

УДК 537.611.44

© 1991

МАГНИТНОЕ УПОРЯДОЧЕНИЕ В  $\text{CoSiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  ПОД ДАВЛЕНИЕМ

И. М. Фита

Исследовано влияние давления на характер магнитного упорядочения в сильноанизотропном антиферромагнетике  $\text{CoSiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ . Измерения магнитной восприимчивости вдоль легкой оси и перпендикулярно ей в полях до 3 кЭ при гидростатических давлениях до 8 кбар проведены в рефрижераторе растворения  $^3\text{He}-^4\text{He}$  (область температур 4.2–0.05 К). Установлено, что давление  $P$  индуцирует магнитный фазовый переход (ФП) АФМ  $\rightarrow$  ФМ: при  $P > 0.4$  кбар в основном состоянии легкоосиный ферромагнетизм. Из экспериментальных данных следует, что магнитный переход обусловлен структурным ФП по давлению. Изучены магнитная  $T-P$  фазовая диаграмма  $\text{CoSiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , а также ферромагнитное упорядочение в  $\text{Co}_{0.2} \text{Zn}_{0.28} \text{SiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ . Анализ экспериментальных результатов указывает на связь между структурными и магнитными превращениями в  $\text{CoSiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ : структура  $P2_1/c$  соответствует АФМ фаза при  $T \sim 0$ , а структура  $R\bar{3}$  — ФМ фаза. Это объясняет скачок температуры магнитного упорядочения и другие особенности на  $T-P$  диаграмме  $\text{CoSiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ .

Фторосиликаты  $\text{MeSiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{Me} = \text{Ni}, \text{Co}, \text{Mn}$ ), кристаллизующиеся в структуре, близкой к кубической, относятся к особому классу низкотемпературных магнетиков, которые характеризуются сравнимыми по величине обменными, дипольными и одноионными взаимодействиями. Магнитное упорядочение (МУ) в фторосиликатах наблюдается в миллиградусной области температур. При этих температурах экспериментальное исследование может быть успешным, поскольку легко удается сопоставить температуру и внешнее поле с эффективными полями внутренних взаимодействий. В этих объектах с помощью метода высокого давления, воздействующего как на симметрию кристаллического поля, так и на межионные взаимодействия, можно эффективно изменять соотношение взаимодействий, определяющее магнитное состояние кристалла. Так, в  $\text{NiSiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  под давлением реализованы различные ферромагнитные структуры, в том числе и синглетный ферромагнетизм [1, 2]. В антиферромагнетике  $\text{MnSiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  при давлении  $\sim 1$  кбар было обнаружено изменение типа МУ (АФМ—ФМ), связанное со структурным фазовым переходом [3].

Характер МУ в фторосиликатах коррелирует с низкотемпературной кристаллической структурой: в ферромагнетике  $\text{NiSiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  ромбическая структура  $R\bar{3}$  сохраняется при всех температурах (а также и под давлением), а в  $\text{MnSiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{CoSiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , при  $T < 220$  К обладающих моноклинной структурой  $P2_1/c$ , наблюдается неколлинеарная АФМ структура. Однаковые свойства соединений с Mn и Co позволяют ожидать близкое их поведение под давлением. Действительно, и в  $\text{CoSiF}_6 \times 6\text{H}_2\text{O}$  мы наблюдали аналогичный магнитный переход АФМ  $\rightarrow$  ФМ, индуцированный давлением [4]. Представляет интерес установление связи между магнитными и структурными превращениями в этих кристаллах при высоких давлениях. Взаимодействия между ионами  $\text{Co}^{2+}$  и их  $g$ -факторы в структурах  $R\bar{3}$  и  $P2_1/c$ , реализующихся в  $\text{CoSiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , хорошо изучены, причем установлено существенное различие обменных взаимодействий в этих структурах [5]. Известна также зависимость  $g$ -фактора  $\text{Co}^{2+}$  от давления в структуре  $R\bar{3}$  [6]. Эти данные дают возможность интерпретировать магнитное поведение  $\text{CoSiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  под давлением.

