

[5] Родак М. П. // ЖЭТФ. 1971. Т. 61. № 2 (8). С. 832—841.

[6] Родак М. П. // ФТТ. 1985. Т. 27. № 8. С. 2522—2523.

[7] Гольдман М. Спиновая температура и ЯМР в твердых телах. М., 1972. 342 с.

[8] Шакирзянов М. М. // ФТТ. 1982. Т. 24. № 2. С. 507—510.

Казанский физико-технический институт
КФ АН СССР
Казань

Поступило в Редакцию
29 февраля 1988 г.
В окончательной редакции
12 сентября 1988 г.

УДК 538.69 : 539.124

Физика твердого тела, том 31, в. 2, 1989
Solid State Physics, vol. 31, № 2, 1989

ЭПР ИССЛЕДОВАНИЕ ОСОБЕННОСТЕЙ НЕСОРАЗМЕРНОЙ МОДУЛЯЦИИ В КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ РАСТВОРАХ ($\text{Rb}_{1-x}\text{K}_x$)₂ZnCl₄ : Mn²⁺

Т. М. Бочкова, М. П. Трубицын

Влияние дефектов кристаллической структуры на свойства несоответственных фаз (НФ) изучалось в ряде работ [1-3]. Наиболее исследованный вопрос, который связан с введением изоморфной примеси, включает два аспекта [4]: случайное изменение примесными ионами констант взаимодействия между атомами и индуцирование поля, нарушающего периодичности мультисолитонной решетки. К настоящему моменту получен ряд экспериментальных результатов, подтверждающих взаимодействие ионов примеси с модуляционной волной в мультисолитонном режиме. Однако особенности плосковолновой модуляции в примесных кристаллах исследованы недостаточно.

В данной работе представлены результаты ЭПР изучения ряда кристаллических растворов ($\text{Rb}_{1-x}\text{K}_x$)₂ZnCl₄ : Mn²⁺ ($x=0, 0.01, 0.04, 0.1$), выращенных вытягиванием из расплава по методу Чохральского. Кристаллы Rb_2ZnCl_4 и K_2ZnCl_4 являются представителями большого числа изоморфных соединений A_2BX_4 , претерпевающих при температуре T_i фазовый переход (ФП) из параэлектрической фазы (ПФ) в несоответственную (СФ). Кристаллическая структура в ПФ описывается пространственной группой $R\bar{3}m$, структура в СФ характеризуется утроением элементарной ячейки вдоль оси a и соответствует группе $P2_1cn$.

Спектры ЭПР изучались на спектрометре X-диапазона РЭ-1301 с использованием стандартной температурной приставки, позволяющей охлаждать и нагревать образец в парах азота. Точность стабилизации температуры составляла ± 0.1 К.

Были исследованы температурные зависимости резонансных полей низкополевой группы сверхтонких линий, соответствующей электронному переходу $\Delta M_S = 3/2 \leftrightarrow 5/2$ при ориентации $\mathbf{H} \parallel \mathbf{a}$. Сверхтонкий секстет, отвечающий этому переходу в ПФ, ниже T_i уширяется и расщепляется в характерное для плосковолновой модуляции квазинепрерывное распределение резонансных полей, ограниченное двумя крайними сингулярностями. Необычной особенностью является асимметрия сингулярного спектра. В выбранной ориентации положение сингулярностей описывается квадратичным законом связи с параметром порядка $u = A \cos \varphi(z)$ [5]

$$H = H_0 + \frac{1}{2} H_2 \cos^2 \varphi(z). \quad (1)$$

Согласно симметрии, высокополевая сингулярность соответствует значению фазы $\varphi = \pm \pi/2$, а низкополевая $\varphi = 0, \pi$. Роль нелокальных

эффектов [6], по-видимому, незначительна, так как положение высокополевой сингулярности от температуры практически не зависит (вставка на рис. 1).

Температурная зависимость величины сингулярного расщепления позволяет определить значение критического показателя β [5]

$$\Delta H \sim (T_i - T)^{2\beta}. \quad (2)$$

При построении зависимостей $\Delta H (T_i - T)$ (для $\text{Rb}_2\text{ZnCl}_4 : \text{Mn}^{2+}$; рис. 1) за точку ФП T_i была принята температура расщепления резонансных линий в сингулярный спектр.

Для примесных кристаллов отмечено повышение T_i , подтверждающееся диэлектрическими данными [7].

