

ГЛАВА 3 Последовательность фазовых переходов в соединениях A_2BX_4 ($X=J$).

В этой главе мы предоставим экспериментальные данные по (исследованию фазовых переходов в соединениях CS_2CdJ_4 (CCJ); CS_2ZnJ_4 (CZJ) и $(NH_4)_2ZnJ_4$; с привлечением **взаимно дополняющих** методов, основным из которых является ЯКР, попытаемся систематизировать и обсудить эти данные.

§ 3.1. Исследования методом ЯКР последовательности фазовых переходов в CS_2CdJ_4

Первоначально синтез и исследования методом ЯКР ^{127}J соединения CS_2CdJ_4 были предприняты в 1983г. в лаборатории ИФ СО АН СССР дипломницей Скрипичниковой В.В. [76] под руководством Москалева А.К. В имеющихся образцах было обнаружено наличие двух фазовых состояний, которые были приписаны кристаллогидрату $CS_2CdJ_2 \cdot nH_2O$ и смешанному состоянию $CS_2CdJ_4 + CS_2CdJ_4 \cdot nH_2O$. Получить устойчивое к внешнему воздействию негидратированное соединение не удалось, в связи с чем исследования были ограничены наблюдением сигналов поглощения ЯКР ^{127}J при 77К и исследованием температурных зависимостей диэлектрической постоянной $s(T)$ и проводимости $G(T)$. По аномалиям на температурных зависимостях было предположено существование фазовых переходов при $T_1^+ = 187K$, $T_2^+ = 207 K$, $T_3^+ = 231K$ с температурным гистерезисом $\Delta T \gg 14K$.

В 1986г. исследования были продолжены [139]. Кристаллы CS_2CdJ_4 были выращены из водного раствора и методом Бриджмена. В исследованиях методом ЯКР ^{127}J по переходу (1/2 « 3/2) при температуре 77К мы наблюдали три ЯКР сигнала от образцов выращенных из раствора. После отжига образцов при температуре выше 400К, во всех образцах наблюдалось (при 77К) 16 линий спектра квадрупольного резонанса.

Исследования показали, что при различных условиях реализуются две различные кристаллические модификации соединения CS_2CdJ_4 - α и β . Модификация α - CS_2CdJ_4 устойчива в условиях повышенной влажности и переходит в модификацию β - CS_2CdJ_4 при принудительной просушке образцов, например, после прогрева кристалла выше 420К. При термически индуцированном α - β в переходе, не было замечено уменьшения веса образца (с точностью 2%) [77], а данные ЯМР указывали на отсутствие кристаллически связанной воды в α -модификации (с точностью 2%). На основании этого было сделано заключение, что α -фаза является полиморфной структурной модификацией соединения CS_2CdJ_4 . β -модификация является метастабильной и при хранении образцов в условиях повышенной атмосферной влажности (h^3 55%), в течении £ 1-20 часов переходит в α -форму.

Методом ЯКР были выполнены исследования в области температур 77 -- 450К с использованием метода оптимального согласования [78-81].

До температуры 130К измерения проводились в жидкостной термокамере со стабилизацией температуры 0.1К. От α -формы не наблюдалось каких-либо аномалий ЯКР в исследованной области температур. Температурная зависимость частот от β - CS_2CdJ_4 . представлена на Рис.3.1. Данные отчетливо указывают на существование

