

ЭПР спектры Mn^{2+} в несоразмерной фазе кристаллов Rb_2ZnCl_4

© М.П. Трубицын

Днепропетровский государственный университет,
320625 Днепропетровск, Украина

(Поступила в Редакцию 19 августа 1998 г.)

Представлены результаты изучения ЭПР центров Mn^{2+} в несоразмерной фазе кристаллов тетрагидрохлоридата рубидия. Показано, что температурное поведение высокополевой сверхтонкой группы линий $M_S = 3/2 \leftrightarrow 5/2$ может быть описано на основе простой "локальной" модели [1]. Полученные данные подтверждают неклассический тип критического поведения кристаллов Rb_2ZnCl_4 , соответствующий трехмерной модели Гейзенберга для двухкомпонентного параметра порядка.

При изучении несоразмерно модулированных фаз (НСФ) особую значимость приобретают экспериментальные методы, несущие информацию о локальных свойствах кристаллической структуры. В частности, специфически неоднородное уширение спектральных линий магнитного резонанса позволило подтвердить, а для ряда кристаллов установить возникновение несоразмерной модуляции структуры. Известно, что ниже точки T_i перехода из высокотемпературной фазы в НСФ потеря трансляционной периодичности приводит к трансформации одиночных резонансных линий в неоднородно уширенный спектр, ограниченный по краям сингулярными пиками. Сингулярная форма спектра отражает зависимость положения резонанса от величины поля несоразмерных смещений U . В высокотемпературной области НСФ разумным приближением является одногармоническая модель, в рамках которой структурные искажения представимы в виде $U = \rho \cos \varphi(z)$, причем амплитуда ρ предполагается пространственно независимой, а фаза φ линейно зависит от координаты z вдоль модуляционной оси $\varphi = qiz + \varphi_0$. Тогда вблизи T_i резонансные поля могут быть представлены в виде разложения [1]

$$\begin{aligned} H_R &= H_0 + aU + \frac{1}{2}bU^2 + \dots \\ &= H_0 + A\Delta T^\beta \cos \varphi + \frac{1}{2}B\Delta T^{2\beta} \cos^2 \varphi; \end{aligned}$$

$$\Delta T = (T_i - T), \quad \rho \sim \Delta T^\beta, \quad A \sim a, \quad B \sim b, \quad (1)$$

где H_0 соответствует положению резонансной линии в высокотемпературной фазе, а коэффициенты разложения зависят от локализации активных центров в элементарной ячейке и направления внешнего магнитного поля относительно осей кристаллов. Такой подход, предложенный впервые Блинцем и сотрудниками позволил объяснить основные особенности спектров магнитного резонанса в НСФ и дал значительный импульс экспериментальным исследованиям. Полученные результаты, однако, не всегда могли быть описаны в рамках разложения (1). Для их интерпретации использовались различные соображения. Предлагалось учитывать "не-локальные эффекты" [2], которые могут проявляться, если расстояния до соседних атомов, определяющих

кристаллическое поле в месте расположения активного центра, сравнимы с длиной волны структурной модуляции. Возникающая в этом случае расфазировка атомных смещений в окружении активного центра приводит к необходимости учета симметричной и антисимметричной гармоник модуляционной волны [2]. При анализе данных ЯМР авторами [3] предполагалась необходимость рассмотрения компонент более высоких порядков в фурье-разложении поля несоразмерных смещений U .

В настоящей работе проведено изучение ЭПР ионов Mn^{2+} в кристаллах Rb_2ZnCl_4 , претерпевающих при $T_i = 303$ К переход из параэлектрической фазы (группа $Pnam$) в НСФ, модулированную вдоль оси \mathbf{a} [4]. Измерения проводились на радиоспектрометре X-диапазона, укомплектованном азотной температурной приставкой. В процессе записи спектров точность стабилизации температуры была не хуже 0.1 К.

