

ХАРЬКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

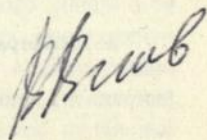
На правах рукописи

Васюков Владимир Николаевич

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ МАГНИТНЫХ ИОНОВ
С ДЕФОРМАЦИЯМИ КРИСТАЛЛА

01.04.11 - "Физика магнитных явлений"

Автореферат
диссертации на соискание ученой степени
доктора физико-математических наук



Харьков - 1994



40 31.698

Диссертацией является рукопись

Работа выполнена в Донецком физико-техническом институте НАН Украины

Официальные оппоненты: Доктор физ.-мат. наук
Андерс Александр Георгиевич
(ФТИНТ НАН Украины, г. Харьков)
Доктор физ.-мат. наук, профессор
Бугай Александр Аркадиевич
(Институт полупроводников НАН Украины,
г. Киев)
Доктор физ.-мат. наук, профессор
Попков Юрий Андронович
(ХГУ, г. Харьков)

Ведущая организация: Институт радиофизики и электроники
НАН Украины

Защита состоится "27" 01 1995 г. в 11 часов
на заседании специализированного совета Д 053.06.02 в
Харьковском государственном университете
(310077, г. Харьков, пл. Свободы, 4, ауд. им. К. Д. Синель-
никова)

С диссертацией можно ознакомиться в Центральной научной
библиотеке ХГУ

Автореферат разослан "26" 12 1994 г.

Ученый секретарь
специализированного совета

В. П. Пойда

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы и степень исследования тематики диссертации. Интерес к исследованию взаимодействия магнитных ионов с деформацией кристалла связан, прежде всего, с возможностью получения качественной и количественной информации о взаимодействии, которое проявляет себя в той или иной степени во всех магнитных свойствах вещества.

Несмотря на широкие возможности проявления взаимодействий магнитных ионов в кристалле с деформацией решетки, конкретных работ, посвященных измерению магнитоупругих взаимодействий, явно недостаточно, поэтому невозможно получить информацию о величине эффекта, обусловленного наличием данного взаимодействия. Во многих случаях отсутствие конкретных данных о величине этого взаимодействия не позволяет сравнить эффективность различных механизмов, вносящих свой вклад в магнитные свойства веществ. Поэтому измерение величины взаимодействия магнитных ионов с деформацией кристалла, а также изучение различных проявлений этих взаимодействий в магнитных свойствах веществ является актуальным.

Магнитные свойства примесных центров определяются как природой внедренного иона, так и свойствами матричного кристалла. Изучению влияния кристаллического окружения на энергетический спектр примеси посвящено достаточно много работ. Как правило, в подобных исследованиях не рассматривается влияние примеси на расположение ближайших соседей. Без учета искажений кристаллической решетки, обусловленного внедрением примеси, нельзя получить достоверную информацию, необходимую для согласования теоретических представлений с существующими экспериментальными результатами. Исследование искажений кристаллического окружения, вызванных внедрением примесных магнитных ионов, и связи этих искажений с магнитными свойствами веществ актуально для дальнейшего развития физики магнитных явлений. Разработанная в настоящей работе новая методика изучения влияния внедрения магнитных ионов в кристаллы на геометрию своего окружения, тесно связана с магнитоупругим взаимодействием и опирается на изучение влияния осевого и всестороннего давления на спектры ЭПР примесных магнитных ионов.

Энергетический спектр большинства магнитных ионов в

кристалле определяется, прежде всего, природой самого иона, симметрией и величиной статического электрического кристаллического поля, действующего на этот ион.

Ситуация принципиально отличается для ионов с вырожденным основным орбитальным состоянием. Наличие вырождения, согласно теореме Яна-Теллера, приводит к возникновению взаимодействия между электронным магнитным моментом и деформациями ближайшего окружения. В случае сильного взаимодействия Яна-Теллера происходит качественная перестройка энергетических состояний основных уровней.

Несмотря на то, что изучению центров с сильной ян-теллеровской связью посвящено значительное количество как экспериментальных, так и теоретических исследований, непосредственно взаимодействие Яна-Теллера практически не измерялось, что приводит к значительной неоднозначности теоретических предсказаний.

Для уточнения справедливости существующих моделей, описывающих проявление эффекта Яна-Теллера, необходимо получение данных о величине ян-теллеровского взаимодействия.

Основной причиной зависимости магнитных свойств от давления, действующего на образец, и, в частности, зависимости спектра магнитного резонанса от давления, является наличие взаимодействия магнитной подсистемы с деформациями кристаллической структуры. Проявление этого взаимодействия в конкретной зависимости спектра магнитного резонанса от давления зависит от симметрии и величины самого магнитоупругого взаимодействия, а также от особенностей энергетических состояний магнитной подсистемы. Предсказать теоретически конкретное поведение спектра невозможно. Теоретические предсказания поведения, как правило, указывают на возможность проявления, но без экспериментального изучения величин параметров невозможно оценить, какой из механизмов даст основной вклад в наблюдаемый эффект.

Целью работы и основными задачами исследования являются изучение разносторонних проявлений взаимодействия магнитных ионов кристалла с его статическими и динамическими деформациями, а также изучение влияния осевого и всестороннего давления на спектры электронного парамагнитного резонанса и спектры АФМР слоистого антиферромагнетика; исследование

влияния осевого и всестороннего давления на спектры ЭПР магнитных ионов группы железа в тригональных кристаллах; изучение связи параметров спиновых гамильтонианов с параметрами, характеризующими кристаллическую структуру ближайшего окружения магнитной примеси; использование этой связи для изучения искажения кристаллической структуры, вызванного внедрением магнитного иона в диамагнитную матрицу; изучение орбитально-решеточного взаимодействия ионов группы железа, обладающих октаэдрической координацией в кристалле; расчет искажений октаэдра первой координационной сферы, обусловленных орбитально-решеточным взаимодействием; сравнение величин искажений, полученных теоретически и экспериментально, с целью определения основного механизма возникновения искажения кристалла, вызванного внедрением магнитных ионов; исследование влияния осевого давления на спектр ЭПР иона с сильной Ян-Теллеровской связью; измерение параметра линейной связи Ян-Теллера; расчет в рамках кластерной модели энергетического спектра магнитного иона; использование полученного параметра связи для оценки работоспособности модели; объяснение температурных превращений в спектре ЭПР иона Cu^{2+} и особенностей зависимости спектра от частоты СВЧ поля; изучение влияния всестороннего давления на спектр АФМР в слоистом антиферромагнетике; исследование зависимости от давления межслоевого обменного взаимодействия и полного набора полей анизотропии, описывающих однородную прецессию в магнитном поле; изучение проявления в спектре АФМР перехода типа Морина, вызванного действием внешнего давления; исследование трансформации спектра АФМР, вызванной изменением оси легкого намагничивания; измерение энергетической щели в области схлопывания моментов магнитных подрешеток.

Методы исследований. Приведенные в диссертации результаты экспериментальных исследований получены при использовании методов электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) и антиферромагнитного резонанса (АФМР) при воздействии на исследуемый образец осевого и всестороннего давления. Результаты теоретических исследований получены с использованием теории групп, теории кристаллического поля, кластерной и многомодовой модели эффекта Ян-Теллера.

Научная новизна диссертационной работы заключается в

том, что в ней впервые разработан и использован новый метод исследования искажения кристаллической решетки, вызванного внедрением парамагнитной примеси, который основан на изучении воздействия осевого и всестороннего давления на спектр ЭПР. Исследование проведено для ионов, находящихся в S-состоянии, для ионов с основным орбитальным состоянием, волновые функции которого преобразуются по неприводимым Γ_6, Γ_8 представлениям группы октаэдра.

Впервые изучение воздействия внешнего давления на спектр магнитного резонанса использовано для исследования влияния парамагнитной примеси на искажение ближайшего окружения.

Показано, что орбитально-решеточное взаимодействие приводит к возникновению дополнительного искажения октаэдра первой координационной сферы магнитного иона не только в случае вырожденного основного состояния, что следует из теоремы Яна-Теллера, но и при отсутствии орбитального вырождения.

В рамках многомодовой модели, аналогичной многомодовой модели эффекта Яна-Теллера, вычислен угол искажения октаэдра первой координационной сферы ионов Ni^{2+} и Co^{2+} в кристалле фторосиликата цинка. Показано, что орбитально-решеточное взаимодействие ионов Ni^{2+} и Co^{2+} в кристалле фторосиликата цинка определяет основной механизм существующего искажения.

