

## ВВЕДЕНИЕ

Исследования строения кристаллических структур, природы фазовых переходов за последнее время вышли на качественно новый уровень. Благодаря теоретическим и экспериментальным работам был сформулирован универсальный подход к описанию фазового состояния на основе решения дискретных моделей теории поля. На языке теории взаимодействующих на узлах гармонической решетки спинов были обнаружены и исследованы нелинейные решения в виде фермионов. При этом, как оказалось, система может быть представлена нормальными фермионными модами. Теория мягкой моды, конденсация Гольдстоуновского бозона, является лишь частным случаем решения в виде одночастичного фермионного состояния - например, солитона или спиновой волны.

Теоретические и экспериментальные исследования, выполненные для магнетиков во внешнем поле и учитывающие только спин-спиновое взаимодействие в рамках моделей с различной размерностью, показали, что поведение системы определяется не только спиновой и пространственной размерностью системы, но необходимо учитывать значительный радиус межспинового взаимодействия. Было установлено, что в этом случае имеются классы решений в виде длиннопериодических структур, наблюдаемых и экспериментально.

В последние годы были открыты и исследованы соединения с волнами зарядовой плотности, квазиодномерные органические полупроводники и диэлектрики, в которых было обнаружено упорядочение различных элементов структуры схожее с длиннопериодической формой магнетиков.

В отличие от магнитных систем в диэлектрических кристаллах на первый план выходит диполь-дипольное взаимодействие и размерность спиновой переменной уступает место псевдоспиновому упорядочению химических связей. В кристаллических диэлектриках со структурой типа  $b\text{-K}_2\text{SO}_4$  впервые были обнаружены фазы с несоразмерной, по сравнению с исходной, периодичностью образца. Из рентгеноструктурных данных следовало, что появляющиеся сверхструктурные рефлексы могут характеризоваться температурно зависимым параметром несоразмерности.

Изменение локального окружения структурных единиц в фазах с такими особенностями оптимальнее всего наблюдать по изменению электрического поля, либо его составляющих. Поэтому метод ядерного квадрупольного резонанса (ЯКР), наблюдаемый на ядрах с квадрупольным моментом и зависящий от градиента электрического поля на исследуемом ядре, является оптимальным при исследовании несоразмерных структур. Ядра  $\text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$  в кристаллах из семейства  $\text{A}_2\text{BX}_4$ , занимают удобное структурное положение и позволяют получить первичную информацию о возникновении структурной несоразмерности, типе фазового перехода, особенностях модуляции.

С участием автора были выполнены одни из первых подобных исследований, в том числе и под воздействием высокого гидростатического давления. Привлечение последнего, как дополнительного параметра, позволяет получить новую нетривиальную информацию о несоразмерной фазе.

В задачи данной диссертации включены исследования методом квадрупольного резонанса ядер галогенов (Cl, Br, J), и другими методами, кристаллов семейства  $b$ - $K_2SO_4$  со структурной несоразмерностью. Выяснение особенностей изменения спектральных параметров резонанса при фазовых переходах, преобразований симметрии, анализ локального окружения исследуемых ядер и его трансформации в различных соединениях этого ряда при изменении температуры и высокого гидростатического давления. Исследование процессов спиновой динамики. В комплексе с другими методами анализ изменения симметрии кристаллов при структурных фазовых переходах.

## **Глава 1. Несоразмерно модулированные фазы в диэлектриках со структурой типа $b$ - $K_2SO_4$ .**

### **§1.1. Теории фазовых переходов и несоразмерные фазы.**

Фазовый переход принято называть структурным, когда изменяется кристаллографическая структура вещества. Симметрия кристаллической решетки, как известно, в общем случае описывается 230 симорфными пространственными группами. Изменение симметрии кристалла при фазовом переходе представлялось, до недавних пор, в рамках теории Ландау-Девоншира, как изменение, некой функции, называемой параметром порядка, путем утраты части элементов симметрии и понижением первоначальной симметрии  $G_0$  до симметрии некоторой подгруппы  $G_1$  группы  $G_0$ .

С точки зрения атомной структуры кристалла это означает, что атомы в несимметричной фазе  $G_1$ , смещены относительно равновесных положений, занимаемых ими в высокосимметричной фазе. Структура новой фазы  $G_1$ , является суперпозицией смещений, отвечающих замороженной мягкой моде и структуре фазы  $G_0$ . Следовательно структура новой фазы однозначно определяется структурой исходной фазы и вектором мягкой моды (симметрией мягкой моды).

Согласно теории Андерсона [1], фазовые переходы вызваны неустойчивостью кристалла относительно некоторых его нормальных мод в высокотемпературной фазе. Частота этой моды уменьшается при приближении к критической температуре  $T_i$ , а восстанавливающая сила для смещений, отвечающих такой моде, стремится к нулю до тех пор, пока фонон не конденсируется на границе устойчивости. Следовательно, статические смещения атомов при переходе из фазы  $G_0$  к  $G_1$  фазе представляют собой замороженные смещения колебательной моды, отвечающей мягкому фонону ( $q_s$ ).

Однако, такая концепция применима, когда смещения атомов из высокосимметричных положений малы (фазовые переходы типа смещения) и становится менее полезной при значительных смещениях (фазовые переходы типа порядок-беспорядок).

В последнем случае структурные преобразования принято описывать в рамках моделей Изинга, где рассматриваются крупномасштабные движения и вводятся (псевдо)спиновые переменные, описывающие положение атомов или их групп. Результаты этого подхода в общем виде сводятся к тому, что фазовый переход осуществляется при волновом векторе  $q_s$ , которому отвечает максимум

**взаимодействий**  $J(q)$  между объектами изинговских узлов.

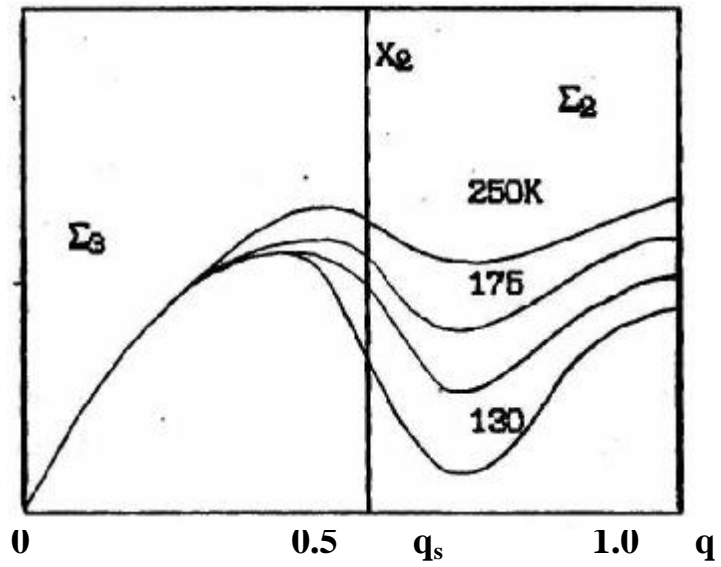
Параллельно - развитию теории предпринимались значительные экспериментальные усилия по изучению микроскопической природы структурных фазовых переходов. Наиболее известны результаты классического исследования температурных зависимостей  $q_s$  в  $b\text{-K}_2\text{SO}_4$  [2]. Методом нейтронской дифракции на этом кристалле были сняты дисперсионные кривые  $q(\omega)$  при разных температурах Рис.1.1. Температурная зависимость  $q$  для  $S_2$  моды указывает, что волновой вектор  $q_s$  может иметь значения между нулем и волновым вектором на Границе зоны Бриллюэна. В этом случае значение  $q_s$ , отвечающее минимуму дисперсионной кривой, не фиксировано симметрией и обычно зависит от температуры.

Изменение структуры кристалла в этом случае определяется симметрией высокотемпературной фазы  $G_0$ , после которой следует Некоторая предпереходная область, соответствующая смягчению моды, ответственной за фазовый переход при  $T_i$ . Ниже  $T_i$  имеется фаза, где минимум мягкой моды изменяется вблизи симметричной точки обратного пространства  $G^*$ , и, когда  $q_s$  точно соответствует  $G^*$ , при  $T_c$  происходит переход в низкосимметричную структуру. Фаза между  $T_i$  и  $T_c$  получила название, несоразмеренной, т.к. значения волнового вектора  $q_s$ , при его непрерывном изменении, могут принимать иррациональные значения, что соответствует бесконечно большой элементарной ячейке кристалла. В этом случае кристалл представляется трехмерно-периодической структурой, где на какую-либо внутри кристаллическую функцию в одном или нескольких направлениях наложена длинноволновая пространственная модуляция, период которой в общем случае не кратен периоду элементарной ячейки высокосимметричной фазы. Смещение ядер от симметричных положений и функция параметра порядка, в этом случае, могут быть представлены разложением по собственным векторам мягкой моды [2,3]:

$$u_{lkp} = \left\{ \underset{\lambda}{\overset{\circ}{a}} A_{\lambda}^{\prime} \times e_k^1 + \underset{\lambda}{\overset{\circ}{a}} A_{\lambda} \times [e \times X(lk)] \right\} \times \exp 2\pi i (qx_l + \varphi) \dots (1.1.)$$

где  $e_k^1$  - собственные вектора неприводимого представления  $G^*$ ;  $A^{\prime}$ ,  $A$  - амплитуды собственных векторов;

$\hbar\omega$ , МэВ



$d$  (в ед.  $a^*$ )

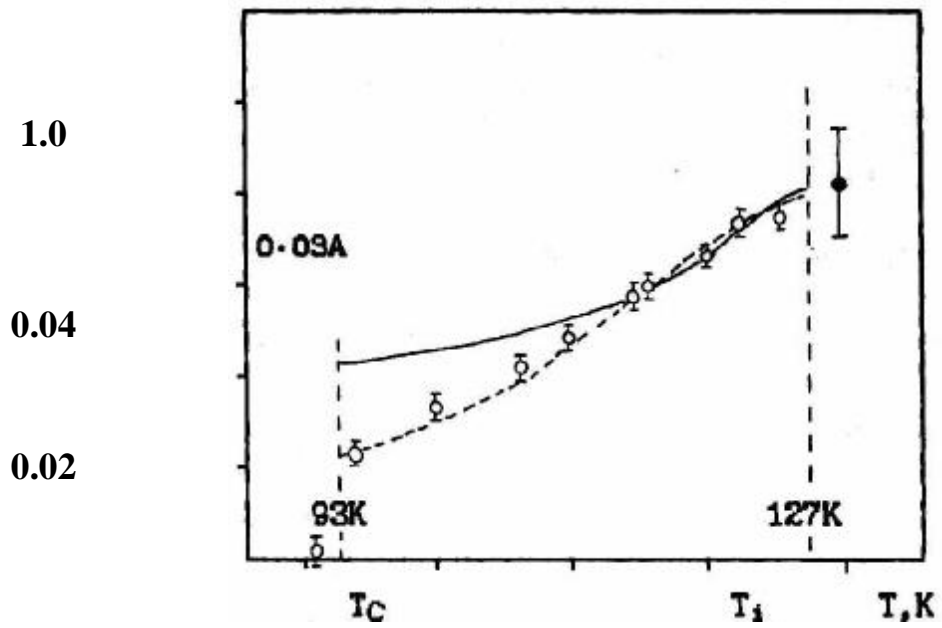


Рис.1.1. Дисперсионные кривые для мягкой моды в  $K_2SeO_4$  при различных температурах и зависимость  $q_s = 1/3(1-\delta) \times 2\pi/a$

$X(k)$  - положение 1-го атома, относительно центра масс  $k$ -ой группы, в  $p$ -ой элементарной ячейке;  $j$  - фаза волны модуляции.

