

**РАДИОСПЕКТРОСКОПИЯ  
ТВЕРДОГО  
ТЕЛА**

**СБОРНИК**

**Красноярск 1979**

АКАДЕМИЯ НАУК СССР  
СИБИРСКОЕ ОТДЕЛЕНИЕ  
ИНСТИТУТ ФИЗИКИ им. Л.В.КУРЕНСКОГО

РАДИОСПЕКТРОСКОПИЯ ТВЕРДОГО ТЕЛА

выпуск 3

од редакцией доктора физ.-мат.наук, профессора А.Г.Луцилина

Томск

1979

055(02)5  
УДК 536.27

Сборник посвящен изучению свойств твердых тел методом ядерного магнитного резонанса. В него включены работы, выполненные таким образом в Отделе радиоспектроскопии Института физики им. Д. И. Менделеева СО АН СССР. В сборнике содержатся статьи, в которых рассмотрены как фундаментальные вопросы теории стационарного и импульсного ЯМР, так и конкретные экспериментальные исследования по изучению свойств кристаллов, фазовых переходов, процессов внутренней подвижности и релаксации в них. Описываются также и некоторые оригинальные аппаратные разработки, выполненные в Отделе радиоспектроскопии.

Сборник предназначен для научных работников и преподавателей вузов и других специалистов, работающих в области ядерного магнитного резонанса и физики твердого тела, а также аспирантов и студентов старших курсов, специализирующихся в этих областях.

Ответственный за выпуск  
Редактор

Д. Н. Москалец  
Т. Д. Тихомирова

© Институт физики СО АН СССР, Красноярск, 1978 г.

ИССЛЕДОВАНИЕ МЕТОДОМ ЭПР СТРУКТУРНЫХ ФАЗОВЫХ ПЕРЕХОДОВ  
В КРИСТАЛЛАХ  $ABF_6 \cdot 6H_2O$

Знатдинов А.М.<sup>\*</sup>), Давидович Р.Л.<sup>\*</sup>), Зарипов М.М.<sup>\*\*</sup>),  
Иблоков Д.В.<sup>\*\*</sup>)

Кристаллы  $ABF_6 \cdot 6H_2O$  (где А - двухвалентный переходный металл, В - четырехвалентный элемент) являются традиционными объектами ЭПР-спектроскопии. Первое экспериментальное доказательство существования эффекта Яна-Теллера (Я-Т) [1], пионерские работы по изучению спектров ЭПР двухвалентных ионов группы железа [1-5] и слабовязанных обменных пар [6], оригинальные исследования спектров ЭПР  $3d^n$ -ионов при различных экстремальных условиях, в частности, при низких температурах и высоких давлениях [7-9] - даже этот, далеко не полный перечень результатов и направлений ЭПР исследований в кристаллах  $ABF_6 \cdot 6H_2O$ , указывает на их несомненно важную роль в решении задач ЭПР-спектроскопии твердого тела. В последние несколько лет оформились новые направления исследований указанных соединений. Одному из таких направлений - изучению методом ЭПР структурных фазовых переходов в кристаллах  $ABF_6 \cdot 6H_2O$  - и посвящена данная работа.

Структура кристаллов  $ABF_6 \cdot 6H_2O$

Кристаллы с  $ABF_6 \cdot 6H_2O$  содержат изолированные комплексные ионы  $[A(H_2O)_6]^{2+}$  и  $[BF_6]^{2-}$ , расположенные по мотиву  $C_3Cl$ . При описании структур соединений  $ABF_6 \cdot 6H_2O$ , обычно ссылались на работу Полинга [10] для  $NiSnCl_6 \cdot 6H_2O$ , где почти правильные октаэдры имеют одинаковые ориентации и рассматривали эти кристаллы как изоморфное семейство структур. В последние годы появились работы [11-18], в которых отмечается значительное многообразие кристаллических структур соединений  $ABF_6 \cdot 6H_2O$  и существенное отличие их от структуры  $NiSnCl_6 \cdot 6H_2O$ .

Первой была уточнена кристаллическая структура  $FeSiF_6 \cdot 6H_2O$  [11]. Кристаллы этого соединения относятся к тригональной симметрии, пр.гр.  $R\bar{3}m$ ,  $Z = 1$ . Такую же симметрию имеют кристаллы  $AGeF_6 \cdot 6H_2O$  (А - гадолиний, железо, никель) [12] и  $MgSiF_6 \cdot 6H_2O$  ( $T > 298 K$ ) [13].

<sup>\*</sup>) Институт химии ДВНЦ АН СССР

<sup>\*\*</sup>) Кавказский ФТИ КФ АН СССР.