Впервые экспериментально получено значение параметра взаимодействия Яна-Теллера, линейного по деформации для иона Cu^{2+} в кристалле лантан-магниевого нитрата. В кластерной модели проведен расчет спектра ЭПР Cu^{2+} . Полученное значение параметра энергии Яна - Теллера использовано для оценки эффективности кластерной модели.

Предложен новый механизм формирования спектра ЭПР ян-теллеровского иона с основным Γ_6 состоянием. Показано, что температурное изменение спектра определяется изменением заселенностей большого количества слабо расщепленных между собой вибронных состояний. В рамках предложенной модели дано объяснение ряду других экспериментально наблюдающихся особенностей спектра ЭПР иона двухвалентной меди.

Впервые, в рамках двухподрешеточной модели, экспериментально получена зависимость от всестороннего давления межслоевого обменного взаимодействия и всех полей анизотропии.

описывающих спектр АФМР квазидвумерного антиферромагнетика $(C_2H_5NH_3)_2CuCl_4$.

Впервые экспериментально изучено проявление в спектре АФМР фазового перехода типа Морина, индуцированного всесторонним давлением.

Впервые экспериментально обнаружена энергетическая щель в спектре АФМР в области склопывания магнитных подрешеток, предсказанная ранее теоретически. Определена величина щели.

Основные научные положения, которые выносятся на защиту:

1. Способ (последовательность экспериментальных и расчетных операций) определения угла искажения первой координационной сферы магнитного иона в диамагнитной матрице по результатам ЭПР исследований при осевом и всестороннем давлении. Выявление на основе сопоставления результатов экспериментального и теоретического расчета углов искажения окружения магнитного иона роли орбитально-решеточного взаимодействия в формировании этих искажений.

2. Результаты расчетов искажений окружения магнитного иона, на основе которых показано, что орбитально-решеточное взаимодействие является причиной искажений кристаллического окружения магнитного иона не только в случае вырожденного основного орбитального состояния иона, но и при отсутствии вырождения.

3. Модель формирования спектра ЭПР иона с сильным взаимодействием Яна-Теллера, позволяющая объяснить температурные изменения спектра изменением заселенности большого количества слабо расщепленных между собой вибронных состояний, дать новое объяснение возникновению высокотемпературного спектра и исчезновению низкотемпературного спектра, а также другим экспериментально наблюдающимся особенностям проявления эффекта Яна-Теллера.

4. Результаты экспериментального исследования спектра АФМР $(C_2H_5NH_3)_2CuCl_4$, позволившие обнаружить и изучить магнитоупругую щель в спектре АФМР в окрестности спин-флип перехода, существование которой ранее предсказано теоретически.

5. Результаты экспериментального исследования зависимости от давления спектра АФМР $(C_2H_5NH_3)_2CuCl_4$, позволившие обнаружить аномальную зависимость от давления спектра АФМР и

детально изучить проявление в спектре АФМР эффекта изменения направления оси легкого намагничивания, вызванного воздействием на кристалл всестороннего давления.

Теоретическая и практическая ценность работы состоит в том, что разработанный метод изучения искажения кристалла, вызванного внедрением парамагнитной примеси, позволяет получать информацию, которую невозможно получить другими методами. Это расширяет возможности физических исследований магнитных центров.

Полученные экспериментальные результаты свидетельствуют о существенном проявлении спин-фононного, магнитоупругого и других взаимодействий магнитных ионов с деформацией кристалла. Полученные значения параметров этих взаимодействий могут быть использованы при анализе эффективности механизмов релаксации, механизмов температурной зависимости магнитных свойств и других механизмов формирования энергетического спектра магнитных систем. Полученные экспериментальные результаты могут быть использованы для проверки теоретических моделей.

Личный вклад соискателя. Среди материалов, изложенных в диссертации, автору принадлежит постановка задачи о применении давления для изучения спин-фононного, вибронного и магнитоупругого взаимодействия; разработка и обоснование способа изучения искажения первой координационной сферы магнитного иона в диамагнитной матрице по результатам ЭПР исследований при осевом и всестороннем давлении; разработка и обоснование новой модели ян-теллеровского центра; получение экспериментальных результатов при изучении спектров ЭПР и АФМР; разработка установки одноосного сжатия при комнатной температуре; изготовление резонаторов СВЧ для ЭПР и АФМР измерений при осевом и всестороннем давлении; проведение теоретических расчетов.

Апробация работы. Материалы диссертации докладывались и обсуждались на Всесоюзном симпозиуме по спектроскопии кристаллов, активированных ионами редкоземельных и переходных металлов (Ленинград, 1982); Всесоюзной конференции по физике магнитных явлений (Тула, 1983 г.; Донецк, 1985 г.; Калинин, 1988 г.; Ташкент, 1991 г); Всесоюзной конференции по магнитному резонансу в конденсированных средах (Казань, 1984 г);

Всесоюзной конференции "Квантовая химия и спектроскопия твердого тела" (Свердловск, 1986 г); Международной конференции МАРИВД "Высокие давления в науке и технике" (Киев, 1987 г); Международной школе по магнитному резонансу AMPERE SUMMER SCHOOL (Новосибирск, 1987 г); Всесоюзной научно-технической конференции "Проблемы магнитных измерений и магнитоизмерительной аппаратуры" (Ленинград, 1989 г); Всесоюзной школе по магнитному резонансу (Алушта, 1989 г); Всесоюзном совещании по физике низких температур (Донецк, 1990 г.; Казань, 1992 г); Всесоюзной школе-семинаре по магнитному резонансу (Кунгур, 1991 г); Научном семинаре "Физика магнитных явлений" (Славяногорск, 1993г, 1994г).

Публикации. Основной материал диссертации отражен в 39 работах. Из них 25 статей в научных журналах, 12 - тезисов докладов на различных научных конференциях, 2 авторских свидетельства на изобретения.

Структура и объем диссертации. Диссертация состоит из введения, 5 глав, заключения, примечания и списка цитируемой литературы. Она содержит 320 страниц машинописного текста, включая 87 рисунков, 33 таблицы и библиографию из 220 наименований.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность темы и сформулированы цели диссертационной работы. Кратко охарактеризована область исследования, определено место исследований среди других работ. Приведены положения, выносимые на защиту.

В первой главе "Экспериментальная техника и методика исследования" описана техника, используемая для проведения исследований. Измерения проведены на трех спектрометрах магнитного резонанса, которые отличались друг от друга по основным параметрам: чувствительности, частоте СВЧ-поля и диапазону используемых магнитных полей. Все спектрометры были оборудованы резонаторами, позволяющими воздействовать на образец как всесторонним, так и осевым давлением.

Первая глава содержит обзорную часть, охватывающую экспериментальные результаты по изучению влияния осевого давления на спектры ЭПР с 1959 по 1992 год. Целью обзора

является демонстрация задач физики магнитных явлений, решаемых методом влияния осевого давления на спектры магнитного резонанса.

Вторая глава "Взаимосвязь примесных магнитных ионов с кристаллическим окружением" посвящена изучению влияния магнитного иона на кристаллографическое расположение лигандов. В рамках этого исследования предложен новый способ изучения искажений кристалла, вызванных внедрением магнитной примеси. Способ основан на изучении влияния осевого и всестороннего давления на спектр ЭПР. Экспериментально исследован ряд магнитных центров в тригональных кристаллах: V^{2+} , Mn^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} в кристалле $ZnSiF_6 \cdot 6H_2O$, ионов Ni^{2+} и Co^{2+} в кристаллах $La_2Mg_2(NO_3)_{12} \cdot 24H_2O$ и $La_2Zn_2(NO_3)_{12} \cdot 24H_2O$. Магнитный центр иона Mn^{2+} исследован в кристалле $ZnTiF_6 \cdot 6H_2O$. В кристалле $AlSi_3 \cdot 6H_2O$ были изучены ионы Cr^{3+} и Fe^{3+} .

Все исследованные центры обладали общим свойством: магнитные ионы во всех исследованных кристаллах окружены октаэдрами молекул воды; все кристаллы обладают тригональной симметрией; октаэдры молекул воды сжаты или растянуты вдоль оси третьего порядка кристалла.

В качестве меры искажения комплекса молекул H_2O использована разность углов $(\beta - \beta_0)$, где β есть угол между осью третьего порядка кристалла C_3 и направлением от парамагнитного иона к ближайшей молекуле H_2O . β_0 - тот же угол в правильной октаэдре.

Анизотропия спектров ЭПР, отражающая тригональную симметрию электрического кристаллического поля, действующего на магнитный ион, описывается разностью q -факторов $q_{\parallel} - q_{\perp}$ и параметром начального расщепления D .

