

РАДИОСПЕКТРОСКОПИЯ

ВЫПУСК 21

ПЕРМЬ—1993

В настоящем (21-м) выпуске сборника представлены работы, посвященные теоретическому анализу релаксационных процессов, экспериментальные исследования, выполненные методами ядерного магнитного, ядерного квадрупольного и электронного парамагнитного резонансов, методические и аппаратные разработки, в том числе по применению магнитного резонанса в медицинской томографии.

Сборник предназначен для специалистов, использующих в своих исследованиях методы магнитного резонанса, а также для аспирантов и студентов старших курсов, специализирующихся в данной области.

Печатается по постановлению редакционно-издательского совета Пермского университета

Выпуск сборника подготовлен при содействии ТОО ИНТЕРМН, Москва.

Рецензенты: кафедра общей физики Пермского педагогического института (зав. кафедрой канд. физ.-мат. наук В.М.Мызников); зав. кафедрой физики Пермского технического университета д-р техн. наук, проф. А.И.Цаплин

Редакционная коллегия

И.Г.Шапошников, гл. редактор (Пермь), И.М.Батяев (Пермь), Г.А.Волгина (Пермь), А.Д.Гордеев (Пермь), А.В.Данилов (Пермь), И.В.Измestьев (Пермь), Г.Е.Кибрик (Пермь), А.С.Ким (Пермь), И.А.Кунцель (Пермь), К.М.Салихов (Казань), Г.Б.Сойфер (Пермь), Э.И.Федин (Москва), Е.К.Хеннер (Пермь), А.К.Чирков (Екатеринбург)

ГОСУДАРСТВЕННЫЙ КОМИТЕТ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
ПО ВЫСШЕМУ ОБРАЗОВАНИЮ

Пермский ордена Трудового Красного Знамени
государственный университет имени А.М. Горького

РАДИОСПЕКТРОСКОПИЯ

Вып. 21

Межвузовский сборник научных трудов

Пермь 1993

- Р.373.
15. Зиятдинов А.М., Курявый В.Г., Давидович Р.Л. // Физ.твёрд.тела. 1985. Т.27. С.2152.
 16. Зиятдинов А.М., Курявый В.Г., Давидович Р.Л. // Там же. 1987. Т.29. С.215.
 17. Dollé G. // Jpn.J.Appl.Phys. 1985. V.24, No.2. P.153.
 18. Wang Z.Z., Ong N.P. // Physics. 1986. V.143 B., No.1. P.100.
 19. Onodera H., Donyer F., Godard J. // J.Phys.Soc.Jap. 1988. V.57. No.7. P.2284.
 20. Вэл Р. // Rep.Prog.Phys. 1982. V.45, No.2. P.587.

УДК 536.69: 539.124

А.М.Зиятдинов, В.Г.Курявый, В.Б.Логвинова, Р.Л.Давидович
Институт физики ДВО РАН, Владивосток

ЭПР ПОСЛЕДОВАТЕЛЬНОСТИ ФАЗОВЫХ ПЕРЕХОДОВ В НЕСОРАЗМЕРНОЙ ФАЗЕ СЕТНЕТОЭЛАСТИКА $MgTiF_6 \cdot 6H_2O:Mn^{2+}$

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]. В [4-8] было установлено, что сегнетоэластической фазе некоторых из соединений $ABF_6 \cdot 6H_2O$ (А- Mg, В- Si, Ce) предшествуют несоизмерные состояния с различным характером модуляции решеточных смещений. В настоящей работе сообщаются результаты исследований температурной и угловой зависимостей спектров ЭПР монокристаллов $MgTiF_6 \cdot 6H_2O:Mn^{2+}$, испытывающих вблизи 300 К сегнетоэластический фазовый переход 1-го рода, предположительно отнесенный в [2] к прямому переходу типа $R\bar{3}m$ (фаза Φ_1) - $R2_1/m$ (фаза Φ_2).

Анализ ЭПР данных свидетельствует о неточности судящихся представлений о структурной организации кристаллов выше T_c , о наличии в этом соединении при $T > T_c$ ранее неизвестной последовательности фазовых переходов и области с модуляцией решеточных смещений (структурных солитонов).

Синтез монокристаллов фтортитината магния, легированных 1% Mn^{2+} , проводили по методике, описанной в [7]. Изучение ЭПР проводили в Q-диапазоне на радиоспектрометре РЗ-1308 в интервале температур 250-400 К. Температуру изменяли регулировкой скорости и температуры потока ламинарного азота, проходящего через теплоизолированный кварцевый резонатор.