В работе исследованы магнитная  $T-P$  фазовая диаграмма  $\text{CoSiF}_6 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$  и характер МУ ионов  $\text{Co}^{2+}$  в структуре  $\text{ZnSiF}_6 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ . Анализ экспериментальных результатов и сравнение их с данными ЭПР позволяют идентифицировать структурную фазу высокого давления  $\text{CoSiF}_6 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$  как структуру  $R\bar{3}$ .

## 1. Методика эксперимента

Исследование магнитных свойств  $\text{CoSiF}_6 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$  проводилось в специальном рефрижераторе растворения  $^3\text{He}-^4\text{He}$  [7], в котором температура камеры растворения (объем  $\sim 120 \text{ см}^3$ ) регулировалась (стабилизировалась или дрейфовала с заданной скоростью) с помощью нагревателей в области 4.2–0.04 К. Стандартный контейнер из бериллиевой бронзы типа цилиндр–поршень, в котором при комнатной температуре создавались гидростатические давления до 10 кбар, размещался непосредственно в камере растворения в фазе раствора  $^3\text{He}-^4\text{He}$ . Температура камеры растворения измерялась термометрами сопротивления типов ТСУ (ВНИИФТРИ) и Speer, 200 Ом (последний ниже 1 К калибровался по восприимчивости соли ЦМН); при сверхнизких температурах мощность на термометре Speer не превышала  $10^{-11}$  Вт. Давление определялось при гелиевых температурах с помощью оловянного манометра. Восприимчивость длинных цилиндрических образцов  $\text{CoSiF}_6 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ , вырезанных в направлениях тригональной оси  $C$  и перпендикулярно ей, измерялась индукционным методом на переменном токе (амплитуда измерительного поля  $h$  частотой 30–300 Гц выбиралась в пределах 0.1–1 Э). Три пары отдельных встречно намотанных коаксиальных катушек ( $n=2000$  витков) с двумя образцами  $\text{CoSiF}_6 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$  и Sn размещались соосно в ячейке высокого давления. Размеры образцов:  $\phi 1.1 \text{ мм}, l=5 \text{ мм}$ ; размагничивающий фактор  $4\pi N \simeq 0.5$ . Такая методика позволяет одновременно по двум каналам измерять восприимчивость в разных направлениях при одинаковом давлении и таким образом получать информацию о магнитной анизотропии. В измерениях при нормальном давлении использовались цилиндрические образцы  $\phi 1.9 \text{ мм}, l=6.8 \text{ и } 1.5 \text{ мм}$ .

В эксперименте измерялись температурные зависимости восприимчивости в нулевом поле  $\chi(T)$  и полевые зависимости  $\chi(H)$  при постоянной температуре. Направление внешнего магнитного поля  $H$ , создаваемого сверхпроводящим соленоидом, всегда совпадало с направлением измерительного поля  $h$  и осью цилиндрического образца. При определении полевой зависимости  $\chi(H)$  для исключения адиабатических эффектов (которые при низких температурах могут быть существенными при измерении на частоте  $f \neq 0$ ) использовался также метод измерения дифференциальной  $\chi$  на постоянном токе. При достаточно малой (постоянной) скорости изменения внешнего магнитного поля во времени ( $dH/dt < 0.2 \text{ кЭ/мин}$ ) постоянное напряжение на катушке пропорционально восприимчивости, которая близка к изотермической.

## 2. Магнитные свойства при низких температурах ( $P=0$ )

В двухкомплексном соединении  $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6][\text{SiF}_6]$  при комнатной температуре определена ромбоэдрическая структура  $R\bar{3}$  [8]:  $\alpha=96^\circ$ ,  $a=6.27 \text{ \AA}$ ,  $z=1$ , ионы  $\text{Co}^{2+}$  в узлах почти кубической решетки. При 248 К  $\text{CoSiF}_6 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$  испытывает фазовый переход [9] в моноклинную структуру  $P2_1/c$  с двумя формульными единицами на элементарную ячейку. Структурный переход обусловлен разориентацией октаэдров, при этом изменение объема составляет  $\sim 1 \%$ .