На основе экспериментальных данных и теоретических расчетов показано, что основной вклад в тригональную компоненту кристаллического поля для исследованных кристаллов связан с искажением октаэдра первой координационной сферы. В этом случае параметры спинового гамильтониана D и $q_{\parallel} - q_{\perp}$ можно представить в виде ряда (I) и ограничиться рассмотрением только первых членов если угол искажения мал.

$$D \approx (\beta' - \beta_0) \left\{ \frac{\partial D}{\partial \beta} + \frac{1}{2} \frac{\partial^2 D}{\partial \beta^2} (\beta' - \beta_0) + \frac{\partial^2 D}{2\partial \beta \partial \sigma} (\sigma' - \sigma) + \dots \right\} \quad (I)$$

r - расстояние от парамагнитного иона до лиганда, β', r' - угол β и расстояние r , измененные действием давления.

При достаточно малом угле $(\beta - \beta_0)$ можно ограничиться первым членом разложения (1)

$$|K_P| \approx (\beta' - \beta_0) \cdot \frac{\partial D}{\partial \beta} \quad (2)$$

Основная идея предлагаемой методики измерения угла искажения $(\beta - \beta_0)$ заключается в использовании осевого и всестороннего давления для определения параметров связи $\partial D / \partial \beta$, $\partial^2 D / \partial \beta \partial r$.

Величина параметра D может быть непосредственно получена по результатам исследований ЭПР, в то время как измерение угла тригонального искажения $(\beta - \beta_0)$, особенно если примесь парамагнитных центров в кристалле невелика, представляет собой практически неразрешимую задачу при использовании стандартных для структурных исследований методов рассеяния рентгеновских лучей или нейтронов.

Зависимость начального расщепления D от величины прикладываемого давления в основном обусловлена изменением угла β (первое приближение разложения (1)). В этом случае

$$\frac{dD}{dP} \approx \frac{d(\beta' - \beta_0)}{dP} \cdot \frac{\partial D}{\partial \beta} \quad (3)$$

$$\frac{d(\beta - \beta_0)}{dP} = \sqrt{2} (S_{33} - S_{11}) / 3$$

S_{33}, S_{11} - элементы тензора податливости.

Измерение величины dD/dP методом ЭПР при воздействии на кристалл осевого давления позволяет определить значение параметра $\partial D / \partial \beta$. Зная численное значение $\partial D / \partial \beta$ и параметра начального расщепления D , используя соотношение (2), легко получить величину угла $(\beta - \beta_0)$. Знак $(\beta - \beta_0)$ определяет вытянут октаэдр или сжат, а величина характеризует степень искажения октаэдра.

Описанная выше методика применена для всех исследованных центров. Результаты исследования для ионов, обладающих основным орбитальным состоянием, которое преобразуется по неприродному представлению Γ_2 группы октаэдра, приведены в таблице I.

В случае иона Co^{2+} , обладающего эффективным спином $S = 1/2$, анизотропия спектра ЭПР определяется разностью $\Delta g = (g_{||} - g_{\perp})$, которую, как и параметр D , можно представить в форме ряда, аналогичного ряду (1). Результаты исследования

приведены в табл. 2.

Таблица 1

Параметры D, параметры связи и углы искажения (Γ_2 -состояние)

Кристалл	Ион	D, см ⁻¹	dD/dPc ₃	$\partial D/\partial\beta$, см ⁻¹ /рад	$\beta-\beta_0$ град
ZnSiF ₆ · 6H ₂ O	V ²⁺	0,081	-0,104	-6,5	-0,7
	Ni ²⁺	-0,134	-0,92	-57,5	0,13
AlCl ₃ · 6H ₂ O	Cr ²⁺	-0,0327	-0,226	-7,6	0,25
La ₂ Nd ₂ (NO ₃) ₁₂ · 24H ₂ O	X Ni ²⁺	0,20	-2,06	-84	-0,14
	Y Ni ²⁺	-2,22	-1,008	-41	3,1
La ₂ Zn ₂ (NO ₃) ₁₂ · 24H ₂ O	X Ni ²⁺	0,66	-2,522	-103	-0,036
	Y Ni ²⁺	-2,27	-1,108	-45	2,9

Таблица 2

Параметры связи и углы искажения (Γ_2 -состояние)

Кристалл	ZnSiF ₆ · 6H ₂ O		La ₂ Nd ₂ (NO ₃) ₁₂ · 24H ₂ O		La ₂ Zn ₂ (NO ₃) ₁₂ · 24H ₂ O	
			X	Y	X	Y
dD_1/dPc_3	-0,070		-0,009	-0,041	-0,029	-0,06
$\vartheta_1 - \vartheta_{\perp}$	2,38		-0,388	5,025	0,06	5,023
первое	$\partial D_1/\partial\beta$, рад ⁻¹	-44	-3,7	-17	-12	-15
прибл.	$\beta-\beta_0$, град	-3	6	≈-17	-0,3	≈-13
второе	$\partial D_2/\partial\beta$, рад ⁻¹	-48	-6,4	-43	-	-
прибл.	$r \partial^2 D_2 / 2 \partial \beta \partial r$, рад ⁻¹	-78	-10	-166	-	-
	$\beta-\beta_0$, град	-3	3,7	-8,5	-	-

Ограничиваясь первым членом разложения, получены значения параметра $\partial D_1/\partial\beta$ и величины угла $\beta-\beta_0$ для всех исследованных центров. Результаты приведены в столбце "Первое приближение" таблицы 2

Если использовать результаты исследования влияния на спектр ЭПР как осевого, так и всестороннего давления, то появляется возможность разделить вклады конформного изменения комплекса молекул воды и вклада, связанного с изменением угла β .

В этом случае для определения параметров связи вместо соотношения (3) следует использовать систему уравнений

$$\begin{aligned} \frac{d\Delta g}{dP_{C_3}} &= a' \cdot \left\{ \frac{\partial \Delta g}{\partial \beta} + (\beta - \beta_0) \frac{\partial^2 \Delta g}{\partial \beta^2} \right\} + b' \cdot \frac{r}{2} \frac{\partial^2 \Delta g}{\partial \beta \partial r} (\beta - \beta_0); \\ \frac{d\Delta g}{dP_B} &= a'' \cdot \left\{ \frac{\partial \Delta g}{\partial \beta} + (\beta - \beta_0) \frac{\partial^2 \Delta g}{\partial \beta^2} \right\} + b'' \cdot \frac{r}{2} \frac{\partial^2 \Delta g}{\partial \beta \partial r} (\beta - \beta_0); \\ a' &= \frac{dC(\beta' - \beta_0)}{dP_{C_3}}; & b' &= \frac{d(r' - r)}{rdP_{C_3}}; \\ a'' &= \frac{dC(\beta' - \beta_0)}{dP_B}; & b'' &= \frac{d(r' - r)}{dP_B}; \end{aligned} \quad (4)$$

Результаты, полученные при учете конформного искажения, приведены в табл. 2 (Второе приближение).

Сравнение полученных результатов с оценкой первого приближения свидетельствует о том, что получение больших величин угла $(\beta - \beta_0)$ для γ -центров двойных нитратов во многом обусловлено пренебрежением изменения r при воздействии осевого давления на кристалл.

Таблица 3
Параметры связи и углы искажения (S-состояние)

Кристалл	ZnSiF ₆ 6H ₂ O	ZnTiF ₆ 6H ₂ O	AlCl ₃ 6H ₂ O
Ион	Mn ²⁺	Mn ²⁺	Fe ²⁺
D, см ⁻¹	-0,013	-0,0182	-0,149
D/dP _{C₃}	0,801	0,80	7,0
D/dP _B	-0,551	-	2,12
D/∂β, см ⁻¹ /рад	0,4	0,73	2,1
r ∂ ² D/2∂β∂r, см ⁻¹ /рад	21	-	20
β-β ₀ , град	-1,9	-2,	3,9

Описанный метод исследований связи параметров спиновых гамильтонианов с геометрией расположения ближайших соседей не использует информации о механизмах формирования этих

параметров, поэтому может быть распространен и на ионы в S -состоянии. Результаты исследования S -ионов приведены в табл. 3. Сдвиги резонансных линий и параметр D линейно зависят от величины осевого и всестороннего давления.

Параметры $dD/dP_{\parallel C}$, dD/dP_{\perp} в табл. 1, 3 приведены в размерности $10^{-4} \text{ см}^{-1}/(\text{кг}/\text{см}^2)$, параметры $dD_{\parallel}/dP_{\parallel C}$ в таб. 2 в размерности $10^{-3} (\text{кг}/\text{см}^2)^{-1}$.

Сравнение углов искажения, полученных для различных ионов в одном и том же кристалле, позволяет сделать вывод, что каждый магнитный ион искажает кристаллическое окружение в разной степени. Углы искажения в отдельных случаях различаются более чем на порядок. Наиболее ярко это проявляется при сравнении углов β - β_0 для иона Mn^{2+} и Co^{2+} .