Анализ взаимодействия атомов во внешнем периодическом потенциале показал [4,5], что период структуры закрепляется на соразмеренном значении и истинно несоразмеренная фаза не реализуется. Результирующий волновой вектор, в зависимости от "давления", изменяется непрерывно, но неаналитически. Для этого странного поведения, математики придумали очень оригинальное название - "Devil's Staircase" (дьявольская или сатанинская лестница) [5]. Однако первоначально не было надежды исследовать различные типы неаналитического поведения численно, и тем более с помощью эксперимента.

В дополнение к теории Обри [5,6], в работах [7,8,9], для описания перехода от несоразмеренной ( $J_0$ ) к соразмерной фазе были введены «доменные» стенки или теория солитонов и развита идея Макмиллана в рамках моделей Изинга с солитонами, фазонами и "чертовой лестницей".

Результаты Макмиллана, сводятся к тому, что переход из  $J_C$  в соразмерную фазу можно представить через солитоноподобную картину смещений атомов структуры, описываемую солитонной (доменной) стенкой:

$$u = A \cos j(x); j(x) = k/p \arctg(\exp(-ax/p)) \quad (1.2)$$

Эти стенки отделяют области с разными значениями фазовых сдвигов атомов  $j(x) = 2\pi p$ ;  $p = 1, 2, \dots, k$ . Форма фазовой функции в несоизмеримой (несоразмерной) фазе определяется выражением:

$$j(x) = j_0 + \frac{2\pi m}{p} j(x - mb) \quad (1.3)$$

где  $j_0$  - фазовый сдвиг;  $b$  - расстояние между стенками,  $m = 1, 2, 3, \dots, p$ .

При уменьшении температуры уменьшается ширина солитонной стенки  $a^{-1}$  и происходит непрерывный переход в соразмерное состояние. Параметром порядка в этом случае является число солитонов.

В реальных кристаллах, если ширина солитона составляет несколько периодов решетки, центру солитона энергетически выгодней располагаться в определенной точке элементарной ячейки [10]. В этом случае, при переходе к конечному симметричному состоянию, система будет испытывать последовательность фазовых переходов первого рода, пока не будет достигнута основная фаза с  $p = k$ . Кроме того, часто имеется несколько звезд волновых векторов, обуславливающих существование несоразмерных стенок различных типов, и могут осуществляться переходы между различными конфигурациями солитонной структуры.

Имеются и другие виды нелинейных численных решений (кинки, вобблеры и др.), описывающих форму смещений атомов в несоразмерной фазе. Например в  $\text{NaNO}_2$ , структура представляется почти плоскими волнами, и вплоть до  $T_C$  отсутствуют гармоники несоизмеримого волнового вектора [11].

Идеи МакМиллана были развиты Янсоном [8], Обри [12] и Баком [13]. Эти авторы исследовали поведение солитоноподобных решений в дискретной задаче Изинго-подобных систем с учетом взаимодействия до третьих соседей (ANNNI -

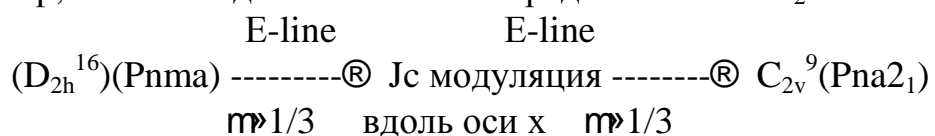
модели). В этом случае величина отклонения волнового вектора  $q_d = (1-d)c^*/3$  от соразмеренного значения может быть представлена с помощью рационального числа  $x=M/N$ , а структура решений (ступеней "чертовой лестницы") может быть связана с симметрией взаимосвязанных подрешеток, с симметричными ограничениями на значения чисел  $N$  и  $M$ . Тогда при переходе из высокосимметричной  $G_0$  в низкосимметричную фазу  $G_i$ , между ними на фазовой диаграмме имеется область, где структура представлена каскадом промежуточных длиннопериодических или несоразмерных состояний с дискретным или непрерывным изменением волнового вектора  $q_d$  (Рис.4.38 и 4.39). При этом области существования этих состояний очень чувствительны к внешнему (теоретическому) воздействию.

К этому времени состояние теории симметрии было достаточным, чтобы приложить ее результаты для классификации всевозможных теоретических типов несоразмерных структур [15] и систематизировать их по различным классам несоразмерных пространственных групп в рамках теории суперсимметрии [16].

Правила преобразования теории суперсимметрии позволяют указать направления преобразования и допустимые типы симметрии несоразмерных структур, которые могут быть реально реализованы в каждом Фёдоровском классе кристаллической структуры.

В качестве иллюстрации приведем схему возможных направлений изменения симметрии для решетки Бриллюэна высокосимметричной группы  $D_{2h}^{16}(Pnma)$ , Рис.1.2. В кружочках индексированных цифрами экспериментально реализуются мягкие моды для кристаллов 1)  $Tb_2(MoO_4)_3$ ,  $k_m = p(110)$  2)  $RbD_3(SeO_3)_2$ ,  $k_z = p(001)$  3)  $K_2SeO_4$ ,  $k = 2p(m00)$   $m \gg 1/3$ . В работе [18] представлена схема указывающая пути возможных симметричных преобразований структуры  $Pnma(D_{2h}^{16})$ .

Из экспериментальных данных установлено, что последовательность фазовых переходов в кристаллах с высокосимметричной группой симметрии  $Pnma$  со структурой  $b-K_2SO_4$  определяется смягчением дисперсионной кривой вдоль  $S$  линии. Имеется четыре неприводимых представления  $S_1, S_2, S_3, S_4$  этой группы. В  $K_2SeO_4$ , например, мягкая мода связывается с представлением  $S_2$ :



Позже в других соединениях семейства  $A_2BX_4$  со структурой типа  $b-K_2SO_4$ , были установлены другие возможные последовательности преобразования симметрии, которые определяются другим базисом неприводимых представлений группы  $D_{2h}^{16}$  (Табл. 1.1).

С учетом возможности экспериментального наблюдения поведения типа "дьявольская лестница" или для учета влияния сопутствующих и вторичных параметров порядка, при анализе экспериментальных структурных данных необходимо знать всевозможные разрешенные симметрией пути преобразования структуры, с учетом четности или нечетности отношения  $x = N/M$  в случае длиннопериодических структур. Анализ выполненный в работах [17,18], указывает все возможные подгруппы генерируемые представлениями  $S_i, L_i, G$

Вышеупомянутые теории твердого тела основаны на адиабатическом или Борна-Оппенгеймера приближении, когда кинетической энергией ядер  $T(R_n)$  фактически пренебрегают. Однако, как показывают последние экспериментальные исследования [23], характеристические времена ядерных движений могут быть сравнимы с электронными. Возникающие в этом случае вибронные взаимодействия, даже в случае смешанных синглетных состояний, приводят к Ян-Теллеровским искажениям, которые в кристаллической системе могут явиться источником дипольной неустойчивости и объяснить природу сегнетоэлектричества[22]. С точки зрения вибронной теории постулаты мягкой моды являются следствиями кооперативного псевдо-эффекта Яна-Теллера.

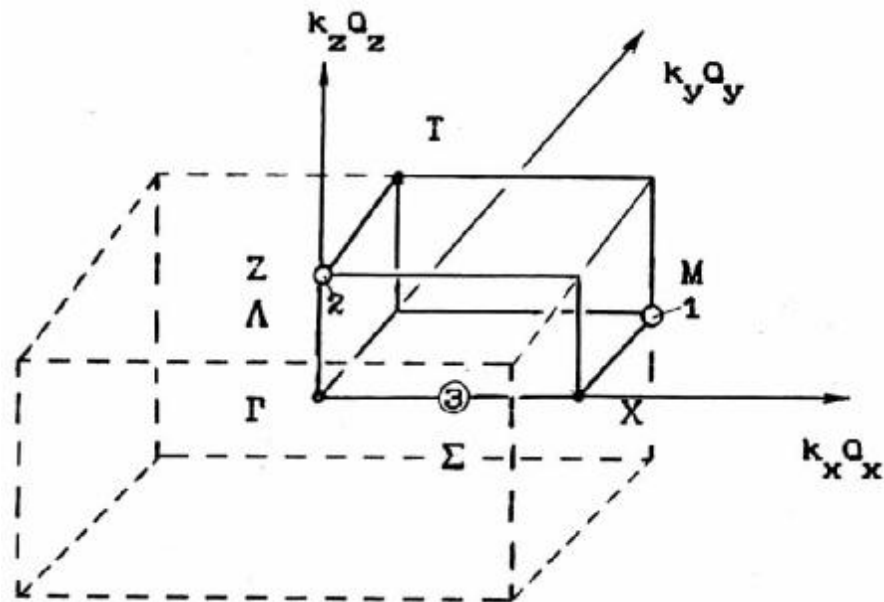
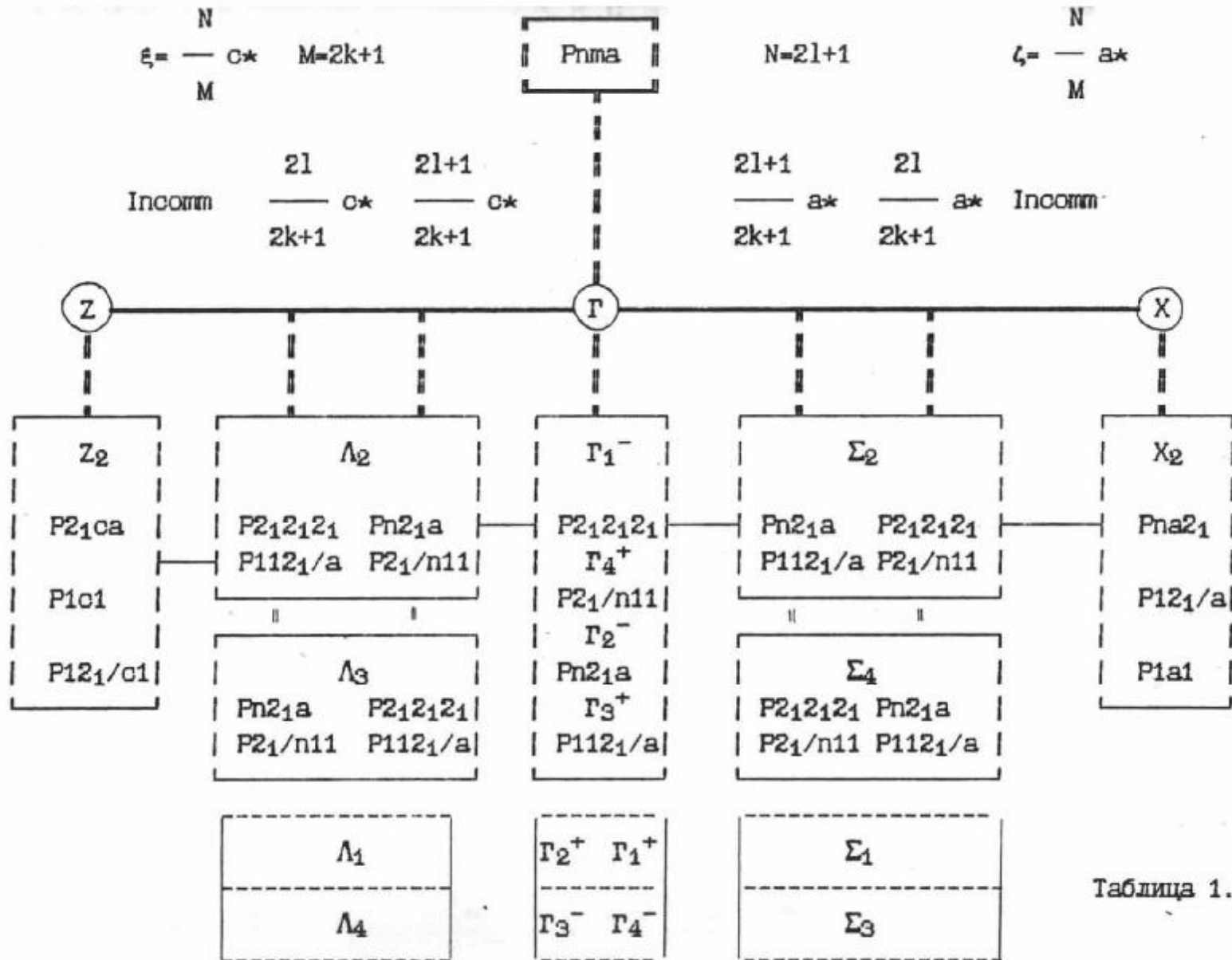


Рис.1.2. Симметричные точки и направления решетки Бриллюэна группы  $D_{2h}^{16}$  ( $Pnma$ ).