Кристаллы  $ASiF_6 \cdot 6H_2O$  (A - цинк, никель, кобальт) [14],  $ZnZrF_6 \cdot 6H_2O$  [13,16] и  $AGeF_6 \cdot 6H_2O$  (A - цинк, магний) [12] относятся к пр.гр.  $R\bar{3}$ ,  $Z = 1$ . Кристаллы  $CuSiF_6 \cdot 6H_2O$ , хотя и относятся к этому же типу симметрии, однако не изоморфны  $NiSnCl_6 \cdot 6H_2O$ . В учетверенной элементарной ячейке этих соединений аквакомплексы меди распределены по двум позициям: однократной с симметрией  $D_{3d}$  и трехкратной с симметрией  $C_4$  [17].

Группа симметрии кристаллов  $MnSiF_6 \cdot 6H_2O - P\bar{3}m1$  [18]. В элементарной ячейке три комплекса распределены по двум позициям: однократной с симметрией  $D_{3d}$  и двукратной с симметрией  $C_{3v}$ .

До обнаружения структурных фазовых переходов в кристаллах  $ABF_6 \cdot 6H_2O$  было известно только одно соединение рассматриваемого типа, кристаллизующееся в моноклинной сингонии -  $CoGeF_6 \cdot 6H_2O$  (пр.гр.  $C2/c$ ,  $Z = 2$ ) [19]. На сегодняшний день рентгено-структурными методами доказана принадлежность к моноклинной сингонии низкотемпературных фаз кристаллов фторосиликата кобальта [18], марганца [18] и магния [13]. В частности, было установлено, что  $MgSiF_6 \cdot 6H_2O$  в низкотемпературной фазе относится к пр.гр.  $P2_1/c$ ,  $Z = 2$ .

#### Фазовые переходы в кристаллах $ABF_6 \cdot 6H_2O$

Исторически первое упоминание о наблюдении фазовых переходов в кристаллах  $ABF_6 \cdot 6H_2O$  связано с работой Тсуякава [20], который, исследуя температурную зависимость оптического спектра  $MnSiF_6 \cdot 6H_2O$ , обнаружил в нем фазовый переход. Более поздние исследования выявили возможность фазовых трансформаций и в других представителях класса  $ABF_6 \cdot 6H_2O$ . В таблице приведены температуры известных фазовых переходов в кристаллах  $ABF_6 \cdot 6H_2O$  и указаны способы их наблюдения.

Из таблиц видно, что большинство фазовых переходов в рассматриваемых соединениях обнаружено методом ЭПР на опытах на ионах  $Ni^{2+}$ . Мы обнаружили фазовый переход в кристаллах  $ZnGeF_6 \cdot 6H_2O$  (далее, ZGF) при наблюдении за спектрами ЭПР примесных ионов  $Mn^{2+}$  [24,26]. Для изучения фазового перехода в ZGF нами, наряду с  $Mn^{2+}$ , были использованы также ионы  $Ni^{2+}$  [24,27] и  $Cu^{2+}$  [25,33]. Среди других кристаллов  $ABF_6 \cdot 6H_2O$  изучение фазового перехода по опытам на ионах

$Mn^{2+}$  было проведено, причем сравнительно недавно, только во фторсманитате магния [34]. Ян-геллеровский зон  $Cu^{2+}$  для изучения фазовых переходов в кристаллах  $ABF_6 \cdot 6H_2O$  ранее не использовался. Учитывая все сказанное рассмотрим сперва результаты исследования фазового перехода во фторгерманате цинка.

В ZGF при  $T > T_0(0)$  спектр ЭП  $\approx 1\% Mn^{2+} (Ni^{2+})$  отвечает одному типу аксиальных центров с  $Z \parallel C_3$  ( $C_3$  - тригональная ось роста кристаллов) и, в частности, при 300 К характеризуется параметрами  $g = 2,0010 \pm 0,0006$ ;  $D = (-178 \pm 1) \cdot 10^{-4} \text{ см}^{-1}$ ;  $A_{\parallel} = A_{\perp} = (-89 \pm 0,5) \cdot 10^{-4} \text{ см}^{-1}$ ;  $\alpha = (+7,5 \pm 1) \cdot 10^{-4} \text{ см}^{-1}$ ; ( $g = 2,245 \pm 0,004$ ;  $D = (-0,887 \pm 0,001) \text{ см}^{-1}$ ).

Ниже  $T_0(0)$  спектры ЭП ионов марганца и никеля отвечают шести неэквивалентным положениям октаэдров молекул воды. Оси Z спектров составляют с осью  $C_3$  кристалла угол порядка  $10^0$ . Спектры ЭП пространственно неэквивалентных центров имеют попарно одинаковые интенсивности. Отношение интенсивностей соответствующих линий ЭП различных пар меняется случайным образом от одного охлаждения образца к другому. Оси X и Y расположены симметрично относительно плоскостей  $\{110\}$ , причем для проекции оси X одного из центров на плоскость (111) имеется параллельная ей проекция оси Y другого и наоборот. Указанная картина повторяется через интервалы  $33^0$ ,  $27^0$ ,  $33^0$  и т.д. При понижении T от переходной области до 4,2 К других качественных изменений спектров ЭП рассматриваемых ионов не происходит, лишь продолжают монотонно изменяться параметры их тонкой структуры. При 77 К спектр  $1\% Mn^{2+} (Ni^{2+})$  характеризуется следующими параметрами:  $g = 2,000 \pm 0,006$ ;  $D = (-246 \pm 2) \cdot 10^{-4} \text{ см}^{-1}$ ;  $|E| = 47 \cdot 10^{-4} \text{ см}^{-1}$ ;  $A_z = (-89 \pm 1) \cdot 10^{-4} \text{ см}^{-1}$ ;  $A_x \approx A_y = (-90 \pm 2) \cdot 10^{-4} \text{ см}^{-1}$  ( $g = 2,24 \pm 0,04$ ;  $D = (-2,06 \pm 0,04) \text{ см}^{-1}$ ;  $|E| = (0,23 \pm 0,4) \text{ см}^{-1}$ ).

