

НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК УКРАИНЫ
ФИЗИКО-ТЕХНИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ НИЗКИХ ТЕМПЕРАТУР
ИМЕНИ Б.И.ВЕРКИНА

На правах рукописи

ПЕСЧАНСКИЙ Алексей Валентинович

КОМБИНАЦИОННОЕ РАССЕЯНИЕ СВЕТА В КРИСТАЛЛАХ $\text{MeSiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
И ВЛИЯНИЕ НА НЕГО ВНЕШНИХ ВОЗДЕЙСТВИЙ

01.04.07 – физика твердого тела

А В Т О Р Е Ф Е Р А Т
диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Харьков - 1996



00755654 (W)

...опись.
...о-техническом институте низких температур им. Б.И.Веркина АН Украины

Научные руководители: доктор физико-математических наук, профессор, академик НАН Украины В.В. ЕРЕМЕНКО, кандидат физико-математических наук, старший научный сотрудник В.И. ФОМИН

Официальные оппоненты: доктор физико-математических наук, профессор, член-кор. НАН Украины Н.Ф. ХАРЧЕНКО, доктор физико-математических наук В.П. ДЬЯКОНОВ

Ведущая организация - Харьковский государственный университет

Защита состоится "5" марта 1996 г. в 15 часов на заседании Специализированного совета Д 02.35.02 при Физико-техническом институте низких температур им. Б.И.Веркина НАН Украины (310164, г. Харьков - 164, пр. Ленина, 47).

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Физико-технического института низких температур им. Б.И.Веркина НАН Украины.

Автореферат разослан "2" февраля 1996 г.

Отзывы на автореферат в двух экземплярах с подписью, заверенной гербовой печатью, просим направлять по адресу: 310164, г. Харьков - 164, пр. Ленина, 47, ФТИНТ НАН Украины, ученому секретарю Специализированного совета Д 02.35.02.

Ученый секретарь Специализированного совета доктор физико-математических наук

А.С. Ковалев

ЛНБ ім. В. Стефаніка
АН України

Актуальность темы диссертации определяется тем, что исследование фазовых переходов (ФП), процессов упорядочения в ориентационно разупорядоченных кристаллах является важным направлением в современной физике твердого тела. В последние годы возрос интерес к экспериментальным исследованиям соединений $\text{MeSiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (где $\text{Me} = \text{Zn}, \text{Ni}, \text{Co}, \text{Cu}, \text{Fe}, \text{Mn}, \text{Mg}$) различными методами, поскольку большинство представителей этого семейства испытывают как структурные, так и магнитные фазовые переходы. Кристаллы указанного семейства с одинаковым кристаллическим мотивом и близкими параметрами решетки обладают разнообразием фаз, среди которых, наряду с упорядоченными, имеются ориентационно неупорядоченные. В настоящий момент окончательно не установлена симметрия фаз в исследуемых кристаллах, нет единой точки зрения на механизмы ФП, окончательно не изучены процессы ориентационного разупорядочения в кристаллах указанного семейства, как испытывавших ФП, так и сохраняющих симметрию до низких температур. Спектроскопический метод, чувствительный к локальным взаимодействиям, служит полезным дополнением к рентгеноструктурным методам. Исследование спектров комбинационного рассеяния света (КРС) позволяет определить локальную симметрию позиции иона, которая, в свою очередь, несет информацию о структурной неупорядоченности.

Цель диссертационной работы является изучение методом КРС кристаллов $\text{MeSiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ($\text{Me} = \text{Fe}, \text{Mn}, \text{Ni}, \text{Zn}$), как претерпевающих ФП, так и сохраняющих симметрию до низких температур, с целью установления связи особенностей спектров КРС с ориентационной неупорядоченностью кристаллической структуры и определения симметрии в высоко- и низкотемпературных фазах. Особое внимание уделено исследованию решеточных колебаний, поскольку они являются важным источником информации о межмолекулярных силах и именно здесь наблюдаются наибольшие изменения при ФП. Кроме этого, целью работы является изучение методом КРС низкоэнергетических электронных возбуждений иона Fe^{2+} , которые определяют магнитные свойства кристалла $\text{FeSiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ в сильных магнитных полях.

Научные результаты и положения, выносимые на защиту:

1. Экспериментально оптическими методами исследованы фазовые переходы в кристаллах $\text{FeSiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и $\text{MnSiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Установлена симметрия низкотемпературной фазы, определена температурная область сосуществования высоко- и низкосимметричной фазы. Изучены процессы доменообразования при фазовом переходе.

