

ФАЗА ВЫСОКОГО ДАВЛЕНИЯ В $ZnTiF_6 \cdot 6H_2O$ ПО ДАННЫМ ЭПР ИОНА Mn^{2+}

© А.Д.Прохоров

Донецкий физико-технический институт Академии наук Украины,
340114 Донецк, Украина
(Поступила в Редакцию 7 июля 1995 г.)

Исследована фазовая диаграмма кристалла $ZnTiF_6 \cdot 6H_2O$. Методом ЭПР иона Mn^{2+} в широком диапазоне температур (77–300 К) и давлений (0–7 kbar). Зафиксированы четыре фазы. Две из них высокосимметричные $R\bar{3}$, отличающиеся величиной сжимаемости. Сделано предположение о разупорядоченности фазы, появляющейся при $P > 3.4$ kbar ($T = 300$ К). Обнаружена новая низкосимметричная фаза ($P > 2$ kbar, $T = 77$ К), содержащая два неэквивалентных положения иона Mn^{2+} и характеризующаяся значительной низкосимметричной компонентой кристаллического поля. Увеличение давления приводит к развороту октаэдров воды $\Delta\theta/\Delta P = 3.5$ deg/kbar.

Кристаллы с общей формулой $AVF_6 \cdot 6H_2O$, где А — ион двухвалентного металла (Zn, Mg, Co, Ni и т. д.), В — ион четырехвалентного металла (Si, Zr, Ti и т. д.) представляют большую серию изоморфных соединений, обладающих рядом интересных свойств, исследованию которых посвящено большое количество работ. В последние годы ряд работ был направлен на изучение этих материалов при высоком давлении [1–5]. В большинстве соединений наблюдаются фазовые переходы, возможна реализация под давлением состояний, не наблюдаемых в обычных условиях. В магнитоцентрированных фторосиликатах кобальта и марганца структурные переходы сопровождаются изменением типа упорядочения при сверхнизких температурах [6,7].

Особый интерес представляет фаза $R\bar{3}$, которая существует в ряде кристаллов фторосиликатов ($ZnSiF_6 \cdot 6H_2O$, $NiSiF_6 \cdot 6H_2O$, $CoSiF_6 \cdot 6H_2O$) [8] и титанатов ($ZnTiF_6 \cdot 6H_2O$, $MnTiF_6 \cdot 6H_2O$) [9] при нормальном давлении. В кристалле $MgSiF_6 \cdot 6H_2O$ фаза с симметрией $R\bar{3}$ возникает только при высоком давлении ($P > 2.3$ kbar) [4]. Как установлено в [8], в вышеперечисленных фторосиликатах существуют две возможные ориентации октаэдров SiF_6^{2-} , разделенные некоторым углом (в $ZnSiF_6 \cdot 6H_2O$ угол равен 30°) относительно оси вращения третьего порядка. Эти две конфигурации заселены неодинаково, и необычным признаком является то, что они не связаны каким-либо элементом симметрии. Фаза $R\bar{3}$ во фторосиликатах цинка и никеля существует вплоть до гелиевых температур. В титанатах подобного беспорядка нет.

В предыдущей работе [10], посвященной исследованию зависимости спектра ЭПР Mn^{2+} в $ZnTiF_6 \cdot 6H_2O$ от высокого давления при комнатной температуре, было показано, что параметры спектра изменяются от давления практически с теми же барическими коэффициентами, как в $ZnSiF_6 \cdot 6H_2O$ и $MgSiF_6 \cdot 6H_2O$. Расщепление энергетических уровней уменьшается при возрастании давления, наблюдается излом на барической зависимости параметра b_2^0 , связанный с фазовым переходом второго рода.

Целью настоящей работы является определение области существования фазы $R\bar{3}$, а также низкосимметричной фазы $P2_1/C$, возникающей в данном кристалле ниже 178 К, путем изучения спектра ЭПР иона Mn^{2+} в широком диапазоне температур (77–300 К) и давлений (0–7 кбар), изучение особенностей спектра ЭПР во вновь обнаруженной фазе.

1. Техника эксперимента. Образцы

Монокристаллы $ZnTiF_6 \cdot 6H_2O$ с примесью 0.5% Mn^{2+} выращивались из водного раствора двумя способами: путем медленного понижения температуры в термостате и путем выпаривания раствора при комнатной температуре. В обоих случаях кристаллы выростали в виде трехгранной призмы, вытянутой вдоль оси C_3 , что позволяло их легко ориентировать.