При нагревании образцов обратная трансформация спектров ЭП происходит при более высокой температуре  $T_0(H)$  ( $T_0(H) - T_0(0) \geq 11^0$ ), т.е. переход имеет гистерезисную природу.

Изучение влияния концентрации парамагнитных ионов на фазовый переход в ZGF показало [27], что увеличение концентрации марганца (никеля) сопровождается заметным смещением областей фазовых превращений в сторону более высоких (низких) температур. В частности, увеличение концентрации марганца (никеля) от 1 до 10% приводит к смещению  $T_0$ , примерно, на  $+5^0$  ( $-35^0$ ). При этом,

независимо от природы парамагнитного иона, увеличивается величина гистерезиса и размытость перехода.

В кристаллах  $Ni_xZn_{1-x}GeF_6 \cdot 6H_2O$  с  $x \geq 0,5$  вплоть до  $T \approx 15$  К каких-либо трансформаций спектров ЭПР (включая и описанные выше) не удалось обнаружить.

Разница во влиянии рассматриваемых парамагнитных ионов на динамику кристаллической решетки в области фазового перехода проявляется и в том, что в кристаллах  $Ni_xZn_{1-x}GeF_6 \cdot 6H_2O$  (с  $x \geq 0,1$ ) фазовый переход возникает только при их медленном охлаждении. Резким охлаждением непосредственно в жидком азоте или гелии указанные кристаллы можно перевести в метастабильное состояние.

В кристаллах  $Ni_xZn_{1-x}GeF_6 \cdot 6H_2O$  с  $x \geq 0,5$  в диапазоне 4,2 - 15 К происходит значительное ( $\sim 1,5 - 2$  раза) изменение ширины линий ЭПР никеля, что позволяет предположить наличие в них другого, отличного от наблюдаемого в  $ZGF$ , фазового перехода.

Картина фазового перехода в  $ZGF$ , содержащем  $Cu^{2+}$ , особенно в таких его аспектах, как удвоение ниже  $T_0(0)$  кратности позиций парамагнитных ионов, наличие температурного гистерезиса перехода, областей Кюри, влияния концентрации примесного иона на степень размытости и величину гистерезиса перехода, аналогична той, которая наблюдалась в кристаллах  $ZGF$ , содержащих  $Ni^{2+}$  или  $Mn^{2+}$ . Причем симметричность смещений критических температурных областей перехода при увеличении концентрации никеля и меди, а также возможность перевода кристаллов  $Cu_xZn_{1-x}GeF_6 \cdot 6H_2O$  с  $x \geq 0,1$  в метастабильное состояние путем их резкого охлаждения в жидком азоте или гелии указывает на схожесть влияний никеля и меди на устойчивость кристаллов  $ZGF$ . Однако между изменениями спектров ЭПР меди и никеля (марганца) при фазовом переходе и их поведением в моноклинной фазе  $ZGF$  имеются существенные отличия.

Спектры ЭПР  $Cu$  (II) в обеих фазах кристаллов  $ZGF$  аксиальные. Оси Z спектров в моноклинной фазе  $ZGF$  не зависят от T и составляют с  $C_3$  угол в  $55^\circ$ . Аксиальные оси спектров равной интенсивности расположены симметрично относительно охватываемой при фазовом переходе плоскости отражения, а угол между их проекциями на плоскость (H) равен  $(86 \pm 2)^\circ$ .

Значения  $g$  - фактора спектра ЭПР  $Cu^{2+}$  в моноклинной фазе кристаллов  $Cu_xZn_{1-x}GeF_6 \cdot 6H_2O$  заметно зависят от T и концентрации  $Cu^{2+}$  (рис.1), но сумма  $g_H(x,T) + 2g_L(x,T)$

такую зависимость не обнаруживает. При повышении  $T$  кривые  $g_j(x, T)$  ( $j = 0, 1$ ) стремятся к алгебраическому среднему

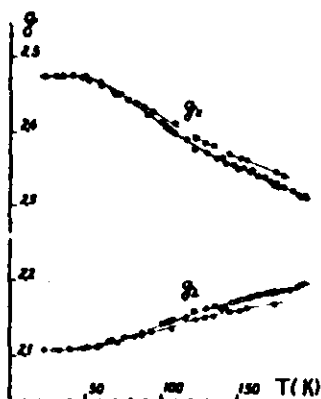


Рис.1. Температурная зависимость  $g$ -фактора спектра ЭП  $Cu^{2+}$  в моноклинной фазе кристаллов  $Cu_xZn_{1-x}GeF_6 \cdot 6H_2O$   
 $\circ$  - и  $\bullet$  - экспериментальные значения  $g$  - фактора соответственно в кристаллах с  $x = 0,1$  и  $x = 0,2$ .