МГц

90

80

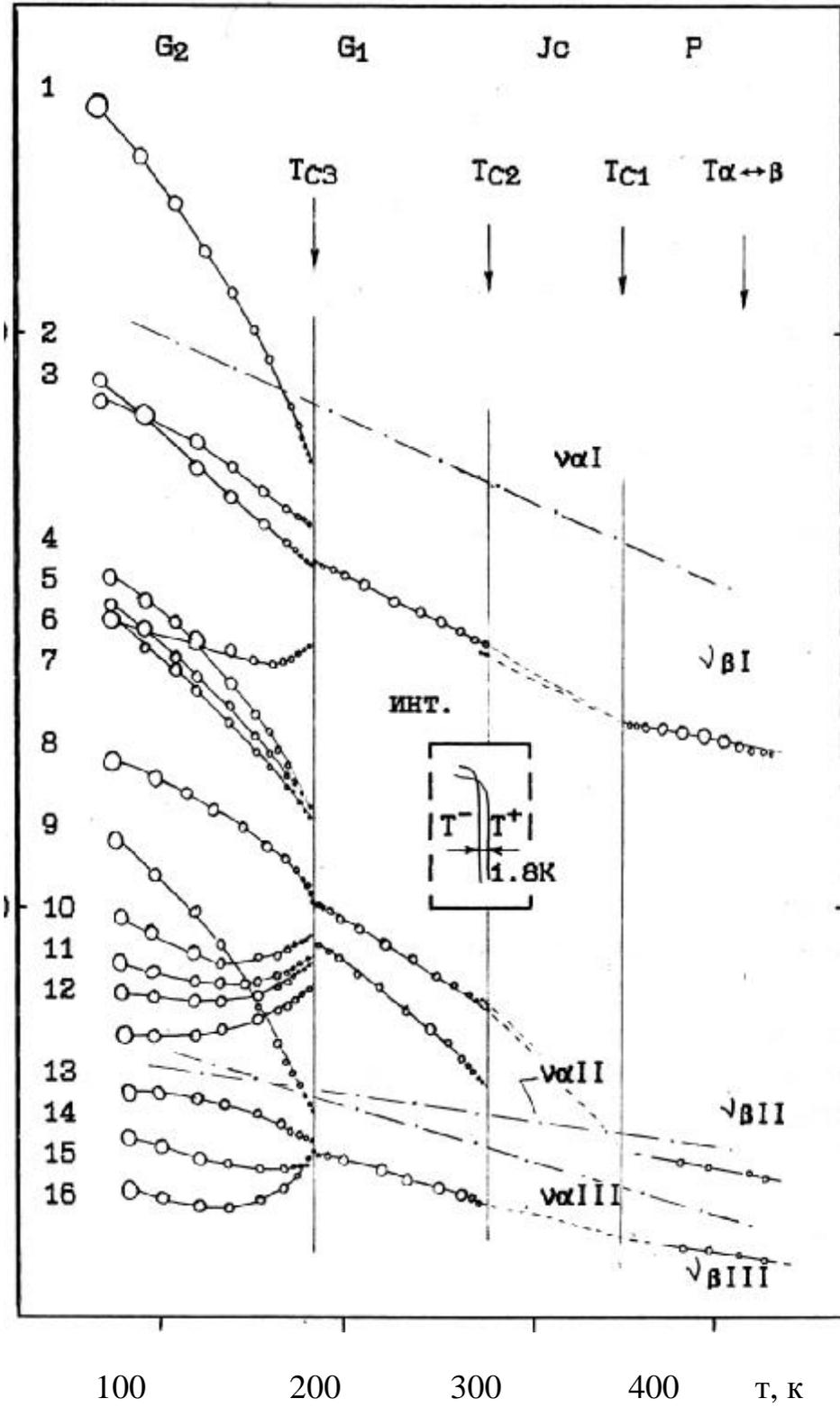


Рис.3.1. Температурная зависимость частот ЯКР ¹²⁷J в CS₂CdJ₄

трех фазовых переходов при $T_{C1} = 335\text{K}$; $T_{C2} = 260\text{K}$ и $T_{C3} = 184\text{K}$. В высокотемпературной фазе наблюдаются три спектральных линии, что обычно характеризует соединения с $b\text{-K}_2\text{SO}_4$ типа структурой и фазой симметрии $D^{16}2h$ ($Pnma$). Однако выше T_{C1} сигналы детектируются только методом спада свободной прецессии. При T_{C1} сигналы ЯКР исчезают и вновь появляются только вблизи T_{C2} , где их спектральная форма имеет вид типичный для несоразмерной структуры. На основе этого было сделано заключение, что в области температур 335-260K имеется несоразмерная фаза. В фазе G1 наблюдается четыре сигнала ЯКР примерно равной интенсивности. Фазовый переход из фазы Jc в фазу G1 сопровождается небольшим температурным гистерезисом $\approx 2\text{K}$ (см. вставка на Рис.3.1). При приближении к T_{C3} интенсивность ЯКР линий от фазы G1 резко уменьшается и ниже 184K появляется 16 спектральных линий, интенсивность которых увеличивается при уменьшении температуры. При 77K все 16 линий имеют равную интенсивность. Температурный гистерезис при переходе G1 « G2 отсутствует, и наблюдается сосуществование фаз G1 и G2 в области температур $\approx 2\text{K}$.