Для выяснения причины возникающих искажений в работе для ионов Mn^{2+} и Co^{2+} в кристалле $\text{ZnSiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ проведен расчет углов β - β_0 , обусловленных орбитально-решеточным взаимодействием. Расчет проведен в рамках многомодовой модели.

В результате расчета показано, что орбитально-решеточное взаимодействие приводит к возникновению искажения кристаллического окружения не только при вырожденном основном орбитальном состоянии иона, но и при отсутствии вырождения. Величины рассчитанных углов искажения по знаку и порядку величины согласуются с экспериментально полученными значениями. Это позволяет сделать вывод, что орбитально-решеточное взаимодействие определяет один из основных механизмов искажения комплекса первой координационной сферы, а следовательно, это взаимодействие оказывает существенное влияние или даже определяет основной вклад в тригональную компоненту электрического кристаллического поля, действующего на магнитный ион.

Третья глава "Спин-фононное взаимодействие в тригональном кристалле" посвящена исследованию спин-фононного взаимодействия (СФВ) магнитных центров примесных ионов Mn^{2+} в кристалле $\text{ZnSiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Для парамагнитных центров со спином $S > 1/2$ действие внешнего давления наиболее сильно проявляется в параметрах спинового гамильтониана, описывающих взаимодействие иона с квадрупольной составляющей электрического поля, и определяющих, так называемое, начальное расщепление спектра. Для иона Mn^{2+} в $\text{ZnSiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Эта часть гамильтониана, зави-

саящая от давления, может быть представлена в форме

$$H_{\text{sph}} = \frac{1}{2} \sum_{\alpha\beta\gamma\delta} (S_{\alpha} S_{\beta} + S_{\beta} S_{\alpha}) \cdot G_{\alpha\beta\gamma\delta} \cdot e_{\gamma\delta} \quad (5)$$

где S_{α} , $G_{\alpha\beta\gamma\delta}$, $e_{\gamma\delta}$ - компоненты спинового оператора, элемент тензора СФВ и элемент тензора деформации, соответственно.

Для определения численных значений параметров проведено изучение влияния осевого давления на спектр ЭПР иона Mn^{2+} для пяти независимых направлений сжатия. Во всех экспериментах сдвиги резонансных линий линейно зависят от величины осевого давления. В результате обработки экспериментальных данных определены следующие численные значения параметров СФВ:

$$\begin{aligned} G_{111} &= 23,2 \pm 4,9 \text{ см}^{-1} & G_{112} &= 2,3 \pm 2,2 \text{ см}^{-1} \\ G_{112} &= 24,1 \pm 4,9 \text{ см}^{-1} & G_{113} &= -0,14 \pm 0,72 \text{ см}^{-1} \\ G_{114} &= 13,5 \pm 1,6 \text{ см}^{-1} & & \end{aligned} \quad (6)$$

Полученные численные значения использованы для вычисления времен спин-решеточной релаксации прямых процессов. Результаты приведены в табл. 4.

Здесь T_1, T_2 - времена релаксации, A_1, A_2 - весовые коэффициенты, описывающие процессы восстановления равновесной заселенности спиновых состояний

$$(n_1 - n_1^0) / (n_1^0 - n_1^0) = 1 + A_1 e^{-t/T_1} + A_2 e^{-t/T_2} \approx 1 - e^{-t/T_{\text{расч}}} \quad (7)$$

n_1^0 , n_1 - равновесная и неравновесная заселенности уровня 1.

Результаты, приведенные в таблице 4, свидетельствуют о согласии по порядку величины рассчитанных и экспериментально наблюдаемых времен релаксации. При изучении времен релаксации согласие по порядку величины обычно считается хорошим.

Таблица 4

Времена релаксации

Переход	T_1^{-1} , сек ⁻¹	T_2^{-1} , сек ⁻¹	A_1	A_2	$T_{\text{расч}}^{-1}$, сек ⁻¹	$T_{\text{эксп}}^{-1}$, сек ⁻¹
$ 0\rangle \leftrightarrow 1\rangle$	16128	2835	-0,3732	-0,6268	4740	830
$ 0\rangle \leftrightarrow -1\rangle$	4097	68	-0,9999	-0,0001	4097	700

Используя численные значения СФВ, проведен расчет вкла-

да в температурную зависимость параметра начального расщепления D , обусловленного спин-фононным взаимодействием прямых процессов.

Оценки температурно-зависящего вклада СФВ, линейного по тензору деформации, при комнатной температуре дают значение $(dD/dT)_{\text{СФВ}} = -5 \cdot 10^{-8} \text{ см}^{-1}/\text{град}$, что на четыре порядка меньше экспериментально наблюдаемого значения.

Вклад теплового расширения кристалла в зависимости $D(T)$ получен на основании результатов изучения связи величины параметра D с особенностями геометрии ближайшего окружения парамагнитного иона, рассмотренной во второй главе.

$$\left(\frac{dD}{dT} \right)_{\text{ТР}} = \frac{\partial D}{\partial \beta} \frac{\sqrt{2}}{3} (\sigma_{\perp} - \sigma_{\parallel}) \quad (8)$$

$\sigma_{\perp}, \sigma_{\parallel}$ - коэффициенты тепловой сжимаемости.

Для комнатной температуры получено значение $(dD/dT)_{\text{ТР}} = 16 \cdot 10^{-4} \text{ см}^{-1}/\text{град}$. При вычислении использованы данные о тепловом расширении кристалла фторосиликата никеля.

Экспериментально наблюдаемое значение $(dD/dT)_{T=295\text{K}} = -15,2 \cdot 10^{-4} \text{ см}^{-1}/\text{град}$ имеет противоположный знак и тот же порядок величины. Таким образом, тепловое расширение кристалла не объясняет наблюдаемой зависимости параметра начального расщепления.

Полученные результаты позволяют предположить, что основной вклад в температурную зависимость параметра D вносит механизм, обусловленный существованием СФВ двухфононных процессов.

Четвертая глава "Эффект Яна-Теллера и проявление орбитально-решеточного взаимодействия в спектре ЭПР ионов с основным Γ_4 состоянием" посвящена изучению проявления эффекта Яна-Теллера в спектре ЭПР. В рамках этого исследования проведено измерение параметра взаимодействия Яна-Теллера. Проведен анализ существующих в настоящее время противоречий экспериментально наблюдающихся явлений и предсказаний широко используемой кластерной модели эффекта Яна-Теллера. Показано, что кластерная модель не может объяснить частотную зависимость температурных границ существования низкотемпературного спектра ЭПР и ряд других особенностей проявления динамики системы с многоминимумным адиабатическим потенциалом.

Предложен новый механизм формирования спектра ЭПР ян-теллеровского иона Cu^{2+} . В рамках этого механизма дано объяснение экспериментально наблюдающимся особенностям проявления эффекта Яна-Теллера в спектре ЭПР.

Для проверки наиболее разработанной кластерной модели проведен расчет низкотемпературного спектра ЭПР иона Cu^{2+} . В результате расчета получены выражения для g -факторов низкотемпературного (НТ) спектра ЭПР иона Cu^{2+} . Показано, что в рамках кластерной модели g -факторы НТ-спектра зависят от частоты СВЧ поля. Согласно этой зависимости при изменении частоты СВЧ поля от 100 ГГц до 10 ГГц g -фактор должен увеличиться на 0.3. Экспериментально не обнаружить такой сильный эффект невозможно, однако экспериментальное изучение, проведенное в работе Кожухаря А. Ю. и др. (ФНТ, 1975) на частотах 9, 24, 36, 72 ГГц, зависимость g -факторов от частоты не зарегистрировало. Это одно из противоречий кластерной модели эффекта Яна-Теллера.

Существует и второе противоречие с экспериментом. В рамках кластерной модели для объяснения появления высокотемпературного (ВТ) спектра используется модель динамического сужения резонансной линии спектра ЭПР, суть которой заключается в следующем. Ян-теллеровский (ЯТ) комплекс взаимодействует с фононами. В результате этого взаимодействия ЯТ-комплекс переходит из одной потенциальной ямы в другую. При низких температурах частота перескоков мала по сравнению с частотой СВЧ поля и поэтому наблюдается НТ-спектр ЭПР. При высоких температурах, наоборот, за период прецессии спина система много раз переходит из одной ямы в другую, ЯТ-деформации усредняются и наблюдается ВТ-спектр ЭПР.

