

СТРУКТУРНЫЙ ФАЗОВЫЙ ПЕРЕХОД В КРИСТАЛЛЕ $\text{MnSiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

В. П. Гнездилов, В. В. Еременко, А. В. Песчанский, В. И. Фомин

Сообщаются результаты исследования поведения коноскопических картин в кристалле $\text{MnSiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ в интервале температур 110—300 К. Найдено, что при $T_c = 227.5$ К кристалл испытывает фазовый переход первого рода с температурным гистерезисом 11 К. Установлено, что при $T < T_c$ симметрия кристалла понижается до триклинной C_1^1 . Исследован колебательный спектр $\text{MnSiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ в области решеточных колебаний в интервале температур 4.2—300 К методом комбинационного рассеяния света. Обнаружены изменения колебательного спектра, связанные с фазовым переходом. Установлено, что низкотемпературная фаза кристалла $\text{MnSiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ описывается элементарной ячейкой с двумя формульными единицами.

Гексагидраты фторосиликатов некоторых двухвалентных металлов с общей формулой $\text{MeSiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ имеют при комнатной температуре ромбоэдрически искаженную упаковку типа CsCl и содержат октаэдрические ионы SiF_6^{2-} и $\text{Me}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$, соединенные водородными связями. Ряд кристаллов этого семейства с $\text{Me} = \text{Mn, Fe, Mg}$ испытывает структурные фазовые переходы (ФП) при температурах $T_c \sim 230, \sim 240$ и ~ 300 К, соответственно [1]. Симметрия фаз этих кристаллов как выше, так и ниже T_c однозначно не установлена. По результатам исследований [2, 3] при $T > T_c$ соединения $\text{FeSiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и $\text{MgSiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ориентационно неупорядочены, имеют симметрию D_{3d}^3 и содержат одну формульную единицу в элементарной ячейке ($z=1$); для кристалла $\text{MnSiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ найдена симметрия D_{3d}^3 ($z=3$) [4]. Однако в рентгеноструктурных исследованиях [1] обнаружены дополнительные рефлексы, не свойственные указанным пространственным группам. Присутствие этих рефлексов, имеющих различное температурное поведение для кристаллов с $\text{Me} = \text{Mn, Fe, Mg}$, предполагает существование трехмерных периодических корреляций в положениях октаэдров. Предложена модель структуры фторосиликатов магния и железа [5], в которой кристаллы представляют собой совокупность доменов, описываемых симметрией C_{3v}^1 , в которых существует упорядочение, характерное для низкосимметричной фазы. Данные о характере неупорядоченности кристалла $\text{MnSiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ при комнатной температуре отсутствуют.

Ранее оптическими исследованиями [6] показано, что кристалл $\text{MnSiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ претерпевает ФП при $T_c = 223 \pm 4$ К. В низкотемпературной фазе наблюдались три ориентационные состояния, которые переводятся друг в друга элементом симметрии c_3 , утраченным при ФП. По рентгеноструктурным данным, симметрия низкотемпературной фазы $\text{MnSiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, как и у соединений Mg и Fe [1, 3, 5], моноклинная C_{2h}^2 ($z=2$) [1, 4]. Согласно результатам работы [1], указанные соединения испытывают подобные ФП. Однако более поздними оптическими исследованиями было установлено, что в $\text{FeSiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ симметрия при ФП понижается до триклинной C_1^1 [7].

С целью уточнения симметрии низкотемпературной фазы в кристалле

$\text{MnSiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ в настоящей работе проведено исследование поведения коноскопических фигур и изучены спектры комбинационного рассеяния света (КРС) в широком интервале температур, включая T_c .