От модификации а в диапазоне температур от 390K -до ТКА наблюдается три линии ЯКР ^{127}J , отмеченные на Рис.3.1 штрих-пунктиром. Соотношение интенсивностей этих линий $\approx 1:2:1$. Ход частот $\nu(T)$ линейен с $\frac{d\nu_1}{dT} = 1,5 \cdot 10^{-2} \text{МГц/К}$, $\frac{d\nu_{II}}{dT} = 1,18 \cdot 10^{-2} \text{МГц/К}$, $\frac{d\nu_{III}}{dT} = 5,4 \cdot 10^{-3} \text{МГц/К}$.

Релаксационные измерения в $\beta\text{-CS}_2\text{CdJ}_4$ показали, что в фазе P времена спиновой релаксации находятся на пределе временного разрешения аппаратуры и составляют для $T_{Q1} < 50\text{нс}$ и для $T_{Q2} < 10\mu\text{s}$ этой фазе сигналы ЯКР регистрируются только методом индукции. Отсутствие сигналов ЯКР в фазе Jc может быть объяснено уменьшением времени T_{Q1} и T_{Q2} за границу временного диапазона спектрометра. В фазе G1 значение времени спин-спиновой релаксации $T_{Q2} \approx 10\mu\text{s}$. При этом наряду с однородным вкладом, присутствует неоднородный вклад в сигналы ЯКР. Однако время спин-решеточной релаксации все еще находится ниже порога измерения $T_{Q1} < 50\mu\text{s}$. На Рис. 3.2. представлена температурная зависимость времен T_{Q1} и T_{Q2} вблизи T_{C3} . С увеличением температуры из фазы G2 наблюдается критическое укорочение этих времен. В связи с отсутствием температурного гистерезиса G2 « G23 и наблюдением сосуществования фаз в узкой окрестности $T - T_{C3} \approx 2\text{K}$, было сделано предположение, что фазовый переход T_{C3} близок к трикритической точке. Фазовые переходы β -модификации были также исследованы нами методами колориметрии, электрооптики [78,139].

По данным рентгеновской дифракции, с учетом данных ЯКР было установлена следующая последовательность преобразования симметрии[79]:



В области фазы Jc была обнаружена система несоразмерных сателлитных рефлексов с q_d изменяющимся от $0,25a^*$ до $0,24a^*$ при уменьшении температуры [78].

α -модификация Cs_2CdJ_4 была идентифицирована нами в структуре $P2_1/m (Z=2)$. При этом релаксационные ЯКР измерения указывают на ее динамическую стабильность ($T_{Q1} \approx 1\text{мс}$, $T_{Q2} > 200\text{нс}$) по сравнению с β -формой.

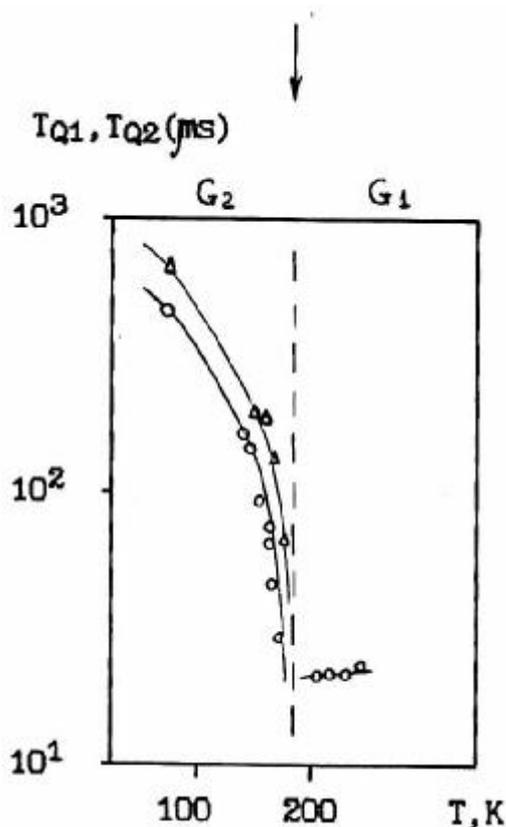


Рис. 3.2. Температурная зависимость времен T_{Q1} и T_{Q2} квадрупольной релаксации ядер ^{127}J в CS_2ZnJ_4
(Δ - T_{Q1} ; \circ - T_{Q2})

§ 3.2 Исследование последовательности фазовых переходов в CS_2ZnJ_4 методом ЯКР ^{127}J .