Частота эксперимента в этой модели играет активную роль и поэтому следует ожидать сильную зависимость спектра ЭПР от частоты СВЧ поля. В рамках этой модели с ростом частоты верхняя температурная граница существования НТ-спектра должна возрастать. Существующие экспериментальные исследования не подтверждают этой зависимости, а отдельные эксперименты противоречат этому выводу кластерной модели.

Отмеченные противоречия вынуждают пересмотреть существующие представления о структуре вибронного спектра и об

основных положениях кластерной модели. В диссертации показано, что удается устранить противоречия и дать объяснение экспериментально наблюдающимся явлениям, если отказаться от рассмотрения ЯТ-комплекса, как независимого от всего кристалла, как это делается в кластерной модели. Энергия взаимодействия ЯТ-комплекса с кристаллом по порядку величины соизмерима с энергией взаимодействия ионов внутри самого комплекса, поэтому в процесс колебания будет вовлечена не только первая координационная сфера, но и значительное количество последующих координационных сфер. Это обстоятельство увеличивает инерционность колеблющейся системы, что в свою очередь приводит к уменьшению на несколько порядков величины расщепления между вибранными состояниями.

Последнее обстоятельство качественно изменяет структуру и свойства вибранных состояний. При малом расщеплении вибранных состояний уже нельзя ограничиться рассмотрением только нескольких основных состояний, как это делается в кластерной модели. Даже при гелиевых температурах будет заселено значительное количество возбужденных состояний. Высота потенциального барьера делит всю совокупность вибранных состояний на две части, надбарьерные и подбарьерные. В работе показано, что свойства этих состояний существенно различны.

Надбарьерные состояния практически изотропны и вносят вклад в спектр ЭПР в форме одной резонансной линии. Важным обстоятельством является то, что g -фактор резонансных линий всех надбарьерных состояний одинаков и совпадает с g -фактором ВТ-спектра. Возникновение ВТ-спектра в рамках этой модели объясняется просто заселением возбужденных надбарьерных состояний.

Подбарьерные состояния анизотропны. Наиболее анизотропно основное состояние. С ростом энергии возбуждения анизотропия уменьшается. Основное состояние трехкратно вырождено и вносит вклад в спектр ЭПР в форме суперпозиции трех аксиальных спектров, оси симметрии которых взаимноортогональны. В отличие от кластерной модели g -факторы основного состояния не зависят от частоты СВЧ поля и совпадают с экспериментально наблюдаемыми значениями.

$$\begin{aligned} g_x &= g_y = g_1 - g_2/\sqrt{2}, & g_z &= g_1 + g_2, \\ g_1 &= g_s - 4\lambda/\Delta; & g_2 &= -4\lambda/\Delta; \end{aligned} \quad (9)$$

Уменьшение интенсивности НТ-спектра, наблюдаемое с ростом температуры, объясняется заселением возбужденных состояний. Суммарный вклад в спектр ЭПР от всех вибронных состояний постоянен и не зависит от температуры. При возрастании температуры происходит изменение заселенностей вибронных состояний и происходит перекачка интенсивности от НТ-спектра к ВТ-спектру. С ростом температуры заселяется большее количество возбужденных состояний что приводит к уменьшению интенсивности вклада основного состояния. При определенной температуре интенсивность НТ-спектра становится меньше чувствительности спектрометра и НТ-спектр перестает наблюдаться экспериментально.

Кроме этих основных свойств, в рамках предложенной модели удастся объяснить и ряд других особенностей проявления эффекта Яна-Теллера. Удастся объяснить уменьшение верхней температурной границы существования НТ-спектра с ростом частоты СВЧ-поля. Дано объяснение тому, что при направлении магнитного поля вдоль оси третьего порядка, температурная граница НТ-спектра не зависит от частоты, а при направлении вдоль оси четвертого порядка зависит.

Поскольку ЯТ-комплекс является частным случаем систем с многоминимумным адиабатическим потенциалом, полученные результаты имеют более широкое значение и могут быть полезны при изучении и других таких систем.

Пятая глава "Проявление магнитоупругого взаимодействия в спектре антиферромагнитного резонанса квазидвумерного антиферромагнетика" посвящена изучению влияния всестороннего давления на спектр АФМР слоистого антиферромагнетика тетрахлоркупрата этиламмония $(C_2H_5NH_3)_2CuCl_4$. Проведено исследование зависимости от давления межслоевого обменного взаимодействия и всех полей анизотропии второго порядка, описывающих однородную прецессию в магнитном поле. Проведено исследование проявления в спектре АФМР фазового перехода типа Морина, вызванного действием внешнего давления. Экспериментально исследована возможность образования энергетической щели, обусловленной магнитоупругим взаимодействием в окрестности спин-флип перехода.

Тетрахлоркупрат этиламмония $(C_2H_5NH_3)_2CuCl_4$ представляет собой квазидвумерный антиферромагнетик с температурой

Нееля $T_N = 10.2 \text{ K}$, обладающий слабой анизотропией магнитных свойств в плоскости (ab) кристалла.

Особенность магнитоупругого взаимодействия этого кристалла заключается в том, что при воздействии на кристалл всестороннего давления анизотропия в "легкой" плоскости (ab) уменьшается.

Однородные колебания магнитных моментов в кристалле $(\text{C}_2\text{H}_8\text{NH}_4)_2\text{CuCl}_4$ могут быть описаны в рамках двухподрешеточной модели с помощью эффективного гамильтониана

$$N/M_0 V = -N_E + N'_E (m_x^2 + m_y^2) + a_y m_x^2 + a_z m_z^2 + b_y l_y^2 + b_z l_z^2 - 2N_D (m_y l_z + m_z l_y) - 2m \cdot n \quad (10)$$

где $N_0 = \sigma_k \mu_B S/V_0$ - намагниченность насыщения одной подрешетки, $l = (\sigma_1 - \sigma_2)/2$; $m = (\sigma_1 + \sigma_2)/2$; $\sigma_k = M_k/M_0$.

При нормальном давлении осью легкого намагничивания является кристаллографическая ось a. Если n направлено вдоль оси (a), то антиферромагнетик находится в одном из трех фазовых состояний: антиферромагнитном (AF) при $n < n_{SF}$, спин-флип состоянии (SF) при $n_{SF} < n < n_{fa}$ и спин-флип состоянии (F) при $n > n_{fa}$. Если n || b, возможны два неколлинеарных состояния.

Исследование спектра АФМР кристалла $(\text{C}_2\text{H}_8\text{NH}_4)_2\text{CuCl}_4$ проведено в интервале магнитных полей, позволяющем изучить спектр во всех существующих фазовых состояниях. Величина давления изменялась от нуля до 10 кбар.

Качественный анализ результатов изучения зависимости от давления частотно-полевой зависимости спектра АФМР позволяет, прежде всего, сделать вывод о сильной зависимости межслоевого антиферромагнитного взаимодействия. С ростом давления поле спин-флип перехода n_{fa} возрастает.

Другая особенность зависимости спектра АФМР от давления связана с изменением оси легкого намагничивания. С ростом давления анизотропия в плоскости (ab) уменьшается, достигая при некотором давлении P_c нулевого значения. При этом происходит изменение оси легкого намагничивания. Ось легкого намагничивания становится кристаллографическая ось b. Изучение спектра АФМР, проведенное при различных давлениях, не превышающих $P = 10$ кбар, показали, что наиболее ярко эта

особенность проявляется в поведении "ферромагнитных" ветвей спектра АФМР. Ферромагнитные ветви для $H \parallel a$ и $H \parallel b$ при $P > P_C$ "поменялись" местами с соответствующими ветвями при $P < P_C$.

В случае $H \parallel b$ "ферромагнитная" ветвь описывается соотношением

$$(\omega_1/\gamma)^2 = E_1^2 + H^2 H_1^2 / H_{FB}^2; \quad (II)$$

При воздействии всестороннего давления на кристалл $(Ca_2H_6NH_2)_2CuSi_4$, ферромагнитная ветвь АФМР для $H \parallel b$ (фаза SF_B) по всей длине монотонно приближается к прямой линии $\nu = \gamma H H_1 / 2H_{FB}$, проходящей через начало координат.

При этом энергия активации в нулевом поле E_1 уменьшается до нуля. При достижении P_C ферромагнитные ветви АФМР, соответствующие $H \parallel a$ и $H \parallel b$, сливаются в одну. Другими словами, анизотропия спектра АФМР в плоскости (ab) исчезает.

При дальнейшем возрастании давления ветвь АФМР фазы SF_B ($H \parallel b$) перемещается в том же направлении. При этом $\nu_1(H)$ продолжает описываться соотношением (II).

