

чие в значениях Δ для этих линий обязано электрооптическому вкладу в интенсивность КРС, так как различие между γ_1 и γ_2 не может быть значительным. Как известно [4], значения коэффициентов Фауста—Генри сильно зависят от частоты возбуждающего излучения, и в соответствии с (6), (7) циркулярный дихроизм КРС будет иметь значительную дисперсию. Этот вывод справедлив для кристаллов шести перечисленных выше классов.

В заключение авторы приносят благодарность В. П. Гриццуку за интерес к работе и полезные обсуждения.

Л и т е р а т у р а

- [1] Ramdas A. K., Rodrigues S. J. Phys. coll. сб, 1981, т. 42, № 12, p. 887—889.
- [2] Pine A. S., Dresselhaus G. Phys. Rev., 1969, vol. 188, № 3, p. 1489—1496.
- [3] Азранович В. М., Гинзбург В. Л. Кристаллооптика с учетом пространственной дисперсии в теории экситонов. М.: Наука, 1979. 432 с.
- [4] Biellmann J., Prevot B., Schwab C. J. Phys. C: Sol. St. Phys., 1983, vol. 16, № 6, p. 1135—1142.
- [5] Гриццук В. П., Слободянюк А. В., Янчук Э. З. ФТТ, 1982, т. 24, № 10, с. 3122—3125.

Кемеровский
государственный университет

Поступило в Редакцию
5 декабря 1985 г.

УДК 538.69 : 539.124

Физика твердого тела, том 27, в. 7, 1985
Solid State Physics, vol. 27, № 7, 1985

ЭПР НЕСОРАЗМЕРНЫХ ФАЗ И СТРУКТУРНЫХ ФАЗОВЫХ ПЕРЕХОДОВ КРИСТАЛЛОВ $MgSiF_6 \cdot 6H_2O$ —Mn

А. М. Зиятдинов, В. Г. Курявый, Р. Л. Давидович

Для кристаллов типа $ABF_6 \cdot 6H_2O$ (А — двухвалентный переходный металл, В — четырехвалентный элемент) характерен чистый несобственный сегнетоэластический фазовый переход 1-го рода $R\bar{3}m (R\bar{3}) \xrightarrow{T_c} Pr_1/c$, сопровождаемый образованием доменов, соответствующих трем возможным ориентационным состояниям их дисимметричной фазы [1, 2]. Недавно было показано [3], что сегнетоэластической фазе некоторых соединений $ABF_6 \cdot 6H_2O$ предшествует по меньшей мере одно промежуточное состояние: $R\bar{3} \xrightarrow{T_i} L_i \xrightarrow{T_c} P_{21}/c$. В данной работе сообщаются результаты исследований методом электронного парамагнитного резонанса природы «промежуточных» состояний и фазовых переходов, обнаруженных в кристаллах $MgSiF_6 \cdot 6H_2O$, легированных марганцем.

Спектры монокристаллов $MgSiF_6 \cdot 6H_2O$, содержащих марганец, проводились по методике, описанной в [4]. Изучение ЭПР проводилось в Q-диапазоне на радиоспектрометре РЭ 1303. Изменение температуры осуществлялось путем регулировки скорости и температуры потока газообразного азота, проходящего через теплоизолированный кварцевый резонатор.

При $T > T_{d1} = 362 \pm 0.5$ К спектр ЭПР Mn^{2+} состоит из 6×5 линий сверхтонкой структуры (СТС) и отвечает одному типу аксиальных центров Mn^{2+} с $z \parallel C_2$ (C_2 — тригональная ось роста кристаллов) в позициях замещения ионов Mg^{2+} в $MgSiF_6 \cdot 6H_2O$ с параметрами спи-гамильтонована (372 К): $\rho = 2.0009 \pm 0.0003$; $D = (-285 \pm 1) \cdot 10^{-4}$ см⁻¹; $a = (+8 \pm 0.5) \cdot 10^{-4}$ см⁻¹; $A = (-90 \pm 0.5) \times 10^{-4}$ см⁻¹. Спектр характерен для роллобоздрической модификации (R3) кристаллов типа $ABF_6 \cdot 6H_2O$ [1, 2].

При T_{d1} кристалл испытывает фазовый переход 2-го рода [3]. Ниже T_{d1} направление осевой симметрии спектра сохраняется, однако контуры линий СТС имеют сложный вид и содержат два максимума. Причем даже при $H \parallel z$

⊥ C_3 в спектре отчетливо наблюдаются «запрещенные» сверхтонкие линии, соответствующие переходам, при которых ядерное магнитное квантовое число m изменяется на ± 1 . Интенсивности последних максимальны для электропного перехода $M=1/2 \rightarrow -1/2 = M-1$ и увеличиваются при понижении температуры.