В результате сильного расщепления основного состояния  $\text{Co}^{2+4}F$  в кристаллическом поле октаэдров воды нижним уровнем оказывается

анизотропный крамерсовский дублет (хорошо отделенный от вышележащих уровней), магнитные свойства которого при низких температурах описываются эффективным спином  $S' = 1/2$  с анизотропным  $g$ -фактором. Измерения намагниченности [10] показали, что ниже  $T_N = 0.19$  К имеет место антиферромагнитное упорядочение вдоль тригональной оси  $C$  со слабым ферромагнитным моментом в базисной плоскости, который составляет  $\sim 3\%$  от полной намагниченности. Происхождение слабого ферромагнетизма в  $\text{CoSiF}_6 \cdot 6 \text{ H}_2\text{O}$ , так же как и в  $\text{MnSiF}_6 \cdot 6 \text{ H}_2\text{O}$ , является следствием структуры  $P2_1/c$ , в которой элементарная ячейка содержит два неэквивалентных иона. Намагничивание вдоль оси  $C$  носит метамагнитный характер, обусловленный сильной анизотропией  $g$ -фактора.

Поперечная восприимчивость  $\chi_{\perp}$ , измеренная в нулевом поле, резко

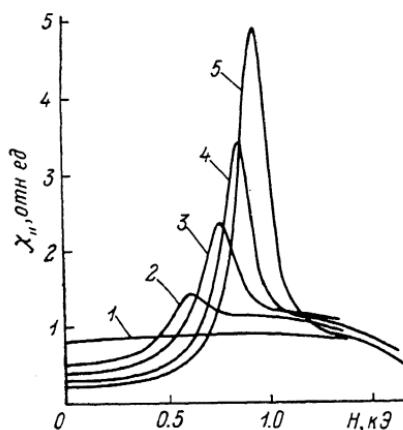


Рис. 1. Полевая зависимость продольной восприимчивости  $\text{CoSiF}_6 \cdot 6 \text{ H}_2\text{O}$  ( $4\pi N = 0.84$ ) при  $T = 198$  (1), 154 (2), 133 (3), 117 (4), 94 мК (5).

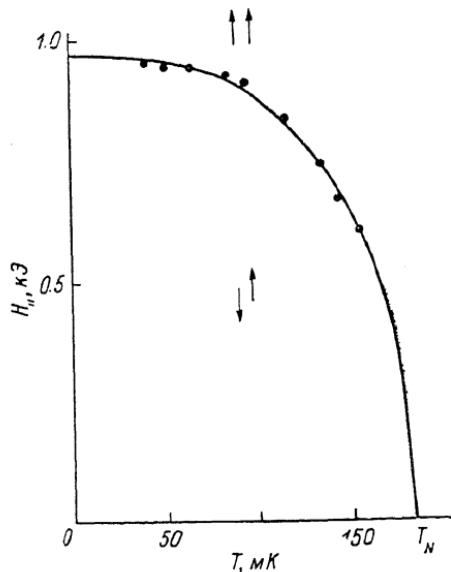


Рис. 2. Фазовая  $T-H$  диаграмма  $\text{CoSiF}_6 \cdot 6 \text{ H}_2\text{O}$ .

возрастает вблизи  $T_N$ , как и предсказывает теория [11], однако не достигает величины  $1/4\pi N$ , как и  $\chi_{\perp}$   $\text{MnSiF}_6 \cdot 6 \text{ H}_2\text{O}$  [12]. Температура пика  $\chi_{\perp}$  (в отличие от такого в  $\text{MnSiF}_6 \cdot 6 \text{ H}_2\text{O}$ ) сильно зависит от амплитуды измерительного поля  $h$  (так при  $h=1$  Э такой же острый пик наблюдается в районе  $T \approx 125$  мК, а при  $h=0.18$  Э — в  $T \approx 170$  мК), но почти не зависит от частоты в пределах 30—300 Гц. Температура пика  $\chi_{\perp}$  приближается к температуре Нееля в пределе  $h \rightarrow 0$ . Таким образом, резкая аномалия на  $\chi_{\perp}(T)$ , обусловленная слабым ферромагнетизмом, позволяет оценить величину  $T_N$  (продольная же восприимчивость  $\chi_{\parallel}(T)$  в районе  $T_N$  имеет широкий максимум).

