

## ФАЗОВЫЙ ПЕРЕХОД В ЭТИЛСУЛЬФАТЕ (ES) ЛАНТАНА С ПРИМЕСЬЮ ПРАЗЕОДИМА, ПРОИСХОДЯЩИЙ ПОД ВЛИЯНИЕМ ДАВЛЕНИЯ

*В.А.Волошин, Л.А.Ивченко*

По спектрам поглощения  $\text{La ES}$  (1%  $\text{Pr}^{3+}$ ) и  $\text{Pr ES}$  обнаружен фазовый переход, происходящий под влиянием давления выше 26 кбар и температуры ниже 150 К.

Этилсульфаты редких земель — модельные вещества для многих современных научных методов, как теоретических, так и экспериментальных. На данных по электронному парамагнитному резонансу этих веществ был впервые апробирован метод эквивалентных операторов; теория сложных спектров также наиболее тщательно проверялась по спектрам хлоридов и этилсульфатов редких земель.

Структура этих монокристаллов детально изучена — девять молекул воды тремя параллельными треугольниками окружают ион редкой земли, образуя поле с симметрией  $D_{3h}$  (рис. 1). Минимальное расстояние между ионами празеодима и кислорода 2,47 Å.

Спектры поглощения редких земель в этилсульфатах укладываются в рамки приближения изолированного иона, хотя методами ЭПР обнаруживается парное взаимодействие между ближайшими редкоземельными ионами ( $\sim 7$  Å). При понижении температуры до  $\sim 0,1$  К происходит магнитное упорядочение (ссылки на оригинальные работы см. в [1-3]).

Основные изменения в спектре, связанные с влиянием давлений до 25 кбар (сдвиг в длинноволновую область в среднем на  $50 \text{ см}^{-1}$  без нарушения общей картины спектра) описывается уменьшением электростатического взаимодействия между  $4f$ -электронами и изменением взаимо-

действия редкой земли с кристаллическим полем [3]. Таким образом, интерпретация спектров поглощения этилсульфата лантана с примесью 1%  $\text{Pr}^{3+}$ , полученных при давлениях не выше 25 кбар и температурах 78 и 4,2 К затруднений не вызывает (рис.1).

Эксперименты по дальнейшему повышению давления, описываемые в данной работе, привели к неожиданным результатам. На интервале от 26 до 32 кбар спектр LaES (1%  $\text{Pr}^{3+}$ ) резко меняется: происходит увеличение числа линий и перераспределение интенсивностей (рис. 1 и рис.2).

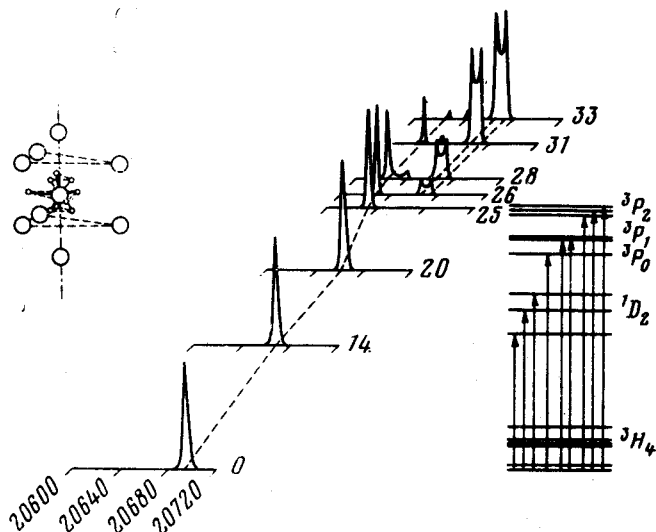


Рис.1. Спектр поглощения LaES (1%  $\text{Pr}^{3+}$ ) в области переходов  ${}^3H_4 \rightarrow {}^3P_6$ ,  $P = 0 - 33$  кбар,  $T = 78$  К. Видны только линии  $\sigma$ -поляризации

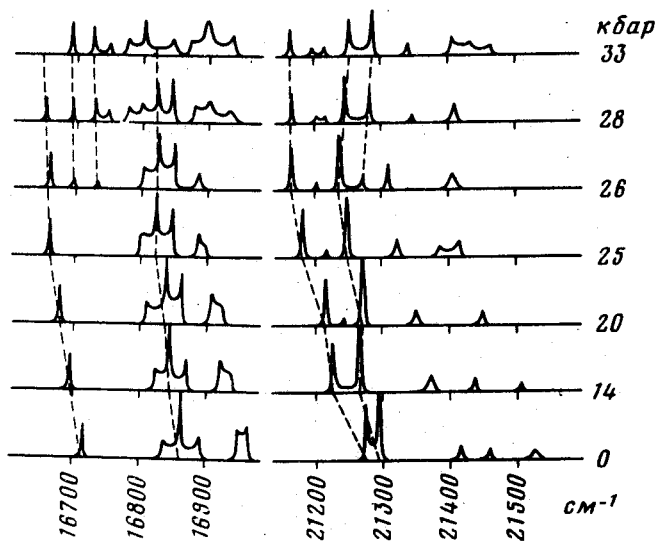


Рис.2. Спектр поглощения LaES (1%  $\text{Pr}^{3+}$ ) в области переходов  ${}^3H_4 \rightarrow {}^1D_2$  и  ${}^3H_4 \rightarrow {}^3P_1$ ;  $P = 0 - 33$  кбар,  $T = 78$  К. Видны только линии  $\sigma$ -поляризации

При этом интенсивность линий, составляющих спектр вещества "фазы низкого давления" (до 26 кбар) падает, и растет интенсивность спектра "фазы высокого давления" (после 32 кбар). Наличие промежуточной области, где исчезающий спектр "фазы низкого давления" налагается на появляющийся спектр "фазы высокого давления", объясняется, по-видимому, неравномерным сжатием образца (неравномерность оценивается в 3 — 4 кбар [3]).