На рис. 1 показаны температурные зависимости параметров низкополевой линии СТС, определенные способом, указанным на этом рисунке. Видно, что при понижении температуры при $T_{i,2} \cong 344$ К все они испытывают изменения, близкие к ступенчатому. Обнаруженный переход имеет гистерезисную природу.

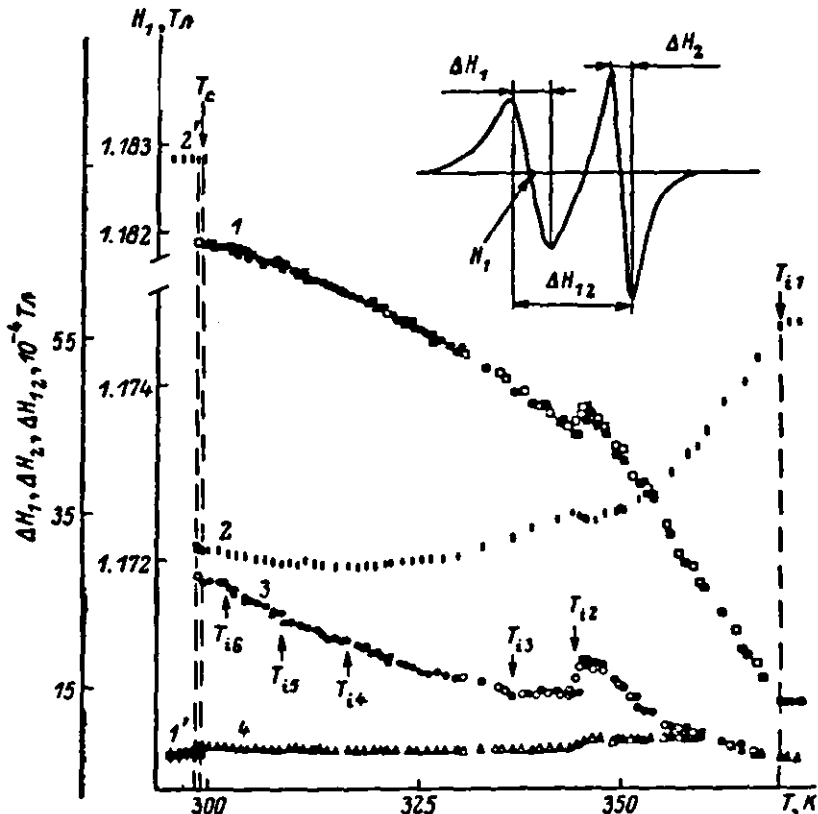


Рис. 1. Температурные зависимости параметров низкополевой линии Mn^{2+} в $MgSiF_6 \cdot 6H_2O$ при $H \parallel C_3$, $\nu = 36.9$ ГГц.

1 — ΔH_{12} , 2 — H_1 , 3 — ΔH_1 , 4 — ΔH_2 ; 1' и 2' — положение и ширина низкополевой линии ниже T_c . Черными и белыми точками обозначены соответственно значения параметров при охлаждении и нагревании образцов.

Величина температурного гистерезиса, определенная из измерений $\Delta H_{12}(T)$ и $\Delta H_1(T) \cong 1$ К. При дальнейшем понижении температуры при $T_{i,2} \cong 336$ К, $T_{i,4} \cong 318$ К, $T_{i,6} \cong 308$ К и $T_{i,6} \cong 302$ К также наблюдаются ступенчатые изменения параметров линий, которые, однако, малы и надежно регистрируются только по кривым $\Delta H_1(T)$ и $\Delta H_{12}(T)$ (рис. 1). Наблюдаемые при $T_{i,n}$ ($n=1 \div 6$) особенности в температурных зависимостях параметров линий сопровождаются расстройками резонатора, связанными с изменением диэлектрических свойств кристаллов.