Изменения спектров ЭПР проводились на супергетеродинном спектрометре трехсантиметрового диапазона, позволяющем изменять температуру и давление в широких пределах. Исследуемый образец размещается в резонаторе из лейкосапфира, который находится в сосуде высокого давления. Передающая давление среда — смесь керосина с трансформаторным маслом. Для обеспечения гидростатичности на резонатор плотно надевается тонкий колпачок из фторопласта, наполненный обезвоженным бензином. Давление измерялось манганиновым датчиком. На сосуд высокого давления, изготовленный из бериллиевой бронзы, намотан нагреватель из нихрома. Температура измерялась калиброванным медным термометром, находящимся в плотном контакте с сосудом высокого давления, который размещался в криостате, охлаждаемом жидким азотом. Электронная система позволяет стабилизировать температуру с точностью 0.1 К и плавно ее изменять. При комнатной температуре создается необходимое давление в сосуде, затем устройство помещается в криостат и охлаждается. Поскольку жидкость, передающая давление, имеет больший коэффициент температурной сжимаемости по сравнению с бериллиевой бронзой, с понижением температуры происходит уменьшение давления. Одновременное измерение температуры и давления позволяет установить траекторию движения на $P - T$ -плоскости, останавливаться в любой точке этой траектории и проводить измерения. На рис. 1 показаны линии понижения давления от комнатной до азотной температуры при некоторых давлениях.

2. Фазовая диаграмма

В работе [3] приведена фазовая диаграмма $ZnTiF_6 \cdot 6H_2O$, изученная методом дифференциально-термического анализа при давлениях, не превышающих 1.8 кбар. Из высокосимметричной фазы $R\bar{3}$ кристалл при охлаждении переходит в моноклинную фазу $P2_1/C$. Температура

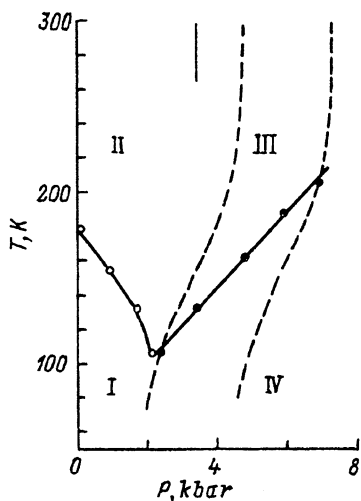


Рис. 1. Фазовая P - T -диаграмма $\text{ZnTiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ по данным ЭПР иона Mn^{2+} .

Неоконченная линия сверху — граница раздела I и II фаз. Штриховые линии — траектории, по которым происходит понижение давления при охлаждении сосуда высокого давления от комнатной до азотной температуры.

перехода с ростом давления понижается ($\Delta T/\Delta P = -25.6$ K/kbar). Эта часть фазовой диаграммы подтверждается нашими экспериментами. Область сосуществования двух фаз фиксировалась по спектру ЭПР иона Mn^{2+} , который существенно отличается в фазах I и II (рис. 1). Увеличение давления до 2.2 kbar понижает температуру перехода до 103 K. При дальнейшем повышении давления появляется новая фаза, обозначенная на рис. 1 номером IV. Температура фазового перехода с ростом давления линейно увеличивается ($\Delta T/\Delta P = +21.3$ K/kbar) вплоть до 7 kbar. При более высоких давлениях возникают сложности с расшифровкой спектра из-за сильного перекрытия линий поглощения от различных групп тонкой и сверхтонкой структур, поэтому измерения при более высоких давлениях не проводились.

Высокотемпературная область содержит две фазы, обозначенные цифрами II и III в соответствии с предыдущей работой [10], отличающиеся различными коэффициентами сжимаемости при одинаковой симметрии. К сожалению, линию фазового перехода второго рода между фазами II и III определить с помощью применяемой методики весьма трудно. Переход был зафиксирован при комнатной температуре при $P = 3.4$ kbar и обозначен на фазовой диаграмме неоконченной линией.

Область сосуществования фаз III и IV вдали от тройной точки составляет ≈ 1 K. Возникновение фазы IV фиксировалось двумя способами по появлению «запрещенных» переходов и по расщеплению сверхтонких компонент при отвороте магнитного поля от оси C_3 . По мере приближения к тройной точке область сосуществования двух фаз, а следовательно, и спектров ЭПР увеличивается и в окрестности тройной точки достигает ≈ 25 K, т. е. фаза III существует совместно с фазой IV почти до азотной температуры.

