства данных соединений изучаются различными методами, одним из которых является весьма информативный метод ЭПР.

В данной работе исследуются кристаллы $ZnSiF_6 \cdot 6H_2O$ и $ZnTiF_6 \cdot 6H_2O$ в широкой области температур и давлений. Кристаллы фторосилката и фтортитаната цинка, по рентгеноструктурным данным, при нормальных условиях [5] изоструктурны $NiSnCl_6 \cdot 6H_2O$ и принадлежат к пространственной группе $R\bar{3}$. Необходимо отметить, что только $ZnSiF_6 \cdot 6H_2O$ из всего ряда фторосиликатов и фтортитанатов сохраняет данную группу симметрии вплоть до гелиевых температур. Остальные соединения, в том числе $ZnTiF_6 \cdot 6H_2O$, при понижении температуры переходят в низкосимметричную фазу. Тем не менее и в $ZnSiF_6 \cdot 6H_2O$ наблюдается фазовый переход второго рода при $T = 200$ К, при котором сохраняется симметрия, но изменяется коэффициент температурного расширения.

В данной работе поставлена цель выяснить возможность регистрации вышеупомянутого перехода по температурной зависимости спектра ЭПР иона Mn^{2+} , а также определить фазовые состояния $ZnTiF_6 \cdot 6H_2O$ при изменении температуры и давления и получить данные об изменении спектра ЭПР иона Mn^{2+} в различных фазовых состояниях.

1. Техника эксперимента, образцы

Измерения проведены на супергетеродинном спектрометре трехсантиметрового диапазона в области температур от 77 до 400 К и интервале давлений до 8 кбар. Изменение температуры образца, расположенного на поршне резонатора, осуществлялось путем нагревания всего прямоугольного резонатора, изготовленного из меди и помещенного в криостат. На резонатор была намотана нагревательная обмотка из манганатовой проволоки. Измерение температуры проводилось медным термометром, установленным вблизи образца с наружной стороны резонатора СВЧ. Теплообмен с окружающей средой можно было регулировать, изменяя давление газообразного азота или гелия, напускаемого в криостат. Электронная система позволяет стабилизировать температуру с точностью 0.1 К и изменять ее с таким же шагом.

Эксперименты при высоком давлении проводились в сосуде высокого давления, изготовленном из бериллиевой бронзы. Исследуемый образец помещался в лейкосапфировый резонатор. Для повышения гидростатичности давления на резонатор с образцом одевался колпачок из фторопласта, заполненный очищенным бензином. Давление измерялось манганатовым датчиком с точностью не хуже 0.1 кбар.

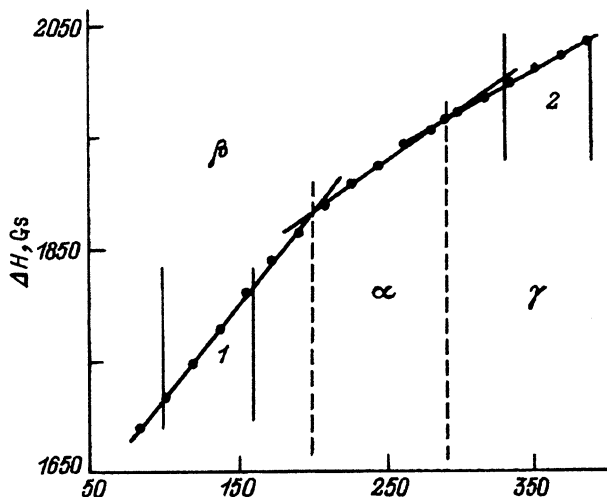


Рис. 1. Температурная зависимость расстояния между первой и последней линиями спектра ЭПР иона Mn^{2+} в $ZnSiF_6 \cdot 6H_2O$. α , β , γ — различные фазовые состояния, отличающиеся коэффициентом теплового расширения. Цифрой 1 обозначена область реориентации комплекса SiF_6 , цифрой 2 — область реориентации комплекса $Zn(H_2O)_6$.