В рамках этой теории может быть объяснена и природа несоизмеренного состояния в диэлектрических кристаллах. Взаимодействие электронных или ядерных состояний приводит к взаимодействию псевдомягких фононных мод разной симметрии, локализуемых вблизи различных симметричных положений обратной решетки [8,94]. В высокотемпературной фазе  $G_0$  эти моды не взаимодействуют, но ниже по температуре резонансное взаимодействие будет определять две компоненты структуры, смещенные по фазе. С точки зрения атомного расположения это приведет к взаимодействию двух подрешеток кристалла с разными периодами и реализуется несоизмеренное или мозаично-кластерное состояние.

В последнее время предпринимаются усилия для объединения гипотезы универсальности с кластерной теорией описания фазовых переходов. На этом пути на базе экспериментальных данных заложены основы для теоретического объединения фазовых переходов типа вмещения и типа порядок-беспорядок [19,20]. Появились веские основания считать, что эти переходы различаются лишь по величине вклада от фононных и псевдоспиновых мод. Данная теория рассматривает равновесные конфигурации атомов в прямом пространстве:

$$H = \sum_i \dot{\mathbf{a}}_i \left\{ \frac{1}{2} u^2(l) + V_s \langle u(l) \rangle \right\} \ddot{\mathbf{y}}_i + \frac{c}{2} \sum_i \dot{\mathbf{a}}_i [u(l) - u(l')]^2 \quad (1.4)$$

с одночастичным потенциалом:

$$(1.5) \quad V_s(u) = \frac{A}{2} u^2 + \frac{B}{4} u^4 + \dots$$

-  $u(l)$  - параметр порядка.

В отличие от моделей рассмотренных выше вводится различной степени ангармоничность движения вблизи двухминимумного потенциала. В случае когда величина  $g = V_s^0 / k_B T_C$  (отношение глубины локальной ямы к тепловой энергии) мала, смещение описывается слабозатухающей модой, в противоположном случае мягкая мода сильно передемпфирована, и наблюдается сильно ангармоничное движение атомов в потенциале  $V_s(g > 1)$ . В последнем случае при низких температурах (ниже  $T_C$ ) одна из ям имеет большую населенность. Как показывают численные расчеты, перед  $T_C$  существует предпереходная область, где возникают зародыши (кластеры), структура которых подобна структуре низкотемпературной фазы.

Конечное время жизни и размер скоррелировано движущихся кластеров образуют, отличную от матричного, динамическую структуру, которая проявляется в спектральной функции отклика системы. Методом молекулярной динамики были получены решения уравнений движения с гамильтонианом (4) в виде солитоноподобных нелинейных решений. В случае представления солитонов в виде идеального газа псевдорелятивистских частиц, спектральная функция системы описывается в виде фононного спектра плюс рассеяние обусловленное более медленным движением кластеров (галло, диффузные полосы на рентгенограммах). Когда скорость кластера (или его границы) больше величины изменения его размеров, наблюдается критическое сужение данной спектральной компоненты (центральный пик). Или, в случае смещения, если флуктуации около смещенных квазиравновесных положений велики по сравнению с самими локальными квазиравновесными смещениями.

Уже при небольших флуктуациях, наличие скоррелированно движущихся областей должно приводить к перераспределению вклада в спектральную функцию отклика между квазигармонической частью и частотами ответственными за кластерный масштаб движения.

Таким образом даже в случае смещения ( $g \ll 1$ ) спектральная функция координаты упорядочения  $Q$  совершенно изменяется при  $T_i > T_c$  при понижении  $T$ . Для  $T < T_i$  мягкофононный спектр переходит в рост центрального пика. В системах смещения мягкая мода имеет резонансную природу, хотя и может быть немного демпфирована ( $Re$  и  $Im$  части отличны от нуля). В системах порядок-беспорядок мнимая часть мягкой моды отлична от нуля всегда, а  $Re$  часть лишь при наличии квантово-механического расщепления основного состояния (туннелирование,  $H$ -связи). Кластерная картина при переходе типа смещения допускает кроссовер от режима смещения к режиму порядок-беспорядок при  $T > T_c$ , как результат когерентности атомных движений.

Временные и пространственные корреляционные функции кластеров также имеют существенный масштабный диапазон. Максимальный размер и время жизни ограничено корреляционными длиной и временем, а минимальные значения - размером зародышей и временем их жизни при пороговой температуре развития флуктуации. При наличии в системе причин препятствующих увеличению размеров зародышей, время структурного перераспределения может значительно увеличиться и экспериментально наблюдается полное или частичное замораживание неравновесного состояния системы (стекла). В термодинамическом смысле поверхность свободной энергии системы в микроскопическом пространстве внешних параметров представлена множеством локальных минимумов, разделенных высокими энергетическими барьерами, где длительное время могут существовать долгоживущие метастабильные фазы с перекрытой топологической структурой (квазиэргодическое поведение) [21].

Проблема реализации некоторых элементов структуры кристалла в состоянии типа стекла, в рамках квазиэргодического предположения привела к разработке новых термодинамических подходов при описании фазовых переходов. Квазиэргодическая система при некоторых условиях может эволюционировать различными структурными, зависящими от времени путями, как в мегаскопическом (кластерном), так и макроскопическом смысле. В этом случае также имеется некоторая температура  $T_k$ , разделяющая области с различным типом термодинамического поведения.

## § 1.2 Радиоспектроскопические методы исследования несоразмерно-модулированных структур.

Радиоспектроскопические методы исследования веществ основаны на возбуждении переходов между энергетическими уровнями системы ядерных спинов посредством радиочастотного поля. В случае твердых кристаллических тел взаимодействие радиополя с ядерными или электронными спинами, находящимися в кристаллическом поле атомов представляется в виде:

$$H = H_0 + H_1 + \dots \quad (1.6)$$

где  $H_0$  - гамильтониан взаимодействия спина с электронно-ядерным окружением атомов кристалла,

$H_1$  - взаимодействие о РЧ-полем.

В общем виде, в связи с обычной симметричностью ядерных волновых функций, гамильтониан кристаллического поля атомов  $H_0$  можно представить через разложение в ряд по четным степеням спиновых моментов [19,24]:

$$(1.7) \quad H_0 = \overset{2}{\underset{-2}{\mathbf{a}}} V_2^m Q_2^m + \overset{2}{\underset{-2}{\mathbf{a}}} V_4^m Q_4^m + \dots$$

где  $Q_i$  - операторы связанные с проекцией спиновых операторов;  $V_i^m$ , - коэффициенты, выражающиеся через параметры внутри и межатомных взаимодействий. Симметрия этих коэффициентов, в частности, зависит от симметрии кристаллической решетки и при фазовом переходе в основном определяется симметрией мягкой моды.

В случае ядерного квадрупольного резонанса (ЯКР) рассматривается взаимодействие сферически несимметричного ядра атома с неоднородным электрическим полем электронов окружения. Кулоновская энергия этого взаимодействия имеет вид [25]:

$$H_0 = \iint \frac{\rho_e \rho_n dV_e dV_n}{|r_n - r_e|} \quad (1.8)$$

где  $\rho_e$  и  $\rho_n$  - плотности электронных и ядерных зарядов;  $r_n - r_e$  - расстояние между взаимодействующими объемами зарядов  $dV_e$  и  $dV_n$ . Пользуясь разложением

$$\frac{1}{|r_n - r_e|} = \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^l \overset{2l+1}{\underset{-2l-1}{\mathbf{a}}} \frac{4\pi r_n^l}{(2l+1)r^{l+1}} Y_l^m(\mathbf{q}_n | \mathbf{j}_n) Y_l^{-m}(\mathbf{q}_e | \mathbf{j}_e) \quad (1.9)$$

по сферическим и радиальным функциям и вводя обозначения  $V_i$  для l-го члена разложения потенциала от электронов дипольных моментов ядра

$$V_l^m = \sqrt{4\pi / (2l+1)} \int \frac{\rho_e}{r_e^{l+1}} Y_l^m(\mathbf{q}_e | \mathbf{j}_e) dv_e \quad (1.10)$$

$$Q_l^m = \int \rho_n r_n \frac{r_n}{r_n^{l+1}} Y_l^m(\mathbf{q}_n | \mathbf{j}_n) dv_n$$

и переходя к операторам, получим гамильтониан взаимодействия ядерного электрического момента с атомными электронами в виде (1.7). Ядерное квадрупольное взаимодействие описывается членом

$$H_Q = \overset{2}{\underset{-2}{\mathbf{a}}} V_2^m Q_2^m \quad (1.11)$$

где, как хорошо известно [24], операторы  $Q_2^m$  выражаются через операторы спина ядра  $I, I_z, I_+, I_-$ , а компоненты оператора  $V_2^m$  через компоненты тензора ГЭП  $q_{ab}$ :

$$v_{2^{-m}} = \mathring{a} \sum_{a,b=x,y,z} a_{2^{-m}} q_{ab} d_{ab}^{-m}; \quad , \text{ где } q_{ab} = \frac{d^2}{dX_a dX_b} \mathring{O} \frac{r_{ei}}{r_i} dv_e \quad (1.12)$$

В простейшем приближении рассматривается модель точечных зарядов, колеблющихся вблизи узлов  $r_i$  кристаллической решетки.

$$q_{ab} = \mathring{a} \frac{\mathring{1}^2}{\mathring{1}X \mathring{1}X} e_i = - \mathring{a} \frac{ei(3X_a X_b - d_{ab} r_i^2)}{5} \quad (1.13)$$

Возвращаясь к выражению (1.7), мы видим, что коэффициенты  $V_{2,4}^m$  определяются, в частности характером атомных смещений в кристалле и в общем случае могут быть представлены через статическую и динамическую части этих смещений [19,27]:

$$V_{2,4}^m = \langle V_{2,4}^m \rangle + V_{2,4}^m(t) \quad (1.14)$$

в высокосимметричной фазе большинство из  $V_{2,4}^m$  равны нулю. В искаженной фазе один (или более) из коэффициентов становится отличным от нуля и может быть разложен по степеням параметра порядка  $Q=u$

$$V = V_c + A_1 Q + A_2 Q^2 + \dots \quad (1.15)$$

С учетом флуктуации  $Q$ , выше  $T_i$ :

$$V = V_c + \mathring{a} \sum_k A_1(k) Q(k) + \mathring{a} \sum_k A_2(k_1, k_2) Q(k_1) Q(k_2) + \dots \quad (1.16)$$

Для тензора ГЭП это разложение в более подробной записи с формальным переобозначением символов представляется в виде [19,27]: при  $T > T_i$

$$\langle V_{ij} \rangle = V_{ij}^0(0) + A_{k2} \langle Q^c(k, t) \rangle + \dots \\ \langle V_{ij} \rangle = V_{ij}(0) + S A_{k2} \langle Q^c(k, t) \rangle + \dots \quad (1.17)$$

$$\langle V_{ij} \rangle = \mathring{a} \sum_k A_1(k) \delta Q(k, t) + \mathring{a} \sum_{k1, k2} A_2' \{ \delta Q(k_1) \delta Q(k_2) - \langle \delta Q(k_1) \delta Q(k_2) \rangle \} + \dots$$