Изучение концентрационной зависимости сингулярного расщепления в кристаллах $(\text{Rb}_{1-x}\text{K}_x)_2\text{ZnCl}_4 : \text{Mn}^{2+}$ в отличие от данных работы [8] выявило увеличение β с возрастанием x . Для концентраций $x=0, 0.01, 0.04, 0.1$ соответствующие значения критического индекса составили $\beta =$

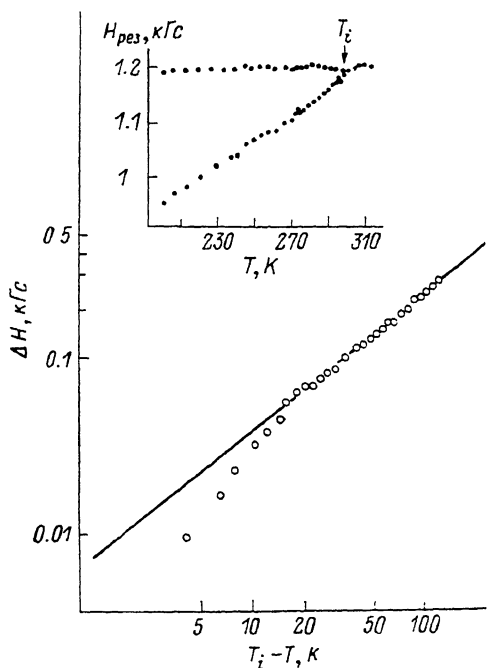


Рис. 1. Зависимость сингулярного расщепления $\Delta H (T_i - T)$ для $\text{Rb}_2\text{ZnCl}_4 : \text{Mn}^{2+}$ в двойном логарифмическом масштабе. $2\beta = 0.78$.

На вставке — температурная зависимость резонансных полей системы краевых сингулярностей, соответствующих электронному переходу $\Delta M_s = 3/2 \rightarrow 5/2$. $T_i = 301$ К.

$= 0.39, 0.405, 0.43, 0.45$ при точности ± 0.02 . В работе [4] было отмечено, что в системах со случайным распределением силовых констант теория предсказывает одинаковые критические индексы для чистых и примесных кристаллов. Поэтому можно предположить, что наблюдаемое увеличение β связано с влиянием на синусоидальную модуляцию хаотических локальных полей, индуцируемых примесными ионами. Возможно, при введении примеси происходит подавление флуктуаций параметра порядка и β приближается к классическому значению 0.5.

Представленные в двойном логарифмическом масштабе зависимости $\Delta H (T_i - T)$ в окрестности T_i отклоняются от прямой линии, описываемой соотношением (2) с соответствующим значением β . Уменьшение сингулярного расщепления при приближении к точке перехода (рис. 1) может быть обусловлено флуктуациями волны несоизмерных смещений (модель «плавающей» волны) [9]. Известно, что в отсутствие «зацепления» модуляционной волны за дефекты и узлы решетки смещение ее как целого не меняет энергию системы. Возникающие вблизи T_i фазовые флуктуации модуляционной волны могут привести к частичному двигательному сужению спектра краевых сингулярностей. Для случая диффузного движения волны было получено соотношение [9, 10]

$$\Delta H \sim (T_i - T)^{2\beta} \exp(-2\sigma^2). \quad (3)$$

Здесь $\sigma^2 = \langle (\delta\varphi)^2 \rangle$ — средний квадрат величины фазовой флуктуации. С помощью выражения (3) были определены зависимости $\sigma^2 (T_i - T)$ в двойном логарифмическом масштабе (рис. 2). Расчет, проведенный на основе модели «плавающей» несоизмерной волны, показал, что для

$\text{Rb}_2\text{ZnCl}_4 : \text{Mn}^{2+}$ при $T_i - T = 15$ К значение $\sigma \sim 15^\circ$ и в процессе нагревания повышается до $\sigma \sim 40^\circ$ при $T_i - T = 4$ К. Соответствующие трансляции σ/k_i модуляционной волны с волновым вектором k_i при приближении к T_i возрастают от одного до четырех параметров элементарной ячейки ПФ. Полученные для Rb_2ZnCl_4 данные хорошо согласуются с результатами ЯМР и ЯКР экспериментов [9, 10].