2. Температурная зависимость спектра ЭПР Mn^{2+} в $\text{ZnSiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

Спектр ЭПР Mn^{2+} в $\text{ZnSiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ исследовался довольно подробно при нормальных условиях, а также при воздействии всестороннего сжатия [6,7]. В [7] приведена температурная зависимость параметра D (b_0^2), характеризующего начальное расщепление спинового мультиплета Mn^{2+} от температуры. Отклонение зависимости от линейной зафиксировано только в области низких температур. В данной работе проведено тщательное измерение расщепления спектра от 77 до 400 К. Расстояние в гауссах между первой и последней линиями спектра приведено на рис. 1. Отчетливо наблюдается перегиб на зависимости в точке $T = 200$ К. Обозначения фаз аналогичны приведенным в работе [8], где впервые зафиксирован данный переход. Характер спектра ЭПР в точке перегиба не изменяется, сохраняется осевая симметрия. Фазы α и β характеризуются различными коэффициентами теплового расширения. На представленной зависимости наблюдается еще один перегиб при $T = 290$ К, который выражен менее резко, чем переход при $T = 200$ К. Можно предположить, что в указанной точке происходит еще один фазовый переход с незначительным изменением коэффициента теплового расширения. Высокотемпературная фаза обозначена буквой γ .

На этом же рисунке обозначены области, ограниченные сплошными вертикальными линиями, которые соответствуют начальным и конечным температурам вращательного движения молекул воды (1) и фтора (2). Результаты взяты из работы [9]. Средняя температура области реориентации комплекса SiF_6 составляет примерно 140 К, а аналогичная температура для комплексов $\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_6$ — 370 К. Фазовые переходы при $T = 200$ и 290 К, сопровождающиеся изменением коэффициента теплового расширения, по всей видимости, непосредственно не связаны с внутренним движением комплексов воды и фтора. Аналогичное заключение может быть сделано и для кристалла $\text{NiSiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, для которого фазовый переход с изменением коэффициента теплового расширения происходит при 210 К [1], замораживание внутреннего движения комплексов SiF_6 при 150 К, а $\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6$ — при 370 К [9]. Необходимо отметить, что реориентация фтора и молекул воды никаким образом не проявляется в спектре ЭПР: параметры спектра и ширина линии не изменяются.

3. Температурная зависимость спектра ЭПР Mn^{2+} в $\text{ZnTiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

При изменении температуры от 77 до 360 К в исследуемом кристалле фиксируются две фазы с фазовым переходом первого рода при $T = (179 \pm 1)$ К. Изменение расстояния ΔH между первой и последней по полю линиями спектра ЭПР показано на рис. 2. В обеих областях до и после перехода наблюдается линейное увеличение расщепления спектра. В отличие от $\text{ZnSiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ в высокотемпературной фазе не наблюдается никаких изломов на температурной зависимости.

В низкотемпературной фазе I ($T < 179$ К) кристалл разбивается на домены и спектр ЭПР соответствует шести пространственно неэквива-

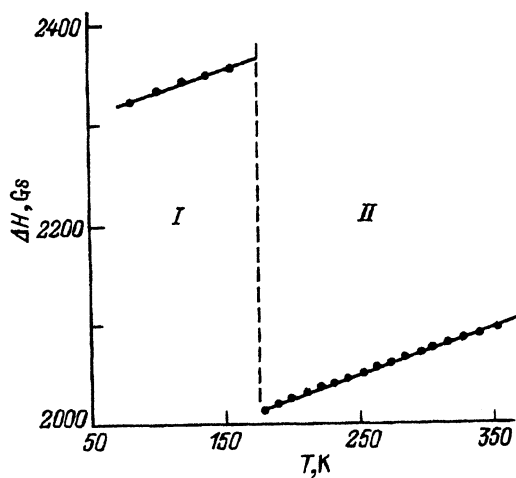


Рис. 2. Температурная зависимость расстояния между первой и последней линиями спектра ЭПР иона Mn^{2+} в $ZnTiF_6 \cdot 6H_2O$. Вертикальной штриховой линией обозначен фазовый переход первого рода между низкосимметричной (I) и высокосимметричной (II) фазами.

