

вклада в низкочастотную область спектра и, в частности в мягкую моду. Это и объясняет тот факт, что не наблюдается заметного влияния изотопического замещения  ${}^7\text{Li}^+ \leftrightarrow {}^6\text{Li}^+$  на фазовый переход.

#### Л и т е р а т у р а

- [1] Haussuhl S., Wallrafen F., Recker K., Eckstein J. Z. Kristallogr., 1980, vol. 153, p. 329—337.
- [2] Wada M., Sawada A., Ishibashi Y. J. Phys. Soc. Japan., 1981, vol. 50, № 6, p. 1811—1812.
- [3] Preu P., Haussuhl S. Sol. St. Commun., 1982, vol. 41, № 8, p. 627—630.
- [4] Terauchi H., Jida S., Nishihata Y. J. Phys. Soc. Japan, 1983, vol. 52, № 7, p. 2312—2314.
- [5] Wada M., Ishibashi Y. J. Phys. Soc. Japan, 1983, vol. 52, № 1, p. 193—199.
- [6] Volkov A., Kozlov G., Goncharov Y. J. Phys. Soc. Japan, 1985, vol. 54, № 2, p. 818—821.
- [7] Orel B., Klanjssek M., Moiseenko V. Phys. Stat. Sol., (b), 1985, vol. 128, № 1, p. 53—67.

Днепропетровский  
государственный университет

Поступило в Редакцию  
3 марта 1986 г.  
В окончательной редакции  
26 мая 1986 г.

УДК 538.69 : 539.124

Физика твердого тела, том 29, в. 1, 1987  
Solid State Physics, vol. 29, N 1, 1987

### ЭПР СЕГНЕТОЭЛАСТИКА $\text{MgGeF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O} : \text{Mn}^{2+}$ С НЕСОРАЗМЕРНОЙ ФАЗОЙ

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

В [1] было установлено, что сегнетоэластической фазе монокристаллов  $\text{MgSiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  — представителей обширного класса неорганических фторидов с общей формулой  $\text{A}^{2+}\text{B}^{4+}\text{F}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , предшествуют несоразмерные состояния с различным характером модуляции решеточных смещений. В данной работе сообщается об обнаружении и результатах ЭПР исследований нового сегнетоэластика с несоразмерной фазой из указанного класса веществ — монокристаллов  $\text{MgGeF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , отнесенных в [2] по рентгенограммам порошков при 300 К к пр. гр. симметрии  $R\bar{3}$ .

Синтез монокристаллов фторогерманата магния, содержащих 1 %  $\text{Mn}^{2+}$ , проводили по методике, описанной в [3]. Изучение ЭПР проводилось в X-диапазоне на радиоспектрометре ESR-231 производства АН ГДР, в интервале температур 250—430 К.

При  $T > T_{11} = 403 \pm 2$  К спектр ЭПР  $\text{Mn}^{2+}$  состоит из  $6 \times 5$  линий сверхтонкой структуры (СТС) лоренцевой формы, отвечает одному типу центров  $\text{Mn}^{2+}$  с  $z \parallel C_3$  ( $C_3$  — тригональная ось роста кристаллов) в позициях замещения ионов  $\text{Mg}^{2+}$  и описывается стандартным спин-гамилтоняном аксиальной симметрии с параметрами (415 К):  $g = 2.0009 + 0.0003$ ;  $D = (-265 \pm 1) \cdot 10^{-4}$  см $^{-2}$ ;  $a = (+8 \pm 1) \cdot 10^{-4}$  см $^{-1}$ ;  $A_{\perp} \cong A_{\parallel} = (-89 \pm 1) \times 10^{-4}$  см $^{-1}$ . Спектр характерен для ромбоэдрической модификации  $R\bar{3}$  кристаллов  $\text{A}^{2+}\text{B}^{4+}\text{F}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  [4—6].

Ниже  $T_{11}$  направление осевой симметрии спектра сохраняется, однако контуры линий СТС зависят от значения электронного квантового числа  $M$  и за исключением слегка асимметричных линий центральной пачки ( $M=1/2$ ) содержит два максимума. При  $\text{H} \parallel$  и  $\perp C_3$ , в спектре отчетливо наблюдаются «запрещенные» сверхтонкие линии, соответствующие переходам, при которых ядерное магнитное квантовое число  $m$  изменяется на  $\pm 1$ . Интенсивности последних максимальные для электронного пере-

хода  $M=1/2$ . На рис. 1 показаны температурные зависимости параметров низкополевой линии СТС, определенных способом, указанным на этом рисунке. Видно, что при  $T_{i2}=380$  К параметр  $\Delta H_{12}$  испытывает ступенчатое изменение. При дальнейшем понижении температуры наблюдается еще целый ряд более слабых ступенчатых изменений указанного параметра (рис. 1), сопровождаемых расстройками резонатора, связанными с изменением диэлектрических свойств кристаллов.