1. Образцы для измерений

Исследования были выполнены на монокристаллах фторосиликата марганца хорошего оптического качества, выращенных методом спонтанной кристаллизации из водного раствора. Проверка качества и ориентирование образцов проводились с помощью поляризационного микроскопа. Ориентация оси

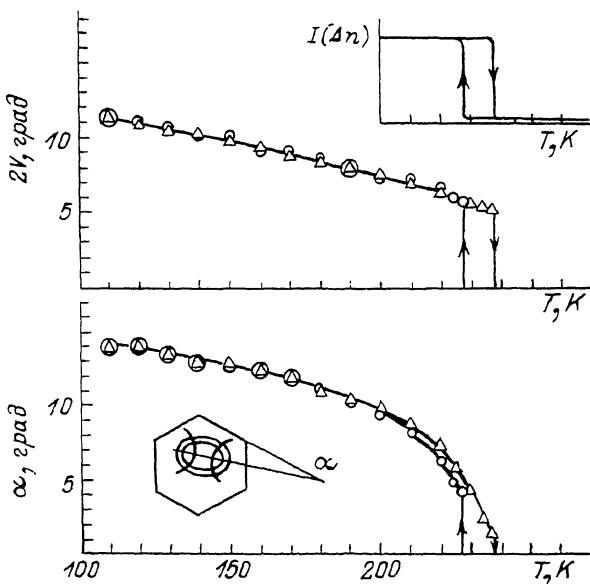


Рис. 1. Температурная зависимость угла между оптическими осями $2V$ и угла α между плоскостью, содержащей оптические оси, и гексагональной огранкой кристалла.

Точность измерения $2V \pm 0.5^\circ$, $\alpha \pm 2^\circ$.

c_3 выдерживалась с точностью до 1° . Для поляризационных измерений использовались пластины толщиной ~ 1 мм, ориентированные перпендикулярно оптической оси и имеющие гексагональную ростовую огранку. Образцы для КРС вырезались в виде прямоугольных параллелепипедов с типичными размерами $4 \times 3 \times 6$ мм. Ребра образцов были параллельны осям X , Y и Z , выбранным следующим образом: $Z \parallel c_3$, $X \perp c_3$ и параллельна ростовой гексагональной огранке монокристалла, $Y \perp Z$, X .

Методики исследования поведения коноскопических фигур и изучения спектров КРС описаны в работах [7-9].

2. Исследования кристалла

в параллельном и сходящемся поляризованном свете

В кристалле $\text{MnSiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ при комнатной температуре в сходящемся поляризованном свете наблюдается коноскопическая картина, характерная для оптически одноосного кристалла. По мере понижения температуры при

$T_c = 227.5$ К кристаллы скачкообразно переходят в оптически двуосное состояние с углом между осями $2V = 5.9^\circ$. Как видно из рис. 1, величина угла $2V$ плавно увеличивается при охлаждении кристалла. При ФП плоскость, содержащая оптические оси, развернута относительно одной из гексагональных ростовых граней кристалла на угол $\alpha \cong 4.5^\circ$ (рис. 1), который по мере понижения температуры возрастает до $14 \pm 2^\circ$ при $T = 110$ К. На вставке рис. 1 приведена температурная зависимость интенсивности I прошедшего света ($\lambda = 6328 \text{ \AA}$), распространяющегося вдоль оптической оси кристалла, помещенного между скрещенными поляризатором и анализатором. Регистрируемый сигнал I пропорционален двупреломлению Δn , возникающему при переходе в низкосимметричную фазу. Эксперименты, проведенные с незакрепленными образцами, показывают, что при $T_c = 227.5$ К происходит ФП первого рода с температурным гистерезисом 11 К.

При многократном охлаждении ниже T_c образец переходит в одно из возможных моноклинных состояний, отличающихся ориентациями оптической индикатрисы. Экспериментально наблюдалось пять ориентационных состояний. Закрепление образца или быстрое охлаждение приводит при $T < T_c$ к образованию упругих доменов, вид которых подобен наблюдаемому в $\text{FeSiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ [7].

Поскольку число ориентационных доменов определяется отношением порядков точечных групп, в случае реализаций ФП $D_{3d} \rightarrow C_{2h}$ должны наблюдаться три ориентационные состояния. Кроме того, в моноклинной фазе C_{2h} плоскость, содержащая оптические оси, либо содержит ось c_2 , либо перпендикулярна ей, т. е. должна сохранять положение относительно гексагональной огранки кристалла [10]. Наблюдение в настоящем эксперименте более чем трех ориентационных состояний, ожидаемых для моноклинной 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 C_1 . В этом случае допускается шесть ориентационных состояний, которые подразделяются на две тройки, развернутые относительно друг друга на угол 2α . Ранее все шесть состояний наблюдались в низкотемпературной фазе кристалла $\text{FeSiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ при ФП $D_{3d} \rightarrow C_1$ [7]. Отмечаем, что температурная зависимость $\alpha(T)$ в $\text{MnSiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, однако, отличается от поведения в $\text{FeSiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, в котором угол α скачкообразно достигает при T_c величины $12 \pm 2^\circ$ и остается постоянным в пределах точности измерений в интервале $T_c > T > 130$ К [7].

