Физика низких температур, 1995, т. 21, № 9, с. 924–930 УДК 538.113;539.89

Свойства парамагнитных ионов Co^{2+}, Ni^{2+} и Fe^{2+} в матрице $FeSiF_6 \cdot 6H_2O$ по данным ЭПР в статических и импульсных магнитных полях. Влияние всестороннего сжатия

И. М. Крыгин, С. Н. Лукин, Г. Н. Нейло, А. Д. Прохоров

Донецкий физико-технический институт им. А. А. Галкина НАН Украины, Украина, 340114, г. Донецк, ул. Р. Люксембург, 72

Статья поступила в редакцию 16 ноября 1994 г., после переработки 1 марта 1995 г.

Исследованы свойства основных состояний примесных ионов Co^{2+} и Ni^{2+} и матричного иона Fe^{2+} во фторосиликате железа. В низкосимметричной фазе кристалла наблюдаются шесть неэквивалентных центров, соответствующие трем доменам. Угол между осью C_3 кристалла и осью квантования Z для иона Co^{2+} (3,6°) близок к аналогичному углу для матричного иона Fe^{2+} (4°), в то время как для Ni^{2+} существенно отличается (1,7°). Эксперименты, проведенные при высоком давлении, дают основание предположить, что в фазе высокого давления изменяется знак начального расщепления спинового мультиплета Fe^{2+}, и основному состоянию соответствует магнитный дублет $|\pm 2\rangle$ с $g = 2{,}35$. Показано, что релаксационные процессы во фторосиликате железа происходят преимущественно путем взаимодействия с ионами двухвалентного железа с участием возбужденных состояний последнего и значительно эффективнее собственной релаксации ионов примеси.

Досліджено властивості основних станів домішкових іонів Co^{2+} *та* Ni^{2+} *і матричного іону* Fe^{2+} *у фторосилікаті заліза.* В низькосиметричній фазі кристала спостерігається шість нееквівалентних центрів, відповідних трьом доменам. Кут між віссю C_3 кристала і віссю Z спектра для іона Co^{2+} (3,6°) близький до аналогічного кута для матричного іона Fe^{2+} (4°), в той час як для Ni^{2+} дуже відрізняється (1,7°). Експерименти, проведені при високому тиску дають підставу припустити, що у фазі високого тиску змінюється знак початкового розщеплення спінового мультиплету Fe^{2+}, і основному стану відповідає магнітний дублет $|\pm 2\rangle$ з $g = 2{,}35$. Показано, що релаксаційні процеси у фторосилікаті заліза діяться переважно шляхом взаємодії з іонами двохвалентного заліза за участю збуджених станів останнього і значно ефективніше власної релаксації іонів домішки.

Введение

Фторосиликат железа — один из представителей соединений $ABF_6 \cdot 6H_2O$, обладающий рядом фазовых состояний. Главной отличительной особенностью фторосиликата железа является то, что в его структуру входит ион переходного металла $3d$-группы — двухвалентное железо, основным состоянием которого в кристаллическом поле фторосиликата является спиновой синглет. Магнитные свойства таких соединений, получивших название ван-флековских парамагнетиков, промежуточны между свойствами обычных парамагнетиков с основным магнитным состоянием и диамагнетиков. В то время как изучению свойств примесных парамагнитных ионов в диамагнитных матрицах посвящено достаточно много работ, ван-флековские парамагнетики, в том числе с парамагнитными примесями, очень мало изучены.

Кристаллы фторосиликата железа при нормальном давлении имеют две кристаллографические фазы [1–3]. При комнатной температуре реализуется фаза с пространственной группой $R\bar{3}m$, а ниже ~ 220 К, по данным [2], симметрия понижается до моноклинной с пространственной группой $P2_1/c$, по данным [4], — до триклинной с пространственной группой $\bar{1}$. При всестороннем сжатии кристалл фторосиликат железа претерпевает ряд фазовых превращений [5,6], структура и магнитные свойства которых в настоящее время недостаточно изучены.

Уникальные свойства фторосиликата железа как ван-флековского парамагнетика приводят к возможности наблюдения и исследования спектров ЭПР примесных магнитных центров, поскольку основным состоянием магнитного иона матрицы является немагнитный синглет, а другие уровни расположены значительно выше по энергии и при низких температурах слабо заселены.