Из анализа температурных изменений интенсивностей линий сверхтонкой структуры (СТС) Mn^{2+} в $MgFIP_6 \cdot 6H_2O$ при $H \parallel C_3$ (C_3 - тригональная ось кристаллоа) следует, что характерное значение температур. урн фазового перехода, т.е. температуры, при которой линии спектра Mn^{2+} от фаз Φ_1 и Φ_2 имеют одинаковые интенсивности, равно $T_c = 300 \pm 1$ K ($T_c = 310 \pm 1$ K) при охлаждении (нагревании) образцов.

Спектр ЭПР Mn^{2+} при $T < T_c$ отвечает шести пространственно неэквивалентным ромбическим центрам в позициях замещения ионов Mg^{2+} . Эти спектры образуют с C_3 угол $\theta \approx 2^\circ$ 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 центров одного типа хорошо описывается стандартным спин-гамильтонианом ромбической симметрии с параметрами (300 K):

$$g = 2.0009 \pm 0.0003; \quad A_1 \approx A_2 = (-89 \pm 1) \cdot 10^{-4} \text{ см}^{-1};$$

$$D = (-203 \pm 1) \cdot 10^{-4} \text{ см}^{-1}; \quad a = (9 \pm 1) \cdot 10^{-4} \text{ см}^{-1};$$

$$|E| = 28 \cdot 10^{-4} \text{ см}^{-1}.$$

При $T > T_c$ спектр ЭПР Mn^{2+} имеет осевую симметрию и состоит из 6 + 6 линий СТС. При $H \parallel z$ в C_3 конфигурации линий СТС зависит от значения электронного квантового числа M , однако, за исключением слегка вырожденных одиночных линий центральной группы ($M = 1/2$), содержат две хорошо разрешенные компоненты. При $T_{12} = 367 \pm 1$ K все параметры спектра и формы линии Mn^{2+} испытывают небольшие скачкообразные изменения (рис. 1). При $T < T_{12}$ наблюдается последовательность менее значительных, чем при T_{12} , ступенчатых изменений углов наклона краев параметров формы линий СТС, которые, однако, малы и надежно регистрируются только по кривым δH_{12} . Температуры указанных ступенчатых изменений T_{1n} ($n = 2-6$) варьируются от кристалла к кристаллу в пределах 4 K, но во всех изученных образцах эти изменения происходят практически при одних и тех же значениях параметров формы линии.

На рис. 1 представлена температурная зависимость параметра нулевой линии СТС δH_{12} , определенным способом, указанным на этом же рисунке. При вращении образцов вокруг C_3 (по углу θ), образующей некоторый угол θ с H ($\theta \neq 90^\circ$), формы линий СТС испытывают сложные, повторяющиеся через 120° изменения (рис. 2). Амплитуды этих изменений, в том числе изменений ширины δH_{12} , максимальны при $\theta = 60^\circ$ - значения угла, вблизи которого при данном ϕ сама ширина δH_{12} минимальна (рис. 2). Причтенными на рисунке теоретические формы линии СТС получены при соответствующих значениях параметров модуляри из

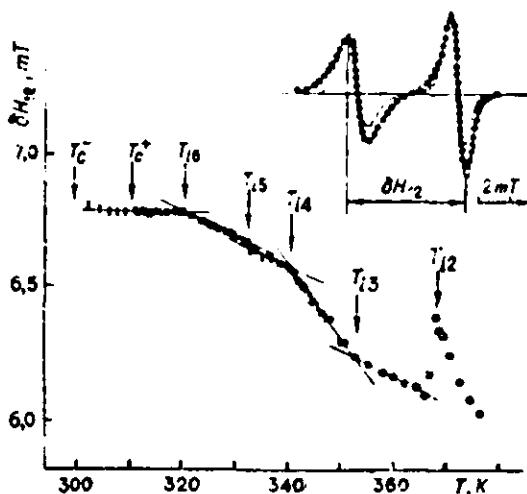


Рис. 1. Температурная зависимость параметра ΔH_{12} низкополевой линии СТС спектра ЭПР $\text{MgTiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}:\text{Cr}^{2+}$ и сравнение (в верхней части рисунка) с вычисленной для лоренцевой (точечная кривая) и гауссовой (пунктирная кривая) форм индикаторной линии при 300 К при значениях параметров $A_1 = -3.5$ мТ, $A_2 = 4.15$ мТ, $\Delta H = 0.78$ мТ, $\eta = 0.36$, $b = 0.4$, $\Phi_0 = 0$, длины наилучшее овладение теории с экспериментом для обеих форм линии. $\mathbf{H} \parallel C_2$, $\nu = 36.9$ ГГц. Круглые и прямоугольные точки отвечают соответственно значениям ΔH_{12} при нагревании и охлаждении образцов