2. Экспериментально исследованы спектры КРС в кристаллах $\text{NiSiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{ZnSiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{NiSiF}_6 \cdot 6\text{D}_2\text{O}$, $\text{FeSiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и $\text{MnSiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ в широком интервале температур. Сделан теоретико-групповой анализ колебаний кристаллической решетки этих соединений для различных фаз. Используя кристаллы с изоморфным замещением, проведено отнесение всех наблюдаемых линий в спектре КРС к определенным типам колебаний.

3. Экспериментально методом КРС в кристаллах $\text{NiSiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{ZnSiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{NiSiF}_6 \cdot 6\text{D}_2\text{O}$ исследованы процессы ориентационного разупорядочения. Предложена модель асимметричного двуячного потенциала иона SiF_6^{2-} , которая позволяет объяснить температурное поведение спектров КРС в этих кристаллах.

4. Методом КРС изучены фазовые переходы в кристаллах $\text{FeSiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и $\text{MnSiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Анализ колебательного спектра указанных кристаллов при низкой температуре позволил определить число формульных единиц в элементарной ячейке низкосимметричной фазы. По числу линий, наблюдаемых в спектрах КРС при $T > T_0$, и их поляризации сделаны выводы о симметрии и объеме элементарной ячейки в высокосимметричной фазе. Предложен возможный механизм фазового перехода.

5. Экспериментально обнаружено и изучено электронное рассеяние света в кристалле $\text{FeSiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Исследовано поведение низкоэнергетических уровней иона Fe^{2+} во внешнем магнитном поле.

Экспериментальные результаты, изложенные в диссертационной работе, получены впервые, что и определяет научную новизну исследований.

Научное и практическое значение работы.

Полученные экспериментальные данные о фундаментальных колебаниях в исследуемых кристаллах в широком диапазоне температур представляют несомненный научный и практический интерес.

Модельно описан механизм разупорядочения при повышении температуры в кристаллах $\text{NiSiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и $\text{ZnSiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

Определена симметрия кристаллов $\text{FeSiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и $\text{MnSiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ в различных фазах.

Исследованы низкоэнергетичные электронные возбуждения иона Fe^{2+} , которые определяют магнитные свойства кристалла $\text{FeSiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ в сильных магнитных полях.

Основные результаты исследований, составившие содержание диссертации, прошли апробацию на:

IV всесоюзной школе-семинаре по физике сегнетоэластиков (г. Днепропетровск, 1988);

IV всесоюзной конференции по спектроскопии комбинационного рассеяния света (г. Ужгород, 1989);

XXI научно-технической конференции молодых исследователей ФТИИТ АН УССР (г. Харьков, 1990);

14 международной конференции по физике конденсированного состояния GCCMD-14 (Madrid, Spain, 1994) и опубликованы в 6 работах, список которых приведен в конце автореферата.

Личный вклад автора в получение научных результатов.

Все основные результаты диссертации получены автором самостоятельно. Научные руководители В.В.Еременко и В.И.Фомин принимали участие в постановке задач исследований, обсуждении экспериментальных результатов и их интерпретации. Проведение экспериментальных исследований КРС осуществлялось как самостоятельно, так и совместно с В.П.Гнездиловым или В.С.Курносовым.

Структура и объем работы. Диссертация состоит из введения, пяти глав, заключения и списка цитируемой литературы, включающего 50 наименований. Полный объем работы составляет 153 страницы, включая 49 рисунков и 6 таблиц.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении сформулированы основные цели и задачи диссертационной работы, дана краткая характеристика объектов исследований и краткий литературный обзор по исследованиям этих соединений. Кратко сформулировано состояние исследований на данный момент. Описана структура диссертации и представлен список опубликованных работ.

Первая глава носит методический характер. В ней содержатся описания экспериментальных установок для исследования КРС и изучения кристаллов в параллельном и сходящемся поляризованном свете. Кратко описаны криостаты для измерений при низких температурах и в постоянном магнитном поле, создаваемом сверхпроводящим соленоидом. Также описано приготовление образцов и дана привязка лабораторных систем координат к кристаллографическим осям.

Вторая глава содержит результаты исследований изучаемых кристаллов в параллельном и сходящемся поляризованном свете.

Гексагидраты фторосиликатов некоторых двухвалентных металлов с общей формулой $MeSiF_6 \cdot 6H_2O$ (где Me - Fe, Mg, Mn, Co, Ni, Zn) имеют при комнатной температуре ромбоэдрически искаженную упаковку типа CsCl и содержат октаэдрические ионы $Me(H_2O)_6^{2+}$ и SiF_6^{2-} , соединенные водородными связями. Согласно литературным данным существует неоднозначность в определении симметрии кристаллов $FeSiF_6 \cdot 6H_2O$ и $MnSiF_6 \cdot 6H_2O$ при $T = 300$ К, данные о наличии ФП носят противоречивый характер, существует неоднозначность в литературных данных по значениям T_C , ΔT_C и определению температурного диапазона сосуществования фаз.