§3. Изучение ФП в $\text{MnSiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ методом КРС

Спектры КРС изучены в интервале $0-800 \text{ см}^{-1}$, включающем в себя как внутренние, так и внешние колебания ионов $\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$ и SiF_6^{2-} . Результаты исследований спектров КРС ряда фторосиликатов [8, 11, 12] позволили уверенно выделить частотные диапазоны внутренних и внешних колебаний. Энергетически нижайшим из внутренних является валентное колебание $\text{O}-\text{Me}-\text{O}$, расположенное в интервале частот $180-215 \text{ см}^{-1}$ и отделенное от низкочастотных линий свободным промежутком $60-80 \text{ см}^{-1}$. Это давало основание предполагать, что низкочастотные линии могут быть отнесены к решеточным колебаниям.

При комнатной температуре в спектрах КРС кристалла $\text{MnSiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ наблюдаются уширенные асимметричные линии, частоты которых, а также отнесение к определенному типу колебаний приведены в работе [8]. При понижении температуры ниже T_c спектры КРС претерпевают изменения, наиболее сильные в области решеточных колебаний. Поэтому особое внимание в настоящей работе уделялось низкочастотному участку спектра. На рис. 2, а-в приведены спектры в диапазоне решеточных колебаний ($0-130 \text{ см}^{-1}$) с компонентами тен-

зора рассеяния (для симметрии D_{3d}) $ZZ - A_{1g}$, $XX - A_{1g} + E_g$ и $YX - E_g$ соответственно.

С ростом температуры до $T=340$ К наблюдаются уменьшение частот всех линий, их уширение и перераспределение интенсивностей. Как видно из рис. 2, *a*, интегральная интенсивность линии с частотой 67 см^{-1} возрастает в интервале $T_c < T < 340$ К, а интенсивности высоко- и низкочастотных линий — уменьшаются. По измерениям теплоемкости [13] в кристалле $\text{MnSiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ обнаружен ФП при $T_{c1}=330$ К. Симметрия высокотемпературной фазы не известна.

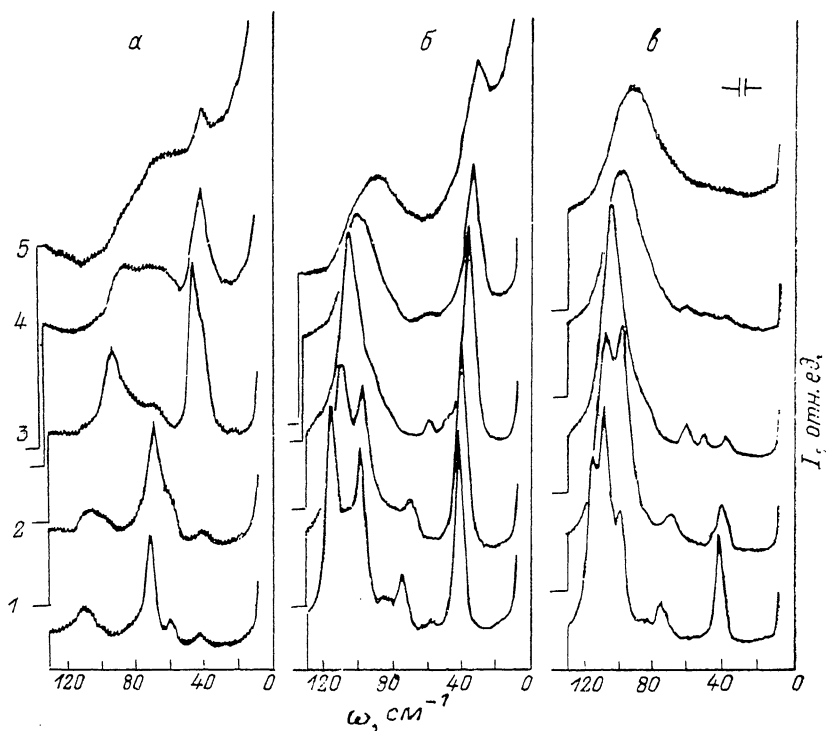


Рис. 2. Спектры КРС кристалла $\text{MnSiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ в области решеточных колебаний с компонентами тензора рассеяния ZZ (*a*), XX (*b*), YX (*c*) при $T=130$ (1), 220 (2), 232 (3), 300 (4), 340 К (5).