Ниже  $T_N$  восприимчивость в продольном поле показывает максимум, соответствующий метамагнитному переходу из АФМ в ФМ фазу. На рис. 1 представлена полевая зависимость  $\chi_{\parallel}$  длинного образца ( $4\pi N \approx 0.84$ ). Амплитуда максимума  $\chi_{\parallel}$  монотонно возрастает при понижении  $T$ , не достигая величины  $1/4\pi N$ . Подобные измерения на коротком цилиндре ( $4\pi N = 3.8$ ) подтверждают, что до 40 мК переход АФМ—ФМ происходит как ФП 2-го рода. По данным  $\chi(H)$  построена фазовая  $T-H$  диаграмма  $\text{CoSiF}_6 \cdot 6 \text{ H}_2\text{O}$  (рис. 2). Экспериментальные точки хорошо согласуются с теоретической зависимостью (сплошная линия) поля метамагнитного перехода  $H_c(T)$ , рассчитанной методом высокотемпературных разложений для изинговского АФМ в случае простой кубической решетки [13]. Расчетное значение  $T_N(0) = 185$  мК (рис. 2) совпадает с температурой максимума магнитной теплоемкости [10]. Экспериментальные данные в продольном поле анализируются в модели двухподрешеточного изинговского АФМ с обменным и дипольным взаимодействием для простой кубической

решетки [14]. Для этой модели в приближении молекулярного поля поле метамагнитного перехода при  $T=0$  в случае очень длинного цилиндра ( $N \sim 0$ ) определяется конкуренцией межподрешеточного обмена  $z_1 J_1$  ( $z_1=6$ ) и изотропного дипольного взаимодействия (поле Лорентца)

$$H_c(0) = \frac{S}{g\mu_B} |z_1 J_1| - \frac{2\pi m_0}{3}, \quad m_0 = n g \mu_B S.$$

Подставляя экспериментальные данные  $H_c(0)=970$  Э,  $g_{\parallel}=6.8$ ,  $m_0=128$  Э, получим  $J_1=-188$  мК. Тот факт, что метамагнитный переход вплоть до 40 мК происходит вторым родом, позволяет в рамках теории [15] оценить максимально возможную величину внутриподрешеточного обмена  $z_2 J_2$  ( $z_2=12$ ):  $J_2$  не более 28 мК. Измеренная методом ЭПР величина обменного взаимодействия  $J_1$  между ближайшими ионами  $\text{Co}^{2+}$  в  $\text{MgSiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  [5] на 15 % выше значения, вычисленного из  $H_c(0)$ . Расхождение может быть связано с пренебрежением в использованной модели анизотропными дипольными членами, а также неколлинеарностью магнитных подрешеток.

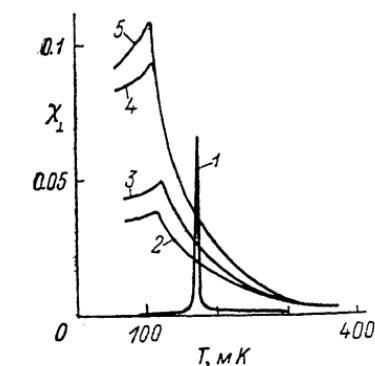
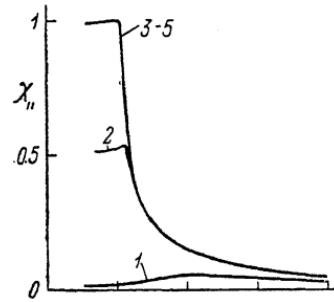
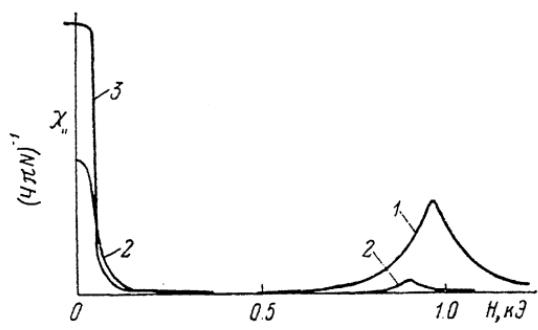


Рис. 3. Температурная зависимость восприимчивости  $\text{CoSiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  ( $4\pi N=0.5$ ) в нулевом поле ( $h=0.18$  Э,  $f=300$  Гц) при  $P=0$  (1), 0.1 (2), 0.4 (3), 0.63 (4), 8.2 кбар (5). Величина  $\chi$  дана в единицах  $(4\pi N)^{-1}$ .