лентным положениям. В направлении псевдооси C_3 все линии, относящиеся к неэквивалентным спектрам, совпадают. Хорошо наблюдаются запрещенные переходы $\Delta M \pm 1$. Оси Z неэквивалентных спектров повернуты от псевдооси C_3 на $(7 \pm 0.5)^\circ$. Шесть возникающих спектров разбиваются на три пары, которые могут иметь различную интенсивность в разных образцах, что свидетельствует о неравновесном образовании доменов и может быть связано с наличием внутренних напряжений в кристаллах. Наблюдаемый спектр аналогичен спектру ЭПР Mn^{2+} в $MgSiF_6 \cdot 6H_2O$ [10,11], для которого по рентгеноструктурным данным [12] установлено, что симметрия фазы I моноклинная с двумя формульными единицами на элементарную ячейку.

Спектр ЭПР Mn^{2+} в низкосимметричной фазе описывается ромбическим спиновым гамильтонианом

$$\mathcal{H} = g\beta H \hat{S} + I/3b_2^0 O_2^0 + I/3b_2^2 O_2^2 + I/60b_4^0 O_4^0 + A \hat{S}_z \hat{I}_z + B (\hat{S}_x \hat{I}_x + \hat{S}_y \hat{I}_y)$$

со следующими значениями параметров, измеренными при 77 К: $g = 1.998 \pm 0.001$, $b_2^0 = -(215.2 \pm 0.3) \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$, $b_2^2 = -(100 \pm 5) \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$, $b_4^0 = -(2.5 \pm 0.1) \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$, $A = B = -(91.0 \pm 0.1) \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$.

Фазовый переход как при нагревании, так и при охлаждении происходит в узком температурном интервале не более 1 К, в котором сосуществуют обе фазы и отчетливо наблюдаются спектры ЭПР Mn^{2+} от обеих фаз.

В фазе II наблюдается единственный спектр от иона Mn^{2+} , который описывается аксиальным спиновым гамильтонианом, равным приведенному выше, если $b_2^2 = 0$. Основным параметром, описывающим расщепление спектра, b_2^0 равен $-174.4 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$ при температуре 179.1 К. При нагревании кристалла абсолютная величина b_2^0 возрастает линейно с наклоном $\Delta b_2^0 / \Delta T = -0.063 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1} / \text{K}$. Параметры спектра при комнатной температуре равны $g = 2.000 \pm 0.001$, $b_2^0 = -(181.8 \pm 0.3) \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$, $b_4^0 = -(2.46 \pm 0.10) \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$, $A = B = -(91.2 \pm 0.1) \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$. Они близки по своим значениям к параметрам, приведенным в [13]. Как

видно из сравнения параметров в различных фазах, g -фактор, кубический параметр b_4^0 и компонента сверхтонкого расщепления практически не изменяются, а параметр b_2^0 существенно больше в фазе I, что свидетельствует о более сильном искажении водного октаэдра в данной фазе по сравнению с фазой II.

4. Зависимость от давления параметров спектра ЭПР иона Mn^{2+} в $ZnTiF_6 \cdot 6H_2O$

Результаты измерений при высоком давлении спектра ЭПР Mn^{2+} в $ZnTiF_6 \cdot 6H_2O$ показали, что основное изменение претерпевает параметр b_2^0 . Кубический параметр b_4^0 , g -фактор и параметры сверхтонкого расщепления остаются неизменными в пределах ошибки измерений.