Целью настоящей работы является исследование энергетического спектра примесных ионов Co^{2+} и Ni^{2+}, а также матричного магнитного иона Fe^{2+} монокристалла фторосиликата железа. Отдельной задачей является изучение трансформа-

© И. М. Крыгин, С. Н. Лукин, Г. Н. Нейло, А. Д. Прохоров, 1995

ции энергетического спектра рассматриваемых ионов в различных фазовых состояниях.

Техника эксперимента и исследуемые образцы

Исследования в настоящей работе проводились с использованием ряда радиоспектрометров:

трехсантиметрового диапазона, позволяющего кроме спектров ЭПР изучать температурную зависимость времени спин-решеточной релаксации в диапазоне 1,5–300 К;

восьмимиллиметрового диапазона, позволяющего изучать спектры ЭПР в широком интервале температур от 4,2 до 400 К;

четырехмиллиметрового диапазона, позволяющего изучать спектры ЭПР при температуре 4,2 К в статических магнитных полях до 60 кЭ и импульсных магнитных полях до 200 кЭ, а также при всестороннем сжатии образца до 15 кбар;

двухмиллиметрового диапазона, позволяющего изучать спектры ЭПР парамагнитных центров с большими начальными расщеплениями (≈ 5 см$^{-1}$) при температуре 4,2 К в магнитных полях до 70 кЭ.

Исследование ЭПР в импульсных магнитных полях проводилось при частоте СВЧ поля ≈ 72 ГГц, для чего к концу сверхдлинного (сверхразмерного) резонатора [7] радиоспектрометра ЭПР четырехмиллиметрового диапазона крепился импульсный соленоид, в центре которого располагался исследуемый образец. Для связи образца с резонатором служит тонкий корундовый (Al_2O_3) стержень. Вся конструкция помещалась в канал сверхпроводящего соленоида радиоспектрометра. Регистрация ЭПР осуществлялась по постоянному току с использованием широкополосного предусилителя к стандартному детектору четырехмиллиметрового диапазона типа Д407. Наблюдение ЭПР в импульсных полях велось на экране осциллографа типа С1-74 в режиме ждущей развертки.

Недостатком описанной конструкции можно считать относительно низкую чувствительность, не позволяющую наблюдать ЭПР на магниторазбавленных образцах. Однако она обладает рядом достоинств:

используется имеющийся радиоспектрометр ЭПР с минимальными видоизменениями;

настройка радиоспектрометра может быть проведена по линиям спектра ЭПР, если таковые имеются в статических магнитных полях до 50 кЭ;

возможна импульсная инверсия магнитного поля на образце в случае, когда магнитные поля сверхпроводящего и импульсного соленоидов антипараллельны;

эксперименты в импульсных полях могут проводиться при температурах от комнатной (без участия сверхпроводящего соленоида) до гелиевой.

Как показали измерения (см. ниже), реализованной чувствительности хватает для уверенного наблюдения спектра поглощения в магнитоконцентрированных образцах даже при достаточно большой ширине линий поглощения.

Использованные импульсные соленоиды имели следующие параметры:внутренний диаметр 2 мм; внешний диаметр 10 мм; длина обмотки 14 мм; 19 витков в слое; 11 слоев; общее количество витков — 209; материал обмотки — медная лакированная шина 0,32×0,74 мм, изготовленная из провода марки ПЭТВ-2. Обмотка соленоида — бескаркасная с пропиткой эпоксидной смолой.

Соленоид позволяет получить магнитное поле до 200 кЭ в импульсе с длительностью нарастания ≈ 250 мкс при разряде на него батареи конденсаторов общей емкостью 400 мкФ.

Исследуемый в импульсных магнитных полях образец представляет собой круговой цилиндр диаметром 1,8 мм и длиной 1–2 мм, изготовленный из высококачественного монокристалла исследуемого вещества. Ориентация относительно магнитного поля задается геометрией образца.

Изучение влияния давления на спектр ЭПР проводилось при температуре 4,2 К на частоте ≈ 72 ГГц в жидкостной камере типа поршень—цилиндр и давлениях до 10 кбар [8].

При комнатной температуре давление в камере измерялось манганиновым датчиком, калиброванным по вторичному эталону ВНИИФТРИ; при низких температурах — по графику, аналогичному приведенному в работе [9]. Точность определения давления не хуже 3%.