Исследования дифракции нейтронов показали, что пространственная группа кристалла $FeSiF_6 \cdot 6H_2O - R\bar{3}m$ ($z=1$) [1], октаэдры каждого типа имеют две возможные равновероятные ориентации. По данным этой же работы структура может представлять собой две подрешетки с симметрией $R\bar{3}$. По рентгеноструктурным данным симметрия кристалла $MnSiF_6 \cdot 6H_2O - P\bar{3}m1$ ($z=3$) [2]. Наблюдение в экспериментах по дифракции рентгеновских лучей "дополнительных" рефлексов с индексами, запрещенными в пространственной группе $R\bar{3}m$, привело к заключению, что структура фторосиликата железа и магния при комнатной

температуре подобна $MnSiF_6 \cdot 6H_2O$ [3]. В то же время наблюдаются сверхструктурные рефлексы (не свойственные пространственной группе $F\bar{3}m1$), имеющие различное температурное поведение для кристаллов с $Me = Mn, Fe, Mg$ [3].

По данным работы [1] найденное в $FeSiF_6 \cdot 6H_2O$ разупорядочение сохраняется вплоть до 90 К. Согласно рентгеноструктурным данным симметрия низкотемпературной фазы $MnSiF_6 \cdot 6H_2O$, как и у соединения Fe [3], моноклинная $F2_1/c$ ($z=2$) [2,3]. Согласно результатам работы [3] соединения Fe, Mg и Mn испытывают подобные ФП при $T_c = 240, 300$ и 230 К соответственно, при этом для кристалла Mn значение $\Delta T_c = 30$ К и наблюдается сосуществование высоко- и низкосимметричной фаз во всей области ΔT_c .

Согласно настоящим исследованиям по мере понижения температуры при $T_c = 224.4$ К кристалл $FeSiF_6 \cdot 6H_2O$ скачкообразно переходит в оптически двуосное состояние с углом между осями $2V = 6.5^\circ \pm 0.5^\circ$. Величина угла плавно увеличивается с охлаждением кристалла. Эксперименты на образцах, имеющих максимально свободное крепление к держатель, показывают, что ФП при $T_c \approx 224.5$ К происходит с температурным гистерезисом $\Delta T_c = 2.5$ К.

Визуальное наблюдение процесса зарождения и роста низкосимметричной фазы показывает, что в совершенных образцах ФП происходит в моноклинное состояние, объем новой фазы растет вследствие продвижения четко выраженной границы между фазами, которая обычно параллельна одной из сторон гексагональной огранки кристалла. Концентрация фаз в процессе перехода изменяется плавно.



Рис. 1.

Образец $FeSiF_6 \cdot 6H_2O$, имеющий максимально свободное крепление к держатель, многократно охлаждался ниже T_c , при этом ФП каждый раз происходил в моноклинное состояние. Вместо ожидаемых трех в моноклинной фазе, наблюдается шесть различных состояний $S_1 - S_6$. На рис. 1 показано положение плоскости оптических осей кристалла

$\text{FeSiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ в состояниях $S_1 - S_6$ относительно гексагональной огранки образца. Состояния с индексами одинаковой четности развернуты между собой на угол $\beta = 60 \pm 2^\circ$, в то время как угол между тройками S_1, S_3, S_6 и S_2, S_4, S_6 равен 2α , где $\alpha = 12 \pm 2^\circ$. Поскольку количество ориентационных состояний определяется отношением порядков точечных групп симметрии высоко- и низкотемпературных фаз, наблюдение шести ориентационных состояний указывает, что в кристалле $\text{FeSiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ происходит переход $\bar{3}m (D_{3d}^5) - \bar{1} (C_1)$.

В кристалле $\text{MnSiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ аналогичный переход в оптически двусное состояние происходит при $T_c = 227,5 \text{ K}$ ($\Delta T_c = 11 \text{ K}$), величина угла $2V$ при ФП и его температурное поведение значительно отличается от значений $2V$ в кристалле $\text{FeSiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. При ФП плоскость, содержащая оптические оси, развернута относительно одной из гексагональных ростовых граней кристалла на угол $\alpha \cong 4,5^\circ$, который по мере понижения температуры, в отличие от кристалла фторосиликата железа, возрастает до $14 \pm 2^\circ$ при $T = 110 \text{ K}$.