Ветвь спин-флоп фазы SF ($H \parallel a$) при увеличении давления движется в направлении, противоположном ветви фазы SF_B . Частоты АФМР фазы SF описываются соотношением

$$\begin{aligned} (\omega/\gamma)^2 &= (\Omega_1/\gamma)^2 + (\Omega_2/\gamma)^2 \pm \\ &\pm ((\Omega_2/\gamma)^2 - (\Omega_1/\gamma)^2 + \Delta H^2 (H_{FA}^2 - H^2))^{1/2} / \gamma \\ (\Omega_1/\gamma)^2 &= H^2 (e_1^2 + H_2^2 / H_{FA}^2 - e_1^2); \quad (\Omega_2/\gamma)^2 = e_2^2 - H^2 e_2^2 / H_{FA}^2; \end{aligned} \quad (12)$$

Анализ зависимости спектра АФМР от давления показывает, что изменение спектра АФМР кристалла $(Ca_2H_6NH_2)_2CuSi_4$ в пределах точности измерения зависит от изменения параметров H_E' , a_z , b_z , b_y . Возможное изменение спектра АФМР, обусловленное изменением параметров H_d и a_y , b_y , меньше точности измерений.

При решении соответствующей системы уравнений относительно $2H_E'$, a_z , b_z , b_y , для каждого использованного давления получены зависимости этих параметров от величины всестороннего давления. В пределах погрешности измерений параметры линейно зависят от давления P : $2H_E' = 1,36 + P \cdot 0,124$ кЭ/кбар, $b_y = 663 - P \cdot 7,6 \cdot 10^{-3}$ кЭ/кбар, $a_z = 1,3 + P \cdot 0,04$

кЭ/кбар, $b_z = 1,38 + P \cdot 0,064$ кЭ/кбар.

С ростом P все параметры возрастают, за исключением параметра b_y , который линейно уменьшается, достигая нулевого значения при давлении $P_c = 8,3$ кбар.

Кроме зависимости магнитных свойств кристалла $(C_{24}H_{10}N_4O)_2CuCl_4$ от давления, магнитоупругое взаимодействие в данном кристалле определяет механизм образования энергетической щели в спектре АФМР в окрестности спин-флип перехода. Прямые экспериментальные попытки обнаружить область частот, в которой отсутствовало бы возбуждение колебаний магнитных подрешеток вблизи поля спин-флип перехода, не увенчались успехом. Поглощение СВЧ поля обнаружено во всем диапазоне частот вплоть до $\nu = 1$ МГц. Причиной этого явления является большая крутизна ветви частотно-полевой зависимости спектра АФМР в окрестности поля H_f ($d\nu/dH > 14$ ГГц/кЭ). В спин-флип фазе ширина линии магнитного резонанса по полю ΔH около 40 э. Оценка соответствующей ей ширины линии по частоте дает $\Delta\nu = \Delta H \cdot d\nu/dH > 560$ МГц. Если величина магнитоупругой щели $(C_{24}H_{10}N_4O)_2CuCl_4$ порядка сотен мегагерц, то ширина резонансной линии по частоте больше величины магнитоупругой щели, и поглощение СВЧ мощности должно наблюдаться во всем частотном диапазоне, вплоть до нулевых частот. В связи с этим в работе для определения щели проведено восстановление аппроксимирующей зависимости $\nu(H)$ частот АФМР по экспериментальным значениям резонансных частот и полей. Величина щели определяется значением смягчающихся частот АФМР антиферромагнитных ветвей спин-флор и спин-флип фазы в поле спин-флип перехода H_f . Формальное обращение в ноль этих частот происходит в полях соответственно выше и ниже H_f .

Температурная зависимость спектра АФМР $(C_{24}H_{10}N_4O)_2CuCl_4$ вблизи H_f показывает, что резонансные линии спектра, наблюдаемые при $\nu = 0,732$ ГГц, при понижении температуры смещаются в более высокие поля, постепенно сближаясь относительно друг друга. При $T = 1,5$ к еще наблюдается частичное разрешение между ними. Среднее значение резонансных полей этих линий при экстраполяции к нулевой температуре дает значение истинного поля спин-флип перехода $H_f = 1,576$ кЭ, при котором частота возбуждения в спин-флор фазе равна частоте возбужде-

ния в спин-флип фазе. При этом величина щели равна $\nu_0 = 0,590$ Гц.

В заключении кратко резюмированы основные результаты и выводы.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

Подводя итоги проведенных исследований, можно сделать следующие выводы:

1. Экспериментально исследовано влияние осевого давления на спектры ЭПР широкого класса ионов группы железа в кристаллах тригональной симметрии. Исследованы ионы V^{2+} , Mn^{2+} , Ni^{2+} во фторосиликате цинка, ионы Ni^{2+} в лантан-магниево и лантан-цинковом нитрате, ионы Cr^{3+} , Fe^{3+} в кристалле $AlSi_3 \cdot 6H_2O$ и ион Mn^{2+} во фторотитанате цинка.

2. Разработана оригинальная методика изучения искажения кристаллического окружения примесного парамагнитного иона, вызванного его внедрением в кристалл. Методика основана на экспериментальном исследовании влияния осевого и всестороннего давления на спектр ЭПР примесного иона. На основе использования этой методики впервые проведено исследование локальных искажений кристаллической структуры, вызванных внедрением парамагнитной примеси малой концентрации.

3. Используя эту методику, определены углы искажения октаэдров ближайшего окружения для всех исследованных магнитных центров. Изучена взаимосвязь величины угла искажения с параметрами спинового гамильтониана D , $\sigma_{||}$, σ_{\perp} , характеризующими анизотропию спектра ЭПР.

4. Обнаружено, что параметр σ_D/σ_B , определяющий связь анизотропии магнитных свойств с углом искажения для ионов, обладающих невырожденным основным орбитальным состоянием, имеет отрицательный знак для всех центров. Постоянство знака σ_D/σ_B выявило физический смысл знака параметра начального расщепления D . Отрицательное значение D соответствует сжато-му октаэдру лигандов, положительное значение - вытянутому.

5. Для иона Ni^{2+} , обладающего основным невырожденным орбитальным состоянием, проведен расчет величины угла искажения октаэдра лигандов, вызванного замещением иона Zn^{2+} на ион Ni^{2+} в кристалле фторосиликата цинка. Расчет проведен в

рамках многомодовой модели эффекта Яна-Теллера. Полученное значение угла искажения хорошо согласуется с экспериментально полученным значением. Хорошее согласие подтверждает предположение, что причиной возникновения искажения является орбитально-решеточное взаимодействие d -электронов иона Mn^{2+} .

6. Показано, что орбитально-решеточное взаимодействие может приводить к возникновению искажения кристалла не только в случае наличия вырождения основного орбитального состояния, как утверждает теорема Яна-Теллера, но и при отсутствии вырождения. При этом общая симметрия кристалла не изменяется.

7. Впервые проведено измерение полного набора элементов тензора спин-фононного взаимодействия иона Mn^{2+} в тригональном кристалле фторосиликата цинка. Для достижения этой цели проведена серия экспериментальных исследований влияния осевого давления на спектр ЭПР. Для определения пяти независимых элементов тензора СВВ осевое давление прикладывалось вдоль пяти различных кристаллографических направлений.

8. На основе полученного спин-фононного взаимодействия, проведен расчет времен спин-решеточной релаксации прямых процессов в рамках механизма Ван Флека и оценена эффективность механизмов температурной зависимости параметра начального расщепления D иона Mn^{2+} во фторосиликате цинка. Показано, что механизм, обусловленный температурной сжимаемостью кристалла, дает вклад в температурную зависимость D , соизмеримый по порядку величины с экспериментальным значением, но противоположного знака. Механизм, обусловленный наличием спин-фононного взаимодействия линейного по тензору деформации, вносит вклад на четыре порядка меньше, чем экспериментальное значение.

9. Проведено экспериментальное изучение влияния осевого давления на спектр ЭПР иона Co^{2+} в кристаллах фторосиликата цинка, лантан-магниевого и лантан-цинкового нитратов. Используя метод, описанный в пункте 2, изучены искажения октаэдров лигандов для ионов Co^{2+} в этих кристаллах. Проведен расчет спектра ЭПР иона Co^{2+} , обладающего основным орбитальным трехкратновырожденным состоянием. Изучена взаимосвязь параметров спинового гамильтониана с тригональной компонен-

той электрического кристаллического поля.

Для кристалла фторосиликата цинка проведен расчет величины угла искажения октаэдра лигандов, вызванного замещением иона Zn^{2+} на ион Co^{2+} . Расчет проведен в рамках многомодовой модели эффекта Яна-Теллера. Полученное значение угла искажения по порядку величины согласуется с экспериментально полученным значением. Это обстоятельство позволяет сделать вывод, что наличие орбитально-решеточного взаимодействия приводит к дополнительному растяжению октаэдра лигандов.