Первоначальные данные о исследовании соединения CS_2ZnJ_4 методом ЯКР представлены в [45]. Непрерывным методом при комнатной температуре наблюдалось три резонансных сигнала поглощения от ядер ^{127}J и всего одна линия поглощения при температуре 77К.

В 1988 году соединение CS_2ZnJ_4 первоначально синтезировано и исследовано методом ЯКР автором, а затем были проведены и более комплексные исследования [78-82,138].

Кристаллы CS_2ZnJ_4 выращивались из водного раствора при 313К. Согласно проведенным нами дифракционным исследованиям, при этой температуре соединение имеет ромбическую структуру с пространственной группой симметрии Pnma-Dah^{16} . Спектры ЯКР регистрировались методом оптимального согласования в газо-жидкостной термокамере в области температур 400+77К. При комнатной температуре (КТ) по переходу $1/2 \leftarrow 3/2$ ядра ^{127}J наблюдалось три линии поглощения на частотах 78,87; 75,50; и 72,75 МГц с соотношением интенсивностей отличным от соотношения 1:1:2 (последнее должно отражать симметрию положения ядер ^{127}J в позициях I,II,III и (III') структуры Pnma). Соотношение зафиксированных интенсивностей и частот, однако отличалось от такового зарегистрированного методом оуперрегенеративного ЯКР в [45]. При 77К нами наблюдалось восемь синглетных спин-эхо сигналов ЯКР и три сигнала спада свободной прецессии (ССП). Один из сигналов прецессии, интенсивность которого была наибольшей, был близок по частоте к единственному сигналу наблюдавшемуся при ТКА в [45].

В широком интервале от 120 до 400К температурный ход частот высокотемпературных компонент спектра линейен с $dv_I/dT = 5,87 \cdot 10^{-2}$; $dv_{II}/dv = 1,51 \cdot 10^{-2}$ и $dv_{III}/dT = 1,19 \cdot 10^{-2}$ МГц/К. Ниже 120К температурная зависимость частот спектра ЯКР и его мультиплетность изменяются (Рис.3.3, 3.4). При температуре $T_i = 118$ К наблюдается первый фазовый переход, который фиксируется по аномальному поведению формы спектров Рис.3.4 и 3.5 и времен спин-спиновой T_{Q2} и спин-решеточной T_{Q1} релаксации ядер иода, Рис.3.7.

С приближением к T_i пиковая интенсивность линий падает (Рис.3.6); у высокочастотной компоненты I спектра, задолго до T_i , наблюдается заметная асимметрия формы. Для двух других линий спектра асимметрия наблюдается при более низких температурах. При прохождении фазового перехода, интенсивность линий уменьшается и в области асимметричного крыла формируется новая компонента спектра. При этом изменение спектра можно интерпретировать и зарегистрировать, как существование трех близлежащих компонент, частоты которых непрерывно следуют через T_i . Ниже 118К форма спектра типична для несоразмерной фазы (Рис.3.5). При этом необходимо отметить, что методом оптимального согласования, впервые удалось наблюдать полный спектр ЯКР в области несоразмерной фазы цезевого соединения (Cs_2VX_4) с исходной структурой $Rnma$. Преимущество метода оптимального согласования, может быть продемонстрировано сравнением с аналогичными измерениями [87,88], где вблизи T_i сигналы не наблюдаются. Гистерезис перехода при T_i , по изменениям пиковой интенсивности на линиях I, II и III, отсутствует.