Обнаружение в настоящем эксперименте более чем трех ориентационных состояний (экспериментально реализовалось пять), ожидаемых для моноклиной фазы, и температурное изменение угла α указывают на понижение при ФП симметрии кристалла $\text{MnSiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ до триклинной $\bar{1} (C_1^1)$. Морфология доменной структуры обоих кристаллов согласуется с особенностями, ожидаемыми при рассматриваемом ФП. Область сосуществования высоко- и низкосимметричной фаз в исследуемых образцах не превышает $0,4 \text{ K}$.

Третья глава содержит результаты исследований колебательных спектров КРС кристаллов $\text{NiSiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{ZnSiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{NiSiF}_6 \cdot 6\text{D}_2\text{O}$ в широкой области температур.

По данным рентгеноструктурных исследований при $T=300 \text{ K}$ [4], структурной особенностью исследуемых гексагидратов фторосиликатов никеля и цинка ($\text{NiSiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и $\text{ZnSiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) является ориентационная неупорядоченность октаэдрических ионов SiF_6^{2-} , каждый из которых может занимать одно из двух энергетически неэквивалентных положений. Пространственная группа симметрии кристалла $R\bar{3} (C_{3i}^2)$, элементарная ячейка содержит одну формульную единицу ($z=1$) [4].

В спектрах КРС указанных кристаллов в области решеточ-

ных колебаний ($0 - 150 \text{ см}^{-1}$) при низких температурах наблюдаются четыре ($2A_g + 2E_g$) узкие линии, предсказываемые теоретико-групповым анализом. Их полуширина при $T = 2 \text{ К}$ определяется аппаратной функцией монохроматора, что указывает на малое затухание либрационных колебаний и высокую степень упорядоченности исследуемых кристаллов. Число и поляризации линий, наблюдаемых в спектре КРС при низких температурах, находятся в хорошем согласии с теоретико-групповым расчетом для упорядоченной кристаллической решетки, описываемой пространственной группой C_{3i}^2 ($z=1$). Используя кристаллы с изоморфным замещением, проведено отнесение всех наблюдаемых линий в спектре КРС к определенным типам колебаний.

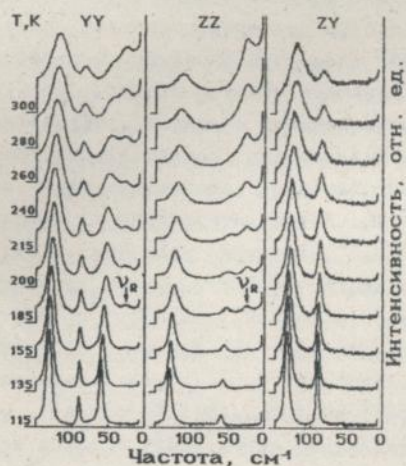


Рис. 2.

"лишним" с точки зрения теоретико-группового анализа; б) его частота возрастает при увеличении температуры, в отличие от нормального поведения решеточных мод; в) интенсивность линии ν_R возрастает при повышении температуры намного быстрее, чем следует ожидать для линии КРС первого порядка. В спектрах КРС в кристалле $ZnSiF_6 \cdot 6H_2O$ дополнительная линия возникает при более низкой температуре ($\sim 120K$) и имеет качественно такой же температурный ход. Исследование кристалла $NiSiF_6 \cdot 6D_2O$ показало, что дейтерирование не повлияло на характер температурного поведения спектров КРС. Нужно отметить, что интенсивность линии, соответствующей самой низкочастотной реше-

На рис. 2 приведено температурное поведение спектров КРС в кристалле $NiSiF_6 \cdot 6H_2O$ в области решеточных колебаний. При повышении температуры в спектре с XX, YY и ZZ компонентами тензора КРС наблюдается рост интенсивности рассеяния в низкочастотной области, непосредственно прилегающей к линии возбуждения, а также при $T \sim 135 \text{ К}$ возникает новая линия ν_R (рис. 2), которая проявляет ряд необычных свойств: а) колебание ν_R является

точной моде (68 см^{-1}), уменьшается при повышении температуры.