Высококачественные монокристаллы фторосиликата железа с примесью двухвалентных ионов кобальта или никеля выращивались из водного раствора методом понижения температуры от $t = 37$ °С [10]. Концентрация примеси составляет 0,3–1,5 ат.%.

Спектр ЭПР Fe^{2+} в $FeSiF_6 \cdot 6H_2O$

В кристаллической решетке фторосиликата железа ион Fe^{2+} находится в октаэдрическом окружении молекул воды. Строение энергетического спектра иона Fe^{2+} в высокотемпературной фазе $R\bar{3}m$ в настоящее время неизвестно. Низкотемпературная низкосимметричная фаза наиболее полно изучена в работе [11] с применением СВЧ источников существенно различных, в том числе чрезвычайно высоких частот. В низкосимметричной фазе кристалл разбивается на три домена, каждый из которых содержит две неэквивалентные позиции, поэтому в произвольной ориентации магнитного поля относительно кристаллографических осей в принципе могут наблюдаться линии поглощения от шести неэквивалентных магнит-

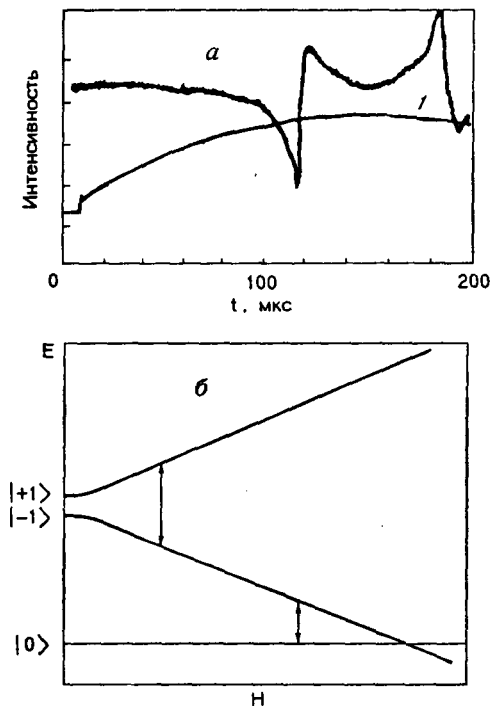

Рис. 1. Вид дисперсии поглощения в импульсном магнитном поле (*а*) и схема энергетических уровней основного состояния иона Fe^{2+} в $FeSiF_6 \cdot 6H_2O$ при $H_0 \parallel C_3$ (*б*). Максимальное поле 140 кЭ, $\nu = 74$ ГГц, $T = 4{,}2$ К. Временной масштаб — 20 мкс/деление; *1* — импульс тока.

ных ионов. Если внешнее магнитное поле направить вдоль оси C_3, то ситуация существенно упрощается: все линии поглощения от неэквивалентных ионов совпадают, при этом выделенные магнитные оси (Z) каждого из шести неэквивалентных ионов отклонены от оси C_3 на 4° [11]. В настоящей работе энергетический спектр в низкосимметричной фазе фторосиликата железа исследован в статических и импульсных магнитных полях, направленных вдоль оси C_3.

Электронная конфигурация иона Fe^{2+} — $3d^6$, полный спин $S = 2$. Согласно [12], спиновый гамильтониан можно записать в виде

$$\hat{H} = \beta H g \hat{S} + D[\hat{S}_z^2 - S(S+1)/3] + E(\hat{S}_x^2 - \hat{S}_y^2), \quad (1)$$

где D и E — константы одноосной и двухосной магнитной анизотропии соответственно.

Согласно [11], параметры спинового гамильтониана (1) имеют следующие значения: $g_z = 1{,}96$; $g_x = g_y = 2{,}0$; $D = 11{,}88$ см$^{-1}$; $E = 0{,}67$ см$^{-1}$. В отсутствие магнитного поля основной мультиплет расщепляется на пять синглетов с энергиями в нулевых магнитных полях: 0; 9,98; 14,03; 47,63; 47,75 см$^{-1}$. В проведенных в настоящей работе экспериментах в импульсных магнитных полях на частоте СВЧ ≈ 74 ГГц наблюдалась линия поглощения в магнитном поле $H = 105$ кЭ шириной $\Delta H_{1/2} = 5$ кЭ (рис. 1,*а*). На частоте 140 ГГц в статических магнитных полях наблюдалась линия в поле $H = 13{,}2$ кЭ шириной $\Delta H_{pp} = 5$ кЭ. Первая линия соответствует разрешенному переходу $|0\rangle \leftrightarrow |-1\rangle$ между основным и первым возбужденным синглетами (рис. 1,*б*). Вторая линия, идентифицируемая как переход $|+1\rangle \leftrightarrow |-1\rangle$, соответствует переходу между вторым и третьим синглетами. Наблюдаемые линии поглощения достаточно точно вписываются в схему энергетических уровней фторосиликата железа [11].