10. Проведено экспериментальное исследование влияния осевого давления на спектр ЭПР иона Cu^{2+} в кристалле лантанмагниевого нитрата. Изучена зависимость интенсивностей резонансных линий низкотемпературного спектра в зависимости от величины осевого давления. Показано, что зависимость интенсивностей резонансных линий от давления для лантанмагниевого нитрата хорошо согласуется с моделью заселенностей трех основных состояний расщепленных действием осевого давления.

11. На основе полученных экспериментальных зависимостей интенсивностей резонансных линий низкотемпературного спектра ЭПР определен параметр линейного по деформации взаимодействия Яна-Теллера для иона Cu^{2+} в $La_2 Mg_9(NO_3)_{12} \cdot 24H_2O$.

12. В рамках кластерной модели эффекта Яна-Теллера проведен последовательный расчет спектра ЭПР иона Cu^{2+} в октаэдрическом окружении. Используя полученные значения параметра линейного взаимодействия Яна-Теллера, проведен расчет зависимости низкотемпературного спектра ЭПР иона Cu^{2+} от величины СВЧ поля. На основании проведенных расчетов показано, что кластерная модель не может объяснить всех особенностей температурного изменения спектра и отсутствие зависимости факторов спектроскопического расщепления от частоты СВЧ поля.

13. Предложен новый механизм формирования спектра ЭПР иона, обладающего основным орбитальным состоянием, преобразующимся по неприводимому Γ_6 представлению группы O_h . В рамках этого механизма дано объяснение ряду особенностей спектра ЭПР иона с основным Γ_6 состоянием:

- возникновение с ростом температуры высокотемператур-

ного спектра объясняется заселением надбарьерных вибронных состояний;

- возникновение с ростом температуры неоднородного уширения резонансной линии низкотемпературного спектра ЭПР объясняется заселением подбарьерных возбужденных вибронных состояний;

- исчезновение с ростом температуры низкотемпературного спектра ЭПР объясняется уменьшением числа магнитных центров, находящихся в основном состоянии, и неоднородным уширением резонансных линий.

Кроме этого, дано объяснение существующей зависимости от частот СВЧ поля температурных границ областей существования низкотемпературного и высокотемпературного спектра.

14. В интервале от нуля до 10 кбар изучено влияние всестороннего давления на спектр АФМР ромбического антиферромагнетика с взаимодействием Дзялошинского $(\text{C}_2\text{H}_8\text{NNH}_9)_2\text{CuCl}_4$. Исследование проведено в широком диапазоне магнитных полей и частот СВЧ поля, позволяющем получить как межслоевое обменное взаимодействие H'_E , так и полный набор полей анизотропии, описывающих спектр АФМР $(a_y, b_y, a_z, b_z, H_d)$.

15. Показано, что зависимость спектра АФМР от давления определяется изменением межслоевого обменного взаимодействия H'_E и изменением полей b_y, a_z, b_z . Вклад изменения $a_y - b_y, H_d$ в спектр АФМР меньше погрешности экспериментальных измерений.

16. Экспериментально изучено проявление в спектре АФМР изменения оси легкого намагничивания, вызванного действием на кристалл всестороннего давления. Действие всестороннего давления приводит к уменьшению поля анизотропии b_y , что обуславливает уменьшение анизотропии спектра АФМР в плоскости (ab) . При давлении $P_C = 8,3$ кбар параметр b_y обращается в ноль и антиферромагнетик $(\text{C}_2\text{H}_8\text{NNH}_9)_2\text{CuCl}_4$ превращается в легкоплоскостной.

17. Впервые экспериментально обнаружена и изучена энергетическая щель в спектре АФМР в окрестности ориентационного фазового перехода типа спин-флип. Энергетическая щель обусловлена спонтанной деформацией кристалла, возникающей в результате наличия магнитоупругого взаимодействия. Проведена

оценка элемента магнитоупругого взаимодействия, который определяет механизм образования щели в ромбическом антиферромагнетике $(\text{Ca}_2\text{H}_2\text{NH}_2)_2\text{CuCl}_4$.

18. Предложена новая методика измерения сдвига резонансных линий спектра магнитного резонанса, вызванного действием осевого давления. Методика основана на принципе автоматической стабилизации резонансных условий и позволяет на порядок повысить точность измерения относительного сдвига линии магнитного резонанса.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ РАБОТЫ ОТРАЖЕНЫ В ПУБЛИКАЦИЯХ

1. Васюков В. Н., Цинцадзе Г. А. Расчет спектра иона Ca^{2+} во фторосиликате цинка и его зависимости от гидростатического давления. // ФТТ. - 1977. - 19, №6. - с. 1840-1842

2. Васюков В. Н., Лукин С. Н., Цинцадзе Г. А. Изучение кристаллического поля парамагнитного кристалла методом одноосного сжатия. // ФНТ. - 1977. - 3, №11. - с. 1477-1479

3. Васюков В. Н., Лукин С. Н., Цинцадзе Г. А. Влияние искажения ближайшего окружения на знак параметра начального расщепления спинового мультиплетта примесного парамагнитного иона. // ФТТ. - 1978. - 20, №8. - с. 2260-2263

4. Васюков В. Н., Лукин С. Н., Цинцадзе Г. А. Влияние одноосного сжатия на спектр ЭПР иона в S-состоянии в кристалле фторосиликата цинка. // ФТТ. - 1979. - 21, №6. - с. 1902-1904

5. Васюков В. Н., Лукин С. Н., Цинцадзе Г. А. Спинфононное взаимодействие в тригональном кристалле. // ЖЭФ. - 1979. - 77, №4(10). - с. 1544-1555

6. Васюков В. Н., Лукин С. Н., Цинцадзе Г. А. Изучение связи параметров спинового гамильтониана и строения парамагнитных центров ионов Ca^{2+} в тригональных кристаллогидратах методом ЭПР при осевом и всестороннем сжатиях. // В сб.: Физика и техника высоких давлений. - 1982. - вып. 8. - с. 32-39

7. Васюков В. Н., Лукин С. Н., Цинцадзе Г. А. Влияние примесного иона на формирование геометрии его ближайшего окружения. // ФТТ. - 1982. - 24, №11. - с. 3501-3503

8. Васюков В. Н., Журавлев А. В., Лукин С. Н., Телепа В. Т. Магнитный резонанс в $(\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_3)_2\text{CuCl}_4$ в области низких частот. // ФТТ. - 1983. - 9, №4. - с. 429-432

9. Васюков В. Н., Лукин С. Н. Влияние осевого сжатия на спектры ЭПР ионов Cr^{3+} в $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. // ФТТ. - 1983. - 25, №10. - с. 3151-3153

10. Васюков В. Н., Журавлев А. В., Лукин С. Н., Пашкевич Ю. Г., Соболев В. Л., Телепа В. Т. Особенности антиферромагнитного резонанса в ромбических антиферромагнетиках с взаимодействием Дзялошинского $(\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_3)_2\text{CuCl}_4$. // ФТТ. - 1984. - 26, №5. - с. 1297-1305

11. Vasyukov V. N., Lukin S. N., Telepa V. T. Deformation of AFMR line by the RF field power. // Phys. stat. sol. (a). - 1984. - 94, №1. - p. 223-227

12. Васюков В. Н., Лукин С. Н. Строение парамагнитного комплекса $(\text{Fe} \cdot 6\text{H}_2\text{O})^{2+}$ в $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. // Журнал структ. химии. - 1984. - 25, №6. - с. 62-65

13. Васюков В. Н. Приставка к спектрометру РЭ-1306 для исследования влияния осевого сжатия на спектры э. п. р. // ПТЭ. - 1984. - №4. - с. 117-118

14. Васюков В. Н., Лукин С. Н., Телепа В. Т. Аномальная зависимость от давления спектра АФМР $(\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_3)_2\text{CuCl}_4$. // ФТТ. - 1985. - 11, №1. - с. 96-98

15. Васюков В. Н., Лукин С. Н. Спектр ЭПР ян-теллеровской системы при осевом сжатии кристалла. // ФТТ. - 1985. - 27, №4. - с. 1056-1061

16. Васюков В. Н., Лукин С. Н. Влияние всестороннего сжатия на спектр ЭПР ионов Cr^{3+} в $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. // ФТТ. - 1985. - 27, №7. - с. 1947-1952

17. Васюков В. Н., Самсонова Г. Я., Цинцадзе Г. А. Влияние осевого давления на спектр ЭПР иона Mn^{2+} в кристалле $\text{ZnTiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. // ФТТ. - 1986. - 28, №3. - с. 808-812