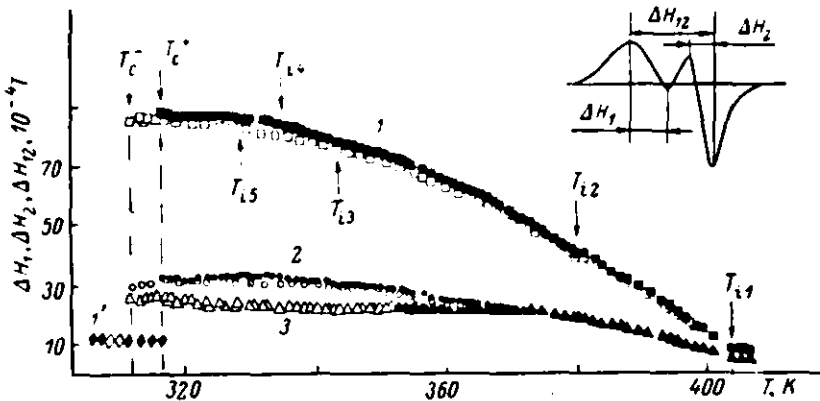


Рис. 1. Температурные зависимости параметров низкополевой линии ЭПР  $Mn^{2+}$  в  $MgGeF_6 \cdot 6H_2O$  при  $H \parallel C_3$  и  $\nu = 9.36$  ГГц.

1 —  $\Delta H_{12}$ , 2 —  $\Delta H_1$ , 3 —  $\Delta H_2$ , 4' — ширина низкополевой линии ниже  $T_c^+$ . Черными и белыми точками обозначены соответственно значения параметров при нагревании и охлаждении образцов.

Сегнетоэластическая фаза исследуемых соединений реализуется ниже  $T_c^- = 311 \pm 1$  К. Спектр ЭПР ниже  $T_c^-$  отвечает шести пространственно-неэквивалентным ромбическим центрам  $Mn^{2+}$ , оси  $z$  которых образуют с  $C_3$  угол  $(8 \pm 2)^\circ$ . Изучение кристаллов под поляризационным микроскопом, угловой зависимости и вариации относительных интенсивностей линий ЭПР различных центров  $Mn^{2+}$  от образца к образцу, а в данном образце от опыта к опыту показывают, что кристалл ниже  $T_c^-$  состоит из трех типов ориентационных доменов, связанных друг с другом вращением на  $\pm 120^\circ$  относительно  $C_3$ , причем в каждом домене имеется по два неэквивалентных положения  $Mn^{2+}$ . Спектр магнитного иона одного типа хорошо описывается спин-гамильтонианом ромбической симметрии с параметрами (300 К):  $g = 2.0009 \pm 0.0003$ ;  $A_z = A_x \cong A_y = (-90 \pm 1) \cdot 10^{-4}$  см $^{-1}$ ;  $D = (-253 \pm 1) \cdot 10^{-4}$  см $^{-1}$ ;  $a = (+8 \pm 1) \cdot 10^{-4}$  см $^{-1}$ ;  $|E| \cong 36 \cdot 10^{-4}$  см $^{-1}$ . При повышении температуры обратная трансформация спектра имеет место при  $T_c^+ = 315 \pm 1$  К. Параметры формы линии выше  $T_c^+$  зависят от предистории образца (рис. 1).

Спектры ЭПР изученных соединений в температурном интервале  $T_{i1} > T > T_c^-$  и их температурные изменения качественно идентичны наблюдаемым в несоизмеренном состоянии кристаллов  $MgSiF_6 \cdot 6H_2O$ :

Значения параметров несоизмеренной модуляции решеточных смещений, соответствующие вычисленным линиям спектра ЭПР монокристаллов  $MgGeF_6 \cdot 6H_2O$ :  $Mn^{2+}$ , приведенным на рис. 2

№	T, К	$h_1$	$h_2$	$\Delta W$	$A_0$	$\Phi_0$ , рад.	$n_0$
		мТ					
1	322	0.12	-8.10	1.38	0.415	-0.655	0.66
2	357	2.83	-2.41	1.62	0.015	-0.113	0.65
3	377	1.60	-1.50	1.45	0.005	0	0.62
3'	377	1.60	-1.45	1.45	0.005	0	0.62
4	383	1.55	-1.55	1.27	—	—	1

Примечание. Э — исходная форма линии гауссиан.