Спектр ЭПР Ni^{2+} в $FeSiF_6 \cdot 6H_2O$ при атмосферном и высоком давлениях

В низкосимметричной фазе так же, как и для матричного иона Fe^{2+}, все шесть геометрически неэквивалентных спектров ионов Ni^{2+} (электронная конфигурация $3d^8$, спин $S = 1$) имеют одинаковые магнитные характеристики и при направлении внешнего магнитного поля вдоль оси C_3, соответствующей направлению ребра шестиугольной призмы огранки кристалла, спектры совпадают. Спектр ЭПР каждого примесного центра описывается спиновым гамильтонианом (1).

Ранее спектр ЭПР Ni^{2+} изучался в частотном диапазоне 14,0—16,5 ГГц при наличии магнитных полей до 12 кЭ [13]. В этих условиях не выполнялось условие $h\nu >> D$ и не наблюдались резонансные переходы между спиновым дублетом и синглетом. Использованная в настоящей работе аппаратура позволила наблюдать всю тонкую структуру спектра и определить параметры спинового гамильтониана (1) с достаточной точностью и высокой надежностью. Полученные величины существенно отличаются от значений, приведенных в работе [13], и при температуре 4,2 К составляют $g_z = 2{,}255 \pm 0{,}005$, $g_y = 2{,}3 \pm 0{,}01$, $g_x = 2{,}3 \pm 0{,}01$, $D = -(2{,}68 \pm 0{,}02)$ см$^{-1}$, $E = (0{,}179 \pm 0{,}005)$ см$^{-1}$.

Проведенные исследования угловых зависимостей спектров ЭПР в нескольких характерных кристаллографических плоскостях позволили определить значения угла отклонения оси квантования Z ионов никеля от псевдооси C_3 монокристалла $\theta = (1{,}7 \pm 0{,}5)°$ и угол между проекциями осей Z двух центров одного домена на плоскость, перпендикулярную псевдооси C_3, $\varphi = (17 \pm 0{,}5)°$.

Как известно [6], при температурах ниже 150 К и давлениях выше 0,63 кбар кристалл фторосиликата железа находится в фазе с тригональной симметрией. В результате экспериментального исследования в интервале давлений 1,5–10 кбар при направлении магнитного поля параллельно псевдо-

оси C_3 кристалла выяснилось, что спектр ЭПР ионов никеля не наблюдается. Вместо него регистрировалась асимметричная линия с эффективным g-фактором 9,4 ± 0,2 и шириной 1,5 кЭ, положение которой в магнитном поле не зависело от давления. Такое поведение спектра ЭПР может быть объяснено в предположении о том, что в фазе высокого давления фторосиликат железа более не является ван-флековским парамагнетиком, и взаимодействие магнитных ионов железа с примесными ионами никеля приводит к сильному уширению резонансных линий ЭПР последнего, что не позволяет их регистрировать. Наблюдаемая в эксперименте линия ЭПР с эффективным $g = 9,4$ принадлежит, очевидно, спектру ЭПР матричных ионов двухвалентного железа, для которых в фазе высокого давления основное состояние — слабо расщепленный дублет $|\pm 2\rangle$; отсюда следует, что $g_z = g_{\text{eff}}/4 = 2,35 \pm 0,05$. Возможность наблюдения данного перехода связана с наличием низкосимметричных компонент кристаллического поля, действующего на ион Fe^{2+}, которые могут быть вызваны присутствием в реальном кристалле дефектов, искажений решетки и т.д., а также негидростатичностью среды, передающей давление при низких температурах. В работе [14] наблюдался спектр ЭПР примесных ионов двухвалентного железа во фторосиликате цинка, имеющего тригональную симметрию. Определенное в этой работе значение $g_z = 2,38 \pm 0,02$ подтверждает высказанное выше предположение о принадлежности наблюдаемой линии поглощения.