Спектры измерены при охлаждении образца.

Однако в спектрах при нагреве образца до $T=340$ К не происходит значительных изменений, которые однозначно указывали бы на наблюдение высокотемпературного перехода. В спектрах с диагональными компонентами тензора рассеяния (рис. 2, *a*, *b*) наблюдается возрастание интенсивности релеевского крыла, которое свидетельствует об увеличении для обоих типов октаэдрических ионов частот ориентационных перескоков.

Обработка на ЭВМ спектров КРС при $T=232$ К $> T_c$ с YX и XX компонентами тензора рассеяния позволила выделить шесть линий с частотами 36, 49.5, 60, 82, 94.5 и 104.5 см^{-1} . Присутствие всех этих линий в спектрах с недиагональными компонентами тензора рассеяния указывает, что эти возбуждения могут быть отнесены к E_g модам. Спектр полносимметричных колебаний (ZZ компонента) при $T=232$ К удовлетворительно описывается пятью линиями с частотами 40, 45, 67, 78 и 92 см^{-1} . Для упорядоченного кристалла с симметрией D_{3d} ($z=3$) [1], согласно результатам теоретико-группового анализа, решеточные колебания содержат $2A_{1g} + 4A_{2g} + 6E_g$ колебательных мод, из них $2A_{1g} + 6E_g$

активные в КРС ($2A_{1g} + 2E_g$ трансляционные и $4E_g$ вращательные). Как видно из рис. 2, а, в ZZ спектре при $T > T_c$, соответствующем полносимметричному колебательному модом, кроме двух ожидаемых A_{1g} трансляционных мод, наблюдаются дополнительные линии. Необходимо отметить, что в спектре внутренних колебаний иона $Mn(H_2O)_6^{2+}$ при $T = 300$ К наблюдается интенсивная A_{2g} мода с частотой 187 см^{-1} [8], неактивная в КРС по правилам отбора. Эти факты указывают, что описание спектра при комнатной температуре в рамках упорядоченного кристалла с симметрией D_{3d}^3 ($z=3$) не дает удовлетворительных результатов. Присутствие достаточно интенсивных «избыточных» линий может

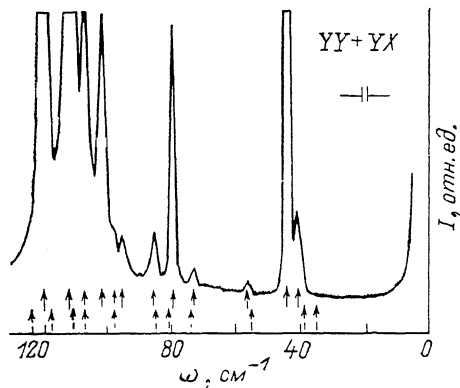


Рис. 3. Низкочастотный участок спектра КРС кристалла $MnSiF_6 \cdot 6H_2O$ при $T = 4.2$ К.