Хотя континуальные распределения частот, ограниченные концевыми пиками, типичны для спектра ЯКР несоразмерной фазы, в температурной зависимости формы линии наблюдаются существенные **отклонения** от имеющейся модели [34]. Непосредственно ниже T_i меньшая по интенсивности "сингулярность" спектра очень размыта и далека по форме от предсказанной моделью. Однако, с понижением температуры, интенсивность спектра стягивается к соответствующему пику, который становится хорошо выраженным в середине несоразмерной фазы. Линия III ниже T_i расщепляется на два сильно перекрытых континуальных распределения, одно из которых слабее по интенсивности. Высокочастотная часть этого распределения появляется над уровнем шумов только в середине температурной области **несоразмерной** фазы.

При понижении температуры, по резкому изменению интенсивностей (Рис.3.6) и отмечаемому скачку частот, по крайней мере линии на частоте 80МГц, с изменением наклонов частотных зависимостей, хорошо фиксируется фазовый переход $Jc \ll G1$ при $T_{C1} = 108$ К. Такое поведение также не согласуется с моделью [34], где частоты краевых сингулярностей непрерывно преобразуются в синглетные линии низкотемпературной фазы. В фазе $G1$ нами наблюдалось восемь равноинтенсивных линий ЯКР. Гистерезис перехода при T_{C1} около 3К. Кроме этого на продолжении частотного хода линии III спектра в фазе $G1$ при температурах 96-105К на частоте 73,6 МГц наблюдался **интенсивный** сигнал индукции, который сопровождает низкочастотную линию ЯКР в этой фазе, фиксируемую по сигналу спин-эхо. По нашим данным здесь, как и в Rb_2ZnBr_4 наблюдается кросс-релаксационное возбуждение некоего резонансного уровня соединения Cs_2ZnJ_4 в пределах контура низкочастотной линии фазы $G1$. При 96К наблюдается хорошо выраженный

фазовый переход первого рода $G1 \leftarrow G2$. при этом число линий в спектре не изменяется, изменяются их частоты. Наблюдается сосуществование фаз. Гистерезис перехода отсутствует. Область сосуществования зависит от качества образцов и для более совершенных кристаллов составляет $\approx 2K$.