Рис. 4. Полевая зависимость продольной восприимчивости  $\text{CoSiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  ( $4\pi N=0.5$ ) при  $P=0$  (1), 0.1 (2), 8.2 кбар (3).  $T \approx 80$  мК.



Таким образом, поведение  $\text{CoSiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  в продольном магнитном поле качественно описывается моделью изинговского двухподрешеточного антиферромагнетика.

### 3. Поведение под давлением.

Магнитная  $T-P$  фазовая диаграмма  $\text{CoSiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

На рис. 3 представлена температурная зависимость восприимчивости  $\text{CoSiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  в нулевом поле при фиксированных давлениях вблизи температуры МУ. Продольная  $\chi_{\parallel}$  резко возрастает при увеличении  $P$  и при 0.4 кбар достигает максимальной величины  $1/4\pi N$ , что свидетельствует о ФМ характере упорядочения (магнитный момент направлен вдоль оси  $C$ ). В области давлений 0.4–8 кбар максимальное значение  $\chi_{\parallel}$  совпадает с точностью  $\sim 1$  %. Температура МУ под давлением испытывает скачок, а в области 0.4–8 кбар  $T_c$  очень слабо зависит от  $P$ . Поведение  $\chi$  в продольном поле подтверждает легкоосный ферромагнетизм в  $\text{CoSiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  при  $P > 0.4$  кбар: фазовый переход с разрушением доменной структуры происходит в полях  $\sim 4\pi N m(T)$  (рис. 4), зависимость  $m(T)$  близка к бриллю-

эновской. Температура появления спонтанной намагниченности  $T_c$ , определенная из данных  $\chi_{\parallel}(H)$ , коррелирует с температурой, при которой  $\chi_{\parallel}$  достигает величины  $1/4\pi N$ . Рост максимального значения  $\chi_{\parallel}$  в  $T_c$  при возрастании давления (рис. 3) означает уменьшение магнитной анизотропии.

В области давлений 0.1—0.2 кбар наблюдается особенное магнитное состояние. Здесь обе компоненты  $\chi$  обнаруживают одновременно ФМ и АФМ свойства; на зависимости  $\chi_{\parallel}(H)$  есть слабый рефлекс АФМ фазы (метамагнитный ФП). Существование двух магнитных фаз (АФМ и ФМ) в нулевом внешнем поле объясняется наличием в образце кристаллических доменов различных структурных фаз. Магнитный переход АФМ—ФМ, который реализуется через двухфазную область первым родом со скачком температуры МУ, обусловлен структурным ФП по давлению. Отметим, что подобное существование двух структурных фаз наблюдалось в  $\text{CoSiF}_6 \cdot 6 \text{ H}_2\text{O}$  в области структурного ФП первого рода по температуре  $R\bar{3} \rightarrow P2_1/c$  при  $T \sim$

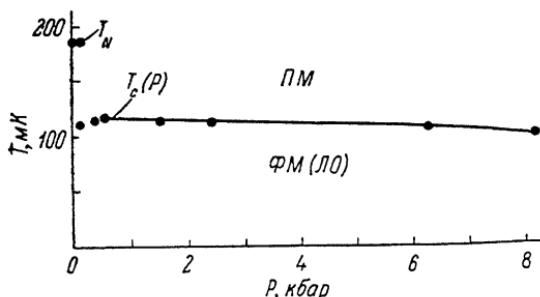


Рис. 5. Магнитная фазовая  $T$ — $P$  диаграмма  $\text{CoSiF}_6 \cdot 6 \text{ H}_2\text{O}$ .