Граница, разделяющая фазы I и IV, в наших экспериментах не может быть установлена, так как для этого необходимо непрерывное изменение давления при низких температурах, однако некоторые предположения могут быть сделаны. Переход из фазы III в фазу IV вблизи тройной точки показывает, что фаза IV существует при давлениях меньших, чем давление, соответствующее тройной точке. Данное на-

блюдение дает возможность предположить, что область существования фазы I ограничена определенным температурным интервалом. Переход из фазы I в фазу IV в области температур ниже тройной точки происходит при меньших давлениях, и при некоторой температуре фаза I перестает существовать во всей области давлений. Ниже этой температуры существует только фаза IV. Подобные наблюдения были сделаны при исследовании фазовой диаграммы $\text{FeSiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{CoSiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и др. [1].

Фаза I. В низкотемпературной фазе I ($T < 179$ К) кристалл разбивается на домены и спектр ЭПР соответствует шести пространственно-неэквивалентным 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 $\text{MgSiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ [4,5], для которого по рентгеноструктурным данным [11] установлено, что симметрия фазы I — моноклинная с двумя формульными единицами на элементарную ячейку.

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

$$H = g\beta H \hat{S} + 1/3b_2^0 \hat{0}_2^0 + 1/3b_2^2 \hat{0}_2^2 + 1/60b_4^0 \hat{0}_4^0 + A \hat{S}_z \hat{I}_z + B (\hat{S}_x \hat{I}_x + \hat{S}_y \hat{I}_y)$$

со следующими значениями параметров, измеренными при 77 К: $g = 1.998 \pm 0.001$, $b_2^0 = -(215.2 \pm 0.3) \cdot 10^{-4} \text{ см}^{-1}$, $b_2^2 = -(100 \pm 5) \cdot 10^{-4} \text{ см}^{-1}$, $b_4^0 = -(2.5 \pm 0.1) \cdot 10^{-4} \text{ см}^{-1}$, $A = B = -(91 \pm 0.1) \cdot 10^{-4} \text{ см}^{-1}$.

Увеличения давления приводит к следующим изменениям в спектре. Возрастает параметр b_2^0 ($\Delta b_2^0 / \Delta P = -3.62 \cdot 10^{-4} \text{ см}^{-1} / \text{kbar}$) (рис. 2). Убывает параметр b_2^2 ($\Delta b_2^2 / \Delta P = +4.3 \cdot 10^{-1} \text{ см}^{-1} / \text{kbar}$). Остальные параметры спектра b_4^0 , g -фактор и константа сверхтонкого расщепления остаются неизменными в пределах ошибки измерений. Кроме того, происходит увеличение угла отклонения оси Z спектра от псевдооси C_3 ($\Delta \theta / \Delta P = 1.3 \text{ deg/kbar}$) (рис. 3).

Фаза IV. В неизвестной ранее фазе IV спектр ЭПР иона Mn^{2+} может быть описан ромбическим спиновым гамильтонианом, так же как в фазе I. Спектр ЭПР соответствует шести геометрически неэквивалентным положениям и в направлении, когда магнитное поле параллельно оси C_3 , все спектры совпадают. Расщепление спектра существенно меньше, чем в фазе I, и близко по величине к расщеплению в высокотемпературной фазе. При давлении 2 kbar и температуре 77 К, когда возникает фаза IV, параметры спинового гамильтониана следующие: $b_2^0 = -(156.6 \pm 0.2) \cdot 10^{-4} \text{ см}^{-1}$, $b_2^2 = -(116.4 \pm 28) \cdot 10^{-4} \text{ см}^{-1}$, $b_4^0 = -(3.4 \pm \pm 0.4) \cdot 10^{-4} \text{ см}^{-1}$, $g = 2.000 \pm 0.002$, $A = B = -(90.3 \pm 0.4) \cdot 10^{-4} \text{ см}^{-1}$.

Точность определения параметра b_2^2 весьма низка, так как измерения проводились в одной ориентации, когда $H_0 \parallel C_3$. Давление увеличивает параметр b_2^0 ($\Delta b_2^0 / \Delta P = -0.6 \cdot 10^{-4} \text{ см}^{-1} / \text{kbar}$) и уменьшает параметр b_2^2 ($\Delta b_2^2 / \Delta P = +23.7 \cdot 10^{-4} \text{ см}^{-1} / \text{kbar}$). Изменение b_2^0 в обеих низкотемпературных фазах показано на рис. 2.