быть связано с более низкой, чем D_{3d} (C_{3v}), позиционной симметрией ионов. Наблюдение в рентгеноструктурных исследованиях дополнительных рефлексов указывает на присутствие при $T > T_c$ ближнего ориентационного порядка, характерного для низкосимметричной упорядоченной фазы. Температурный ход интенсивностей линий КРС в интервале $T_c < T < T_{c1}$ может быть связан как с ростом ориентационного порядка по мере понижения температуры, так и с изменением интенсивностей линий, отражающих поведение параметра порядка высокотемпературного ФП при $T_{c1} = 330$ К. Как видно из рис. 2, в спектрах ниже $T_c = 227.5$ К наблюдаются изменение частот линий, расщепление и возникновение новых линий. В низкосимметричной фазе наблюдаются узкие линии (рис. 3), что свидетельствует об упорядоченности кристалла при низкой температуре. Теоретико-групповой анализ колебаний низкосимметричной фазы, примитивная ячейка которой содержит две формульные единицы, показывает, что решеточные колебания содержат $12A_g$ вращательных мод для кристалла с симметрией C_1^1 . На рис. 3 приведен спектр КРС решеточных колебаний низкосимметричной фазы $MnSiF_6 \cdot 6H_2O$, который подобен спектру кристалла $FeSiF_4 \cdot 6H_2O$ при низкой температуре [9]. Оба соединения при $T = 4.2$ К содержат аналогичные группы колебательных возбуждений с небольшими отличиями в частотном положении. Экспериментально в исследуемом частотном диапазоне для кристалла $MnSiF_6 \cdot 6H_2O$ наблюдается 12 линий. Сплошными стрелками (рис. 3) указаны частоты линий спектра $MnSiF_6 \cdot 6H_2O$, а штриховыми отмечены частоты колебательных возбуждений кристалла $FeSiF_6 \cdot 6H_2O$.

Таким образом, подобие спектров этих соединений подтверждает, что низкотемпературная фаза $MnSiF_6 \cdot 6H_2O$, как и у $FeSiF_4 \cdot 6H_2O$, описывается в рамках элементарной ячейки с двумя формульными единицами ($z=2$). Точечная группа, согласно наблюдениям коноскопических картин, не превышает C_1 . С точки зрения интерпретации спектров высокотемпературной фазы (выше T_c), более однозначную информацию можно получить при сопоставлении температурной эволюции спектров КРС кристаллов всего семейства. Необходимо отметить, что температурный ход спектров в кристалле $FeSiF_6 \cdot 6H_2O$ в отличие от соединения Mn не осложнен присутствием высокотемпературного ФП. Что же касается механизма ФП и поведения $\alpha(T)$, то, во-видимому, их рассмотрение требует привлечения понятия прафазы [13].

В заключение авторы выражают благодарность В. П. Дьяконову за предоставление монокристаллов $MnSiF_6 \cdot 6H_2O$ и интерес к работе.

- [1] Jehanno G., Varret F. // *Acta Cryst. A.* 1975. V. 31. P. 857—858.
[2] Hamilton W. C. // *Acta Cryst.* 1962. V. 15. P. 353—360.
[3] Syoyama S., Osaki K. // *Acta Cryst. B.* 1972. V. 28. P. 2626—2627.
[4] Kodera E., Torii A., Osaki K., Watanabe T. // *J. Phys. Soc. Japan.* 1972. V. 32. N 3. P. 863.
[5] Chevrier G., Hardy A., Jehanno G. // *Acta Cryst. A.* 1981. V. 37. P. 578—584.
[6] Tsujikawa I., Couture L. // *J. Physique Rad.* 1955. V. 16. N 5. P. 430—431.
[7] Еременко В. В., Песчанский А. В., Фомин В. И. // *Кристаллография.* 1989. Т. 34. № 3. С. 658—662.
[8] Гвездилов В. П., Еременко В. В., Песчанский А. В., Фомин В. И. // *ФТТ.* 1990. Т. 32. № 3. С. 841—845.
[9] Гвездилов В. П., Еременко В. В., Песчанский А. В., Фомин В. И. // *ФНТ.* 1991. Т. 17. № 2. С. 262—267.
[10] Сиротин Ю. И., Шаскольская М. П. *Основы кристаллофизики.* М.: Наука, 1979. С. 639.
[11] Poulet H., Mathieu J.-P. // *Comptes rendus.* 1978. V. 286. N 23. P. 331—333.
[12] Lewis J., Jenkins T. E. // *J. Raman Spectroscopy.* 1979. V. 8. N 2. P. 111—114.
[13] Флёров И. Н., Горев М. В., Мельникова С. В. и др. // *Препринт № 654Ф Ин-та физики СО АН СССР.* Красноярск, 1990. 39 с.

Физико-технический институт
низких температур АН Украины
Харьков

Поступило в Редакцию
4 февраля 1991 г.
В окончательной редакции
18 августа 1991 г.