Данное обстоятельство, а также сравнение с результатами работы [15], в которой установлено, что взаимодействие между парамагнитными ионами в фазе высокого давления диамагнитного аналога фторосиликата железа $MgSiF_6 \cdot 6H_2O$ ферромагнитно, дают основание предположить, что фторосиликат железа, находящийся в фазе высокого давления, становится ферромагнетиком при достаточно низкой температуре.

Спектр ЭПР Co^{2+} в $FeSiF_6 \cdot 6H_2O$

Электронная конфигурация иона Co^{2+} — $3d^7$, эффективный электронный спин $S = 1/2$, ядерный спин $I = 7/2$, поэтому спектр поглощения состоит из одиночной линии, расщепленной на восемь сверхтонких компонент. Экспериментальный спектр Co^{2+}: $FeSiF_6 \cdot 6H_2O$ аналогичен наблюдаемому в кристалле $MgSiF_6 \cdot 6H_2O$ [16], и при $H_0 \parallel C_3$ состоит из восьми сверхтонких компонент шириной (14 ± 1) Э. При отклонении внешнего магнитного поля от псевдооси C_3 линии расщепляются, и в произвольном направлении из-за наличия шести центров спектр состоит из 48 линий, которые уширяются до (70 ± 3) Э при $H_0 \perp C_3$. Поскольку расстояние между сверхтонкими компонентами при этом уменьшается, в перпендикулярной ориентации спектр не разрешен и последняя величина получена из экстраполяции угловой зависимости ширины линий.

Спектр поглощения каждого центра Co^{2+}: $FeSiF_6 \cdot 6H_2O$ может быть описан спиновым гамильтонианом

$$\hat{H} = \beta H g \hat{S} + \hat{S} A \hat{I} . \qquad (2)$$

Ввиду большой сложности спектра поглощения, экспериментальное определение параметров гамильтониана (2) было осуществлено следующим образом. Шагом в 10° исследовалась угловая зависимость спектра в четырех вертикальных плоскостях, расположенных под углами 0, 19, 30 и 60° к плоскости XZ лабораторной системы координат (ЛСК): ось Z параллельна оси C_3 кристалла, ось X — нормаль к боковой грани. Полученная информация о положении линий спектра поглощения в магнитном поле обрабатывалась на ЭВМ по программе, позволяющей методом наименьших квадратов получать информацию о параметрах гамильтониана (2) из экспериментальных спектров для разнообразных вариантов начиная от изотропного спектра с изотропным сверхтонким взаимодействием и заканчивая самым общим случаем, когда на тензоры g и A накладывается единственное ограничение — их симметричность. В результате статистической обработки сделаны выводы:

— оси тензоров g и A совпадают;

— оси Y лежат в плоскости XY ЛСК;

— оси Z расположены под углом $\theta = 3,6°$ к оси C_3 кристалла;

— оси X находятся ниже плоскости XY ЛСК под углом $\psi = 3,6°$;

— угол между плоскостями XZ каждой пары центров составляет 8,2°, причем ось X ЛСК является для него биссектрисой.

Главные значения тензоров g и A равны $g_x = 2,57$, $g_y = 2,04$, $g_z = 7,23$, $A_x = -28,7$, $A_y = 2,8$, $A_z = 794,2$. Параметры сверхтонкого взаимодействия приведены в МГц.

Спин-решеточная релаксация примесных ионов Co^{2+} в ван-флековском парамагнетике $FeSiF_6 \cdot 6H_2O$

В отличие от диамагнитных диэлектрических кристаллов, для которых спин-решеточная релаксация достаточно хорошо изучена, в ван-флековских парамагнетиках релаксационные процессы примесных ионов недостаточно ясны, в особенно-

сти для ионов группы железа. Наиболее детальное исследование относится к редкоземельным ионам [17]. Приведенные в этой работе измерения времен спин-решеточной релаксации ионов Nd^{3+} и Tb^{3+} в этилсульфате тулия показали, что скорость релаксации относительно диамагнитного кристалла возрастает и изменяются температурные и частотные зависимости. Несомненно, что матрица, состоящая из ван-флековских ионов, оказывает существенное влияние на процессы релаксации.