$Mn^{2+}$  [1]. С учетом сказанного машинное моделирование формы линий СТС  $Mn^{2+}$  в  $MgGeF_6 \cdot 6H_2O$  в температурном диапазоне  $T_{i1} > T > T_c$  было проведено в приближении одномерной модуляции решеточных смещений, задаваемых

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

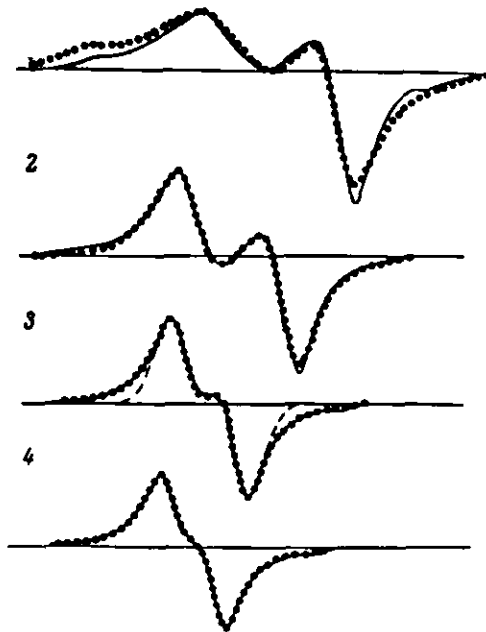
где  $\varphi(x)$  — фаза решеточных смещений в направлении одномерной модуляции  $x$ ,  $\Phi_0$  — некоторый фазовый сдвиг,  $A(x) = A_0 + \Delta A(x)$  — амплитуда решеточных смещений; при расчетах полагалось, что  $\Delta A(x) \ll A_0$  и в допущении, что резонансное поле  $H = H(U(x))$  можно представить в виде разложения по степеням  $\cos \varphi$

$$H = H_0 + h_1(x) \cos \varphi(x) + h_2(x) \cos^2 \varphi(x) + \dots \quad (1)$$

где  $H_0$  — резонансное значение поля при отсутствии модуляции,

Рис. 2. Сравнение экспериментальной формы низкополевой линии (сплошная кривая) ЭПР  $Mn^{2+}$  в  $MgGeF_6 \cdot 6H_2O$  с вычисленной для лоренцовой формы индивидуальной линии (точечная кривая).

Спектр 3 для сравнения вычислен и для гауссовой формы индивидуальной линии (пунктирная кривая). Приведенные на рисунке теоретические формы линий СТС получены при соответствующих значениях параметров модуляции из таблицы.



$h_1$  и  $h_2$  — некоторые функции  $x$ . Форма неоднородно-уширенной резонансной линии  $F(H)$  по аналогии с [6] определялась интегрированием произведения функции частотного распределения

$$f(H) = \text{const}/(|A_0 \sin \varphi (d\varphi/dx) + \cos \varphi (dA/dx)| dH/dU) \cong \text{const}/(|\sin \varphi [\Delta^2 + \cos 3\varphi]^{1/2} + C_0 \cos \varphi \cos 3\varphi \sin 3\varphi| dH/dU), \quad (2)$$

где  $C_0$  — некоторый параметр, на функцию формы лоренцовой линии с шириной на полувысоте  $\Delta W$ . Входящий в (2) параметр  $\Delta$  связан с плотностью солитонов  $n_s$  известным соотношением [7]

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

где  $K$  — полный эллиптический интеграл 1-го рода. В качестве «затравочных» значений  $\Delta W$  и  $h_1$  (за исключением спектра 1) принимались значения ширины линий СТС марганца при  $T < T_c^-$  и половина расстояния между пиками компонент СТС. Результаты машинного моделирования спектров по приведенной выше схеме представлены в таблице и на рис. 2.

В несоразмерной фазе до  $T_{i2}$  линии спектра хорошо описываются в приближении плосковолновой модуляции решеточных смещений. Непосредственно ниже  $T_{i2}$  ( $T_{i2} - T \leq 8$  K) хорошее согласие с экспериментом достигается в рамках модели фазовых солитонов. При более низких температурах в расчетах необходимо учитывать и модуляцию амплитуды несоразмерных смещений. Т. е. в исследуемых кристаллах переход от плосковолнового предела к солитонному реализуется скачком, хотя и менее ярко выраженным, чем во фторосиликате магния [1]. Наличие температурного гистерезиса параметров формы линии во фторогерманате магния при циклическом изменении температуры указывает на «закрепление» модуляции структуры на дефектах кристалла.