При измерениях регистрировался высокополевой сверхтонкий секстет $M_S = 3/2 \leftrightarrow 5/2$, обладающий наибольшей чувствительностью к структурным искажениям ниже T_i . Вместе с тем, значительная величина расщепления резонансных линий в НСФ позволила провести исследования только для ограниченного интервала температур, примыкающего к T_i , так как при дальнейшем охлаждении наблюдалось наложение соседних сверхтонких групп. Измерения были проведены для ориентации внешнего магнитного поля $\mathbf{H} \parallel \mathbf{a}$ и при отклонении \mathbf{H} от оси \mathbf{a} на 3.5° и 7° в плоскости (\mathbf{ac}) . Известно, что выше T_i центры Mn^{2+} расположены в зеркальной плоскости (\mathbf{ab}) , которая локально нарушается в НСФ. Следовательно, для ориентации $\mathbf{H} \parallel \mathbf{a}$ коэффициенты при линейном члене в разложении (1) равны нулю. При повороте \mathbf{H} от плоскости (\mathbf{ab}) , параметры a , A в (1) уже отличны от нуля и в первом приближении пропорциональны синусу удвоенного угла отклонения. Таким образом, меняя величину угла отклонения \mathbf{H} от оси \mathbf{a} , можно варьировать соотношение между коэффициентами при линейном и квадратичном членах в разложении (1), что позволяет проверить возможность применения моделей, предложенных в [1–3].

Выше точки перехода положение резонансных линий определялось моделированием экспериментального контура сверхтонкой лоренцевой и гауссовой функций. Ниже T_i предполагалось, что индивидуальному центру соот-

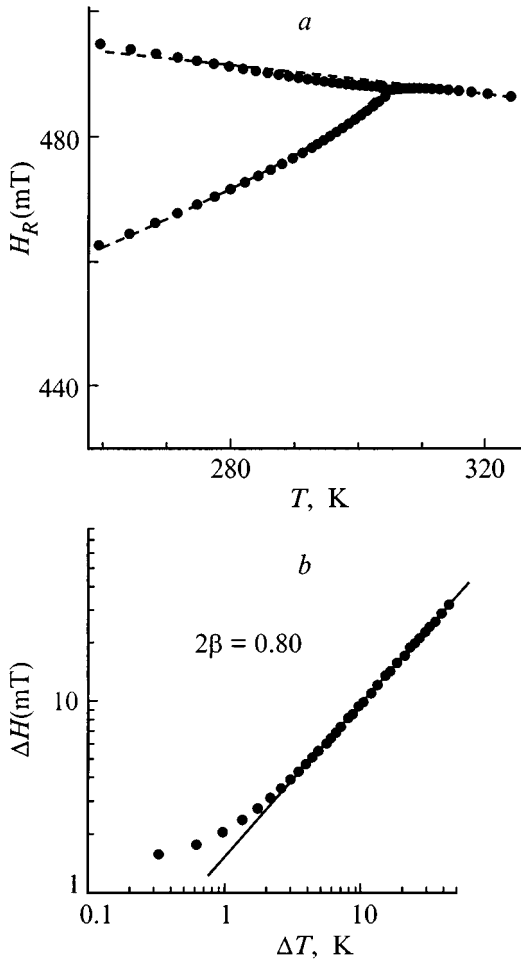


Рис. 1. Температурная зависимость резонансных полей низкополевой компоненты $m_J = 5/2$ сверхтонкого секстета $M_S = 3/2 \leftrightarrow 5/2$ для $\mathbf{H} \parallel \mathbf{a}$. Штриховые линии рассчитаны при помощи (2) с приведенными в тексте параметрами (а). Зависимость расщепления между сингулярностями от $\Delta T = T_i - T$ в двойном логарифмическом масштабе (б).

ветствует лоренциан, положение которого, согласно (1), зависит от фазы волны несоизмерных смещений

$$\int_0^{2\pi} L\{[H - H_R(\varphi)]/\delta H(\varphi)\}d\varphi.$$

Следует заметить, что при описании спектральной формы в НСФ учитывалась также зависимость локальной ширины δH от фазы φ .