главных значений  $g$ -фактора. Предельные значения  $g_j^*$ , к которым стремятся  $g_j(x, T)$  при повышении  $T$ , равны соответствующим значениям параметров статического спектра  $Cu^{2+}$  в метастабильном состоянии этих же кристаллов:  $g_0 = 2,472$  и  $g_1 = 2,102$ .

Все сказанное выше о характере температурной и концентрационной зависимости  $g$ -фактора относится и к соответствующим изменениям параметров СТС меди (рис.2). В последнем случае однако имеется особенность: эффективный параметр СТС меди  $A_{\perp}(x, T)$  при некоторой зависящей от  $x$  температуры меняет знак. На это указывает следующий факт: ширина линии с неразрешенной СТС центров с  $\vec{s} \perp \vec{H}_0$  ( $\vec{H}_0$  - внешнее постоянное магнитное поле), измеренная от пика до пика первой производной линии поглощения ( $\delta H$ ), проходит через минимум, причем при той же температуре, при которой кривая  $A_{\perp}(x, T)$ , аппроксимированная в область температур, где СТС не разрешается, достигает нуля (рис.2).

Одновременно с изменением магнитных параметров спектра  $Cu^{2+}$  в моноклинной фазе ZGF наблюдается и вариация ширины линий СТС с характерной для динамических систем температурной зависимостью. В частности, ширины линий центров с  $\vec{s} \parallel \vec{H}_0$ , отвечающие пере-



тодем с  $m = -1/2$  и  $m = +1/2$  и измерения от пика до пика первой производной линии поглощения в диапазоне от 30 до 70 К, увеличиваются от 8.5 Гс до 21 и 34 Гс соответственно (рис.3).

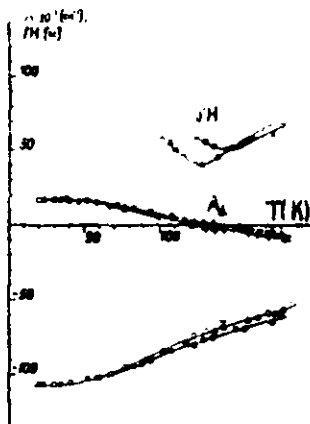


Рис.2. Температурная зависимость параметров и ширины линий СТС  $\text{Cu}^{2+}$  в моноклинной фазе кристаллов  $\text{Cu}_x\text{Zn}_{1-x}\text{GeF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$   $\circ$  ( $\bullet$ ),  $\square$  ( $\ominus$ ) и  $\diamond$  ( $\blacklozenge$ ) - соответственно экспериментальные значения параметров СТС, ширины линий СТС и вычисленные значения параметра  $A_1$  для кристаллов с  $x = 0,1$  ( $x = 0,2$ ).

Угловая зависимость спектров ЯЭР  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  и  $\text{Cu}^{2+}$  в ZGF

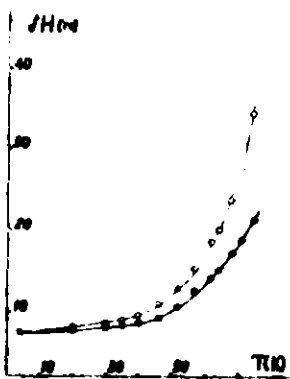


Рис.3. Температурная зависимость ширины линий СТС  $\text{Cu}^{2+}$  в моноклинной фазе кристаллов  $\text{Cu}_{0,01}\text{Zn}_{0,99}\text{GeF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ .  $\circ$  - и  $\square$  - экспериментальные значения ширины линий СТС соответственно для переходов с  $m = +1/2$  и  $m = -1/2$ .  $\vec{H}_0 \parallel Z$ .

ниже  $T_c(0)$  с учетом парного различия интенсивностей линий от различных центров позволяет предположить, что: 1) после фазового перехода кристалл состоит из трех типов кристаллитов (доменов), развернутых по отношению друг к другу на  $120^\circ$ ; 2) в каждом кристаллите (домене) имеется два неэквивалентных положения октаэдров  $[\text{Me}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ , связанных друг с другом одной из сохраняющихся при фазовом переходе плоскостей отражения. Не исключено, что образование доменов местами может сопровождаться нарушением целостности кристалла (об этом см. ниже) и существенно изменить их механические свойства при многократном прохождении фазового перехода. По всей видимости, именно этим объясняются ухудшение прозрачности и некоторое изменение механических свойств кристаллов ZGF после фазового перехода.