при  $T > T_i$

$$\langle V_{ij} \rangle = V_{ij}^0(0) + \mathring{a} \sum_k A_1'(k) \langle Q(k, t) \rangle + \mathring{a} \sum_{k1} A_2' \langle Q(k_1, t) \rangle^2 + \mathring{a} \sum_{k1} A_2 \langle \delta Q(k_1) \delta Q(k_2) \rangle + \dots$$

$$\langle V_{ij} \rangle = \mathring{a} \sum_k A_1(k) \delta Q(k, t) + \mathring{a} \sum_{k1, k2} A_2' \{ \delta Q(k_1) \delta Q(k_2) - \langle \delta Q(k_1) \delta Q(k_2) \rangle \} + \dots$$

где  $Q(q_s - k, t) = \mathring{a} Q(q_s - k, t) \tilde{n} + d Q(q_s - k, t)$  - статическая и флуктуационная части параметра порядка вблизи точки конденсации мягкой моды  $q_s$ . Спектральная функция критической переменной  $Q(k, t)$  имеет вид [19]:

$$G(k, \omega) = \mathring{a} \langle V(k, 0) V(k, t) \rangle \exp\{-i\omega t\} dt$$

(1.18)

и согласно разложению  $V_{ij}(k,t)$  может быть представлена в виде

$$G(k,\omega) = \langle \dot{Q} |V'(k,t)|^2 \rangle v(k,t) \exp\{-i\omega t\} dt \quad (1.19)$$

где  $V(k,0)V(k,t)$  разделен на статическую и временную части. Если временнозависящая часть  $v(k,t)$  является медленной функцией времени, то для волнового вектора  $q_s$  компонента спектральной функции отклика

$$\dot{Q}G(q_s,\omega)d\omega = \langle |V(q_s,t)|^2 \rangle : \langle |Q(q_s,t)|^2 \rangle \quad (1.20)$$

с учетом вкладов по  $k$  вблизи  $q_s$ , форма линии будет иметь вид (с учетом первого члена разложения):

$$\Gamma(\omega) = \dot{a} \langle |Q(k,t)|^2 \rangle g(k,\omega) \quad (1.21)$$

таким образом форма линии отражает форму функции распределения искажений атомной конфигурации, вызванную движением, медленным в масштабе времени радиосигнала. Ширина линии характеризует при этом величину вкладов в среднеквадратичное искажение, обусловленных фурье-компонентами поля смещений с частотами, малыми по сравнению с обратной величиной временного порога разрешения радиосигнала ( $\approx 1/T_{2Q}^*$ ). Если в низкотемпературной фазе наблюдается какое-либо преимущественное колебание около положений, смещенных на некоторую величину  $\pm Q_0(T)$  от высокосимметричного положения, то линия будет состоять из двух компонент. При  $T \gg T_i$   $Q_0 \approx 0$  и расщепление становится малым по сравнению с (медленными) флуктуациями предпереходного упорядочения. В этом случае линия спектра сужается до минимума при достижении верхней границы переходного упорядочения. Когда линейные по  $Q$  члены, сравнимы по величине с квадратичными, то необходимо учитывать также вклад рамановских процессов релаксации в ширину линии. Наконец, необходимо отметить, что форма линии  $\Gamma(\omega)$  определяется всеми волновыми векторами  $k$  фононов. В связи с этим, для анализа результатов необходимо иметь какое-либо модельное представление для  $g(k, \omega)$ .

Выражение (1.17) для преобразования тензора ГЭП вблизи фазового перехода указывает, что из радиоспектроскопических исследований возможно извлечение информации о поведении параметра порядка  $Q(Q_s-k,t)$ . Так уже при  $T > T_i$  измерения  $\langle Q(t) \rangle$  дают возможность оценить временно усредненный квадрат критической координаты, которая в предпереходной области связана с критической динамикой. В частности, это относится к кристаллам, где фазовый переход связывается с увеличением амплитуды флуктуации, обусловленных решеточными колебаниями или либрационными модами. Временно-зависящая часть ГЭП определяется скоростью и типом процессов, с которой спин-решеточная система может обмениваться энергией. Поэтому, как следует из (1.17), возможно изучать микроскопическую динамику критических колебаний, то есть величину изменения флуктуации параметра порядка вблизи  $T_i$ .

С точки зрения радиоспектроскопии вопрос заключается в том, как корректно возбудить спиновую систему и измерить скорость спин-решеточной релаксации,

разделить различные вклады и затем связать измеренные величины с динамикой критического колебания. В случае ЯКР возбуждении ядерной системы осуществляется переменным магнитным полем  $H_1$ . Гамильтониан, описывающий радиочастотное воздействие на систему ядерных спинов, в случае непрерывного зондирования имеет вид:

$$\hat{H}_1 = 2\gamma\hbar I H_1 \cos 2\pi\nu t \quad (1.22)$$

где  $\nu$  - частота РЧ поля,  $\gamma$  - гиромагнитное отношение.

Вероятность перехода в единицу времени между состояниями  $C_k$  и  $C_l$  в этом случае определяется выражением [30,135]:

$$W_{kl} = \eta^{-2} \omega_{kl} Q(\nu) = \eta^{-2} |\langle \chi_k | I^* H_1 | \chi_l \rangle|^2 G(\nu) \quad (1.23)$$

$W_{kl}$ - относительные вероятности переходов,  $G(\nu)$ - функция спектрального распределения резонансной линии. Интенсивность поглощения в условиях резонансного возбуждения зависит от разности населенности уровней, и, при отсутствии насыщения, определяется выражением [26,29]:

$$P_{kl} = \frac{N\nu^3}{\pi(2I+1)\Delta\nu kT} W_{kl} = \frac{n_0 \eta \nu \gamma^2 H_1^2 T}{1 + 2\gamma^3 H_1^3 T_{Q1} T_{Q2}} = \eta \nu n_0 \gamma^2 G(\nu) S_{kl} \quad (1.24)$$

$N$ - число ядер,  $Dn$  - полуширина линии поглощения.

При импульсном возбуждении спиновой системы квантовомеханические операторы зависят от времени и для вычисления амплитуды переходных сигналов обычно используется метод матрицы плотности [30]. В этом случае изменение статического оператора плотности  $S$  описывается уравнением Неймана:

$$\frac{dS}{dt} = \frac{1}{\hbar} [S, H]; H(t) = H_0(t) + H_1(t) + \quad (1.25)$$

$H_0(t)$ - оператор квадрупольного взаимодействия,

$H_1(t)$ - оператор взаимодействия с РЧ полем  $H_1 \cos \nu t$ . Последний оператор равен нулю между импульсами. Решение уравнения (1.25) представляется в виде [31,135]  $S = \mathbf{R}^{-1} s_0 \mathbf{R}$ , где  $\mathbf{R} = \mathbf{R}_I \mathbf{R}_t \mathbf{R}_{II} \mathbf{R}_{t+t}$ .  $\mathbf{R}_I$  и  $\mathbf{R}_{II}$  - решения уравнения Шрёдингера в период действия импульсов (интервалы нутации);  $\mathbf{R}_t$  и  $\mathbf{R}_{t+t}$  - для интервалов свободной прецессии между импульсами.

Разработанные методы решения уравнения (1.25) позволяют рассчитать амплитуду сигналов индукции  $A_t$ ,  $A_{t+t}$  и спинового эхо  $A_{t+t}$  при двухимпульсном возбуждении ядер со спином  $3/2$  [32]. Огибающая спинового эхо, как показано, может быть представлена в виде двух слагаемых - члена пропорционального величине постоянной составляющей и члена соответствующего сигналу индукции, который мал если  $T_{Q2}^* < t < T_{Q2}$  ( $T_{Q2} \ll T_{Q2}^*$ ). Исследования спектральных функций переходных сигналов нам не известны. Однако, при соблюдении определенных спектральных условий, и в частных случаях, обращаясь к непосредственному сравнению, есть основания для выбора таких условий импульсного возбуждения, когда спектральная

форма резонансного отклика будет сопоставима с формой возбуждаемой непрерывным зондированием.

Обратимся к описанию известной феноменологической модели статических и динамических характеристик несоизмеренных фаз [33,34]. В адиабатическом приближении форма резонансной линии описывается выражением [27]

$$\Gamma(\nu) = \int_{-\infty}^{\infty} \dot{O}g(t) \exp(-i\nu t) dt \quad (1.26)$$

где  $g(t) = \left\langle \exp\left\{ \int_0^t \dot{O}(t') dt' \right\} \right\rangle$

что в статическом пределе выглядит как

$$G(n) = \int_0^{\infty} \dot{O} \langle V(t) V(0) \rangle \exp(in t) dt = \int_0^{\infty} \dot{O} g(n - n_c) A(n_c) dn_c \quad (1.27)$$

Если считать, что при фазовом переходе, частота резонансного поглощения ядер может быть разложена в ряд по степеням смещений

$$n_i = n_{0i} + A_{1i} u_i + A_{2i} u_i^2 + A_{3i} u_i^3 + \dots \quad (1.28)$$

где  $u_i$  может быть представлена в виде разложения по собственным векторам мягкой моды (1.1), то для каждого атома сорта  $\mathbf{p}$  можно написать (нелокальное описание) [35]:

$$u_{ip} = u_{0p}^C \cos((x_i)) + u_{0p}^S \sin((x_i)) \quad (1.29)$$

где в приближении плосковолновой модуляции (ПВМ) фаза атомных смещений изменяется как:

$$j(\mathbf{x}) = \mathbf{q}_s \mathbf{x}_p + j_{op}(\mathbf{x}); \quad (1.30)$$

и в солитонном приближении:

$$\varphi(\mathbf{x}) = \varphi_{op} + \frac{2\pi m}{p} + \frac{m}{p} \operatorname{arctg} \{ \exp(-\alpha(x-mb)) \sqrt{p} \} \quad (1.31)$$

Если модуляция длинно-периодическая, то

$$q_s = (1 - \delta) a^* / p = q_c - \frac{N}{M} q_c$$

После подстановки (29) в (28) получим

$$n(\mathbf{X}) = n_0 + n_1 \cos(\psi(\mathbf{x}) + j) + n'_2 + n_2 \cos^2 \psi(\mathbf{x}) + \dots \quad (1.32)$$

$$v(\mathbf{X}) = v_0 + v_1 \cos(\psi(\mathbf{x}) + \varphi) + v'_2 + v_2 \cos^2 \psi(\mathbf{x}) + \dots \quad (1.32)$$

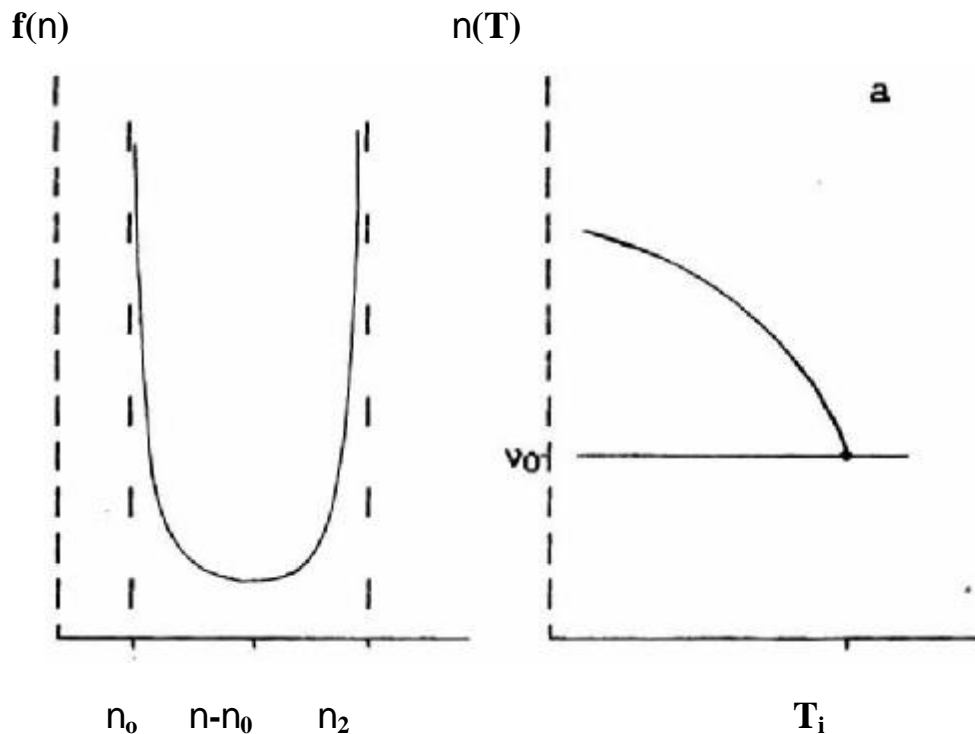
Плотность спектральной функции  $\mathbf{f}(n)$  согласно [33] будет определяться выражением:

$$f(v) = \frac{N}{|\sum_n / \sum_j|} = \frac{N}{(\sum_n / \sum_j)(\sum_y / \sum_x)} \quad (1.33)$$

где  $N$  - число ядер на единице длины в направлении вектора несоизмерной модуляции. В случае длиннопериодической модуляции  $f(n)$  представляет сумму частотных дискретных компонент от каждого узла элементарной ячейки.