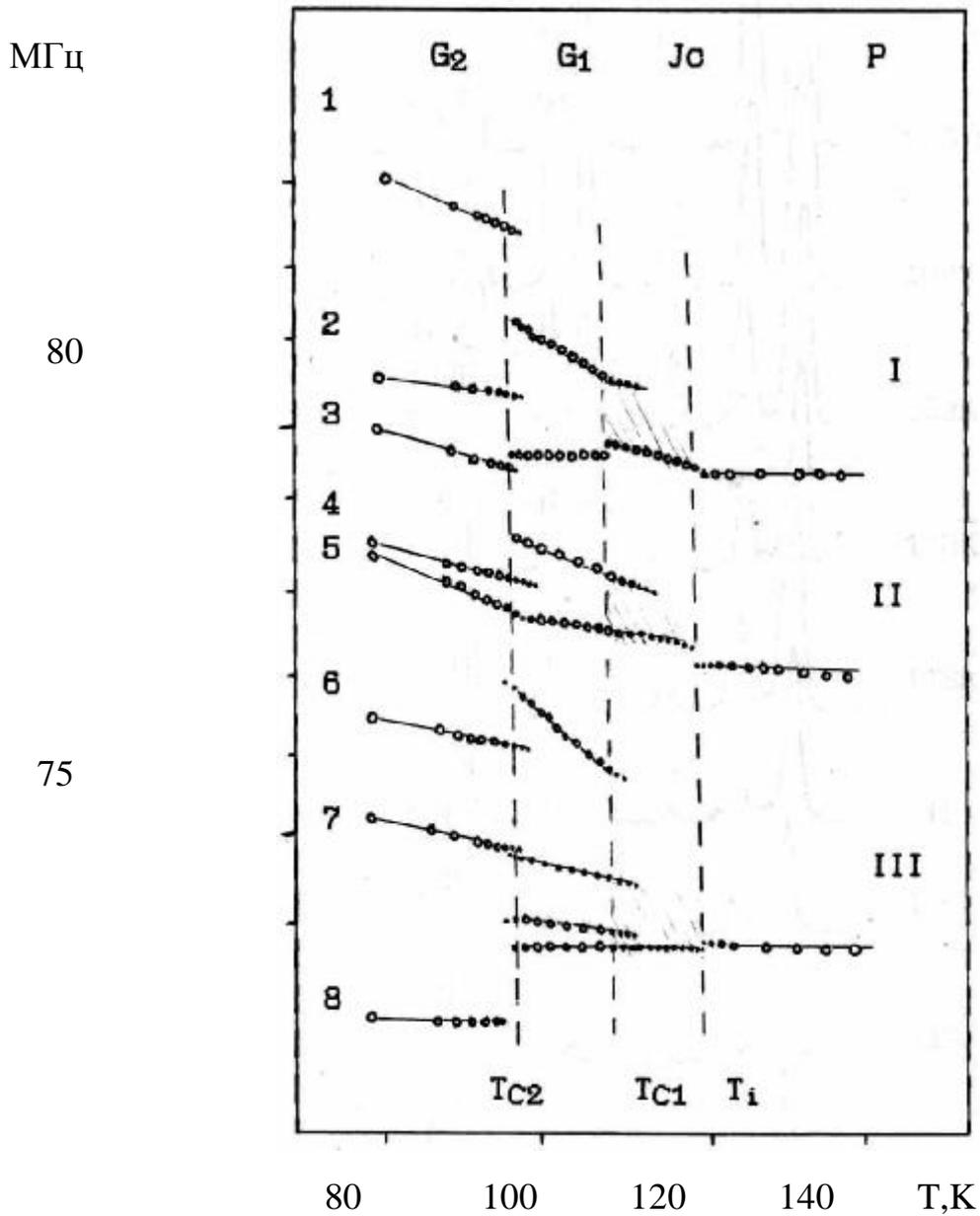


Рис. 3.3. Температурная зависимость частот ЯКР ^{127}J в Cs_2ZnJ_4

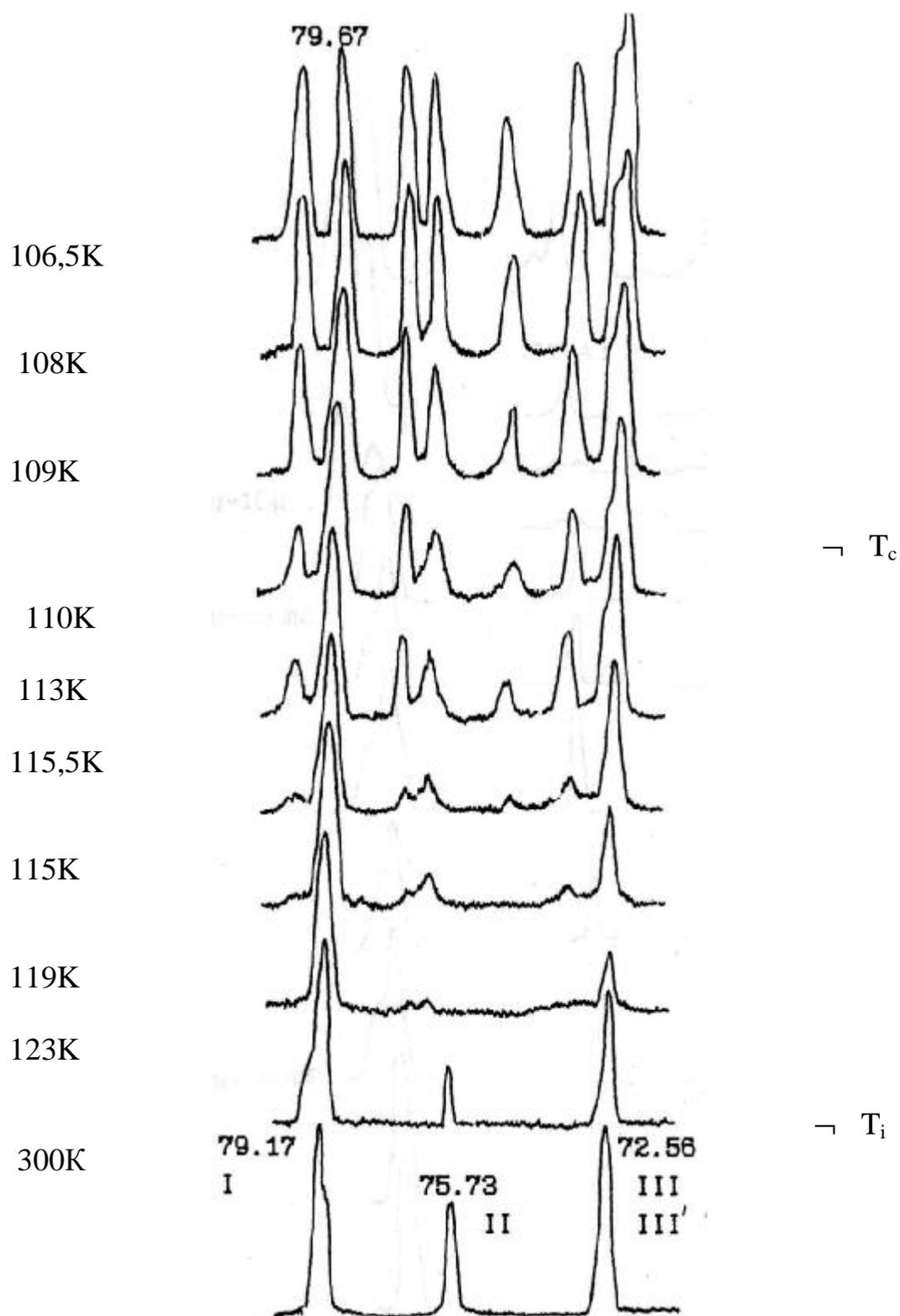