- [1] *Зиатдинов А. М., Куряев В. Г., Давидович Р. Л.* ФТТ, 1985, т. 27, № 7, с. 2152—2154.  
 [2] *Кузнецов В. Г., Горбунова Ю. Е., Ковалёва Е. С.* ЖНХ, 1968, т. 13, с. 1309—1314.  
 [3] *Тананаев И. В., Аедуевская К. А.* ЖНХ, 1960, т. 5, № 1, с. 63—68.  
 [4] *Зиатдинов А. М., Давидович Р. Л., Яблоков Ю. В., Зарипов М. М.* В сб.: Радиоспектроскопия твердого тела, Красноярск, 1979, № 3, с. 141—155.  
 [5] *Rubins R. S. J. Chem. Phys.*, 1979, vol. 70, № 9, p. 4383—4386.  
 [6] *Blinic R., Prelovšek P., Kind R. Phys. Rev. B*, 1983, vol. 27, № 9, p. 5404—5411.  
 [7] *Akishige Y., Kubota T., Ohi K. J. Phys. Soc. Jpn.*, 1983, vol. 52, p. 1280—1297.

Институт химии Дальневосточного  
научного центра АН СССР  
Владивосток

Поступило в Редакцию  
26 мая 1986 г.

УДК 539.893 : 541.444

Физика твердого тела, том 29, в. 1, 1987  
Solid State Physics, vol. 29, № 1, 1987

## НИЗКОТЕМПЕРАТУРНЫЕ ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ В $\text{NbH}_{0.84}$ ПОД ДАВЛЕНИЕМ ДО 22 КБАР

*Н. И. Сорокина, В. В. Евдокимова*

В системе Nb—H при охлаждении ниже 430 К происходит ряд фазовых переходов типа распада и упорядочения, температура которых по-разному зависит от изотопического состава водорода. В [1] в предположении, что взаимодействие внедренных атомов водорода является деформационным, показано, что изотопный эффект для температуры фазового перехода типа распада, при котором сохраняется симметрия исходного металла, связан с зависимостью спектра колебаний атомов водорода от параметра решетки, причем при сжатии температура перехода должна повышаться.

В случае фазового перехода типа упорядочения, связанного со структурным переходом в металлической матрице, сжатие должно понижать температуру перехода [2].

Было интересно изучить влияние давления на  $T_k$  низкотемпературных фазовых переходов  $\beta \rightarrow \lambda$  и  $\lambda \rightarrow \gamma$  в системе Nb—H и по знаку производной  $\partial T_k / \partial p$  определить, изменяется ли металлическая матрица при этих переходах, поскольку сведения о структуре  $\lambda$ - и  $\gamma$ -фаз неполны [3]. Кроме того, под давлением можно получать в гидридах новые фазы, отличающиеся различным типом размещения внедренных атомов по тетраполам [4].

Как было показано в нашей предыдущей работе [5], наиболее интересным по поведению под давлением был образец, описанный нами как  $\text{NbH}_{1.08}$ . Однако на основании рентгеновских данных, плотности и  $T_k$  фазового перехода  $\alpha' \rightarrow \beta$ , считаем, что этот гидрид имеет состав  $\text{NbH}_{0.84}$ . Параметры его решетки и плотность при комнатной температуре следующие:  $a = 4.840 \pm 0.025 \text{ \AA}$ ;  $b = 4.873 \pm 0.020 \text{ \AA}$ ;  $c = 3.468 \pm 0.030 \text{ \AA}$ ;  $d = 7.59 \pm 0.02 \text{ г/см}^3$ ,  $T_k \alpha' \rightarrow \beta$  перехода =  $385 \pm 0.2 \text{ К}$ .

При охлаждении от 400 до 4.2 К в гидриде  $\text{NbH}_{0.84}$  происходит ряд фазовых переходов  $\alpha' \rightarrow \beta \rightarrow \lambda \rightarrow \gamma$ , сопровождающихся аномалиями на кривой зависимости удельного электросопротивления от температуры  $\rho(T)$  (рис. 1). Здесь  $\alpha'$ -фаза — неупорядоченный твердый раствор водорода в ниобии;  $\beta$ -фаза — гранцентрированная орторомбическая с удвоенной по сравнению с чистым ниобием ячейкой. Водородная подрешетка  $\beta$ -фазы содержит большое количество структурных вакансий, при дальнейшем охлаждении может доупорядочиваться, образуя  $\lambda$ - и  $\gamma$ -фазы.