Конкретный вид разложения определяется локальной и кристаллической симметрией узла решетки для которого производится разложение, а именно, симметрией электронного окружения и симметрией собственных векторов мягкой моды. Это накладывает ограничения на вид разложения (1.28), и некоторые из коэффициентов  $A_{ki}$  могут быть равны нулю ( $A_1 \neq 0, A_2 = 0$  - линейное разложение,  $A_1 = 0, A_2 \neq 0$  - квадратичное разложение и т.д.).

Анализ функции  $f(n)$  был выполнен для всевозможных случаев разложения  $n(x)$ . Первые результаты были получены в предположении, что резонансная частота  $\nu_{01}$  рабочего ядра зависит только от синфазно смещающихся с ним атомов (локальное описание) [34]. Для иллюстрации на Рис.1.3 представлен вид функций  $f(n)$  и температурное расщепление краевых сингулярностей относительно положения высокосимметричной фазы для квадратичного случая в ПВМ приближении.





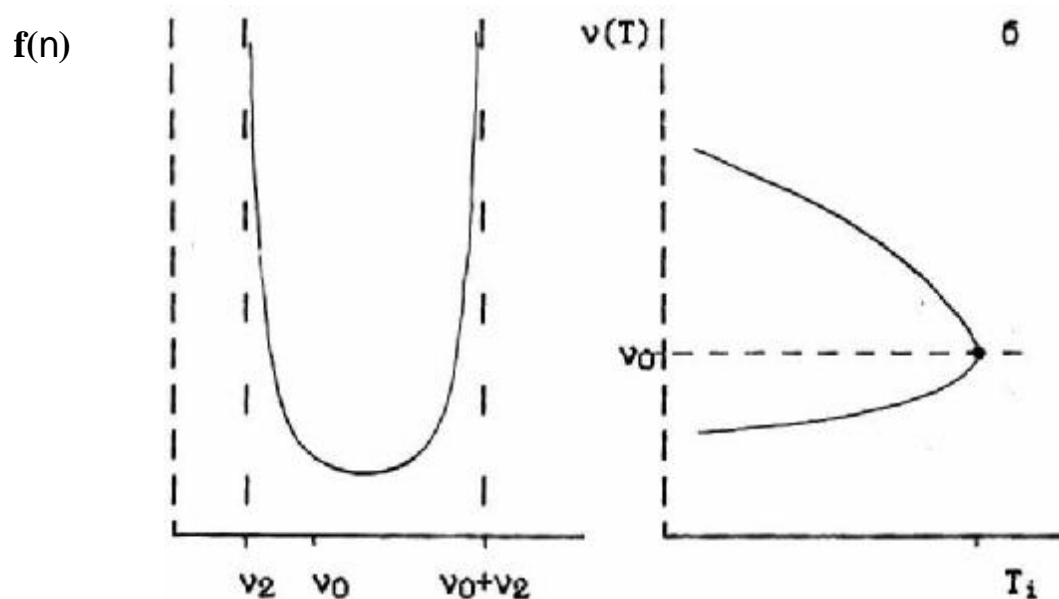


Рис.1.3. Вид функции  $f(n)$  и расщепление частот при  $T_i$  в а) локальном и б) нелокальном случаях.

В дальнейшем, было феноменологически учтено влияние на ГЭП данного ядра смещения атомов близлежащего окружения, связанных с другими собственными векторами мягкой моды (нелокальное описание) [35]. В этом случае удалось достичь большего согласия с экспериментом. С теоретической точки зрения анализировались и вопросы спин-решеточной релаксации ядер в несоразмерных системах [33,35].

Таким образом имеется теоретическая основа для описания резонансных спектров в несоразмерных системах, как в статическом, так и в динамическом аспектах. Задачей экспериментальных исследований является получение данных для сопоставления.

### § 1.3 Экспериментальные исследования соединений семейства $A_2BX_4$ со структурой типа $b-K_2SO_4$ .

К настоящему времени известно несколько сот соединений химического состава  $A_2BX_4$  ( $A=K, Na, Rb, Cs, NH_4 \dots$ ;  $B=Zn, S, Co, Mn, Cd, Mg, Se$ ;  $X=F, Cl, Br, J\dots$ ) с октаэдрической, тетраэдрической, плоской и их искаженными координациями анионов  $X$ , относительно атомов сорта  $A$ . Из 170 различных структур такого состава одной из интересных является структура типа  $b-K_2SO_4$ , где координация анионов близка к тетраэдрической. В последние годы представители этого структурного типа привлекают всеобщее внимание в связи с открытием несоразмерно-модулированных фаз в соединениях  $b-K_2SO_4$  [2],  $Rb_2ZnCl_4$  [39],  $K_2ZnCl_4$  [37],  $Rb_2ZnBr_4$  [38],  $(NH_4)_2ZnCl_4$  [39],  $Cs_2HgBr_4$ [46] и других.

Высокотемпературная фаза  $b\text{-K}_2\text{SO}_4$  является орторомбической и ее пространственная группа  $D_{2h}^{16}(\text{Pnma})$  ( $b > a > c$ ) [40]. Предполагается также, что прафазой этой структуры является неполярная структура с пространственной группой симметрии  $D_{6h}^4(\text{P6}_3/\text{mm}_6)$ . Эта структура наблюдалась выше  $T=745\text{K}$  в  $\text{K}_2\text{SeO}_4$  [58].

На основе структурных исследований в литературе сформировалось мнение, что разнообразие структур в семействе  $\text{A}_2\text{SBHal}_4$ , связано с большой рыхлостью остова ядер галогенов и неустойчивостью катионов А относительно малых возмущений электронной конфигурации анионов, При этом связь А-А' в некоторых случаях уподоблялась связи Н-Н' с двух минимумным потенциалом [128].

Кристаллохимический анализ стабильности структуры  $b\text{-K}_2\text{SO}_4$  [4], выполненный на основе сравнения анионных и катионных радиусов в задаче о плотной упаковке, дает прогноз для области стабильности этой структуры (Рис.1.4). Экспериментальные данные указывают, что наиболее структурно разнообразными свойствами обладают соединения находящиеся на границе устойчивости структуры  $b\text{-K}_2\text{SO}_4$ . Такие соединения при различных внешних воздействиях обнаруживают, как правило, склонность к последовательности фазовых переходов в менее симметричные, в порядке структурной иерархии, фазы. В этой последовательности и реализуются несоразмерно-модулированные структуры. Кроме этого, при анализе кристаллохимических и экспериментальных данных отмечается возможность существования другого вида неустойчивости ионного каркаса, связанного с симметрично несвязанным преобразованием структуры.

Модулированные фазы своим существованием обязаны тонкому балансу внутрикристаллических взаимодействий, который, как показывает опыт, может быть легко нарушен. Предварительные теоретические исследования этих взаимодействий указывают, что и сама модулированная структура может быть представлена последовательностью структур более высокого уровня симметрии. На основе этих результатов физики вправе ожидать открытия новых принципов описания кристаллического состояния и обнаружения неизвестных ранее свойств диэлектрических твердых материалов.

В настоящее время усилия исследователей направлены с одной стороны на поиск и систематизацию различных структур в области несоразмерной фазы и построение обобщенной фазовой диаграммы этих соединений и, с другой стороны, на выяснение новых свойств и возможностей управления этими структурами.

До момента написания этой работы в наибольшей степени были исследованы соединения представленные в таблице 4.4. Все они имеют высокотемпературную фазу с пространственной группой симметрии  $D_{2h}^{16}(\text{Pnma})$  и при понижении температуры испытывают последовательность фазовых переходов. Представленные в таблице соединения можно разбить на три группы в соответствии с симметричным положением в ячейке Бриллюэна точки конденсации мягкой моды: вблизи S-линии, L-линии и C-линии. Несоразмерные фазы, наблюдаемые в данных соединениях, имеют одномерную модуляцию, характеризуемую смещением атомов вдоль **a**, **b** или **c** направлений "прямой" решетки. При понижении температуры наблюдаются последовательности фазовых переходов, между фазами с пространственными группами симметрии, которые в достаточной мере соответствуют схеме разработанной в [18]. Экспериментальные данные представленные в таблице 4.1,

получены с привлечением различных макроскопических и структурных измерений. Все указанные соединения были исследованы радиоспектроскопическими методами. При этом в большинстве из соединений наличие несоразмерной фазы зафиксировано методами ЯКР, ЯМР и ЭПР. Ниже мы остановимся в основном на ЯКР исследованиях, а результаты других резонансных методов будем привлекать лишь по мере необходимости.

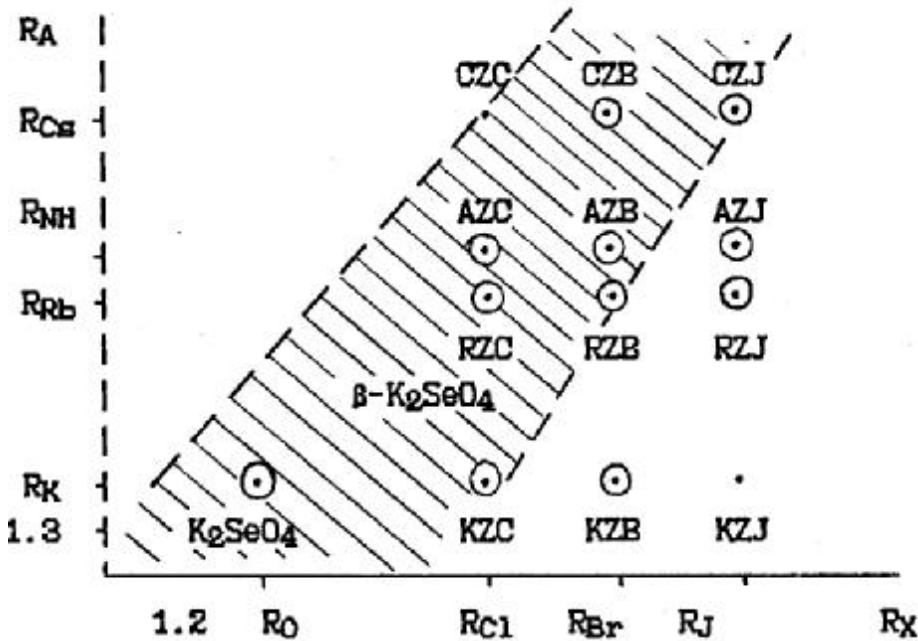


Рис.1.4. Область устойчивости структуры  $b\text{-K}_2\text{SO}_4$  для соединений  $\text{A}_2\text{ZnX}_4$ . (обозначения см. в табл. 3.1)

Как видно из табл.4.1, большинство из ядер атомов соединений имеют ненулевой квадрупольный момент. Однако с практической точки зрения наиболее подходящими являются изотопы галогенов: J, Br и Cl. Ядра двух последних имеют спин 3/2, и, согласно, теории ЯКР могут находиться в двух дважды вырожденных энергетических состояниях [43]:

$$E_{1/2} = \frac{e Q q_{zz}}{4} \rho; \rho = \frac{\hbar}{e} \left( 1 + \frac{\eta^2}{3} \right)^{1/2} \quad (1.33)$$

где Q - квадрупольный момент;  $\hbar$  - параметр асимметрии;  $q_{zz}$  - компонента ГЭП вдоль главной оси тензора  $q_{ab}$ . В отсутствие возмущений, для наблюдения ЯКР имеется одна частота

$$\nu_{1/2-3/2} = \frac{1}{2} e Q q_{zz} \rho, \quad (1.34)$$

изменение которой обязано изменению ГЭП на рабочем ядре при структурных фазовых преобразованиях. На измерении частот ЯКР от неэквивалентных структурных позиций ядер основаны простейшие методы ЯКР.