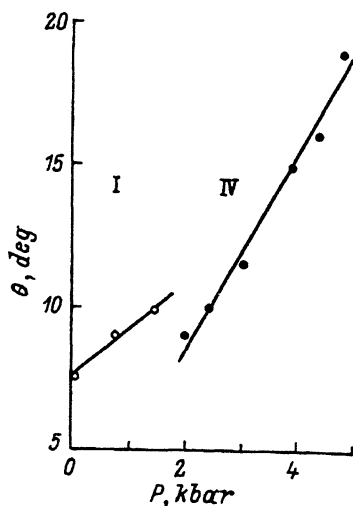
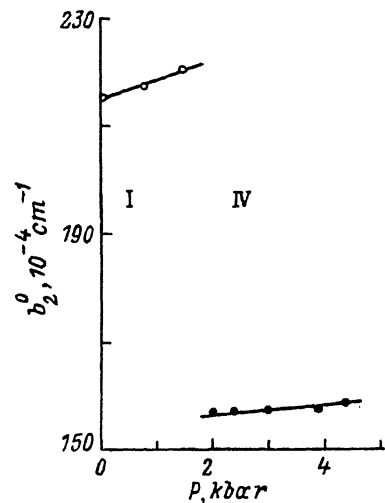


Рис. 2. Зависимость параметра b_2^0 от давления в двух фазах кристалла $\text{ZnTiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ при 77 К.

Рис. 3. Зависимость угла отклонения оси Z спектра ЭПР иона Mn^{2+} в $\text{ZnTiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ от псевдооси C_3 от давления в двух фазах кристалла при 77 К.

Интересной особенностью данной фазы является значительное увеличение угла отклонения оси Z спектра от псевдооси C_3 , ($\Delta\theta/\Delta P = 3.5 \text{ det/kbar}$). Изменение угла в фазах I, IV представлено на рис. 3.

Таким образом, в исследуемом диапазоне температур и давлений в $\text{ZnTiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ фиксируются четыре фазы. Две высокосимметричные фазы II и III имеют симметрию $R\bar{3}$ и отличаются величиной сжимаемости. Обращает на себя внимание равенство барических зависимостей параметра b_2^0 в фазе III и в аналогичной фазе $\text{ZnSiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ [12] и $\text{MgSiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ [4]. Возможно, что фаза III является разупорядоченной, так же как и в $\text{ZnSiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, что может служить причиной повешенной восприимчивости кристалла к внешнему воздействию.

Низкосимметричная фаза I с симметрией $P2_1/C$ характеризуется наличием двух неэквивалентных положений ионов цинка в элементарной ячейке, связанных с фиксированным разворотом октаэдров воды и появлением низкосимметричных компонент кристаллического поля.

Низкосимметричная фаза IV по своим характеристикам близка к фазе I. Здесь тоже два неэквивалентных положения ионов цинка, значительная низкосимметричная компонента, угловая зависимость спектра ЭПР качественно повторяет аналогичную зависимость в фазе I, однако расщепление энергетических уровней в кристаллическом поле значительно меньше, чем в фазе I (рис. 2). Поворот октаэдров воды чувствительнее к изменению давления.

Если обратиться к предыдущим исследованиям фазовых диаграмм кристаллов $\text{ABF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, то оказывается, что наиболее полно их отражает фазовая диаграмма $\text{FeSiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, на основе которой авторами работы [2] предложена гипотетическая обобщенная фазовая диаграмма этих кристаллов (см. рис. 2 из работы [2]). Данные настоящей работы о фазовых состояниях $\text{ZnTiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ согласуются с предполо-

жениями работы [2], а исследования нами низкосимметричная фаза IV может соответствовать фазе V, обнаруженной в $\text{FeSiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

Автор искренне благодарен своим коллегам С.Н. Лукину, И.М. Крыгину, Г.Н. Нейло за помощь и обсуждение результатов и Г.Я. Самсоновой 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 V.M. *Physika* **B182**, 167 (1992).
- [2] Флеров И.Н., Горев М.В., Александров К.С. *ФТТ* **33**, 7, 1957 (1991).
- [3] Горев М.В., Флеров И.Н., Александров К.С. *ФТТ* **33**, 7, 2210 (1991).
- [4] Нейло Г.Н., Прохоров А.Д. *ФТТ* **35**, 3, 748 (1993).
- [5] Крыгин И.М., Нейло Г.Н., Прохоров А.Д. *ФТТ* **35**, 8, 2196 (1993).
- [6] Дьяконов В.П., Зубов Э.Е., Фита И.М. *ФТТ* **30**, 2, 582 (1988).
- [7] Фита И.М. *ФТТ* **33**, 1, 137 (1991).
- [8] Ray S., Zalkin A., Templeton D. *Acta Cryst.* **B29**, 12, 2741 (1973).
- [9] Chattopadhyay T., Devreux E., Peters K. *J. Phys.* **C21**, 8, 1321 (1988).
- [10] Прохоров А.Д. *ФТТ* **37**, 5, 1362 (1995).
- [11] Syoyama S., Osaki K. *Acta Cryst.* **288**, 8, 2626 (1972).
- [12] Лукин С.Н. *ФТТ* **35**, 3, 671 (1993).