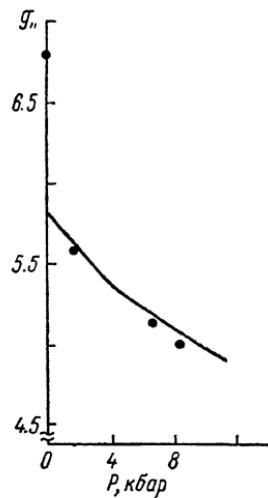


Рис. 6. Барическая зависимость  $g_{\parallel}$ -фактора  $\text{Co}^{2+}$ .

Точки — значения  $g_{\parallel}$ , определены из восприимчивости  $\text{CoSiF}_6 \cdot 6 \text{ H}_2\text{O}$ , сплошная линия — данные ЭПР для  $\text{Co}^{2+}$  в  $\text{ZnSiF}_6 \cdot 6 \text{ H}_2\text{O}$  [1].

~250 К. Магнитное поведение  $\text{CoSiF}_6 \cdot 6 \text{ H}_2\text{O}$  под давлением в главных чертах совпадает с поведением  $\text{MnSiF}_6 \cdot 6 \text{ H}_2\text{O}$  [3], где аналогичный переход АФМ—ФМ происходит первым родом (через двухфазную область) при  $P \sim 1$  кбар, а температура Кюри ( $T_c > T_N$ ) почти не изменяется до 8 кбар.

По данным продольной восприимчивости  $\chi_{\parallel}(T)$  и  $\chi_{\parallel}(H)$  построена магнитная  $T$ — $P$  фазовая диаграмма  $\text{CoSiF}_6 \cdot 6 \text{ H}_2\text{O}$  (рис. 5). АФМ фаза существует лишь в узкой области давлений; увеличивая  $P$  при постоянной температуре, можно перейти либо в парамагнитную фазу, либо в ферромагнитную при более низкой температуре. Направление легкой оси не изменяется с давлением. Из  $T$ — $P$  диаграммы следует, что обменные взаимодействия между  $\text{Co}^{2+}$  в фазе высокого давления и при  $P=0$  существенно различны.

Анализ высокотемпературной продольной восприимчивости в нулевом поле в области 4.2—1 К (подгонка к закону Кюри—Бейсса методом наименьших квадратов) показывает, что парамагнитная температура  $\Theta$  изменяет знак и при высоких давлениях составляет около 400 мК (погрешность определения  $\Theta \pm 20$  мК), а величина фактора  $g_{\parallel}$  значительно уменьшается с ростом давления. Резкое уменьшение  $g_{\parallel}$ -фактора наблюдается в районе давления перехода АФМ—ФМ. Определенные из восприимчивости значения  $g_{\parallel}$   $\text{CoSiF}_6 \cdot 6 \text{ H}_2\text{O}$  при фиксированных давлениях представлены на рис. 6 в сравнении с барической зависимостью  $g_{\parallel}(P)$  ионов  $\text{Co}^{2+}$  в  $\text{ZnSiF}_6 \cdot 6 \text{ H}_2\text{O}$  [6], измеренной методом ЭПР. Отметим хорошее совпадение  $g_{\parallel}$ -фактора  $\text{Co}^{2+}$  под давлением и его различие при  $P=0$  в структурах  $\text{CoSiF}_6 \cdot 6 \text{ H}_2\text{O}$  и  $\text{ZnSiF}_6 \cdot 6 \text{ H}_2\text{O}$ . В [6] установлено также возрастание величины  $g_{\perp}$   $\text{Co}^{2+}$  в  $\text{ZnSiF}_6 \cdot 6 \text{ H}_2\text{O}$  с увеличением давления, так что при

$P \sim 20$  кбар можно ожидать исчезновения анизотропии  $g$ -фактора (появление  $g_{\parallel}$  и  $g_{\perp}$  под давлением связано с уменьшением орбитального вклада в магнитный момент в условиях кристаллического поля). Эти данные ЭПР качественно согласуются с наблюдаемым уменьшением магнитной анизотропии  $\text{CoSiF}_6 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$  под давлением, что выражается, например, возрастанием амплитуды  $\chi_{\perp}$  в районе  $T_c$  (рис. 3).