Хотя погрешность в определении σ^2 достаточно велика, очевидна тенденция к увеличению наклона полученных зависимостей с возрастанием концентрации ионов K^+ . Резкое спадание величины фазовых флуктуаций в кристаллах твердых растворов может быть обусловлено более быстрым ростом амплитуды модуляционной волны при удалении от T_i (в соответствии с установленным увеличением β) и усилением эффекта пиннинга.

Вместе с тем из рис. 2 видно, что в рассматриваемом температурном интервале значение σ^2 для примесных образцов выше. Данный результат

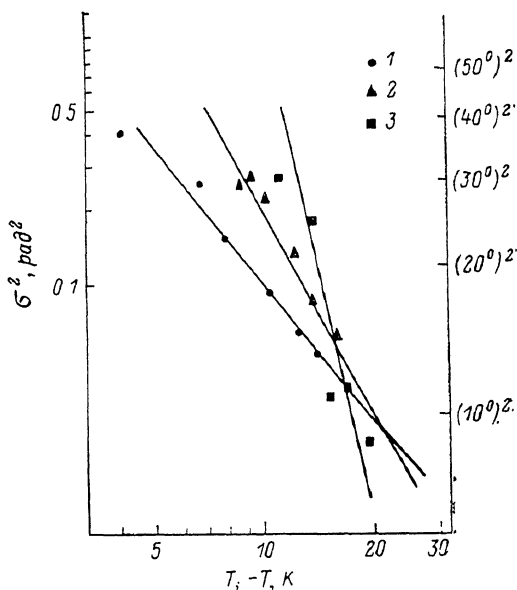


Рис. 2. Зависимости среднеквадратичных фазовых флуктуаций σ^2 ($T_i - T$) для кристаллов $(\text{Rb}_{1-x}\text{K}_x)_2\text{ZnCl}_4 : \text{Mn}^{2+}$. $x=0$ (1), 0.01 (2), 0.1 (3).

не укладывается в рамки используемой модели и гипотезы «зацепления» флуктуирующей по фазе модуляционной волны за ионы примеси. Для выяснения вероятных причин такого поведения может оказаться полезным изучение температурных зависимостей параметра порядка в системе $(\text{Rb}_{1-x}\text{K}_x)_2\text{ZnCl}_4 : \text{Mn}^{2+}$ по интенсивности «запрещенных» квадрупольных линий [11, 12].

Л и т е р а т у р а

- [1] Hamano K., Sakata H., Iizumi H. et al. // Jap. J. Appl. Phys. 1985. V. 24. Suppl. 24—2. P. 796—798.
- [2] Fahli M., Godefroy G., Jannin M. et al. // Ferroelectrics. 1984. V. 53. N 1—4. P. 251—254.
- [3] Есаян С. X., Китык А. В., Леманов В. В. // ФТТ. 1987. Т. 29. № 5. С. 1554—1556.
- [4] Andrews S. R., Mashiyama H. // Multicrit. Phenom. Proc. NATO Adv. Study. Inst. Geilo. Apr. 10—21. 1983. N. Y., London, 1984. P. 201—206.
- [5] Blinc R. // Physics Reports. 1981. V. 79. N 5. P. 331—398.
- [6] Blinc R., Seliger J., Žumer S. // J. Phys. C: Sol. St. Phys. 1985. V. 18. P. 2313—2330.
- [7] Hamano K., Ema K., Hirotsu S. // Ferroelectrics. 1981. V. 36. N 1—4. P. 343—346.
- [8] Blinc R., Dolinšek J., Prelovšek P., Hamano K. // Phys. Rev. Lett. 1986. V. 56. N 22. P. 2387—2390.
- [9] Blinc R., Milia F., Topič B., Žumer S. // Phys. Rev. B. 1984. V. 29. N 7. P. 4173—4175.
- [10] Rutar V., Milia F. // Ferroelectrics. 1986. V. 66. N 1—4. P. 101—104.
- [11] Pezeril M., Emery J., Fayet J. C. // J. Phys. Lett. (France). 1980. V. 41. N 21. P. L499—L502.
- [12] Бочкова Т. М., Бочков О. Е., Флерова С. А., Трубицын М. П. // ФТТ. 1984. Т. 26. № 7. С. 2170—2172.

Днепропетровский государственный университет
Днепропетровск

Поступило в Редакцию
5 апреля 1988 г.
В окончательной редакции
12 сентября 1988 г.