Происхождение и необычные свойства линии ν_R и релаксационного пика можно объяснить на основе следующих представлений. Вследствие термоактивации октаэдрические ионы могут совершать реориентации вокруг оси симметрии третьего порядка. Предполагается, что в кристалле осуществляются только те повороты, которые не нарушат симметрию кристаллической решетки. Оценка величины потенциального барьера $V_1 = 5.5$ Ккал/моль и времени $\tau = 10^{-9}$ с между двумя такими 120° - градусными реориентациями иона SiF_6^{2-} приведена в работе [5]. Согласно структурным данным [4] во фторосиликате никеля при комнатной температуре октаэдрические ионы SiF_6^{2-} могут занимать с неравной вероятностью два ориентационных положения, не связанные каким-либо элементом симметрии и переводящиеся одно в другое путем поворота вокруг оси C_3 на угол $\approx 30^\circ$. Вследствие этого потенциальная функция либрационных колебаний должна иметь два разделенных потенциальными барьерами V_2 минимума различной глубины, соответствующие этим ориентациям. При этом $V_1 > V_2$. Линии, отнесенные к либрационным колебаниям ионов SiF_6^{2-} в этих минимумах, будут, очевидно, поляризованы одинаково, но могут иметь различные частоты. При этом интенсивность полосы, связанной с колебаниями ионов SiF_6^{2-} , находящихся в метастабильном состоянии, будет зависеть от его заселенности, т. е. будет пропорциональна фактору $\exp(-\Delta E/kT) \cdot [1 - \exp(-h\nu_R/kT)]^{-1}$, где ΔE - разность энергий между потенциальными минимумами. В такой модели релаксационный пик обусловлен термоактивированными перескоками ионов SiF_6^{2-} через барьер V_2 и должен наблюдаться в спектре рассеяния с теми же компонентами тензора рассеяния, что и колебания в пределах каждой из потенциальных ям. Как видно из рис. 2, последнее утверждение соответствует экспериментальным наблюдениям. В рамках предложенной модели дополнительная линия ν_R может быть связана с либрационными колебаниями в метастабильной потенциальной яме, ее поведение отражает развитие ориентационной неупорядоченности при повышении температуры.

Величину барьера V_2 можно оценить из температурной зависимости уширения линий: $\Gamma(T) = \Gamma_0 + aT + be^{-V_2/kT}$. Из соотношения интенсивностей линии ν_R и линии, соответствующей

самому низкочастотному решеточному колебанию, вычислено значение ΔE при различных температурах. Температурное поведение заселенностей для такой модели вычислено по полученному ΔE и значению частот указанных линий. Значения полученных заселенностей в исследуемых кристаллах при $T = 300\text{K}$ имеют хорошее совпадение с рентгеноструктурными данными.

Четвертая глава содержит результаты исследований ФП в кристаллах $\text{FeSiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и $\text{MnSiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ методом КРС.

Классификация фундаментальных колебаний изучаемых кристаллов по типам симметрии проводилась как общим методом теоретико-группового анализа, применяемым при изучении льбых кристаллов, так и методом позиционной симметрии.

Как было показано в главе 2, существует неоднозначность в определении симметрии исследуемых кристаллов при комнатной температуре. Поэтому теоретико-групповой анализ фундаментальных колебаний был проведен для всех пространственных групп $R\bar{3}m$, $F\bar{3}m1$, $R\bar{3}$, $F\bar{3}$, которые приведены в литературе [1-3] для структур $\text{FeSiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и $\text{MnSiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ при $T = 300\text{K}$ и для структуры низкотемпературной фазы.

Экспериментально наблюдаемое количество мод внутренних колебаний комплексов SiF_6^{2-} и $\text{M}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$ и молекул H_2O указывает на изменение объема элементарной ячейки при ФП. Число решеточных мод при $T = 2\text{K}$ хорошо согласуется с ожидаемыми $12 A_g$ колебательными модами, предсказываемыми теоретико-групповым анализом для упорядоченного кристалла с симметрией C_1^1 ($z=2$) (или $6 A_g + 6 B_g$ для C_2^a ($z=2$)). Это указывает, что кристаллы $\text{FeSiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и $\text{MnSiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ в низкосимметричной фазе упорядочены и хорошо описываются примитивной ячейкой с двумя формульными единицами ($z=2$), что согласуется с рентгеноструктурными данными [2,3].

Наиболее сильные изменения в спектрах КРС в кристаллах $\text{FeSiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и $\text{MnSiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ при $T = T_c$ происходят в области решеточных колебаний. На рис.3 приведено температурное поведение спектров КРС в кристалле $\text{MnSiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ в этой области. Экспериментально обнаружено, что каждой линии спектра КРС в кристалле $\text{FeSiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ соответствует линия в спектрах $\text{MnSiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Эти линии, разные по интенсивности, незначительно отличаются по частотному положению и могут иметь различный температурный ход выше T_c .

