

ЭПР СТРУКТУРНОГО ФАЗОВОГО ПЕРЕХОДА И МОТИВЫ СТРОЕНИЯ
ФАЗ МОНОКРИСТАЛЛОВ $MgTiF_6 \cdot 6H_2O : Mn^{2+}$

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

Кристаллы $MgTiF_6 \cdot 6H_2O$ относятся к обширному классу неорганических фторидов $ABF_6 \cdot 6H_2O$ (А — двухвалентный металл, В — четырехвалентный элемент), для которых характерен чистый несобственный сегнетоэластический фазовый переход 1-го рода [1-3]. Недавно было установлено [4, 5], что сегнетоэластической фазе некоторых из соединений $ABF_6 \cdot 6H_2O$ (с А—Mg, В—Si, Ge) предшествуют несоразмерные состояния с различным характером модуляции решеточных смещений. В данной работе сообщаются результаты ЭПР исследований монокристаллов $MgTiF_6 \cdot 6H_2O : Mn^{2+}$, испытывающих вблизи 300 К фазовый переход 1-го рода, предположительно отнесенный к прямому переходу типа $R\bar{3}m$ (фаза Φ_1) \leftrightarrow $P2_1/c$ (фаза Φ_2) [2], с акцентом на анализ данных ЭПР в фазе Φ_1 .

Синтез монокристаллов фторотитаната магния, легированных 1 % Mn^{2+} , проводили по методике, описанной в [6]. Изучение ЭПР проводили в Q -диапазоне на радиоспектрометре РЭ 1308 в интервале температур 250–350 К. Изменение температуры осуществлялось путем регулировки скорости и температуры потока газообразного азота, проходящего через теплоизолированный кварцевый резонатор.

Из анализа температурных изменений интенсивностей линий сверхтонкой структуры (СТС) Mn^{2+} в $MgTiF_6 \cdot 6H_2O$ при $H \parallel C_3$ (C_3 — тригональная ось кристаллов) следует, что характерное значение температуры фазового перехода, т. е. температуры, при которой линии спектра Mn^{2+} от фаз Φ_1 и Φ_2 имеют одинаковые интенсивности, равно $T_c = 300 \pm 1$ К ($T_c = 310 \pm 1$ К) при охлаждении (нагревании) образцов.

Спектр ЭПР в фазе Φ_2 отвечает трем пространственно-неэквивалентным ромбическим центрам Mn^{2+} в позициях замещения ионов Mg^{2+} . Оси z спектров образуют с C_3 угол $(8 \pm 2)^\circ$ и переходят одна в другую при вращении на 120° относительно C_3 . При $H \parallel C_3$ линии спектров всех центров совпадают. Угловая зависимость спектра магнитных центров одного типа хорошо описывается стандартным спин-гамильтонианом ромбической симметрии с параметрами (300 К): $g = 2.0009 + 0.0003$, $A_{\parallel} = (-89.5 \pm 0.5) \times 10^{-4}$ см $^{-1}$, $A_{\perp} = (-91 \pm 0.5) \cdot 10^{-4}$ см $^{-1}$, $D = (-203 \pm 1) \cdot 10^{-4}$ см $^{-1}$, $a = (+9 \pm 1) \cdot 10^{-4}$ см $^{-1}$, $|E| \approx 28 \cdot 10^{-4}$ см $^{-1}$.

В фазе Φ_1 спектр ЭПР имеет осевую симметрию и состоит из 5×6 линий СТС. Контуры линий СТС зависят от значения электронного квантового числа M , однако, за исключением слегка асимметричных линий центральной пачки ($M = 1/2$), содержат два хорошо разрешенных максимума. При $H \parallel$ и $\perp C_3$ в спектре наблюдаются «запрещенные» сверхтонкие линии, соответствующие переходам, при которых ядерное магнитное квантовое число m изменяется на ± 1 . На рисунке представлены температурные изменения параметров низкополевой линии СТС, определенные способом, указанным на этом рисунке.