Для главной ориентации $\mathbf{H} \parallel \mathbf{a}$ температурные зависимости положения низкополевой сверхтонкой компоненты ($m_J = 5/2$) при $T > T_i$ и соответствующих ей сингулярностей при $T < T_i$ представлены на рис. 1, а. Видно, что в парафазе имеет место незначительный термический дрейф (~ -0.11 мТ/К) положения резонансной линии, которая ниже $T_i = 304.44$ К расщепляется в сингулярный спектр, определяемый квадратичным членом в разложении (1). Положения сингулярностей

определяются условием $dH_R/d\varphi = 0$ и, согласно (1), даются выражениями

$$H_{Q1} = H_0, \quad (\varphi = \pm\pi/2),$$

$$H_{Q2} = H_0 + \frac{1}{2}B\Delta T^{2\beta} \quad (\varphi = 0, \pi). \quad (2)$$

Положение сингулярности H_{Q1} соответствует экстраполированному в НСФ дрейфу позиции линии в парафазе, тогда как сингулярный пик H_{Q2} смещается относительно H_0 пропорционально квадрату амплитуды несоизмерной волны. Температурная зависимость расщепления между сингулярностями, в соответствии с (2), равного $\Delta H = H_{Q2} - H_{Q1} = 1/2B\Delta T^{2\beta}$, представлена на рис. 1, б в двойном логарифмическом масштабе. Видно, что для $T_i - T \geq 3.5$ К экспериментальные точки могут быть аппроксимированы прямой линией, наклон которой составляет $2\beta = 0.80 \pm 0.01$. С использованием приведенного значения индекса β , штриховыми линиями на рис. 1, а представлены расчетные зависимости, полученные при помощи (2) с параметром $B_1 = -3.28$ мТ·К $^{-2\beta}$ ($A_1 = 0$). Видно, что экспериментальные зависимости удовлетворительно могут быть описаны на основе "локального" разложения (1). Отклонения от теоретических кривых, заметные в окрестности T_i , согласно выводам [6,7] можно связать с флуктуационными вкладами.

Температурные зависимости резонансных полей, измеренные для ориентации магнитного поля $\angle \mathbf{H}\mathbf{a} = 3.5^\circ$, $\mathbf{H} \perp \mathbf{b}$, представлены на рис. 2, а. Видно, что при охлаждении в НСФ происходит расщепление одного из сингулярных пиков на два, и ниже $T \sim 297$ К наблюдается три сингулярности. Для данной ориентации линейный член в (1) уже не запрещен симметрией и сразу ниже T_i вызывает расщепление резонансной линии на две сингулярности, положения которых определяются следующими выражениями:

$$H_{L1} = H_0 + A\Delta T^\beta + \frac{1}{2}B\Delta T^{2\beta} \quad (\varphi = 0),$$

$$H_{L2} = H_0 - A\Delta T^\beta + \frac{1}{2}B\Delta T^{2\beta} \quad (\varphi = \pi). \quad (3a)$$

При понижении температуры квадратичный член ($\sim \Delta T^{2\beta}$) растет быстрее, чем линейный ($\sim \Delta T^\beta$), и при $T = T_i - (A/|B|)^{1/\beta}$ сингулярность H_{L1} ($B < 0$) или H_{L2} ($B > 0$) расщепляется на две. Положение третьего пика не зависит от температуры и составляет

$$H_{LQ} = H_0 - A^2/(2B) \quad (3b)$$

Расстояние между сингулярностями H_{L1} и H_{L2} , расщепленными за счет линейного члена, представлено как функция от ΔT в двойном логарифмическом масштабе на рис. 2, б. Для всего изученного интервала температур наклон представленной зависимости, определенный по методу наименьших средних квадратов, составляет $\beta = 0.35 \pm 0.01$. Штриховыми линиями на рис. 2, а