На рис. 3 представлены экспериментальные значения абсолютного значения параметра b_2^0 в зависимости от величины всестороннего сжатия. На зависимости могут быть выделены два участка с разными наклонами. В точке перегиба происходит изменение производной $\Delta b_2^0 / \Delta P$ от $+5.35 \cdot 10^{-4}$ до $+8.5 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1} / \text{kbar}$, что свидетельствует о наличии фазового перехода второго рода, при котором происходит изменение сжимаемости кристалла $ZnTiF_6 \cdot 6H_2O$. Для сравнения на том же рисунке представлены аналогичные зависимости b_2^0 для исследованных ранее кристаллов $MgSiF_6 \cdot 6H_2O$ [10] и $ZnSiF_6 \cdot 6H_2O$ [7]. Как видно из приведенных зависимостей, производные по давлению в фазе III у всех кристаллов практически совпадают. Это дает основание утверждать, что фаза III кристалла $ZnTiF_6 \cdot 6H_2O$, фаза высокого давления кристалла $MgSiF_6 \cdot 6H_2O$, а также фаза α $ZnSiF_6 \cdot 6H_2O$, реализующаяся выше 290 К, одинаковы и могут быть отнесены к пространственной группе $R\bar{3}$, как следует из рентгеноструктурных данных для $ZnSiF_6 \cdot 6H_2O$ [5].

Непосредственное определение знака b_2^0 в фазах II и III в принципе невозможно, так как эти фазы не существуют при низких температурах. Обычная процедура определения знака заключается в следую-

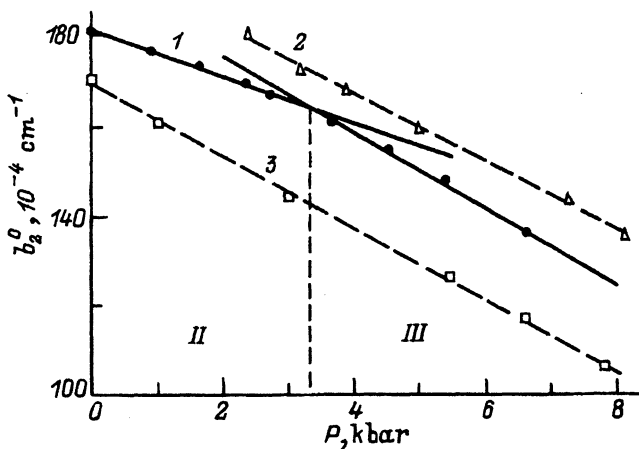


Рис. 3. Зависимость от давления абсолютной величины параметра b_2^0 спектра ЭПР иона Mn^{2+} в $ZnTiF_6 \cdot 6H_2O$ (1).

Вертикальной линией обозначена точка фазового перехода второго рода; 2 — данные для $MgSiF_6 \cdot 6H_2O$, 3 — данные для $ZnSiF_6 \cdot 6H_2O$.

цем: кристалл охлаждается до температуры жидкого гелия, где, согласно распределению Больцмана, становится существенной разность заселенностей уровней энергии Mn^{2+} , и тогда по соотношению интенсивностей линий поглощения, относящихся к тонкой структуре спектра ЭПР, можно сделать однозначный вывод о знаке параметра b_2^0 . Привлечем для определения знака данные, полученные при осевом давлении кристаллов $ZnTiF_6 \cdot 6H_2O$ [13] и $ZnSiF_6 \cdot 6H_2O$ [14]. Из результатов работы [13] известно, что при одноосном сжатии вдоль оси C_3 кристалла $ZnTiF_6 \cdot 6H_2O$ параметр b_2^0 уменьшается по абсолютной величине, т.е. ведет себя так же, как и при всестороннем сжатии кристалла. Но из предыдущих исследований известно [15], что величина $\Delta b_2^0 / \Delta P$ положительна для S -ионов группы железа в кристаллах с октаэдрическим окружением при сжатии комплекса по оси третьего порядка. Поскольку расщепление спектра уменьшается при осевом и всестороннем давлениях, знак b_2^0 должен быть отрицательным.

Знак параметра b_2^0 однозначно связан для иона Mn^{2+} с искажением ближайшего окружения парамагнитного иона, причем в случае $b_2^0 > 0$ октаэдр ближайшего окружения сжат по оси третьего порядка, а при $b_2^0 < 0$ — вытянут в том же направлении. Таким образом, в исследуемом кристалле октаэдрический комплекс, состоящий из шести молекул воды, вытянут по оси третьего порядка.