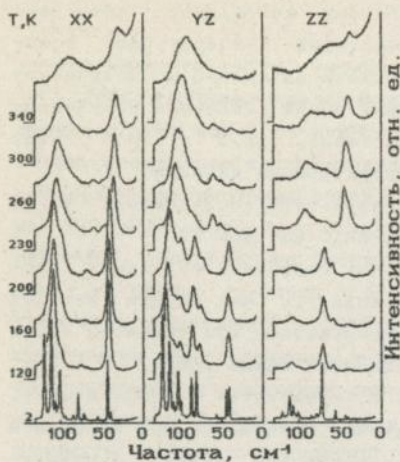


Рис. 3.

Пятая глава посвящена исследованию низкоэнергетичных электронных возбуждений иона Fe^{2+} в кристалле $FeSiF_6 \cdot 6H_2O$ методом КРС.

Парамагнитное соединение $FeSiF_6 \cdot 6H_2O$ обладает своеобразным энергетическим спектром возбуждений иона Fe^{2+} . Комбинация спин-орбитального взаимодействия и влияния кристаллического поля дает множество низколежащих энергетических уровней в диапазоне $0-1100 \text{ см}^{-1}$. В тригональном кристаллическом поле основным оказывается орбитальный синглет ${}^6A_{1g}$. Спин-орбитальное взаимодействие снимает пятикратное спиновое вырождение ($S=2$) состояния ${}^6A_{1g}$ и приводит к возникновению трех уровней: двух возбужденных дублетов ($M_B=\pm 1$ и $M_B=\pm 2$) и нижайшего синглета $M_B=0$ (вставка рис.4).

Было установлено [6,7], что особенность энергетического спектра является наличие возбужденных уровней, которые слабо отщеплены от основного синглетного уровня состояния ${}^6A_{1g}$ и вносят вклад в магнитный момент при повышении температуры. Наличие этих уровней обуславливает скачки намагниченности при низких температурах в сильном магнитном поле $H \parallel C_3$ [6]. Теоретическая обработка скачков намагниченности, основанная на модели аксиального кристаллического поля, показывает расхождение с экспериментальными данными и приводит к необходимости учитывать как спиновый, так и орбитальный моменты,

Согласно полученным данным, из-за присутствия избыточного числа колебательных мод спектры КРС в кристаллах $FeSiF_6 \cdot 6H_2O$ и $MnSiF_6 \cdot 6H_2O$ выше T_c не описываются в рамках $R\bar{3}l$ ($z=1$) и $F\bar{3}l1$ ($z=3$). Число и симметрия линий, наблюдаемых в спектрах КРС в области решеточных колебаний ($5A_g + 6E_g$), хорошо согласуется с симметрией $F\bar{3}$ (C_{3i}^1) с тремя формульными единицами в элементарной ячейке ($z=3$), для которой ожидается $6A_g + 6E_g$ мод.

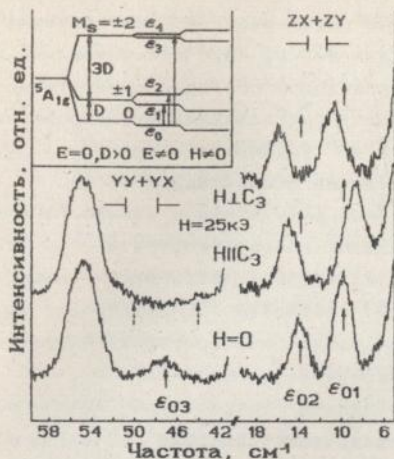


Рис. 4.

анизотропии, E - величина, определяющая отклонение поля лигандов от аксиальной симметрии; $S_{\pm} = S_x \pm iS_y$; S_x, S_y, S_z - проекции спинового момента на соответствующие оси.

В настоящей работе было обнаружено и изучено электронное рассеяние света в кристалле $\text{FeSiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Найденные значения энергии низжайших уровней $\epsilon_{01} = 9.9 \text{ см}^{-1}$ и $\epsilon_{02} = 14.0 \text{ см}^{-1}$, подтверждающие низкую симметрию кристалла и указывающие на необходимость учета неаксиальности поля лигандов, хорошо согласуются с результатами исследования ЭПР [7].

Экспериментально обнаружено теоретически предсказываемое возбуждение с частотой 47.6 см^{-1} .