таблицы. Небольшой сигнал, наблюдаемый со стороны слабых полей, обусловлен запрещенным переходом с правилом отбора $\Delta m = 1$. Для сравнения приведены также зависимости $\Delta H_{12}(\varphi)$ низкополевой линии СТС Mn^{2+} в несообразной фазе $\text{MgSiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}:\text{Mn}^{2+}$ (кривая б, $T=305$ К). Примечательная особенность угловой зависимости форм линий заключается в появлении вблизи определенных ориентаций кристалла дополнительного третьего максимума (рис. 2). Указанная форма линии повторяется в два раза чаще, чем другие приведенные на этом же рисунке экстремальные формы линий.

в области температур $|T - T_c| < 3^\circ$ линии спектров марганца от различных фаз кристалла осуществляют. Так, при $\mathbf{H} \parallel C_2$ и нагревании (охлаждении) образцов появляющиеся (исчезающие) линии спектра ЭПР

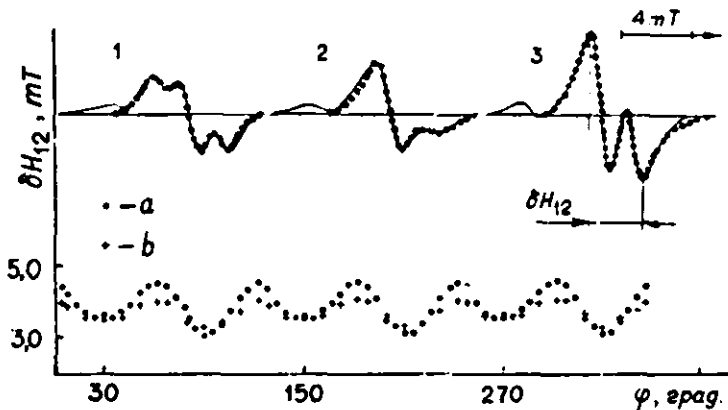


Рис. 2. Угловые зависимости формы (1,2,3) и величины расщепления (ΔH_{12} - кривая 3) низкочастотной линии СТС спектра ЭПР $\text{MgTiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$: Mn^{2+} при вращении образца вокруг осей C_2 ($\theta = 50^\circ$) и сравнение (в верхней части рисунка) экспериментальной формы линии (сплошная кривая) с вычисленной (точечная кривая) для разных ориентаций: 1- $\varphi_n = n \cdot 60^\circ$ ($n = 0, 1, 2, \dots$); 2- $\varphi_n = 30^\circ + n \cdot 120^\circ$ ($n = 0, 1, 2, \dots$), 3- $\varphi_n = 90^\circ + n \cdot 120^\circ$ ($n = 0, 1, 2, \dots$)

высокотемпературной фазы, за исключением центральной пачки линий СТС, расположены примерно посередине между компонентами соответствующих линий СТС моноклиновой фазы.

Связь ЭПР Mn^{2+} выше T_c (отсутствие пространственно неэквивалентных позиций примесных центров Mn^{2+} и угловой зависимости ширины линий СТС от φ) и наличие симметричных соотношений между структурными состояниями кристалла и спектров точечных активных центров в них [6] позволяют утверждать, что кристаллы фтортитаната марганца при $T > T_c$ не относятся к пространственной группе симметрии $R\bar{3}m$ с C_{2v} , как предполагалось в [2], а имеют более сложное строение. Действительно, формы линий ЭПР Mn^{2+} в $\text{MgTiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ выше T_c , их температурная и угловая зависимости качественно идентичны соответствующим характеристикам спектров ЭПР Mn^{2+} в несоизмеримой фазе $\text{MgSiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ [4,5] и $\text{Mg}_2\text{FeF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ [5,6]. С учетом сказанного моделирование форм линий СТС Mn^{2+} в фазе T_0 кристаллов $\text{MgTiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ выполнялось в приближении одномерной модуляции решеточных смещений, задаваемых выражением