Для квантовых переходов между квадрупольными уровнями ядер со спином отличным от 3/2 имеется более двух невырожденных переходов, по которым возможно наблюдение эффекта "чистого" ЯКР [24]. Наиболее распространенными методиками ЯКР являются стационарная, когда на спиновую систему воздействует

непрерывное радиочастотное поле и нестационарная - когда регистрируется отклик системы на импульсное воздействие.

Первые ЯКР данные в соединениях  $A_2BX_4$  (X-галоген) были представлены в [44,45]. Для большой группы соединений с помощью суперрегенеративного спектрометра были измерены частоты ЯКР при комнатной и кипения азота температурах. Было отмечено, что в некоторых соединениях сигналы не наблюдались, или наблюдались лишь частично и в несоответствии с дифракционными структурными данными. Пионерские исследования методом ЯКР несоразмерной фазы были выполнены в ИФ СО АН СССР А.К.Москалевым с соавторами [36] и ИНЭОС АН СССР Г.К.Сёминым [46]. В этих работах для исследования несоразмерных фаз был применен метод импульсного ЯКР. В первой из цитированных работ была исследована эволюция спектров ЯКР в кристалле  $Cs_2ZnCl_4$  и построен температурный ход частотных зависимостей от ядер  $^{35}Cl$  (Рис.1.5а). В работе [46] было исследовано соединений  $Cs_2HgBr_4$ , где авторы наблюдали спектры ЯКР в области несоразмерной фазы. Следующая работа была выполнена на соединении  $Rb_2ZnBr_4$  [38], где были исследованы спектры ЯКР в несоразмерной фазе и построена частотная зависимость в широкой области температур (Рис.1.5б).

С учетом экспериментальных данных работ [36,33,38] на основе, имевшихся к этому времени, теоретических представлений о несоразмерном состоянии, была предложена феноменологическая модель списания эволюции формы резонансной линии в несоразмерной фазе [33]. Частотное распределение спектров ЯКР было проанализировано в рамках плоско-волнового и солитонного приближений. На основе подгонки расчетной формы линии с экспериментальной было достигнуто качественное согласие предложенной модели с описанием несоразмерной фазы в рамках плосковолнового приближения [34]. Однако, вблизи  $T_C$  согласие было неудовлетворительным. В этой области была предпринята попытка описания в рамках теории Дзялошинского-Ландау, через концепцию отождествления плотности солитонов с параметром порядка фазового перехода в сегнетоэлектрическую фазу.

Другая попытка исследования несоразмерной фазы была предпринята в  $K_2ZnCl_4$  методом стационарного ЯКР [37]. При комнатной температуре, как и в [44] наблюдалось 6 резонансных линий от  $^{35}Cl$ . Однако в области несоразмерной фазы сигналы ЯКР наблюдались только вблизи  $T_i$ , от позиции (I) ядер  $^{35}Cl$  в структуре  $Pnma$ . Отсутствие сигналов от других ядер  $^{35}Cl$  было объяснено значительной реориентацией тетраэдра  $ZnCl_4$  вокруг своей оси, проходящей через позицию ядра  $Cl(1)$  и совпадающую с осью

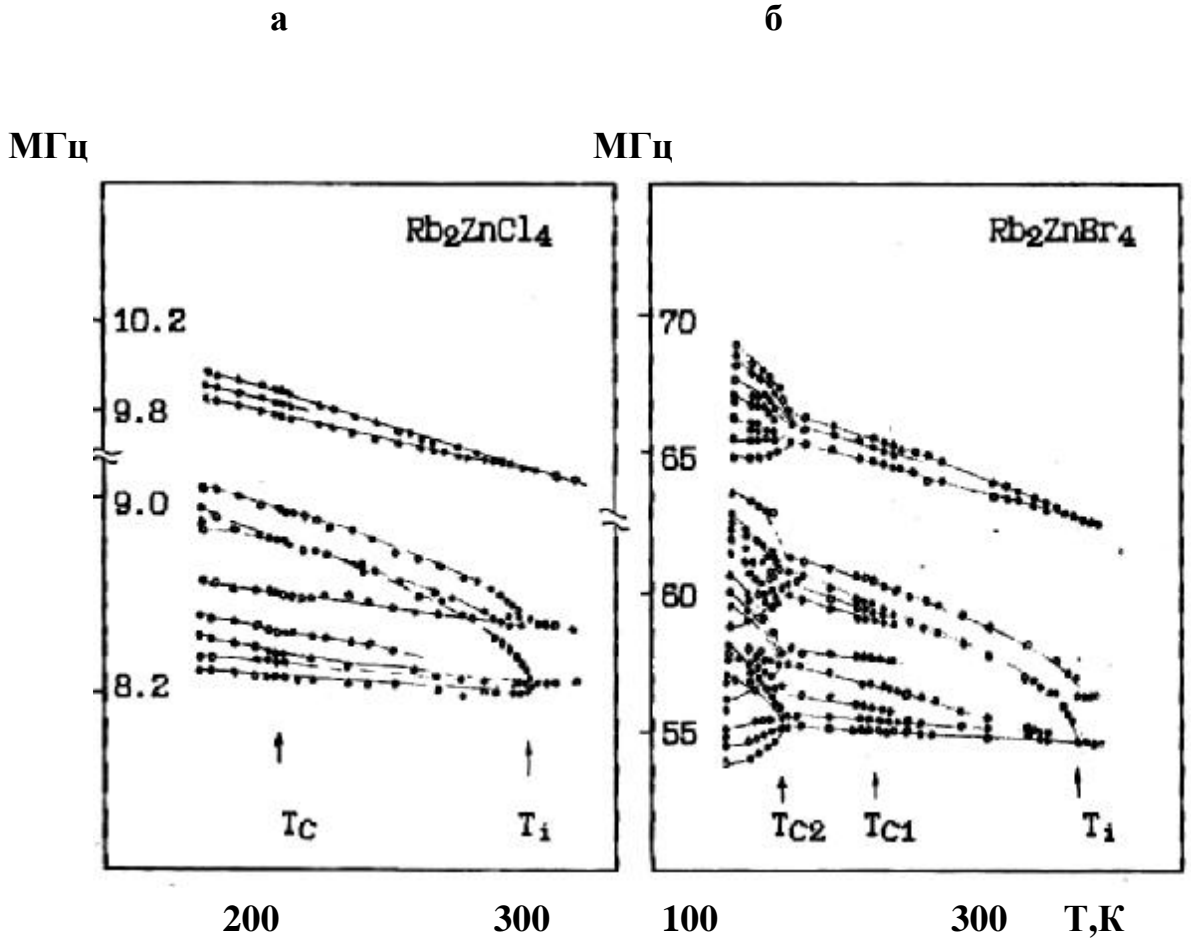


Рис.1.5. Температурный ход частот линий ЯКР  $Rb_2ZnCl_4$  и  $Rb_2ZnBr_4$

симметрии структуры.

В 1980 году было выполнено комплексное исследование соединений  $\text{Cs}_2\text{HgBr}_4$  и  $\text{Cs}_2\text{CdBr}_4$  [48] и наблюдались последовательности фазовых переходов, представленных в таблице 4.1. С помощью импульсной техники ЯКР, был отслежен температурный ход частот, при этом в области несоразмерной фазы сигналы ЯКР наблюдались только от позиции  $\Gamma$  ядра  $^{81}\text{Br}$  структуры  $\text{Pnma}$ . Форма линии в  $J_c$ -фазе имела континуальное распределение и была предпринята попытка ее описания в рамках плоскотоволнового приближения модели [33]. Однако выраженная асимметрия формы не была объяснена однозначно. Признаков солитонной картины смещения не наблюдалось.

Соединения  $(\text{NH}_4)_2\text{ZnCl}_4$  и  $(\text{NH}_4)_2\text{ZnBr}_4$  также впервые были исследованы методом ЯКР в ИФ г.Красноярска [39,49]. В первом из этих соединений, в области температур от 271К до 266К наблюдалось аномальное поведение спектров ЯКР, при котором 16 синглетных линий высокотемпературно фазы преобразовывались к 12 линиям ЯКР ниже 266К. В промежуточной области температур была зарегистрирована несоразмерная фаза. В  $(\text{NH}_4)_2\text{ZnBr}_4$  аналогичного типа аномалия наблюдалась при 222К в области 4К (Рис.1.6). В этих соединениях, с привлечением других методов, позже, были обнаружены и другие фазовые переходы указанные в таблице 4.1.

Методами радиоспектроскопии были зарегистрированы и изучены несоразмерные фазы в  $(\text{NH}_4)_2\text{BeF}_4$  и  $\{\text{TMA}\}_2\text{ZnCl}_4$  (см.ссылки в [33]).

Таким образом, простейшие наблюдения выполненные методом ЯКР, позволяют обнаружить несоразмерные фазы.

Одновременно с описанными выше работами, в течении нескольких лет соединения со структурой  $b\text{-K}_2\text{SO}_4$  исследовались и другими всевозможными методами и к настоящему моменту имеется достаточная информация о свойствах фаз и особенностях фазовых переходов для каждого соединения. При этом основными методами позволяющими непосредственно измерить значения  $q_s$  являются дифракционные методы.

Основными достоинствами импульсной радиоспектроскопии является возможность непосредственного измерения времени спин-спиновой  $T_{Q2}$  и спин-решеточной  $T_{Q1}$  релаксации системы. Эта информация, как указывалось выше, имеет большую ценность при изучении критической динамики системы в области фазовых переходов.