18. Vasyukov V. N. Dependence of the low temperature EPR spectrum of Cu^{2+} ion on the microwave field frequency and temperature. // Phys. stat. sol. (b). - 1986. - 137, №2. - p. 623-631

19. Васюков В. Н., Самсонова Г. Я. Влияние всестороннего сжатия на спектр ЭПР ионов Fe^{3+} в $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. // ФТТ. - 1988. -

30. №6. - с. 1899-1901

20. Васюков В. Н., Изотов А. И., Пашкевич Ю. Г., Телера В. Т. Спектр АФМР и энергетическая щель ромбического антиферромагнетика в окрестности спин-флип перехода. // ФТТ. - 1989. - 31. №6. - с. 139-143

21. Васюков В. Н., Телера В. Т. Изменение спектра АФМР $(\text{C}_2\text{H}_8\text{NH}_3)_2\text{CuCl}_4$ под действием всестороннего давления. // ФТТ. - 1990. - 32. №1. - с. 49-53

22. Васюков В. Н. Влияние всестороннего давления на межслоевое обменное взаимодействие и поля анизотропии кристалла $(\text{C}_2\text{H}_8\text{NH}_3)_2\text{CuCl}_4$. // ФТТ. - 1991. - 33. №3. - с. 820-823

23. Васюков В. Н., Прохоров А. Ю. Деформация кристаллической структуры $\text{ZnSiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и орбитально-решеточное взаимодействие. // ФТД. - 1993. - 3. №3. - с. 33-37

24. Васюков В. Н. Приставка к спектрометру ЭПР для изучения влияния осевого давления. // ПТЭ. - 1994. - №2. - с. 88-90

25. Васюков В. Н., Сухаревский Б. Я. Спектр вибронных состояний ян-теллеровского иона. // ФНТ. - 1994. - 20. №8. - с.

26. А. с. 1218322 СССР, МКИ³ G 01 m 27/78. Способ определения знака начального расщепления спинового мультиплетта парамагнитного иона. / Васюков В. Н., Лукин С. Н. // Открытия. - Изобретения. - 1986. - №10. - с. 222

27. А. с. 1479858, МКИ⁴ G 01 m 24/00. Способ ориентирования магнитного поля радиоспектрометра. / Васюков В. Н., Телера В. Т. // Открытия. Изобретения. - 1989. - №18. - с. 176

28. Васюков В. Н. Переход спектра ЭПР ян-теллеровского иона Cu^{2+} от низкотемпературной формы к высокотемпературной. // В кн.: Всесоюзная конференция по магнитному резонансу в конденсированных средах (Казань, июнь 1984): тез. докл. - часть III. - с. 83

29. Васюков В. Н., Самсонова Г. Я., Цинцадзе Г. А. Искажение кристалла в окрестности парамагнитной примеси. // В кн.: XI Всесоюзная конференция "Координационная химия и спектроскопия твердого тела". (Свердловск, февраль 1986): тез. докл. с. 12

30. Васюков В. Н., Телера В. Т. Высокочастотные свойства антиферромагнетика $(\text{C}_2\text{H}_8\text{NH}_3)_2\text{CuCl}_4$ при высоком всестороннем и осевом давлениях. // В кн.: XI Международная конференция

МАРИВД "Высокие давления в науке и технике" (Киев, июль 1987): тез. докл. с. 76-77

31. Васюков В. Н., Телера В. Т. Спектр АФМР при осевом и всестороннем давлении. // В кн.: Международная школа по магнитному резонансу IX AMPERE SUMMER SCHOOL (Новосибирск, сентябрь 1987): тез. докл. с. 155

32. Vasyukov V., Telera V. High-frequency properties of antiferromagnet $(C_{22}H_{18}N_{10})_2CuCl_4$ at high uniform and axial pressure. // Proceedings XI AIRAPT International conference "High pressure science and technology" (Kiev, 1989): vol. 3. - p. 140-145

33. Васюков В. Н. Легкоосный антиферромагнетик в качестве датчика ориентации внешнего магнитного поля. // В кн.: VII Всесоюзная научно-техническая конференция "Проблемы магнитных измерений и магнитоизмерительной аппаратуры. (Ленинград, октябрь 1989): тез. докл. - часть II. - с. 224-225

34. Васюков В. Н., Изотов А. И., Пашкевич Ю. Г., Телера В. Т. Энергетическая щель квазидвумерного антиферромагнетика в окрестности спин-флип перехода. // В кн.: XXVI Всесоюзное совещание по физике низких температур. (Донецк, июнь 1990): тез. докл. - т. 2. - с. 137-138

35. Васюков В. Н. Изменение полей анизотропии и межслоевого обменного взаимодействия кристалла $(C_{22}H_{18}N_{10})_2CuCl_4$, вызванное всесторонним давлением. // В кн.: XII Всесоюзная школа-семинар по магнитному резонансу. (Кунгур, октябрь 1991): тез. докл.

36. Васюков В. Н., Фичичян В. П. Влияние всестороннего давления на спектр АФМР квазидвумерного антиферромагнетика. // В кн.: XIX Всесоюзная конференция по физике магнитных явлений. (Ташкент, сентябрь 1991): тез. докл. - часть 2. - с. 181

37. Васюков В. Н. Орбитально-решеточное взаимодействие иона Ni^{2+} в $ZnSiF_6 \cdot 6H_2O$. // В кн.: VI Научный семинар "Физика магнитных явлений". (Славяногорск, май 1993): тез. докл. с. 120

38. Васюков В. Н. Автоматическое измерение сдвигов линий магнитного резонанса. // В кн.: VI Научный семинар "Физика магнитных явлений". (Славяногорск, май 1993): тез. докл. с. 196

39. Васюков В. Н., Сухаревский Б. Я. Механизм перехода от

низкотемпературного спектра ЭПР ян-теллеровского центра к высокотемпературному. // В кн. VII Научный семинар "Физика магнитных явлений". (Славяногорск, май 1994): тез. докл. с. 8

Vasyukov V.N. "Interaction of magnetic ions with crystal deformations".

The thesis (in manuscript form) is submitted for a Doctor Degree in Physical and Mathematical Science, specialty 01.04.11 (Magnetic Phenomenons Physics).

Kharkov State University, Kharkov, Ukraine, 1994.

In the dissertation influence of external pressure on the magnetic resonance spectrum used for investigation of the crystal distortion which is caused by the influence of magnetic admixture. It is shown, that reason of distortions is orbit-lattice interaction.

A new mechanism of forming EPR spectrum of Jahn-Teller ion with Γ_8 ground state is presented. It is shown that the temperature change of EPR spectrum is defined with changing of population of a big number of weakly split vibronic states. The proposed model explains some of experimental peculiarities of Cu^{2+} ion EPR spectrum.

The appearance in AFMR spectrum of the Morin type phase transition induced by uniform pressure; experimentally discovered energy gap in AFMR spectrum near the spin-flip transition field was studied for the first time.

Materials of this dissertation are presented in 39 scientific papers.

Васюков В. М. "Взаємодія магнітних іонів з деформаціями кристалу"

Дисертація у формі рукопису на здобуття наукового ступеня доктора фізико-математичних наук за спеціальністю 01.04.11 - фізика магнітних явищ. Харківський державний університет, Харків, 1994.

В дисертації вперше вивчення дії зовнішнього тиску на спектр магнітного резонансу використано для дослідження спотворень кристалу, що викликані проникненням магнітного

Ав 31.648

домішку. Показано, що причиною спотворень є орбітально-граткова взаємодія.

Запропонований новий механізм формування спектру ЕПР Ян-теллери вського іону з основним G_0 станом. Показано, що температурна зміна спектру ЕПР визначається зміною заселеностей великої кількості слабо розщеплених між собою вібронних станів. В рамках запропонованої моделі дано пояснення ряду особливостей спектру ЕПР іону Cu^{2+} , які спостерігаються експериментально.

Вперше експериментально вивчено прояв в спектрі АФМР фазового переходу типу Моріна, індукованого всебічним тиском; експериментально виявлена енергетична щільність в спектрі АФМР в області поєднання магнітних підґраток.

Матеріали дисертації базуються на 39 надрукованих наукових роботах.

Ключові слова: Магнітний резонанс, тиск, ефект Ян-Теллера, магнітопружна взаємодія, спин-фононна взаємодія, орбітально-граткова взаємодія.

Ав 31.648

Ответственный за выпуск М. А. Белооголовский

Подписано к печати 24. II. 94

Формат 60×84/16. Уч.-изд. л. 2. 0

Тираж 100 экз. Заказ 45

Роталпринт ІЗП НАН України

340048, Донецьк - 48, ул. Университетская, 77.