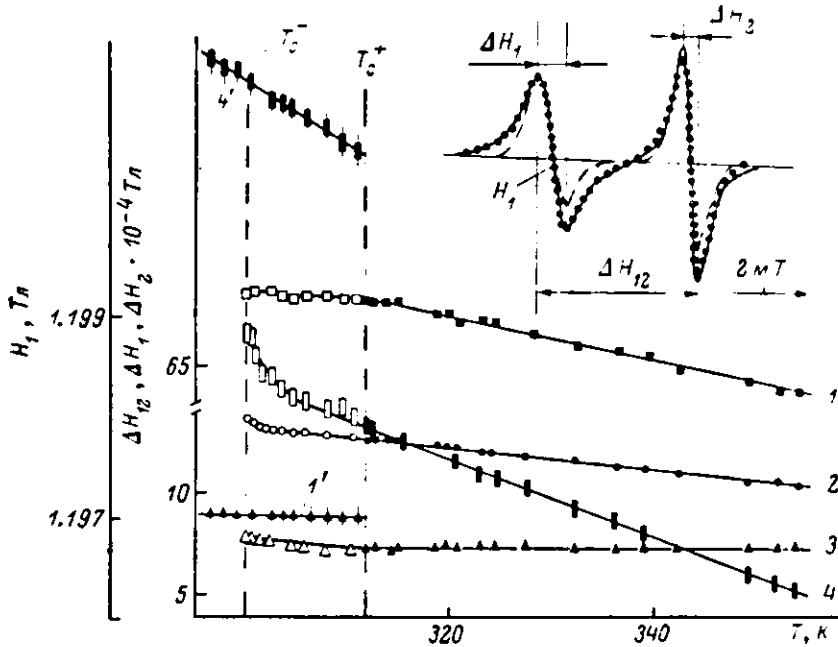
В области температур $|T - T_c| < 3$ К линии спектров марганца от различных фаз кристалла сосуществуют. Причем появляющиеся (исчезающие) линии спектра ЭПР фазы Φ_2 при $H \parallel C_3$ расположены примерно посередине между компонентами соответствующих линий СТС фазы Φ_1 .

Данные ЭПР и наличие симметричных соотношений между структурными состояниями кристалла и спектров точечных активных центров в них [7] позволяют утверждать, что кристаллы фторотитаната магния в фазе Φ_1 не относятся к пр. гр. симметрии $R\bar{3}m$ с $z = 1$, как полагалось в [2], а имеют более сложное строение. Действительно, спектры ЭПР

Mn^{2+} в фазе Φ_1 исследованных соединений и в несоразмерных состояниях кристаллов фторосиликата и фторогерманата магния [3, 4] качественно идентичны друг другу. С учетом сказанного было проведено машинное моделирование формы линий СТС Mn^{2+} в фазе Φ_1 кристаллов $MgTiF_6 \cdot 6H_2O$ в приближении одномерной модуляции решеточных смещений, задаваемых

$$U(x) = A(x) \cos(\Phi(x) + \Phi_0) = A(x) \cos \varphi(x).$$

Здесь $\varphi(x)$ — фаза решеточных смещений в направлении одномерной модуляции x , Φ_0 — некоторый фазовый сдвиг, $A(x) = A_0 + \Delta A$ — ампли-



Температурные зависимости параметров низкочастотной линии и сравнение (в верхней части рисунка) экспериментальной формы линии (сплошная кривая) с вычисленной для лоренцовой (точечная кривая) и гауссовой (штриховая кривая) формы индивидуальной линии при 320 К и значениях параметров $h_1 = -3.5$ мТ, $h_2 = 4.15$ мТ, $\Delta W = 0.78$ мТ, $\nu_0 = 0.36$, $C_0 = 0.4$, $\Phi_0 = 0$, дающих наилучшее совпадение теории с экспериментом для обеих форм линии, $H \parallel C_3$, $\nu = 36.9$ ГГц.

1 — ΔH_{12} , 2 — H_1 , 3 — ΔH_1 , 4 — ΔH_2 , 1' и 4' — положение и ширина низкочастотной линии ниже T_2^+ . Черными и белыми точками обозначены соответственно значения параметров при нагревании и охлаждении образцов.

туда решеточных смещений. При расчетах полагалось, что вариации амплитуды $\Delta A(x)$ относительно ее постоянной составляющей A_0 малы, т. е. $\Delta A(x) \ll A_0$, и в допущении, что резонансное поле $H = H(U(x))$ можно представить в виде разложения по степеням

$$H = H_0 + h_1(x) \cos \varphi(x) + h_2(x) \cos^2 \varphi(x) + \dots$$

где H_0 — резонансное значение поля при отсутствии модуляции, h_1 и h_2 — некоторые функции x . Форма неоднородно-уширенной резонансной линии в фазе Φ_1 по аналогии с [3] определялась интегрированием произведения функции частотного распределения

$$f(H) = \frac{\text{const}}{|dH/dx|} = \frac{\text{const}}{|A \sin(d\varphi/dx) + \cos \varphi (dA/dx)| |dH/dU|} \cong \frac{\text{const}}{|\sin \varphi [\Delta^2 + \cos^2 3\varphi]^{1/2} + c_0 \cos \varphi \cos 3\varphi \sin 3\varphi| |dH/dU|}, \quad (1)$$