Зависимость  $T_c(P)$  при  $P > 0.4$  кбар коррелирует с уменьшением  $g_{\parallel}$  при возрастании давления, изменение  $T_c$ , однако, не пропорционально уменьшению магнитного момента, что может означать слабое возрастание изотропного обмена под давлением.

Перечисленные выше экспериментальные факты прямо указывают на близкую симметрию кристаллического поля в  $\text{CoSiF}_6 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$  и  $\text{ZnSiF}_6 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$  под давлением, что может быть обусловлено совпадением в этих условиях их кристаллической структуры. В этой связи интерес представляет сравнение обменных взаимодействий между  $\text{Co}^{2+}$  в  $\text{CoSiF}_6 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$  в фазе высокого давления и в структуре  $\text{ZnSiF}_6 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$  ( $R\bar{3}$ ).

#### 4. Характер магнитного упорядочения $\text{Co}^{2+}$ в структуре $R\bar{3}$

Как отмечалось, уже данные ЭПР [5] свидетельствуют о существенном отличии обменных взаимодействий  $\text{Co}^{2+}$  в  $\text{CoSiF}_6 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$  и  $\text{ZnSiF}_6 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ , обладающих при низких температурах структурами  $P2_1/c$  и  $R\bar{3}$  соответственно. Известно также, что в соединении  $\text{Co}_{1-x}\text{Zn}_x\text{SiF}_6 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$  с увеличением  $x$  температура структурного ФП  $R\bar{3} \rightarrow P2_1/c$  быстро падает, и при  $x > 0.24$  структура  $R\bar{3}$  сохраняется до самых низких температур [17]. Таким образом, изучая магнитное упорядочение в магниторазбавленных кристаллах при  $x > 0.24$ , можно получить оценку обменного взаимодействия между  $\text{Co}^{2+}$  в структуре  $R\bar{3}$ .

Эксперимент показывает, что продольная восприимчивость  $\chi_{\parallel}$   $\text{Co}_{0.72}\text{Zn}_{0.28}\text{SiF}_6 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$  в нулевом поле достигает значения  $1/4\pi N$  при температуре  $T_c = 77$  мК, а спонтанная намагниченность в направлении оси  $C$  появляется ниже  $T_c$ . Это признаки легкоосного ферромагнетизма, аналогичного тому, который наблюдается в  $\text{CoSiF}_6 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$  при высоком давлении. Для количественного сравнения температуры Кюри в указанных случаях следует рассчитать  $T_c(x=0)$  для  $\text{Co}_{1-x}\text{Zn}_x\text{SiF}_6 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ , полагая, конечно, что при  $x=0$  структура остается  $R\bar{3}$ . Используя теоретическую зависимость  $T_c(x)$  [16] (где  $x$  — концентрация немагнитного иона), рассчитанную с учетом флуктуаций для изинговского ферромагнетика  $S=1/2$  в случае простой кубической решетки, получим  $T_c(x=0)=1.43 T_c(0.28)=110$  мК (при такой температуре в  $\text{CoSiF}_6 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$  установился бы ФМ порядок при  $P=0$ , если бы отсутствовал структурный ФП  $R\bar{3} \rightarrow P2_1/c$ ; для изинговского ФМ  $S=1/2$  с простой кубической решеткой метод высокотемпературных разложений в приближении ближайших соседей дает для  $T_c=110$  мК величину обменного взаимодействия пары спинов  $J_1=125$  мК). Расчетное значение  $T_c(x=0)$  точно совпадает с температурой Кюри  $\text{CoSiF}_6 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$  при  $P \approx 1.5$  кбар. Это означает, что обменные взаимодействия ферромагнитного знака между  $\text{Co}^{2+}$  в  $\text{CoSiF}_6 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$  при  $P > 0.4$  кбар и в структуре  $\text{ZnSiF}_6 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$  одинаковы и меньше по абсолютной величине антиферромагнитного взаимодействия в  $\text{CoSiF}_6 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$  со структурой  $P2_1/c$  при  $P=0$ .