Линии ЭПР Mn^{2+} во фторосиликате магния при $T_{i,1} > T > T_{i,2}$ не разлагаются на несколько компонент с лоренцевой и (или) гауссовой формой линий. Математическое моделирование формы линий СТС в приближении плосковолновой модуляции решеточных смещений, задаваемых

$$U(x) = U_0 \cos(\gamma(x) + \varphi_0) = U_0 \cos \varphi$$

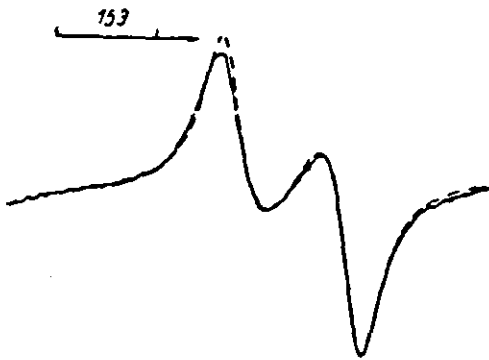
(где через U_0 и φ обозначены соответственно амплитуда и фаза решеточных смещений — функция длины x в направлении одномерной модуляции), и в до-

пущении, что резонансное значение поля H можно представить в виде разложения по степеням $\cos \varphi$

$$H = H_0 + H_1 \cos \varphi + H_2 \cos^2 \varphi + \dots$$

(где H_0 — резонансное значение поля при отсутствии модуляции, H_1 ($\sim H_0$) и H_2 ($\sim H_0^2$) — некоторые параметры), приводит к хорошему согласию с экспериментом (рис. 2).

Ниже T_{12} линия распадается на две компоненты. Одна из компонент имеет лоренцевую форму линии с не зависящей от температуры вплоть до T_1 шириной



(рис. 1). Ширины линий СТС переходов с $|M| = 5/2$ и $|M| = 3/2$ относятся как 7 : 6. Другая более широкая компонента имеет нетривиальную форму линии и не разлагается на несколько составляющих стандартной формы. При 305 К ее ширина ≈ 1.7 раза больше,

Рис. 2. Сравнение экспериментальной формы вихольевой линии Mn^{2+} в $MgSiF_6 \cdot 6H_2O$ при 358 К ($H \parallel C_2$, $V = 36.9$ ГГц) с вычисленной (штриховая линия) $H_1 = 0.1 mT$; $H_2 = -0.31 mT$.

чем у соответствующих линий СТС переходов с $|M| = 3/2$ и растет при понижении температуры (рис. 1).

При охлаждении образцов переход в сегнетоэластическую фазу наблюдается при 296.5 ± 0.5 К. В сегнетоэластической фазе при $H \parallel C_2$ линии спектров от шести пространственно-неэквивалентных ромбических центров Mn^{2+} (по два от каждого ориентационного домена) совпадают. Спектр имеет меньшую протяженность, однако ширины лоренцевых линий близки к ΔH_2 до перехода (рис. 1).

Спектр Mn^{2+} ниже T_{12} указывает на наличие в кристалле двух типов областей с существенно разным строением. С учетом результатов структурных исследований при 320 К [6] можно предположить, что линии спектра ЭПР марганца лоренцевой формы связаны с антифазными областями (доменами) пр. гр. симметрии $R\bar{3}$. Зависимости от температуры и $|M|$ широких линий спектра Mn^{2+} характерны и близки к ожидаемым для областей типа доменных стенок (солитонов) [6, 7]. Данные температурных измерений (рис. 1) показывают, что солитоны в кристалле возникают скачком в результате фазового перехода 1-го рода.

Л и т е р а т у р а

- [1] Zaripov M. M., Ziatdinov A. M., Yablokov Yu. V. In: Magnetic resonance and related phenomena. Proc. of the XIXth Congr. AMPERE. Heidelberg, 1976, p. 625.
- [2] Зиятдинов А. М., Давидович Р. Л., Яблоков Ю. В., Зарипов М. М. В сб.: Радоспектроскопия твердого тела. Красноярск, 1979, вып. 3, с. 141—155.
- [3] Зиятдинов А. М., Шевченко В. Я., Гумеров Р. М., Давидович Р. Л. В сб.: Современные методы ЯМР и ЭПР в химии твердого тела. Материалы 3 Всес. координац. совещ. ученых и спец. пн-ов АН СССР. Черноголовка, 1982, с. 210—212.
- [4] Pabins R. S., Kwell K. K. J. Chem. Phys., 1977, vol. 66, № 4, p. 3946—3951.
- [5] Par G. C., G. Jchano. Acta Cryst., 1979, vol. A35, p. 912—916.
- [6] Minori F., Rynji A. J. Phys. Soc. Japan, 1982, vol. 51, № 12, p. 3942—3947.
- [7] Брус А., Каули Р. Структурные фазовые переходы. М.: Мнр, 1984. 407 с.

Институт химии
Дальневосточного научного центра АН СССР
Владивосток

Поступило в Редакцию
18 декабря 1984 г.