где C_0 — некоторый параметр, на функцию формы лоренцовой линии с шириной на полувысоте ΔW . Лоренциан был выбран в качестве функции

формы индивидуальной линии с учетом лоренцевой формы линии ЭПР Mn^{2+} в соразмерной параэластической фазе кристаллов $MgSiF_6 \cdot 6H_2O$ и $MgGeF_6 \cdot 6H_2O$ [4, 5] и как дающий лучшее совпадение экспериментальных и расчетных кривых (см. рисунок). Входящий в (1) параметр Δ связан с плотностью солитонов известным соотношением [8]

$$n_s = (\pi/2)/K [1/(1 + \Delta^2)^{1/2}],$$

где K — полный эллиптический интеграл 1-го рода. В качестве «затраченных» значений ΔW и h_1 принимались соответственно значения ширины линий СТС Mn^{2+} в фазе Φ_2 и расстояние между пиками компонент СТС в фазе Φ_1 . С учетом результатов работ [2, 9] и наблюдаемого числа компонент СТС Φ_0 полагалось равным нулю. Хорошее согласие расчетных и экспериментальных данных (см. рисунок) свидетельствует в пользу реализации в фазе Φ_1 структурного состояния типа наблюдаемого в $MgSiF_6 \cdot 6H_2O$ выше T_c [3, 4, 10], т. е. состоящего из антифазных блоков пр. гр. симметрии $P\bar{3}$, разделенных областями типа доменных стенок (солитонами). Отсутствие в $MgTiF_6 \cdot 6H_2O$ фазового перехода в параэластическое состояние, очевидно, связано с тем, что температура указанного перехода выше температуры дегидратации кристаллов.

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 XIX Congr.: AMPERE. Heidelberg, 1976, p. 625.
- [2] Rubins R. S., Kwee K. K. J. Chem. Phys., 1977, vol. 66, № 9, p. 3948—3951.
- [3] Зиятдинов А. М., Давидович Р. Л., Яблоков Ю. В., Зарипов М. М. В сб.: Радиоспектроскопия твердого тела. Красноярск, 1979, № 3, с. 141—155.
- [4] Зиятдинов А. М., Курявый В. Г., Давидович Р. Л. ФТТ, 1985, т. 27, № 7, с. 2152—2154.
- [5] Зиятдинов А. М., Курявый В. Г., Давидович Р. Л. В кн.: VIII Всесоюзный феофиловский симпозиум по спектроскопии кристаллов, активированных ионами редкоземельных и переходных металлов. Тез. докл., Свердловск, 1985, с. 141.
- [6] Давидович Р. Л., Кайдалова Т. А., Левчишина Т. Ф. Ж. структ. химии, 1971, т. 12, с. 183—185.
- [7] Мейльман М. Л., Самойлович М. Н. Введение в спектроскопию ЭПР активированных монокристаллов. М.: Атомиздат, 1977. 272 с.
- [8] Blinc R., Preloušek P., Kind R. Phys. Rev., 1983, vol. 27, № 9, p. 5407—5411.
- [9] Fukui M., Abe R. J. Phys. Soc. Japan., 1982, vol. 51, № 12, p. 3942—3947.
- [10] Chevrier G., Jehanno G. Act. Cryst., 1979, vol. A35, p. 912—916.

Институт химии ДВНЦ АН СССР
Владивосток

Поступило в Редакцию
27 декабря 1985 г.
В окончательной редакции
8 мая 1986 г.

ТЕРМОДИНАМИКА КВАЗИДВУМЕРНОГО ГЕЙЗЕНБЕРГОВСКОГО ФЕРРОМАГНЕТИКА С ОДНООСИНОЙ АНИЗОТРОПИЕЙ

Е. В. Кузьмин, Г. А. Петраковский

Будем рассматривать квазидвумерный ферромагнетик как набор плоскостей (квадратные решетки с внутривоскостным обменом J), связанных межплоскостным обменом K , в исчезающе слабом магнитном поле, направленном по оси анизотропии. Гамильтониан системы запишем в виде

$$\mathcal{H} = -H \sum_j S_j - D \sum_j (S_j^z)^2 - \frac{1}{2} \sum_{j, k} J(h) S_j S_{j+k}. \quad (1)$$