$$H(x) = A(x) \cos \Phi(x + C_0) = A(x) \cos \Phi(x),$$

где $\varphi(x)$ - фаза решеточных смещений в направлении одномерной модуляции x , φ_0 - некоторый фазовый сдвиг, $A(x) = A_0 + \delta A$ - амплитуда решеточных смещений. При расчетах полагалось, что вариации амплитуды $A(x)$ относительно ее постоянной составляющей A_0 малы, т.е. $\delta A(x) \ll A_0$, и допускалось, 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 [9] определялась интегрированием произведения функции частотного распределения

$$f(H) = \frac{\cos \varphi_1}{|-v \sin \varphi [\Delta^2 + \cos 2\varphi]^{1/2} + b \cdot \cos \varphi \cdot \cos 3\varphi \cdot v^{-1} \ln 3\varphi|} \frac{dH}{d\varphi},$$

где b - некоторый параметр, не функции формы лоренцевской линии с шириной на полувысоте δH . Лоренцман был выбран качестве функции формы индивидуальной линии с учетом лоренцевой формы линии $2\mu P Mn^{2+}$ в соразмерной параэлектрической фазе кристаллов $MgSiP_6 \cdot 6H_2O$ [4] и $MgSeP_6 \cdot 6H_2O$ [6] и как давший лучшее совпадение экспериментальных и расчетных кривых (см. рис. 1 и 2). Входящий в (1) параметр Δ связан с плотностью осцилляторов n_s известным соотношением

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

где K - полный эллиптический интеграл 1-го рода.

Очевидно, в общем случае δH является функцией θ и φ . Угловые зависимости форм линий ЭПР Mn^{2+} в $MgSiP_6 \cdot 6H_2O$ выше T_0 и в несооразмерной фазе кристаллов $MgBrP_6 \cdot 6H_2O$ ($B = Si, Ce$) [4-8] качественно идентичны. Кроме того, в высокотемпературной параэлектрической фазе с пространственной группой симметрии $R\bar{3}$ как последних двух кристаллов [4,6], так и других изученных соединений семейства $ABF_6 \cdot 6H_2O$ [10-12], ширины и формы линий ЭПР Mn^{2+} от φ не зависят. Поэтому при машинном моделировании форм линий ЭПР Mn^{2+} в $MgSiP_6 \cdot 6H_2O$ ($T > T_0$) ши-

рина линии δW полагалась не зависящей от φ . Результаты машинного моделирования спектров представлены в таблице и в верхней части рис. 1 и 2.

Значения параметров несообразной модуляции решеточных смещений, соответствующие приведенным на рис. 2 вычленимым линиям спектра ЭПР монокристаллов $MgTiF_6 \cdot 6H_2O:Mn^{2+}$ для различных θ и φ

№	θ	φ_n	h_1 , шГ	h_2 , шГ	δW , шГ	b	Φ_0 , рад.	n_B
1	50°	$n \cdot 60^\circ$ ($n=1,2,3..$)	-2.30	0.135	1.04	0.4	0.0	0.36
2	50°	$30^\circ + n \cdot 120^\circ$ ($n=1,2,3..$)	-2.20	0.131	1.04	0.4	0.78	0.36
3	50°	$90^\circ + n \cdot 120^\circ$ ($n=1,2,3..$)	-1.71	0.041	1.04	0.4	0.51	0.36

Хорошее совпадение расчетных и экспериментальных форм линий СТС при всех ориентациях кристалла относительно H достигается при постоянном для данной температуры значении $n_B < 1$, т.е. монокристаллы $MgTiF_6 \cdot 6H_2O$ выше T_c имеют неоднородное строение и состоят из двух типов областей: с модуляцией решеточных смещений (структурные солитоны) и без модуляции решеточных смещений (домены). Согласно [10,13] сам факт наличия в $MgTiF_6 \cdot 6H_2O$ выше T_c угловой зависимости форм и расщепления линий СТС аксиальных спектров ЭПР Mn^{2+} от φ с периодом повторяемости 120° следует рассматривать при δW , не зависящем от φ , как свидетельство несоответствия вследствие разворотов вокруг C_3 -осей кубического кристаллического поля на различных ионах Mn^{2+} . Возможность же хорошего теоретического описания наблюдаемых изменений форм линий СТС Mn^{2+} от φ в рамках введенных представлений о неоднородном строении кристаллов фтортитаната магния и с зависящими от φ значениями параметров модуляции решеточных смещений позволяет предположить, что указанная разориентация осей кубического кристаллического поля связана с модуляцией угла разворота комплексных ионов вокруг C_3 (относительно их позиций в гипотетической парафазе пространственной группы симметрии $R\bar{3}$). Изложенные результаты свидетельствуют в пользу реализации в $MgTiF_6 \cdot 6H_2O$ выше T_c структурного состояния типа наблюдаемого в $MgSiF_6 \cdot 6H_2O$ выше T_c [4,14], т.е. состоящего из периодически расположенных антифазных блоков моноклинно упорядоченных ячеек низкотемпературной фазы, разделенных широкими областями типа доменных стенок (солитонами). Отсутствие в $MgTiF_6 \cdot 6H_2O$ фазового