Исследования процессов спин-решеточной релаксации были проведены на кристаллах фторосиликата железа, содержащих 0,1 и 0,3% ионов кобальта в ориентации, когда магнитное поле параллельно псевдооси C_3, на высокополевой линии сверхтонкой структуры. В температурной области 1,5–4,2 К применялась импульсная методика измерений, а в области 10–20 К скорость релаксации рассчитывалась по уширению линии ЭПР. Температурная зависимость скорости релаксации в области 1,5–4,2 К, обработанная методом наименьших квадратов по 74 экспериментальным точкам, может быть выражена следующим образом:

$$T_1^{-1} = A_1 T + B \exp(-\Delta_1/kT) \ . \qquad (3)$$

Экспериментальные точки и соединяющая их кривая, полученная в результате минимизации, представлены на рис. 2. Следует отметить, что попытка описания эксперимента двухэкспоненциальным процессом не увенчалась успехом, так как в результате добавки в (3) еще одной экспоненты с двумя параметрами (B' и Δ') дисперсия возрасла.

Полученные значения констант вместе с доверительными интервалами равны

$$A_1 = (47{,}5 \pm 17{,}5)\ \text{град}^{-1}\cdot\text{с}^{-1};$$
$$B = (4{,}22 \pm 0{,}22)\cdot 10^{-5}\ \text{с}^{-1}; \qquad (4)$$
$$\Delta_1 = (13{,}27 \pm 0{,}13)\ \text{см}^{-1} \ .$$

На рис. 3 показана зависимость скорости релаксации в области 10–20 К, которая описывается экспоненциальной зависимостью

$$T_1^{-1} = C \exp(-\Delta_2/kT) \ ;$$
$$C = (1{,}72 \pm 0{,}2)\cdot 10^{10}\ \text{с}^{-1} \ ; \qquad (5)$$
$$\Delta_2 = (47 \pm 0{,}5)\ \text{см}^{-1} \ .$$

Полученные экспериментальные данные показывают, что на температурной зависимости четко выделяются три релаксационные области: прямой процесс от 1,5 до 2 К и две области с экспоненциальными зависимостями, указывающими на двухступенчатые релаксационные процессы типа резонансной флюоресценции, причем величины Δ_1 и

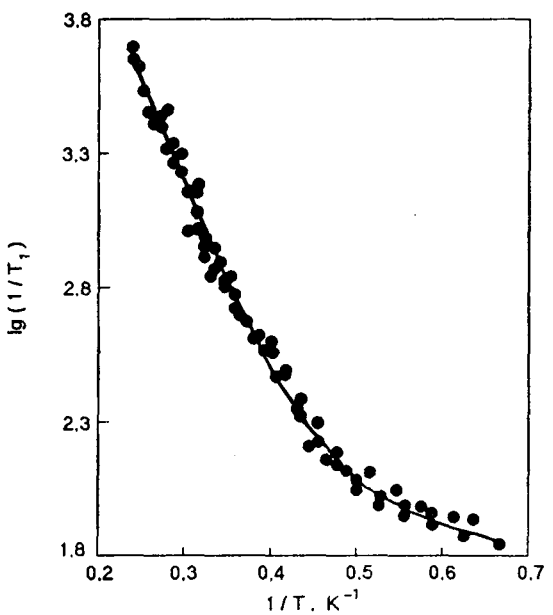

Рис. 2. Зависимость скорости релаксации T_1^{-1} от $1/T$ иона Co^{2+} в $FeSiF_6\cdot 6H_2O$, измеренная импульсным методом в области 1,5–4,2 К. Сплошная кривая — наилучшим образом подобранная зависимость (3) с параметрами (4).

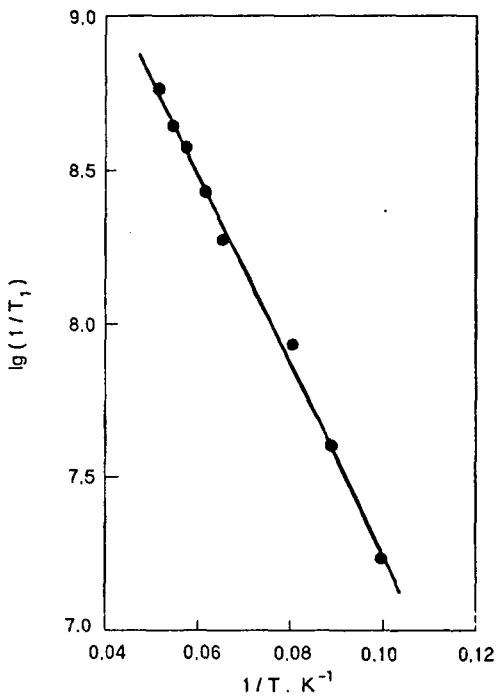

Рис. 3. Температурная зависимость скорости релаксации T_1^{-1} от $1/T$, измеренная по уширению линии ЭПР Co^{2+} в $FeSiF_6\cdot 6H_2O$ в области 10–20 К. Сплошная кривая — наилучшим образом подобранная зависимость (5).