Таким образом, количественные оценки  $g_{\parallel}$ -фактора и обменного взаимодействия в  $\text{CoSiF}_6 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$  при гидростатических давлениях доказывают, что при  $P > 0.4$  кбар кристаллическая структура  $\text{CoSiF}_6 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$  является ромбоэдрической  $R\bar{3}$ . Это объясняет природу магнитного перехода АМФ  $\rightarrow$  ФМ по давлению, а также и другие особенности  $T-P$  фазовой диаграммы  $\text{CoSiF}_6 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ .

Известно, что изменение структуры  $R\bar{3} \rightarrow P2_1/c$  в  $\text{CoSiF}_6 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$  при  $T \sim 250$  К и  $P=0$  обусловлено разориентацией октаэдрических комплексов.

относительно псевдотригональной оси, поэтому косвенный обмен между  $\text{Co}^{2+}$  сильно изменяется (хотя расстояния между магнитными ионами практически сохраняются). Видимо, гидростатическое сжатие кристалла препятствует разупорядочению октаэдров при охлаждении и стабилизирует структуру вплоть до  $T=0$ .

Автор выражает благодарность В. П. Дьяконову за обсуждение работы и замечания.

#### Список литературы

- [1] Баръяхтар В. Г., Витебский И. М., Галкин А. А., Дьяконов В. П., Фита И. М., Цинцадзе Г. А. // ЖЭТФ. 1983. Т. 84. № 3. С. 1083—1090.
- [2] Дьяконов В. П., Зубов Э. Е., Онуфриева Ф. П., Сайко А. В., Фита И. М. // ЖЭТФ. 1987. Т. 93. № 5. С. 1775—1788.
- [3] Дьяконов В. П., Зубов Э. Е., Фита И. М. // ФТТ. 1988. Т. 30. № 2. С. 582—584.
- [4] Дьяконов В. П., Зубов Э. Е., Фита И. М. // Тез. докл. 25 Всес. совещ. по физике низких температур. Л., 1988. Ч. 2. С. 110—111.
- [5] Francis C. L., Culvahouse J. W. // J. Chem. Phys. 1977. V. 66. N 3. 1. P. 1089—1097.
- [6] Лукин С. Н., Цинцадзе Г. А. // ЖЭТФ. 1975. Т. 69. № 1 (7). С. 250—256.
- [7] Дьяконов В. П., Фита И. М. // ПТЭ. 1984. № 6. С. 238.
- [8] Ray S., Zalkin A., Templeton D. H. // Acta. Cryst. 1973. V. B29. N 12. P. 2741—2747.
- [9] Koder E., Torii A., Osaki K., Watanaby T. // J. Phys. Soc. Jap. 1972. V. 32. P. 863.
- [10] Ohtsubo A. // J. Phys. Soc. Jap. 1965. V. 20. N 1. P. 82—88.
- [11] Rado G. T., Suhl H. Magnetism. Academic Press, New York and London, 1963. V. 1. 3. P. 85—125.
- [12] Дьяконов В. П., Зубов Э. Е., Фита И. М. // ФНТ. 1988. Т. 14. № 6. С. 658—661.
- [13] Bienenstock A. // J. Appl. Phys. 1966. V. 37. N 3. P. 1459—1461.
- [14] Koonee C. S., Mangum B. W., Thornton D. D. // Phys. Rev. 1971. V. B4. N 11. P. 4054—4069.
- [15] Баръяхтар В. Г., Витебский И. М., Яблонский Д. А. // ФТТ. 1977. Т. 19. № 7. С. 2135—2142.
- [16] Bergstresser T. K. // J. Phys. C: Sol. St. Phys. 1977. V. 10. P. 3831—3849.
- [17] Das M., Pal A. K. // J. Phys. Chem. Solids. 1987. V. 48. N 10. P. 903—910.

Донецкий физико-технический институт  
АН УССР

Поступило в Редакцию  
9 апреля 1990 г.  
В окончательной редакции  
10 июля 1990 г.