Малая световая апертура криостата, определяемая конструкцией сверхпроводящего соленоида, значительно уменьшает полезный сигнал, который для рассеяния на электронных переходах сам по себе слаб, что приводило к необходимости проведения исследований во внешнем магнитном поле с широкой спектральной щелью. Как видно из рис. 4, в поле $H \parallel C_3$ каждая из компонент линии 47.6 см^{-1} наблюдается как слабое плечо на крыльях фононных линий с частотами 55 и 38.5 см^{-1} . Точное определение энергетического положения каждой из компонент затруднительно, поэтому полученный результат носит скорее качественный характер.

Исследования электронного КР во внешнем магнитном поле

а также слабую неаксиальность кристаллического поля [6]. Исследования ЭПР [7] привели к заключению о необходимости учета неаксиальной части кристаллического поля, возникающей при ФП и приводящей к расщеплению дублетов в отсутствие внешнего магнитного поля. Результирующее расщепление этих низжайших уровней, представленное на вставке рис. 4, описывается спиновым гамильтонианом: $H = DS_z^2 + E/2(S_+^2 + S_-^2)$, где D - величина одноионной

Н (рис. 4) напряженностью 25 кЭ показывает, что низкоэнергетические уровни Fe^{2+} в кристалле $FeSiF_6 \cdot 6H_2O$ чувствительны к ориентации Н относительно тригональной оси кристалла. Уменьшение энергетической щели между двумя низжайшими электронными уровнями при $H \parallel C_3$ (рис. 4) и ее увеличение при $H \perp C_3$ (рис. 4) согласуется с результатами исследований [6,7].

Заключение содержит основные результаты и выводы работы:

1. Впервые экспериментально обнаружено, что при ФП первого рода в кристаллах $FeSiF_6 \cdot 6H_2O$ и $MnSiF_6 \cdot 6H_2O$ симметрия понижается до триклинной. Уточнены температуры, при которых происходят ФП, определена температурная область сосуществования высоко- и низкосимметричной фаз.

2. Установлено, что при низкой температуре кристаллы $NiSiF_6 \cdot 6H_2O$ и $ZnSiF_6 \cdot 6H_2O$ упорядочены. Впервые экспериментально обнаружено, что при повышении температуры в кристаллах $NiSiF_6 \cdot 6H_2O$, $ZnSiF_6 \cdot 6H_2O$, $NiSiF_6 \cdot 6D_2O$ развитие ориентационного разупорядочения приводит к возникновению в спектрах КРС "дополнительного" низкочастотного возбуждения и релаксационного крыла. Температурное поведение спектров КРС объяснено в рамках модели асимметричного двуячного колебательного потенциала иона SiF_6^{2-} , вытекающей из рентгеноструктурных данных.

3. Впервые экспериментально получены спектры КРС в кристалле $MnSiF_6 \cdot 6H_2O$. Полученные данные из спектров КРС при $T < T_c$ указывают, что в низкотемпературной фазе элементарная ячейка кристаллов $FeSiF_6 \cdot 6H_2O$ и $MnSiF_6 \cdot 6H_2O$ содержит две формульные единицы ($z=2$).

4. Впервые экспериментально обнаружено, что спектры КРС кристаллов $FeSiF_6 \cdot 6H_2O$ и $MnSiF_6 \cdot 6H_2O$ выше T_c не описываются в рамках симметрии $R\bar{3}m$ ($z=1$) и $F\bar{3}m1$ ($z=3$). Число и симметрия линий, наблюдаемых в спектрах, согласуется с симметрией $F\bar{3}$ с тремя формульными единицами в элементарной ячейке ($z=3$).

5. Впервые методом КРС экспериментально обнаружено и изучено рассеяние света на низкоэнергетических электронных возбуждениях иона Fe^{2+} в кристалле $FeSiF_6 \cdot 6H_2O$. Наблюдение электронного рассеяния в настоящем эксперименте показывает, что примешивание более высоколежащих состояний является существенным и должно учитываться для точного описания уровней энергии иона Fe^{2+} в $FeSiF_6 \cdot 6H_2O$.

Основные результаты диссертации опубликованы в работах:

1. В.В.Еременко, А.В.Песчанский, В.И.Фомин. Изучение фазового перехода в кристалле $\text{FeSiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ оптическими методами // Кристаллография. -1989. -Т.34, N 3. -С.658-662.
2. В.П.Гнездилов, В.В.Еременко, А.В.Песчанский, В.И.Фомин. Особенности спектров комбинационного рассеяния в ориентационно неупорядоченных кристаллах $\text{MeSiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ($\text{Me} = \text{Zn}, \text{Ni}, \text{Co}, \text{Fe}, \text{Mn}$) // ФТТ.-1990.-Т.32, N 3.-С.841-845.
3. В.П.Гнездилов, В.В.Еременко, А.В.Песчанский, В.И.Фомин. Комбинационное рассеяние света на низкоэнергетических электронных возбуждениях иона Fe^{2+} во фторосиликате железа // ФНТ. -1991. -Т.17, N 2. -С.253-258.
4. В.П.Гнездилов, В.В.Еременко, А.В.Песчанский, В.И.Фомин. Структурный фазовый переход в кристалле $\text{MnSiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ // ФТТ. -1992. -Т.34, N 1. -С.232-237.
5. В.В.Еременко, В.С.Курносос, А.В.Песчанский, В.И.Фомин. Особенности комбинационного рассеяния света в ориентационно неупорядоченном кристалле $\text{NiSiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ // ФНТ. -1994. -Т.20, N 4. -С.330-337.
6. V.V.Eremenko, V.I.Fomin, V.S.Kurnosov & A.V.Peschanski. Raman Study of Orientational Disorder in $\text{NiSiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{NiSiF}_6 \cdot 6\text{D}_2\text{O}$ and $\text{ZnSiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ Crystals. // Proc. Research Conference on DYNAMICAL PROPERTIES OF SOLIDS: Phonon in solids and at surfaces (DYPROSO XXIV) "Il Ciocco", near Lucca (Italy), 1994, Abstracts, P.1.18.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Hamilton W.C. // Acta Cryst. 1962. V. 15. P. 353-360.
2. Kodera E., Torii A., Osaki K., Watanabe T. // J. Phys. Soc. Japan. 1972. V. 32. N 3. P. 863.
3. Jehanno G., Varret F. // Acta Cryst. A. 1975. V. 31. P. 857-858.
4. Ray S., Zalkin A., Templeton D.H. // Acta Cryst. B. 1973. V. 29. P. 2741-2747.
5. Rommetveit R., Svare I. // Phys.Scripta.1978.V.17.P.27-30.
6. Завадский Э.А., Тодрис Б.М., Заворотнев В.Д., Асадов С.К. // ФНТ. 1985, V. 11. N 1. С. 82-85.
7. Rabins R.S., Fetterman H.R. // J. Chem. Phys. 1979. V. 71. N 12. P. 5163-5167.

Peschanskii A.V. Raman Scattering in the $\text{MeSiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ crystals and its dependence on external field

Ав 33.844

The thesis for obtaining the Candidate's degree in physics and mathematics, specialty 01.04.07 - physics of solid state, B.I.Verkin Institute for Low Temperature Physics and Engineering, Kharkiv, Ukraine, 1996.

The dissertation thesis is concerned with the experimental data on fundamental vibrations in $\text{MeSiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ crystals ($\text{Me} = \text{Ni}, \text{Zn}, \text{Fe}, \text{Mn}$) in a wide temperature range. A model is proposed to describe mechanism of disorder in $\text{NiSiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ and $\text{ZnSiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ crystals upon a temperature increase. The symmetry of $\text{FeSiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ and $\text{MnSiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ crystals in different phases is defined. The low energy electronic excitations of a Fe^{2+} ion which are responsible for magnetic properties of a $\text{FeSiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ crystal in high magnetic fields are studied.

Піщанський О.В. Комбінаційне розсіяння світла в кристалах $\text{MeSiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ та вплив на нього зовнішніх дій.

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата фізико-математичних наук за фахом 01.04.07 - фізика твердого тіла, Фізико-технічний інститут низьких температур ім. Б.І.Веркіна НАН України, Харків, 1996.

В дисертаційній роботі методом комбінаційного розсіяння світла одержано експериментальні данні про фундаментальні коливання в кристалах $\text{MeSiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ($\text{Me} = \text{Ni}, \text{Zn}, \text{Fe}, \text{Mn}$) в широкому діапазоні температур. Модельно описано механізм розупорядкування при підвищенні температури в кристалах $\text{NiSiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и $\text{ZnSiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Визначено симетрії кристалів $\text{FeSiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и $\text{MnSiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ в різних фазах. Досліджено низькоенергетичні електронні збудження іона Fe^{2+} , що визначають магнітні властивості кристала $\text{FeSiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ в сильних магнітних полях.

Ключові слова: фонон, комбінаційне розсіяння світла, фазовий перехід, орієнтаційна неупорядкованість.

Ответственный за выпуск - канд. физ.-мат. наук ЗИНОВЬЕВ П.В.

Подписано к печати 10.01.1996 г.,

физ.п.л. 1, учет. изд. л. 1, заказ N 2, тираж 100 экз.

Ротапринт ФТИНТ НАН Украины, 310164, Харьков-164, пр. Ленина, 47