Δ_2 близки к значениям возбужденных состояний в спектре двухвалентного железа ($\Delta_1 = 14{,}03\ см^{-1}$, $\Delta_2 = 47{,}63\ см^{-1}$).

Для сравнения приведем температурную зависимость скорости релаксации иона Co^{2+} в $ZnSiF_6 \cdot 6H_2O$ [17]:

$$T_1^{-1} = 1{,}4T + 1{,}76 \cdot 10^{-4} T^9 \ . \qquad (6)$$

Здесь наблюдаются два характерных процесса: прямой и комбинационный.

Сравнение релаксации в двух кристаллах показывает, что в области прямых процессов при $T = 2$ K скорость во фторосиликате железа больше примерно в 30 раз, а в температурной области выше 4 K — примерно в 100 раз, т.е. скорость собственной релаксации к решетке менее эффективна и преобладает релаксация с участием ван-флековского иона.

За счет каких механизмов увеличивается скорость релаксации в ван-флековском парамагнетике? Очевидно, что передача энергии может осуществляться за счет диполь-дипольного или обменного взаимодействий. Оценки, проведенные в работе [17], показали, что диполь-дипольное взаимодействие мало эффективно. Измерения обменных взаимодействий во фторосиликатах [15,19–21] показали, что они превышают диполь-дипольные и поэтому могут быть определяющими. Механизм, рассмотренный в работе [17] и связанный с флуктуацией магнитного момента в возбужденных состояниях, в данном соединении малоэффективен из-за большого расщепления возбужденных состояний. Неясным остается вопрос, почему релаксация более эффективна через второй возбужденный уровень, а не через первый?

Несовпадение полученных из спектральных измерений значений энергии возбужденного уровня ($14\ см^{-1}$) и спин-решеточной релаксации ($13{,}27\ см^{-1}$) может быть связано с искажениями спектра иона Fe^{2+} в ближайшем окружении примесного иона Co^{2+} из-за несовпадения ионных радиусов Co^{2+} (0,78 Å) и Fe^{2+} (0,8 Å). Такого рода искажения наблюдались в работе [17].

Заключение

Переход в низкосимметричную фазу фторосиликата железа сопровождается разбиением кристалла на три домена, каждый из которых содержит по два магнитно-неэквивалентных центра. Угловые зависимости спектров Fe^{2+}, Ni^{2+} и Co^{2+}, их характеристики, а также качественное совпадение с исследованным ранее аналогичными спектрами в кристалле $MgSiF_6 \cdot 6H_2O$ позволяют отнести низкосимметричную фазу к моноклинной сингонии. Об этом же свидетельствует несовпадение углов разворота магнитных осей различных ионов от псевдооси C_3, для иона Co^{2+} $\theta = 3{,}6°$, для Fe^{2+} $\theta = 4°$, для Ni^{2+} $\theta = 1{,}7°$. Для ромбической сингонии магнитные оси привязаны к кристаллографическим осям и углы должны быть равны для всех ионов. В триклинной сингонии не должно наблюдаться двух одинаковых спектров.

Эксперименты, проведенные при высоком давлении, показали, что в фазе высокого давления изменяется знак начального расщепления спинового мультиплета Fe^{2+} и основным состоянием становится магнитный дублет $|\pm 2\rangle$ с $g = 2{,}35$. Данное обстоятельство, а также сравнение с результатами работы [21], в которой установлено, что взаимодействие между парамагнитными ионами в фазе высокого давления диамагнитного аналога фторосиликата железа $MgSiF_6 \cdot 6H_2O$ ферромагнитно, дают основание предположить, что фторосиликат железа, находящийся в фазе высокого давления, становится ферромагнетиком при низкой температуре.