Фазовый переход в ZGF является переходом первого рода. На это указывают температурный гистерезис переходов и возможность перевода кристаллов в метастабильное состояние. Что же касается кристаллов с низким содержанием парамагнитной примеси, следует полагать, что возможность перевода их в метастабильное состояние ограничено только экспериментальными возможностями, в частности, скоростью их охлаждения.

Ранее уже отмечалось, что в низкотемпературной фазе  $\text{MgSiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  относится к моноклинной сингонии. Сравнение угловых зависимостей спектров ЭПР  $\text{Mn}^{2+}$  и  $\text{Ni}^{2+}$  в низкотемпературных фазах  $\text{MgSiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  [22,34] и ZGF [26,27] позволяет предположить, что ниже  $T_c(0)$  последний также относится к моноклинной сингонии.

Теоретико-групповой анализ показывает [35,36], что переход из ромбоэдрической фазы в моноклинную с удвоением периода элементарной ячейки и уменьшением втрое поворотной симметрии кристалла действительно возможен. При этом в кристалле могут образоваться три типа доменов, связанных друг с другом операциями симметрии точечной группы высокотемпературной модификации, которая кристалл утрачивает при фазовом переходе (в частности, ось третьего порядка). Следовательно, выводы теоретико-группового анализа относительно возможностей и характера трансформации ромбоэдрической модификации ZGF в моноклинную находятся в согласии с нашими экспериментальными данными.

Образование при фазовом переходе доменов с различным образом

ориентированными элементными ячейками и различие чисел независимых компонент симметричного тензора второго ранга для точечных групп симметричной и дисимметричной модификации  $ZGF$ , согласно [37], указывает на принадлежность последнего к сегнетоэластикам.

Экспериментальные данные по  $Cu^{2+}$ , особенно равенство значений магнитных параметров этого иона при низких температурах в обеих фазах  $ZGF$ , свидетельствует о сохранении Я-Т взаимодействий аквакомплексов меди и в моноклинной фазе. Последнее, очевидно, возможно только в том случае, когда внешнее, по отношению к рассматриваемой Я-Т системе, низкосимметричное (искажающее) возмущение значительно меньше энергии Я-Т стабилизации ( $E_{Я-Т}$ ). Параметры и симметрия спектров ЭПР  $Cu^{2+}$  в  $ZGF$  при низких температурах, согласно результатам работы [38], свидетельствуют, что в моноклинной фазе исследуемых кристаллов искажающее возмущение содержит доминирующую тетрагональную компоненту. Знаки деформации октаэдрического комплекса тетрагональной составляющей внешнего поля из-за эффекта Я-Т совпадают. Характер изменения осей магнитных тензоров  $Cu^{2+}$  при фазовом переходе указывает на происходящий при этом разворот аквакомплексов вокруг тригональной оси ( $\approx 170^\circ$ ), причем комплексы, входящие в элементарную ячейку моноклинной фазы кристалла, разворачиваются в противоположных направлениях.

Особенности температурной зависимости магнитных параметров и ширины линий СТС  $Cu^{2+}$  в  $ZGF$  ниже  $T_C(0)$  указывает на их динамическую природу. Экспериментальные значения магнитных параметров достаточно хорошо описываются формулами [39]:

$$\begin{aligned} g_{\parallel} &= (N/N+2)g_{\parallel}^* + (2/N+2)g_{\perp}^*; \\ g_{\perp} &= (N/N+2)g_{\perp}^* + (1/N+2)(g_{\parallel}^* + g_{\perp}^*); \\ A_{\parallel} &= (N/N+2)A_{\parallel}^* + (2/N+2)A_{\perp}^*; \\ A_{\perp} &= (N/N+2)A_{\perp}^* - (1/N+2)(A_{\parallel}^* + A_{\perp}^*). \end{aligned} \quad (I)$$

В выражениях (I)  $N = n_1/n_2 = \exp(\sigma/kT)$ , где  $n_1$  и  $n_2$  — соответственно заселенности основного и каждого из двух возбужденных состояний Я-Т — системы:  $\sigma$  — величина энергетического интервала между указанными состояниями;  $g_j^*$  и  $A_j^*$  равны соответственно  $g_j(4,2\text{ K})$  и  $A_j(4,2\text{ K})$ . Значения  $\sigma$ , опре-

деленные для нескольких концентраций меди с помощью формул (I), представлены на рис.4. Наблюдаемая температурная зависимость  $\delta$  (рис.4), в принципе, может быть обусловлена анизотропией проводимости кристалла. В целом, полученные результаты указывают на зависимость, хотя и слабую, конфигураций Я-Т систем в моноклинной фазе последующих кристаллов от температуры и концентрации примеси [40].