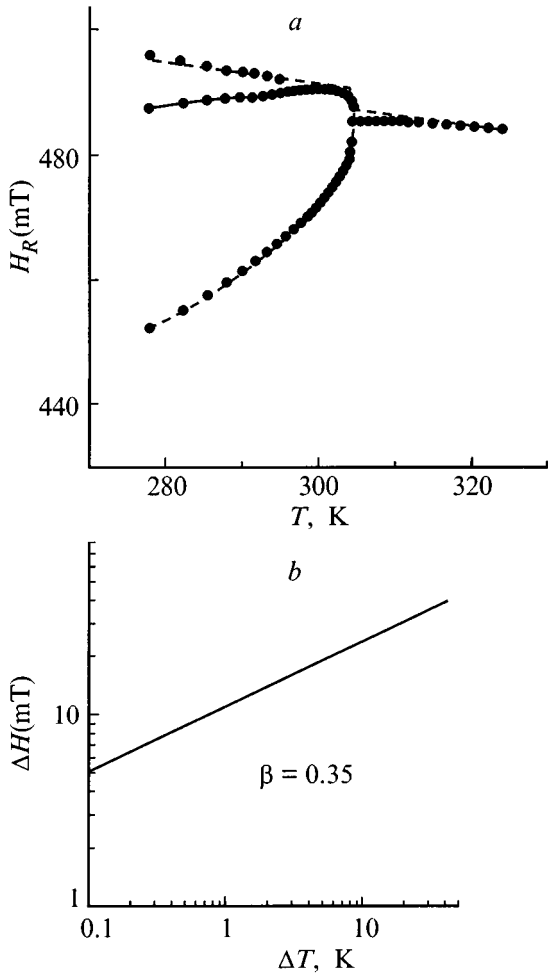


Рис. 2. Температурные зависимости резонансных полей для ориентации $\angle \mathbf{H}, \mathbf{a} = 3.5^\circ$; $\mathbf{H} \perp \mathbf{b}$. Штриховые линии рассчитаны при помощи (3, *a, b*) (*a*). Температурная зависимость расстояния между сингулярностями, расщепленными за счет линейного члена в разложении (1) (*b*).

приведены расчетные кривые, полученные при помощи (3, *a, b*) со следующими значениями параметров: $A_2 = 5.32 \text{ mT} \cdot \text{K}^{-\beta}$, $B_2 = -3.62 \text{ mT} \cdot \text{K}^{-2\beta}$.

При увеличении угла отклонения поля \mathbf{H} от оси \mathbf{a} до 7° (рис. 3, *a*), вклад линейного члена в (1) становится доминирующим. Во всем рассмотренном интервале температур, наблюдаются две сингулярности, положения которых могут быть описаны при помощи соотношений (3, *a*). Индекс параметра порядка, определенный из температурной зависимости сингулярного расщепления для данной ориентации, составляет $\beta = 0.34 \pm 0.01$ (рис. 3, *b*). Штриховые линии, приведенные на рис. 3, *a*, получены на основе соотношений (3, *a*) при использовании следующих значений параметров: $A_3 = 10.86 \text{ mT} \cdot \text{K}^{-\beta}$, $B_3 = -4.02 \text{ mT} \cdot \text{K}^{-2\beta}$.

Представленные данные показывают, что температурное поведение резонансных полей сверхтонкой группы $M_S = 3/2 \leftrightarrow 5/2$ в высокотемпературной области НСФ кристаллов $Rb_2ZnCl_4:Mn^{2+}$ удовлетворительно

описывается разложением (1), полученным на основе простой локальной модели [1]. Характер поведения высокополевой сингулярности при измерениях в главной ориентации $\mathbf{H} \parallel \mathbf{a}$ (рис. 1, *a*) позволяет допустить, что при более низких температурах "нелокальность" взаимодействия может играть заметную роль. Известно, что кристаллическое поле в месте расположения центров Mn^{2+} определяется, в основном, ближайшим окружением — ионами Cl^- [5], разность фаз в модуляционной волне между которыми составляет не более $\sim 2^\circ$ сразу ниже T_i [4] и при дальнейшем охлаждении становится еще меньше. Поэтому изначальный физический смысл, вкладываемый в "нелокальность" взаимодействия [2], в рассматриваемом случае представляется сомнительным. Более вероятной причиной появления "нелокальных" членов в разложении (1), может являться суперпозиция вращательных колебаний и скручиваний тетраэдров ($ZnCl_4$) в волне несоразмерной дисторсии кристаллической структуры [8].