Спин-решеточная релаксация примесного иона Co^{2+} во фторосиликате железа значительно эффективнее собственной релаксации ионов примеси. Связь с решеткой осуществляется посредством взаимодействия с возбужденными состояниями ионов двухвалентного железа. Сведения об энергии возбужденных состояний весьма близки к измеренным спектроскопическим способом и, следовательно, измерения скорости спин-решеточной релаксации могут быть использованы для исследования энергетического спектра ван-флековских ионов.

Работа финансировалась из фонда фундаментальных исследований Государственного комитета Украины по вопросам науки и технологий.

1. W. C. Hamilton, *Acta. Crystallogr.* **15**, 353 (1962).
2. U. Voland, S. Hosl, H. Spiering, J. Dezsi, T. Kemeny, and D. Nagy, *Solid State Commun.* **27**, 49 (1978).
3. S. Ray, *Phys. Abstr.* A75, 1503 (1972).
4. В. В. Еременко, А. В. Песчанский, В. И. Фомин, *Кристаллография* **34**, 658 (1989).
5. И. Н. Флеров, М. В. Горев, К. С. Александров, *ФТТ* **33**, 1957 (1991).
6. С. К. Асадов, Э. А. Завадский, В. И. Каменев, Б. М. Тодрис, *ФНТ* **16**, 1584 (1990).
7. С. Н. Лукин, Э. Д. Немченко, Л. Г. Оранский, *ПТЭ* **116** (1974).
8. А. Ю. Кожухарь, С. Н. Лукин, Г. А. Цинцадзе, В. А. Шаповалов, *ПТЭ* 198 (1975).
9. Н. Б. Брандт, С. В. Кувшинников, Н. Я. Минина, Е. П. Скипетров, *ПТЭ* 160 (1973).
10. Н. Г. Кабанова, С. Н. Лукин, Г. Н. Нейло, Л. Ф. Черныш, *Кристаллография* **21**, 1235 (1976).
11. R. S. Rubins and H. Fatterman, *J. Chem. Phys.* **71**, 5163 (1979).
12. А. Абрагам, Б. Блини, *Электронный парамагнитный резонанс переходных ионов*, Мир, Москва (1972).
13. R. S. Rubins, *J. Chem. Phys.* 60, 4189 (1974).
14. R. S. Rubins, *Pros. Phys. Soc.* 80, 244 (1962).
15. И. М. Крыгин, А. Д. Прохоров, *ФНТ* 20, 396 (1994).

16. C. L. Francis and J. W. Culvahouse, *J. Chem. Phys.* **66**, 1089 (1977).
17. Л. К. Аминов, Т. Б. Богатова, И. Н. Куркин, И. Х. Салихов, С. Н. Сахаева, М. А. Теплов, *ЖЭТФ* **91**, 262 (1986).
18. Г. Н. Нейло, А. Д. Прохоров, Г. А. Цинцадзе, *ЖЭТФ* **72**, 1082 (1977).
19. А. А. Галкин, А. Ю. Кожухарь, Г. А. Цинцадзе, *ЖЭТФ* **70**, 248 (1976).
20. R. S. Rubins, *J. Chem. Phys.* **76**, 1202 (1982).
21. С. А. Альтшулер, Р. М. Валишев, *ЖЭТФ* **20**, 396 (1965).

EPR data on properties of paramagnetic ions Co^{2+}, Ni^{2+}, and Fe^{2+} in $FeSiF_6 \cdot 6H_2O$ in permanent and pulsed magnetic fields. High pressure effect

I. M. Krygin, S. N. Lukin, G. N. Neylo, and A. D. Prokhorov

The properties of the ground states of impurity ions Co^{2+} and Ni^{2+} and host crystal ions Fe^{2+} in ferrous fluosilicate hexahydrate are studied. It is found that the low-symmetry phase of the crystal displays six inequivalent centres corresponding to three types of domains. The angle between the C_3 axis of the crystal and the main magnetic axis is 3.6° for Co^{2+} ions, 4° for Fe^{2+} ions and 1.7° for Ni^{2+} ions. The high-pressure experiments suggest that in the high-pressure phase the sign of zero field spliitting of the spin multiplet changes and the ground state of the Fe^{2+} ions is a magnetic doublet $|\pm 2\rangle$ with $g = 2.35$. It is also shown that the relaxation processes in ferrous fluosilicate hexahydrate are mainly due to the interaction with the Fe^{2+} ions involving their excited states and are much more efficient that the intrinsic relaxation of the impurity ions.