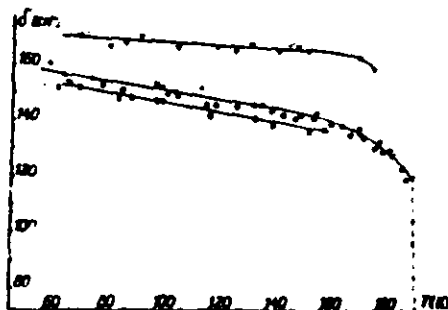


Рис.4. Температурно-концентрационная зависимость  $\delta$  — энергетического интервала между основным и возбужденными состояниями Я-Т систем  $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$  в моноклинной фазе кристаллов  $\text{Cu}_x\text{Zn}_{1-x}\text{GeF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ .  
 $\blacksquare$ ,  $\bullet$  и  $\blacktriangle$  — соответственно значения  $\delta$  в кристаллах с  $x = 0,01$ ,  $x = 0,1$  и  $x = 0,2$ .

Определенные из ширины линий СТС  $\text{Cu}^{2+}$  скорости переориентации Я-Т систем между основными и возбужденными состояниями в диапазоне от 35 до 60 К пропорциональны  $\text{e}^{\Delta/T} (-\Delta / \text{K}^2) \text{ с}^{-1}$ .  $\Delta \approx 160 \text{ см}^{-1}$ . Близость значений  $\Delta$  и  $\delta$  наводит на мысль об одинаковой природе этих параметров.

Фазовые переходы в кристаллах  $\text{Me}_x\text{Zn}_{1-x}\text{GeF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (Me — медь, никель, марганец;  $x \geq 0,1$ ) характеризуются широким интервалом температур, в котором происходит переход [26,27]. Следовательно, фазовые превращения в различных областях кристалла протекают при разных температурах, т.е. в кристалле существует набор очень малых и многочисленных областей, каждая из которых имеет свою локальную температуру Кюри ( $T_c^j$ ). Причина появления этих микрообластей вероятней всего связана с тем, что исследовая-

ные кристаллы представляют собой твердые растворы, а в них, как известно [41, 43], возможно существование "замороженных" флуктуирующей состава (концентраций компонентов). Что же касается различия температур фазовых превращений в этих микрообластях, то оно прямо связано с наблюдаемой экспериментально сильной зависимостью средней температуры Кюри от рода и концентрации парамагнитного иона. Другая возможная причина существования области Кюри - наличие различных по величине и направлению механических напряжений в кристалле. Последнее, согласно [41], также может привести к разбросу локальных значений температуры фазового перехода для каждой из областей и к созданию неоднородного пространственного распределения  $T_c$ .

Результаты исследований фазовых переходов в других кристаллах  $ABF_6 \cdot 6H_2O$ , по опытам на ионах  $Ni^{2+}$  (см. табл.), в целом согласуются с соответствующими данными для ZGF. При низких температурах спектры ЭПР  $Ni^{2+}$ , во всех изученных соединениях, отвечают шести неэквивалентным центрам, которые связаны друг с другом плоскостной симметрией, параллельными оси  $C_3$  [22, 28, 32]. Параметры спин-гамма-тонна  $Ni^{2+}$  в дисимметричных модификациях этих кристаллов имеют весьма близкие значения.

Влияние концентрации  $Ni^{2+}$  на температуру перехода было впервые изучено на кристаллах  $Ni_x Zn_{1-x} TiF_6 \cdot 6H_2O$  [30]. Так же как и в кристаллах  $Ni_x Zn_{1-x} GeF_6 \cdot 6H_2O$ , в этих соединениях: 1) критические температурные области перехода при увеличении концентрации  $Ni^{2+}$  сдвигаются в сторону более низких температур; 2) кристаллы с высоким содержанием  $Ni^{2+}$  резко охлаждением можно перевести в метастабильное состояние. Однако, в отличие от кристаллов  $Ni_x Zn_{1-x} GeF_6 \cdot 6H_2O$ , в соединениях  $Ni_x Zn_{1-x} TiF_6 \cdot 6H_2O$  фазовый переход наблюдается во всем диапазоне изменения  $x$  от  $\approx 0$  до 1.

В кристаллах  $Mg SiF_6 \cdot 6H_2O$  фазовый переход изучался при двух концентрациях  $Ni^{2+}$  -  $\leq 1\%$  и  $20\%$  [22]. Температуры перехода при охлаждении и нагревании для кристаллов с содержанием  $Ni^{2+} \leq 1\%$  приведены в таблице. В кристаллах с большим содержанием парамагнитной примеси фазовые трансформации имеют место при  $T_c(0) = 307$  K и  $T_c(H) = 305$  K, т.е. с увеличением концентрации  $Ni^{2+}$  критические области фазовых трансформаций смещаются в сторону более высоких температур.