Резюмируя проведенные эксперименты, можно сделать следующие выводы. Температурная зависимость спектра ЭПР иона Mn^{2+} подтверждает наличие фазового перехода в $ZnSiF_6 \cdot 6H_2O$ при 200 К, который сопровождается изменением коэффициента температурного расширения. На основании анализа температурной зависимости спектра ЭПР Mn^{2+} в $ZnSiF_6 \cdot 6H_2O$ сделано предположение о наличии еще одной фазы при $T > 290$ К в данном кристалле. Предполагается, что фазовые переходы в $ZnSiF_6 \cdot 6H_2O$ не связаны с реориентацией комплексов воды и фтора.

Обнаружена новая фаза в кристалле $ZnTiF_6 \cdot 6H_2O$, возникающая при высоком давлении выше 3.4 кбаг, отличающаяся коэффициентом сжимаемости от известной при нормальном давлении. Равенство производных $\Delta b_2^0 / \Delta P$ в кристаллах $ZnTiF_6 \cdot 6H_2O$ и $ZnSiF_6 \cdot 6H_2O$ свидетельствует о равенстве сжимаемостей данных кристаллов.

Установлены параметры спектра ЭПР Mn^{2+} в низкосимметричной фазе кристалла $ZnTiF_6 \cdot 6H_2O$. Измерен угол отклонения основной оси спектра от псевдооси C_3 кристалла, равный 7° . Показано, что происходит образование трех различным образом ориентированных доменов.

Сравнение данных по всестороннему и осевому сжатию позволило установить знак начального расщепления спектра Mn^{2+} и подтвердить предположение о характере искажения ближайшего к парамагнитному иону октаэдрического комплекса: октаэдр вытянут в направлении оси C_3 .

В заключение автор благодарит С.Н. Лукина за обсуждение результатов и Г.Я. Самсонову за выращивание качественных монокристаллов.

Работа финансируется из фонда фундаментальных исследований ГКНТ Украины.

Список литературы

- [1] Asadov S.K., Zavadskii E.A., Kamenev V.I., Kamenev K.V., Todris B.M. *Physika B* **182**, 167 (1992).
- [2] Зиятдинов А.М., Курявый В.Г., Давидович Р.А. *ФТТ* **28**, 11, 3549 (1986).
- [3] Дьяконов В.П., Зубов Э.Е., Фита И.М. *ФТТ* **30**, 2, 582 (1988).
- [4] Фита И.М. *ФТТ* **33**, 1, 137 (1991).
- [5] Ray S., Zalkin A., Templeton D. *Acta Cryst.* **B29**, 12, 2741 (1973).
- [6] Bleaney B., Ingram D.I.E. *Proc. Roy. Soc.* **A205**, 2, 336 (1951).
- [7] Лукин С.Н. *ФТТ* **35**, 3, 671 (1993).
- [8] Асдов С.К., Завадский Э.А., Каменев В.И., Каменев К.В., Тодрис Б.М. *ФТВД* **2**, 3, 104 (1992).
- [9] Muthukrishnan K., Ramakrishna J. *J. Chem. Phys.* **59**, 10, 5571 (1973).
- [10] Нейло Г.Н., Прохоров А.Д. *ФТТ* **35**, 3, 748 (1993).
- [11] Крыгин И.М., Нейло Г.Н., Прохоров А.Д. *ФТТ* **35**, 8, 2196 (1993).
- [12] Suyama S., Osaki K. *Acta Cryst.* **288**, 8, 2626 (1972).
- [13] Васюков В.Н., Самсонова Г.Я., Цинцадзе Г.А. *ФТТ* **28**, 3, 808 (1986).
- [14] Васюков В.Н., Лукин С.Н., Цинцадзе Г.А. *ФТТ* **21**, 6, 1902 (1979).
- [15] Васюков В.Н., Лукин С.Н. *ЖСХ* **25**, 6, 62 (1984).