перехода в параэлектрическое состояние, очевидно, связано с тем, что температура укванного перехода (T_{c1}) выше температуры дегидратации кристаллов.

Ступенчатые температурные изменения параметров формы линии ЭПР, схожие с описанными для линий СТС ЭПР Mn^{2+} в несооразмерной фазе $MgTiP_6 \cdot 6H_2O$, были впервые обнаружены в ослитонном режиме модуляции решеточных смещений кристаллов $MgSiP_6 \cdot 6H_2O:Mn^{2+}$ [4,5] и $MgGeP_6 \cdot 6H_2O$ [5,6]. Позже аналогичные особенности были выявлены и у спектра ЭПР электронов проводимости в несооразмерной фазе второй стадии интеркалированного соединения графита с HNO_3 [15]. В случае $MgTiP_6 \cdot 6H_2O$ calorиметрические исследования решеточной теплоемкости в интервале 120-400 К зафиксировали наряду с сегнетоэластическим фазовым переходом при T_{12} два новых фазовых перехода [16], температуры которых совпадают с T_{14} и T_{16} . Этот результат дает основание рассматривать T_{1n} ($n = 2-6$) как температуры структурных фазовых переходов, образующих некоторую ранее неизвестную в этих кристаллах последовательность.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Zaitsev M.M., Zlatitskov A.M., Yablokov Yu.V. // Magnetic Resonance and Related Phenomena. Proc. XIX Congr. AMPERE. Heidelberg, 1976. P.625.
2. Rubins R.S., Kise K.K. // J.Chem.Phys. 1977. V.66. P.3948.
3. Златицков А.М., Давидович Р.Л., Яблоков Д.В., Зарилов М.М. // Радиоспектроскопия твердого тела. Красноярск, 1979. Вып.3. С.141.
4. Златицков А.М., Кураев В.Г., Давидович Р.Л. // Физ.тврд.тела. 1985. Т.27. С.2152.
5. Златицков А.М., Кураев В.Г., Давидович Р.Л. // VIII Всесоюз. Феофиловский симпозиум по спектроскопии кристаллов, активированных ионами редкоземельных и переходных металлов: Тез. докл. Свердловск, 1985. С.141.
6. Златицков А.М., Кураев В.Г., Давидович Р.Л. // Физ.тврд.тела. 1987. Т.29. С.215.
7. Давидович Р.Л., Кабалова Т.А., Левчишина Т.Ф. // Журн.структ.хим. 1971. Т.12, №1. С.183.
8. Мельман М.А., Соловьев М.В. Введение в спектроскопию ЭПР активированных монокристаллов. М.: Атомиздат, 1977.
9. Blin R., Prélouze P., Künd R. // Phys.Rev. 1983. V.27. P.5707.
10. Зарилов М.М., Златицков А.М., Яблоков Д.В., Давидович Р.Л., Левчишина Т.Ф. // Физ.тврд.тела. 1975. Т.17. С.1154.
11. Bleasley B., Ingram O.J. // Proc.Roy.Soc. 1961. V.205, No.2. P.336.
12. Jayaram G., Sastry S.G. // Chem.Phys.Lett. 1983. V.97. No.4-5. P.431.
13. Maibe P., Briguet A., Erbela A. // Solid State Commun. 1971. V.9, No.7. P.755.
14. Chevster G., Jehanno G. // Acta Cryst. 1979. V.35 A. P.912.
15. Zlatitskov A.M., Mishchenko N.M., Ntkoienko Yu.M. // Mat. Sci. Рочм. 1992. V.91-93. Pt.1. P.413.
16. Флеров М.Н., Горев Н.В., Мельникова С.В. и др. Препринт № 654 Ф. Ин-т физ. СО АН СССР. Красноярск, 1990. 39 с.