Таблица

Температуры фазовых переходов в кристаллах  $\text{ABF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$   
и методы их наблюдения

К р и с т а л л	Метод наблде- ния	Температура перехода (К)		Лит. источ- ник
		Охлаждение - $T_c$ (0)	Нагревание - $T_c$ (H)	
$\text{MnSiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	СДП <sup>1)</sup>	$223 \pm 4$	$233 \pm 2$	[20]
$\text{CoSiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	МА <sup>2)</sup>	$246 \pm 2$	$259 \pm 1$	[21]
$\text{MgSiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O} (+\text{Ni}^{2+})$	ДСК <sup>3)</sup> (ЭП)	.....	$298 \pm 1$ ( $302 \pm 1$ )	[13] [22]
$\text{CoZrF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	МБ <sup>4)</sup>	.....	$246 \pm 2$	[23]
$\text{ZnGeF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O} + \text{Mn}^{2+}$	ЭП	$192 \pm 1$	$203 \pm 1$	[24-27, 33]
$\text{Ni}^{2+}, \text{Co}^{2+}$				
$\text{MgTiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O} + \text{Ni}^{2+}$	ЭП	$301 \pm 1$	$318 \pm 1$	[22]
$\text{ZnTiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O} + \text{Ni}^{2+}$	ЭП	$180 \pm 2$	$180 \pm 2$	[28]
$\text{NiTiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	ЭП <sup>4)</sup>	( $134-137$ ) <sup>2)</sup>	( $141 \pm 2$ ) <sup>1)</sup> ; $137^0$ )	[29] <sup>1)</sup> , [30] d)
$\text{FeSiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O} (+\text{Ni}^{2+})$	ДСК (ЭП)	.....	225	[31] [32]
$\text{FeTiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	ДСК	.....	275	[29]

1) СДП - оптическое двойное лучепреломление;

2) МА - магнитная анизотропия;

3) ДСК - дифференциальная сканирующая калориметрия;

4) МБ - магнитная восприимчивость.

Детальное исследование Рубинсом [29] фазового перехода во фтоританате никеля показало, что термоциклирование в районе фазового перехода приводит к изменению температурного гистерезиса. Во фтоританате никеля, впервые для кристаллов  $\text{ABF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , Рубинсом была определена температура необратимого перехода из ромбоэдрической фазы в моноклинную ( $T'_0 = 109 \text{ K}$ ) [29].

Результаты анализа фазового перехода в  $\text{MgSiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  по опытам на молах  $\text{Mn}^{2+}$  согласуются с соответствующими данными по  $\text{Ni}^{2+}[\text{Zl}]$ . Неожиданным результатом явилось обнаружение в высокотемпературной модификации этого кристалла двух типов аксиальных центров  $\text{Mn}^{2+}$  (с  $Z \neq C_3$ ), различающихся только величинами параметра тонкой структуры. Последний факт не согласуется со структурными данными, по которым  $\text{MgSiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  относится к типу симметрии  $R\bar{3}m$  и содержит два типа аквакомплексов, связанных друг с другом плоскостью отражения. Возможно это связано с тем, что фторосиликат магния, так же как и фторосиликат марганца, правильной отнести к типу симметрии  $R\bar{3}m1$ , а не  $R\bar{3}m$ .

В заключение рассмотрим вопрос о критерии стабильности кристаллов  $\text{ABF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ .

Реальная структура кристаллов рассматриваемого класса характеризуется некоторой разупорядоченностью, обязанной наличию двух неэквивалентных положений октаэдров фтора, не связанных каким-либо элементом симметрии кристалла, причем заселенность этих положений различна [14].

Обращает на себя внимание также следующие факты: 1) среди комплексных фторидов, для которых установлено наличие разупорядоченности фторных октаэдров, фазовый переход наблюдается только в кристаллах  $\text{CoSiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , в которых отношение заселенностей двух неэквивалентных позиций близко к единице (43 : 57); 2) в системах  $\text{Fe}_x\text{Zn}_{1-x}\text{FeSiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  существует два положения ионов железа; относительные заселенности этих позиций зависят от концентрации иона железа и температуры [43,44], причем при понижении температуры заселенности неэквивалентных позиций выравниваются. По данным рентгеновских исследований [44], в том же температурном диапазоне, в котором наблюдается изменение заселенностей, появляется и кристаллическая фаза, аналогичная низкотемпературной фазе фторосиликата железа; 3) в кристаллах ZGF с небольшими добавками  $\text{Fe}^{3+}$  также существует два положения октаэдров фтора,

различающихся разворотами вокруг тригональных осей. Прямые измерения зависимости интенсивности сигналов ЭПР  $\text{Fe}^{3+}$  от температуры показали [27], что отношение заселенностей двух положений октаэдров из атомов F при комнатной температуре равно 10:13 и стремится к единице при понижении температуры.