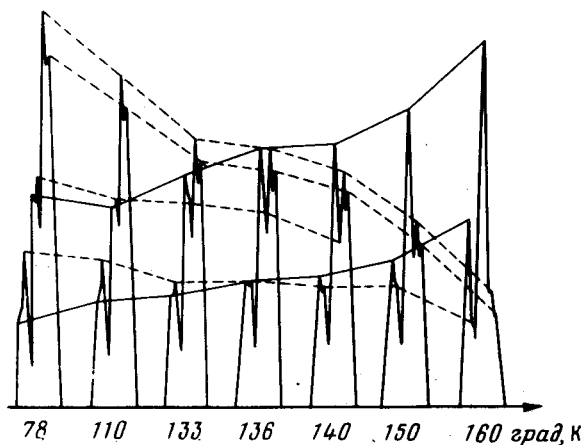


Рис.3. Изменения спектра поглощения PtES в области  ${}^3H_4 \rightarrow {}^3P_0$  при нагревании;  $P = 36$  кбар. Видны линии  $\sigma$ - и  $\pi$ -поляризации

Трудно заметить единообразие в изменениях различных участков спектра, поскольку не ясен механизм наблюдаемого явления. Так, в наиболее простой части спектра — области переходов  ${}^3H_4 \rightarrow {}^3P_0$  (рис.1), вместо единственной линии, наблюдаемой до 26 кбар (вторая линия  $\pi$ -поляризации видна только при взаимном перпендикулярном расположении оси образца и направления распространения света), при давлении в 32 кбар видны уже четыре. Из них первые две, находящиеся на расстоянии  $16 \text{ см}^{-1}$  друг от друга, — остатки исчезающей линии "фазы низкого давления", а две вторые (расстояние между ними  $8 \text{ см}^{-1}$ ) — вновь появившиеся и равные по интенсивности прежней.

Падает интенсивность первой, далеко отстающей от остальных линии в области переходов  ${}^3H_4 \rightarrow {}^1D_2$ . При давлении в 32 кбар линия не видна, а вместо нее, как в области  ${}^3H_4 \rightarrow {}^3P_0$ , появляются две новые интенсивные линии, расположенные на расстоянии  $32 \text{ см}^{-1}$  друг от друга. Исчезновение самой интенсивной в этой области спектра линии "фазы низкого давления" не влечет за собой появления новой пары.

В области переходов  ${}^3H_4 \rightarrow {}^3P_1$  (рис.2) линии не исчезают, но появляется одна новая и падает интенсивность двух линий спектра для низкого давления. Весьма вероятно, что изменения в этой части спектра более сложны и перераспределение интенсивностей не заметно из-за ма-

лого расстояния между исчезающей и появляющейся линиями. Это допущение основано на том, что подобный "скрытый" переход был обнаружен в области  ${}^3H_4 \rightarrow {}^3P_0$  при изучении температурной зависимости перехода для 100% PrES (рис.3). Эксперимент со 100% PrES был поставлен с целью выявления концентрационных эффектов. В этом кристалле переход происходит при более высоком давлении — 36 кбар.

Спектральная картина "фазы высокого давления" разрушается при нагревании образца. В 100% PrES, находящимся под давлением в 36 кбар, это происходит при  $\sim 160$  К (рис.3), а первые признаки спектра "фазы высокого давления" появляются при охлаждении  $\sim$  до 145 К.

Поставленный эксперимент по влиянию высокого давления на вещество не предназначался для точных температурных измерений (медно-железную термоду, находящуюся в толще камеры высокого давления, разделяет с образцом слой металла и слой хлорида натрия, передающего давление). Поэтому несовпадение температурных зависимостей нагревания и охлаждения не позволяет судить об их неидентичности.

При сжатии PrES до максимально возможного в наших камерах давления в 50 кбар спектр "фазы высокого давления" не разрушается даже при нагревании до комнатной температуры.

Суммируя, можно сказать, что линии "фазы высокого давления" появляются в областях прежних переходов с коротковолновой стороны относительно исчезающих линий. Зазоры между парами линий, появляющихся в разных областях переходов, различны (2, 16, 32  $\text{см}^{-1}$ ). При увеличении концентрации  $\text{Pr}^{3+}$  от 1 до 100% величина давления, инициирующего переход, растет, а при увеличении степени сжатия образца растет температура перехода.

Спектр "фазы высокого давления" не может быть приписан одиночному изолированному иону трехвалентного празеодима.

Физико-технический институт  
Академии наук Украинской ССР

Поступила в редакцию  
23 мая 1980 г.

### Литература

- [ 1 ] А.Абрахам, Б.Блини. Электронный парамагнитный резонанс переходных ионов. М., изд. Мир, 1, 11, 1972.
- [ 2 ] К.Тейлор, М.Дарби. Физика редкоземельных соединений. М., изд. Мир, 1974.
- [ 3 ] В.А.Волошин. Влияние давления на спектр редких земель. "Наукова думка", Киев, 1979.