Блинцем с сотрудниками [33] методом ЯМР были измерены

МГц

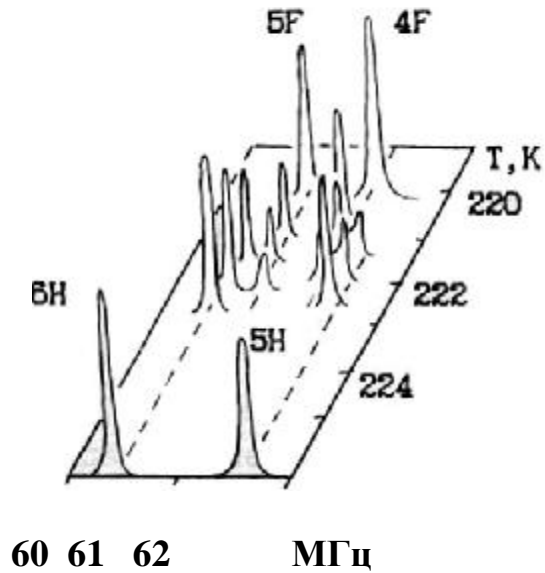
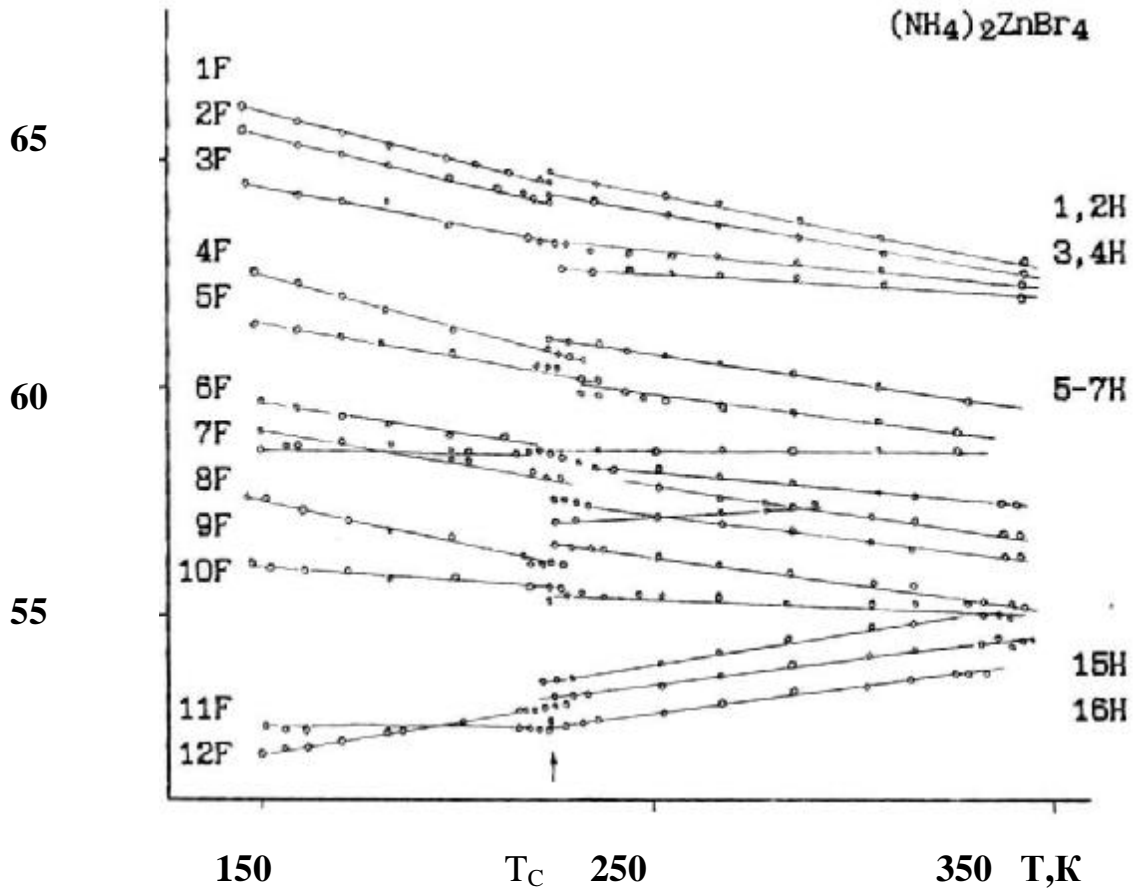


Рис.1.6. Температурный ход частот и изменение при  $T_c$  интенсивности линий 5F и 6F спектра ЯКР в  $(\text{NH}_4)_2\text{ZnBr}_4$ .

температурные зависимости  $T_{Q1}(T)$  и  $T_{Q1}(V)$  по ядру  $^{87}\text{Rb}$  в соединениях  $\text{Rb}_2\text{ZnBr}_4$  и  $\text{Rb}_2\text{ClBr}_4$ . Результаты были сравнены с теорией. В области P-Jc перехода наблюдалось обычное критическое укорочение  $T_{Q1}$ , что, как указано авторами, не противоречило мягко-модовому описанию. В Jc фазе в широкой температурной области  $T_{Q1}$  почти не изменяется с температурой и является аномально коротким. Первоначально это было объяснено преобладающим влиянием фазонных возбуждений во всей области несоразмерной фазы. Однако исследования в высокотемпературной части Jo фазы и измерения  $T_{Q1}$  в дозированно легированном твердом растворе  $(\text{Rb}_{1-x}\text{K}_x)_2\text{ZnCl}_4$  ( $x=0; 0.02; 0.06$ ) [52], указали на значительное влияние примесей на поведение  $T_{Q1}$  в области Jc фазы и при  $T_C$  переходе. При  $x=0$  значение  $T_{Q1}$  уменьшалось и при  $T_C$  наблюдался скачек  $T_{Q1}$ .

В заключении экспериментальной части обзора отметим некоторые кинетические явления наблюдавшиеся в несоразмерных фазах. При исследованиях систем с волнами дипольной плотности (к которым можно отнести и модулированные диэлектрики со структурой типа  $b\text{-K}_2\text{SO}_4$ ) в области несоразмерной фазы макроскопическим методом были обнаружены неравновесные процессы, которые немного раньше, были замечены в системах с волнами зарядовой плотности [63]. Одно из этих явлений, получившее название глобальный гистерезис, заключается в наличии своеобразного гистерезисного поведения отмечаемого во всей области несоразмерной фазы [60,62]. Типичной иллюстрацией такого поведения является взаимобратимый переход между состояниями I « II характеризуемыми величиной обратной восприимчивости  $1/(c-c_0)$  (соответствующих режимам охлаждения (I) или нагрева (II) образца при изменении направления температуры на противоположный в области Jc фазы вблизи  $T_C$  [62]). При температурной остановке  $T_{\text{stop}} > T_C$  наблюдается тенденция приближения величины  $1/(c-c_0)$  к некоторому равновесному состоянию III. Однако, если после остановки, направление изменения температуры сохраняется, то при обратном температурном ходе, при температуре  $T'_s$  наблюдается небольшой скачек  $\approx 0.01\%$  величины измеряемой макроскопической восприимчивости. Температура  $T'_s$ , с точностью до температурного гистерезиса, совпадает с температурой остановки  $T_s$  [61]. Это явление, получило название эффекта термической памяти. Дополнительно к этому, при исследовании легированных образцов  $\text{Rb}_2\text{ZnBr}_4$  было установлено, что вид гистерезисных кривых диэлектрических измерений зависит от предистории образца [60]. Первоначально, эти неравновесные явления объяснялись взаимодействием волны модуляции солитонных конфигураций с подвижными дефектами. В этой модели конкуренция солитон-солитонного и дефект-солитонного взаимодействия при фиксированных внешних условиях в течении достаточно длительного времени приводит к установлению некоторой квазиравновесной конфигурации системы. При изменении внешних условий и последующим их восстановлении, через время меньшее времени диффузии дефектов, их распределение будет скоррелировано с квазиравновесной для данных условий конфигурацией солитонов. Однако теоретические оценки для количественной величины этого эффекта в реальных кристаллах [62], а также прямое электронно-микроскопическое наблюдение преобразования реальной конфигурации стенок несоразмерных доменов в  $\text{Rb}_2\text{ZnCl}_4$  и  $2\text{H-Ta}_2\text{Se}$  [53] указали, что основным механизмом преобразования солитонной структуры являются процессы образования (уничтожения) зародышей антизародышей) несоразмерной фазы (strippl



пучков) [62,63]. Единичный зародыш состоит из одной ( $P=2$ ) или более ( $P>2$ ) областей с несоразмерной структурой, окруженных со всех сторон другой несоразмерной структурой. Структуры различаются величиной фазы

$$j_{li} = j_0 + n_{li} \left( n_{li} = -\left(p \frac{2\pi}{p} - 1, 0, +1, \dots, p-1 \right) \right)$$

и разделены солитонными стенками. Стенки зародыша в месте их пересечения образуют некий особый (топологический) дефект. При росте или растворении зародышей возникают значительные силы упругости, препятствующие изменению его объема (в случае сильного взаимодействия топологического дефекта с матричной структурой кристалла). Благодаря этому, в системе существует значительное внутреннее трение, препятствующее движению дефекта, и возникают неоднородные напряжения. Развитие последних может привести к увеличению одного типа доменов за счет других, а также повлиять на величину изменения фазы в доменных стенках

$$j - j_0 = \frac{2\pi}{p}$$

#### § 1.4. Исследование несоразмерных фаз в диэлектрических кристаллах при высоком давлении.

После первоначального накопления экспериментальной информации. Из исследований несоразмерных фаз в шкале температуры, ее количества оказалось недостаточным для подтверждения или опровержения какой-либо из теорий несоразмерного состояния. Усилия экспериментов были направлены на расширение области исследований использованием других внешних параметров. Одним из них является гидростатическое давление.

На рис. 1.7 и 1.8 представлены фазовые P-T диаграммы некоторых соединений. Эти диаграммы были получены различными методами. Наиболее важными с точки зрения структуры являются дифракционные данные. Одно из первых исследований молекулярных диэлектриков с несоразмерной фазой при высоком давлении было выполнено на кристалле тиомочевины  $SC(NH_4)_2$  Рис.1.7 [53]. В этом соединении методом нейтронской дифракции было отслежено изменение под давлением волнового вектора несоразмерной модуляции. При атмосферном давлении  $J_C$  фаза обусловлена смятением одной из статических мод в центре зоны Бриллюэна. Под давлением отмечается отклонение точки конденсации моды от центра зоны с последующим утроением объема элементарной ячейки.

В  $NaNO_2$  несоразмерная фаза также связана со смятением одной из мод релаксационной природы на нулевой частоте. В этом соединении несоразмерная фаза исчезает при небольших давлениях, Также предполагалось, что несоразмерная фаза в  $CS_2HgBr_4$  исчезает при приложении нагрузки [54].

Какие-либо исследования под давлением рассматриваемого класса соединений методами радиоспектроскопии нам неизвестны. Из соединений обладающих сегнетоэлектрическими свойствами и имеющего, как выяснилось во время наших исследований, несоразмерную фазу, работа по высокому давлению методом ЯКР

была проведена на прустите  $Ag_2AsS_3$  Рис.1.76 [56,57]. Было предположено исчезновение несоразмерного состояния под давлением.

Фазовые P-T диаграммы некоторых соединений  $A_2BX_4$  были первоначально намечены с помощью диэлектрических измерений. На Рис. 1.8а представлены данные полученные в [58], а на Рис.1.8б, в работе [59]. Первым из соединений со структурой типа  $b-K_2SO_4$  подробно исследованным под давлением был кристалл  $\{TMA\}_2ZnCl_4$  (Рис.1.76) [55]. Методом нейтронской дифракции на нем было снято изотермическое изменение волнового вектора  $q_s$ , отслежена область существования несоразмерной фазы и обнаружены структуры с многократно увеличенной элементарной ячейкой. Характер изменения  $q_s$  соответствовал поведению типа "дьявольской лестницы". Таким образом к моменту нашего

исследования имелись достаточно скудные данные по несоразмерным фазам под давлением, причем большинство из них было опубликовано во время выполнения нашей программы.