Все сказанное наводит на мысль о наличии связи между наблюдаемыми в кристаллах типа  $\text{ABF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  фазовыми изменениями и разупорядоченностью их фрагментов. Не исключено, что критерием стабильности решеток рассматриваемых соединений служит величина отношения заселенностей неэквивалентных позиций комплексных ионов. Во всяком случае, в рамках такой модели можно понять различный ход зависимости температуры фазового перехода от природы и концентрации примесного иона, а также его наличие или отсутствие в кристаллах  $\text{ABF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

#### Литература

1. Bleaney B., Ingram D.J.E. Proc.Roy.Soc., 1950, 453, 408
2. Holden A.H., Kittel C., Yager W.A. Phys.Rev., 1949, 75, 1443
3. Bleaney B., Ingram D.J.E. Proc.Roy.Soc., 1951, 4205, 336
4. Bleaney B., Ingram D.J.E. Proc.Roy.Soc., 1951, 4208, 143
5. Bleaney B., Treanor R.S. Proc.Roy.Soc., 1954, 4223, 1
6. Альтшулер С.А., Валшев Р.М. ЭТФ, 1965, 48, 464
7. Walsh W.W.Tr. Phys.Rev., 1959, 114, 1473
8. Лукки С.Н., Цинцадзе Г.А. ЭТФ, 1975, 69, 250
9. Кокухарь А.Д., Лукки С.Н., Цинцадзе Г.А. ФТТ, 1975, 17, 1870
10. Pauling L. Z.Krist., 1930, 72, 482
11. Hamilton W. Acta Cryst., 1962, 15, 353
12. Кузнецов В.Г., Горбунова Д.В., Кузьмин П.А., Ковалева В.С. ИСХ, 1968, 9, 471
13. Suouyama S., Osaki K. Acta Cryst., 1972, B28, 2626
14. Ray S., Zalkin A., Templeton D.H. Acta Cryst., 1973, B29, 2741
15. Давыдович Р.Д., Левчишина Т.Ф., Кайдымова Т.А., Булаев Ю.А., Изв. АН СССР, Неорг.матер. 1970, 6, 498
16. Зарянов М.М., Знаткинов А.М., Яблоков Д.В., Давыдович Р.Д., Левчишина Т.Ф., ФТТ, 1975, 17, 1164
17. Ray S., Zalkin A., Templeton D.H. Acta Cryst., 1973, B29, 2748
18. Kodera E., Torii A., Osaki K., Watanabe T. J.Phys.Soc.Japan, 1972, 32, 867



19. Ходашева Т.С. Крист.мография, 1957, 2, 609
20. Tsujikawa J., Conture L. J.Phys.Radium, 1955, 16, 430
21. Majumdar M., Datta S.K. J.Chem.Phys., 1965, 42, 418
22. Rubins R.S., Kian-Kwet Kwee J.Chem.Phys., 1977, 66, 3948
23. Datta Roy S.K., Choah B., Kar S. J.Phys.Chem.Solids, 1971, 32, 1001
24. Зарипов М.М., Зиятдинов А.М., Яблоков Ю.В., Давидович Р.Л., I Всесоюз.симпоз.по хим.неорг.фторидов: Тез.докл.М., Наука, 1975, с.5.
25. Zaripov M.M., Ziatdinov A.M., Yablokov Yu.V. Proc.of the XI Congress AMPERE, Heidelberg, 1976, p.625
26. Yablokov Yu.V., Zaripov M.M., Ziatdinov A.M., Davidovich R. Chem.Phys.Lett., 1977, 48, 443
27. Зарипов М.М., Зиятдинов А.М., Яблоков Ю.В., Давидович Р.Л. Коорд.Химия, 1977, 9, 1771
28. Rubins R.S. Chem.Phys.Lett., 1974, 28, 273
29. Rubins R.S., Griffin B.C., Burris E. J.Chem.Phys., 1976, 64, 1001
30. How T., Svare J. Physica Scripta, 1974, 9, 40
31. Spiering H., Vogel H., Irler W. phys.stat.sol.(b), 1977, 82, 1001
32. Rubins R.S. J.Chem.Phys., 1974, 60, 4189
33. Зарипов М.М., Зиятдинов А.М., Яблоков Ю.В., Давидович Р.Л. У Всесоюз.симпоз.по спектроскопии кристаллов активированных редкими землями и элементами группы железа. Тез.докл.Казань 1976, с.91
34. Hrabanski R., Sozaniecki P.B., Stankowski J. phys.stat.sol.(b), 1979, 51, 243
35. Лифшиц Е.М., ИЭТФ, 1941, II, 225
36. Torres J. phys.stat.sol.(b), 1975, 71, 141
37. Aizu K. J.Phys.Soc.Japan, 1969, 22, 387
38. Бэр Г.Л., ФТТ, 1976, 18, 1627
39. Ziatdinov A.M., Zaripov M.M., Yablokov Yu.V., Davidovich R. phys.stat.sol.(b), 1976, 78, K69
40. Zaripov M.M., Ziatdinov A.M., Yablokov Yu.V. Abstracts of XX<sup>th</sup> Congress AMPERE, Tallinn, 1978, B123
41. Исупов В.А., ИТФ, 1956, 26, 1912
42. Смоленский Г.А., Исупов В.А., ДАН СССР, 1954, 96, 63
43. Varret P., Daban J. J.de Phys.(France), 1974, 22(suppl.), 1001
44. Jehanne G., Varrat P. Acta Cryst., 1975, A21, 657