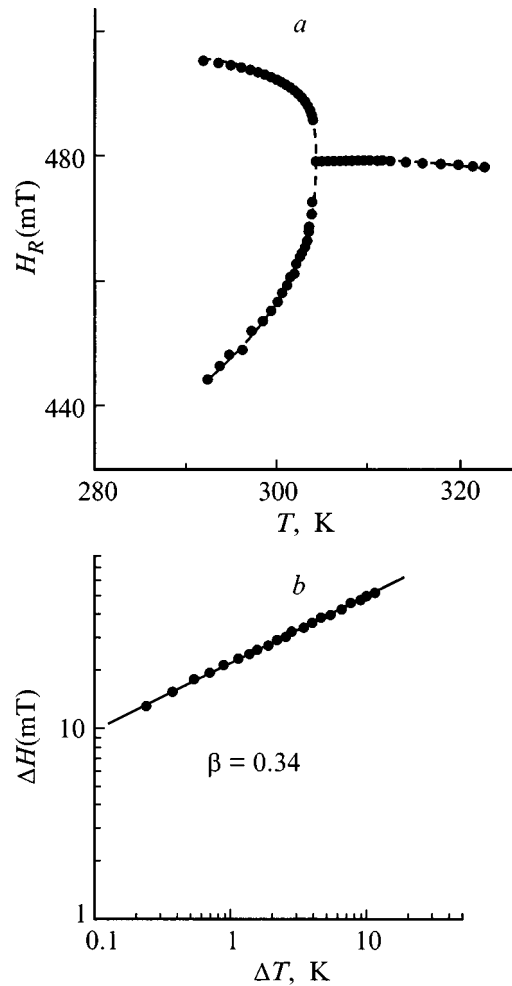


Рис. 3. Температурные зависимости резонансных полей для ориентации $\angle \mathbf{H}, \mathbf{a} = 7^\circ$, $\mathbf{H} \perp \mathbf{b}$. Штриховые линии рассчитаны при помощи (3, *a*) (*a*). Температурная зависимость сингулярного расщепления в двойном логарифмическом масштабе (*b*).

Величина индекса β , полученная при измерениях в отклоненных ориентациях, с достаточно высокой точностью соответствуют теоретическому показателю 0.35 трехмерной двухкомпонентной модели Гейзенберга [9]. Величина 2β , определенная для случая квадратичной связи резонансных полей с параметром порядка (рис. 1 — $\mathbf{H} \parallel \mathbf{a}$), превышает удвоенные значения β , полученные при измерениях сингулярного расщепления за счет линейной связи (рис. 2, 3 — $\angle \mathbf{H}, \mathbf{a} = 3.5^\circ; 7^\circ$). Данное несоответствие может быть обусловлено вторичными параметрами порядка, которые имеют иной характер критического поведения по сравнению с первичной решеточной дисторсией. Их вклад в сингулярное расщепление для случая квадратичной связи резонансных полей с параметром порядка может приводить к изменению величин критических индексов [9–11]. В соответствии с анализом, проведенным в [9], подобное проявление вторичных параметров порядка подтверждает неклассический характер критических свойств кристаллов тетраалюросинката рубидия и, по-видимому, подводит итог более ранним попыткам описания экспериментальных данных, основываясь на теории Ландау [12,13].

Список литературы

- [1] R. Blinc. *Physics Reports* **79**, 5, 331 (1981).
- [2] R. Blinc, J. Seliger, S. Zumer. *J. Phys. C: Solid State Phys.* **18**, 2313 (1985).
- [3] J.M. Perez-Mato, R. Walisch, J. Petersson. *Phys. Rev.* **B35**, 13, 6529 (1987).
- [4] K. Gesi, M. Iizumi. *J. Phys. Soc. Jap.* **46**, 2, 697 (1979).
- [5] M. Pezeril, J. Emery, J.C. Fayet. *J. Physique Lett.* **41**, L 499 (1980).
- [6] A. Kaziba, M. Pezeril, J. Emery, J.C. Fayet. *J. Physique Lett.* **46**, L 387 (1985).
- [7] М.П. Трубицын, В.В. Савченко. *Ferroelectrics* **134**, 259 (1992).
- [8] J. Emery, S. Hubert, J.C. Fayet. *J. Physique Lett.* **45**, L693 (1984).
- [9] R.A. Cowley, A.D. Bruce. *J. Phys. C: Solid State Phys.* **11**, 3577 (1978).
- [10] А. Брус, Р. Каули. Структурные фазовые переходы. Мир, М. (1984). С. 244.
- [11] R. Walisch, J.M. Perez-Mato, J. Peterson. *Phys. Rev.* **B40**, 16, 10 747 (1989).
- [12] J. Peterson, E. Schneider. *Ferroelectrics* **53**, 297 (1984).
- [13] J.J. Horikz, A.F.M. Arts, H.W. de Wijn. *Phys. Rev.* **B37**, 13, 7209 (1988).