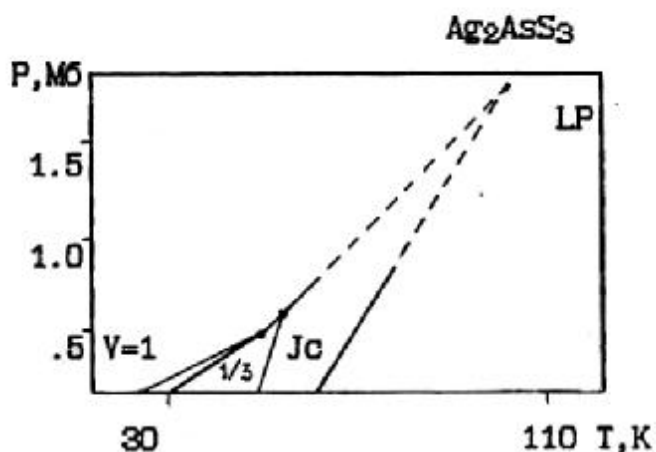
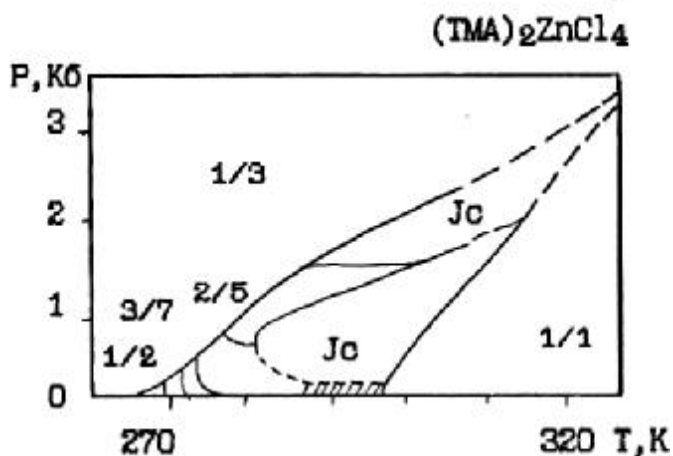
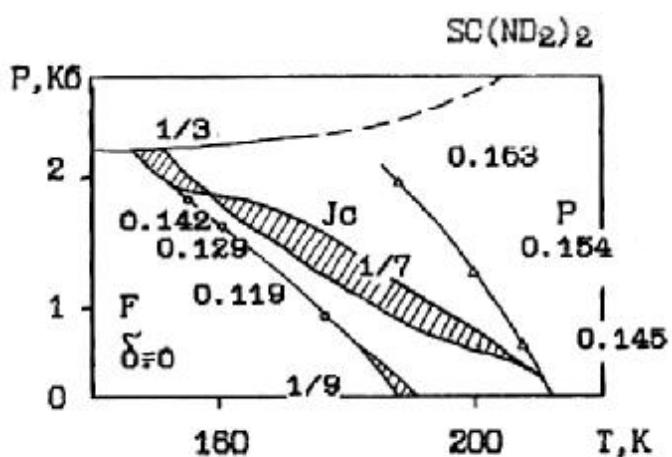


Рис.1.7. Фазовые диаграммы диэлектриков: а) тиомочевины; б)  $(TMA)_2ZnCl_4$ ; в) прустита.

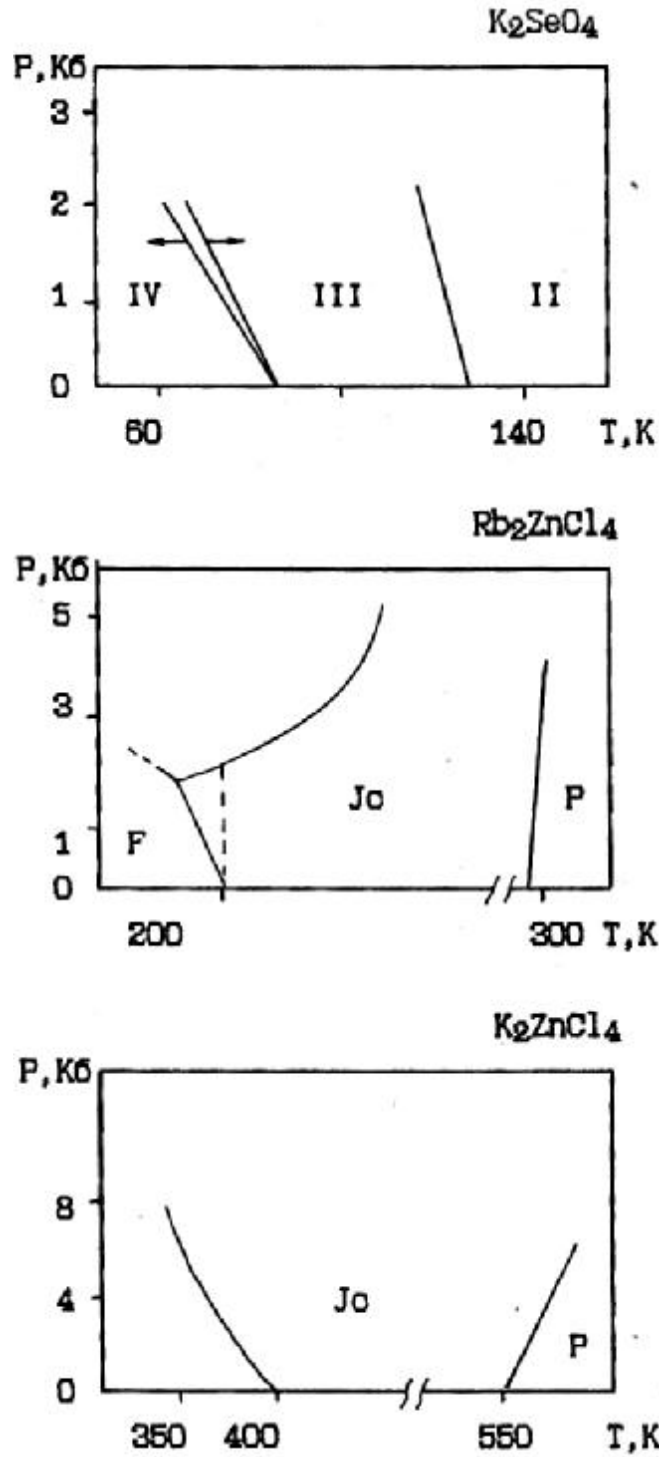


Рис.1.8. P-T фазовые диаграммы соединений  $A_2BX_4$  полученные методом  $\epsilon$ -измерений.

Из анализа состояния физики несоизмерных систем в диэлектриках семейства  $A_2BX_4$  со структурой  $b-K_2SO_4$ , видно что имеется обширный круг вопросов требующих дальнейшего экспериментального прояснения. Во-первых, отсутствие подробных структурных данных по семейству типа  $b-K_2SO_4$ , где на начало нашей работы были проведены первоначальные исследования всего семи его представителей (из 25 прогнозируемых).

Полученные макроскопические, дифракционные и радиоспектроскопические данные указывают на существенные различия в структурном преобразовании соединений, как по волновому вектору, так и по последовательности структурных преобразований. В различных соединениях, ниже перехода в несоизмерную фазу, наблюдалась существенно различная мультиплетность спектров и различная степень динамики упорядочения структуры. Не совсем понятным был вопрос о родности фазовых переходов  $P \leftarrow J_C$  и  $J_C \leftarrow F$ . Также отмечаются некоторые трудности при объяснении формы линии в области несоизмерной фазы на основе непрерывной полуклассической теории Дзялошинского-Ландау, тогда как неклассические теории типа Игинга указывают на поведение типа сложной или простой "дьявольской лестницы".

Ввиду того, что метод ЯКР, позволяет во многих случаях дать количественную интерпретацию структурных и динамических преобразований вблизи фазовых переходов, а также чувствовать незначительные изменения в локальном структурном окружении зондовой квадрупольной подсистемы кристалла, имеются веские, практически подтвержденные основания для его использования при исследовании обсуждаемых систем. Уже простейшая информация по наблюдению изменения мультиплетности, интенсивностей и ширин линий ЯКР содержит важные данные об изменении кристаллической структуры и химического окружения, характере фазовых переходов и спиновой динамики. Более детальные исследования, такие как изучение частотных зависимостей  $\nu(T)$ ,  $I(T)$ ,  $uv(T)$  и изменение времен релаксации  $T_{Q1}$  и  $T_{Q2}$ , и другие, позволяет сделать выводы о типе и характере движения молекулярных сегментов или электронных возбуждений, направлений химических связей и т.д. Преимущество метода ЯКР перед ЯМР заключается в выигрыше чувствительности в диапазоне высоких частот  $\nu > 10$  МГц, где как раз и лежат частоты ЯКР ядер галогенов, входящих в большинство членов семейства  $A_2BX_4$ . Кроме того ЯКР имеет преимущество в относительной простоте экспериментальной постановки, особенно при высоком гидростатическом давлении. Это упрощение, однако, восполняется обратной данью при попытке воплощения экспериментальных данных в варианты атомных движений, так как теория микроскопической квадрупольной релаксации строится на основе конкретной твердотельной модели кристалла и теории химической связи, которые, как известно, в данных соединениях, только начинают разрабатываться. Преимущество ЯКР перед ЭПР - не нарушается локальное электронное окружение матрицы.

Тетраэдрическое или близкое к нему строение сегментов  $BX_4$  не плотно упакованной структуры  $b-K_2SO_4$ , позволяет ожидать возможность их значительного локального и коллективного искажения при изменении внешних параметров. И можно полагать, что с помощью метода ЯКР должна быть получена ценная, с точки зрения физики твердого тела и фазовых переходов, информация. Экспериментальной задачей на первом этапе является построение обобщенной фазовой диаграммы  $b-$

$K_2SO_4$ . С другой стороны возможно изучение строения электронного окружения ядер - задача более трудная и кропотливая, и наиболее успешно решаемая при наличии всей первичной информации из ЯКР, ЯМР и дифракционных методов для всех соединений группы  $A_2BX_4$  со структурой  $b-K_2SO_4$ .

Нами были сформулированы следующие направления исследований:

1) Контролируемый методом дифракции и ЯКР синтез соединений  $A_2BX_4$  с крупным катионом и анионом (  $A=NH_4, Cs;$ ,  $B= J$  ), находящихся вблизи границы кристаллохимической устойчивости структуры  $b-K_2SO_4$ , для обнаружения в них указанной структуры с последовательностью фазовых переходов, включающих несоразмерную фазу.

2) Применение методики ЯКР под высоким давлением для выяснения области существования и структурной эволюции  $J_0$ -фазы в  $Rb_2ZnBr_4$  под высоким гидростатическим давлением. Более подробное исследование ЯКР (в сочетании с другими методами)  $Rb_2ZnBr_4$ , для поиска в этом соединении поведения типа "дьявольская лестница" или длиннопериодических структур.

3) Объяснение причин неудовлетворительного описания форм линии радиочастотного поглощения в несоразмерной фазе  $Rb_2ZnBr_4$ .

В процессе предварительных исследований, после постановки роста соединений  $A_2BX_4$  с крупными ионами и обнаружения в ряде из них структуры  $b-K_2SO_4$ , намеченные задачи оказались связаны также с дополнительным вопросом:

4) Оценка степени спин-фононной, спин-спиновой динамики в синтезированных соединениях.

## Глава 2. Аппаратура и техника измерений.

### §2.1. Чувствительность приемного датчика ЯКР и условия оптимального согласования с измерительной камерой.

Как известно, чувствительность приемного тракта радиоспектрометра к сигналам поглощения ЯКР определяется множеством параметров [27]. Так, согласно обзору [64], отношение  $S/N$  сигнала к шуму на выходе приемника можно представить в виде:

$$S/N = \frac{\alpha N Q \xi r^2}{\sqrt{4k_B) Q N^2 v_0 T_r \sqrt{r+R_{эКВ} T_{эКВ}}}} \quad (2.1)$$

где  $\alpha$  - ядерный спиновый вклад,  $N$  и  $r$  - число витков и радиус соленоида,  $Q$  - добротность приемной катушки,  $B$  - полоса пропускания приемника,  $T_c$  - температура резонатора,  $\xi$  - коэффициент заполнения резонатора,  $R_{эКВ}$   $T_{эКВ}$  - эквивалентные сопротивление и температура приемника,  $v_0$  - частота квадрупольного резонанса.

В настоящем параграфе мы проведем рассмотрение условий, которые необходимо учитывать при конструировании камер ЯКР для увеличения добротности приемного контура. Как известно, эта величина ограничена условием  $Q < 1,5 v_0 \tau_{им}$ , где  $\tau_{им}$  - время жизни сигнала свободной индукции. В ЯКР обычно  $Q < 150$ . Однако при расположении датчика ЯКР в оболочке, представляющей собой корпус какого-либо устройства внешнего воздействия на образец, величина  $Q$