Рис.3.4. Вид спектра ЯКР ^{127}J в CS_2ZnJ_4 вблизи T_i

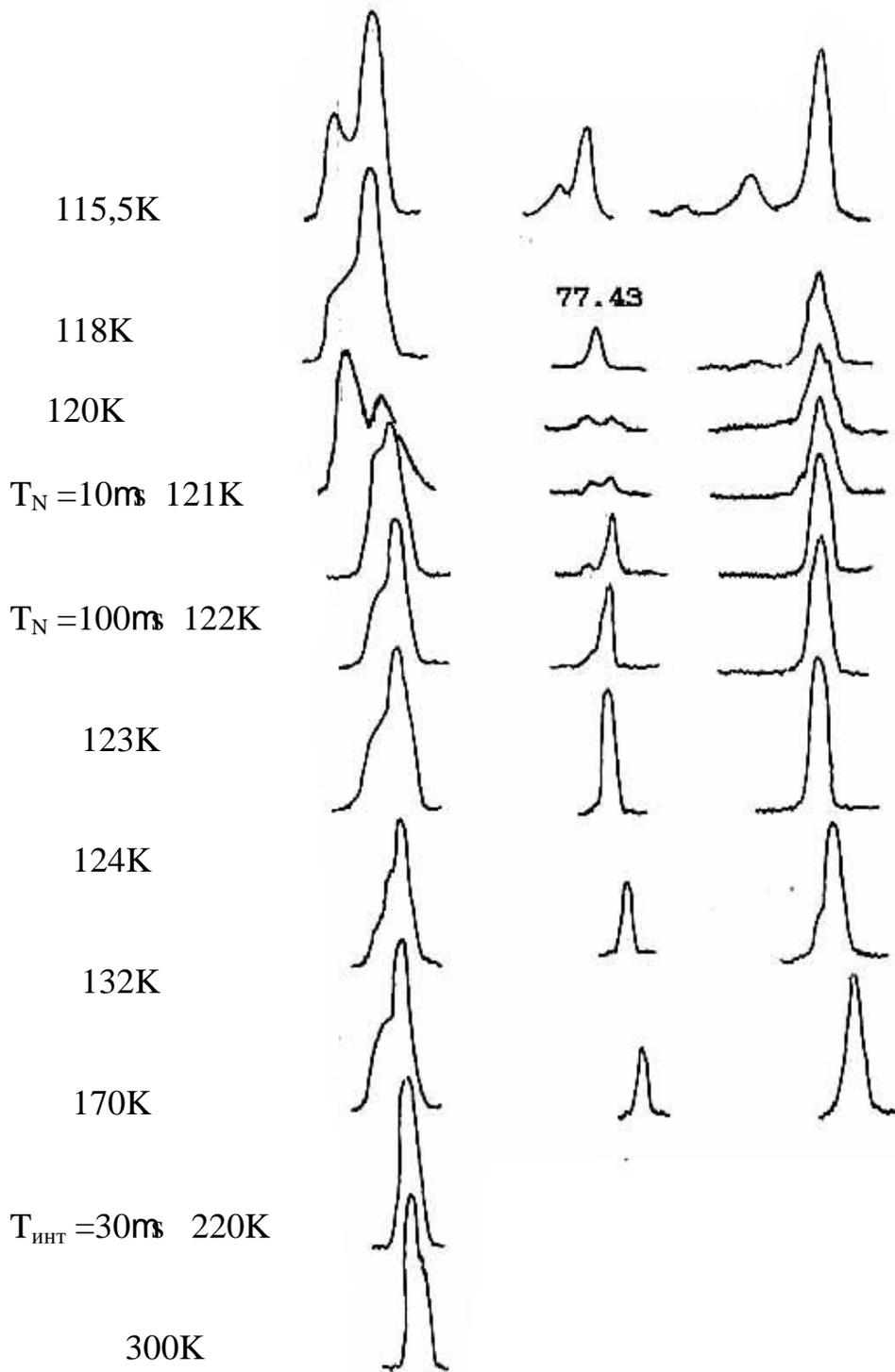


Рис.3.4. Вид спектра ЯКР ^{127}J в CS_2ZnJ_4 вблизи T_i

Инт.
Отн.ед.

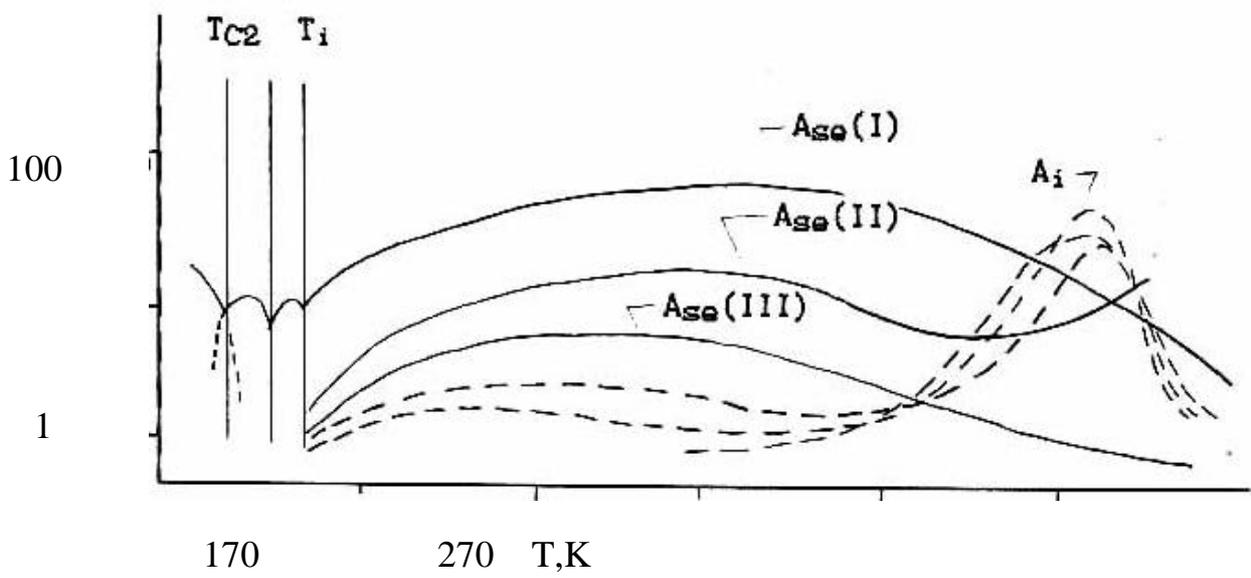
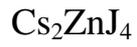


Рис.3.6. Изменение амплитуды сигналов спин-эхо (A_{se} и индукции (A_i от температуры при некоторых параметрах импульсной настройки.

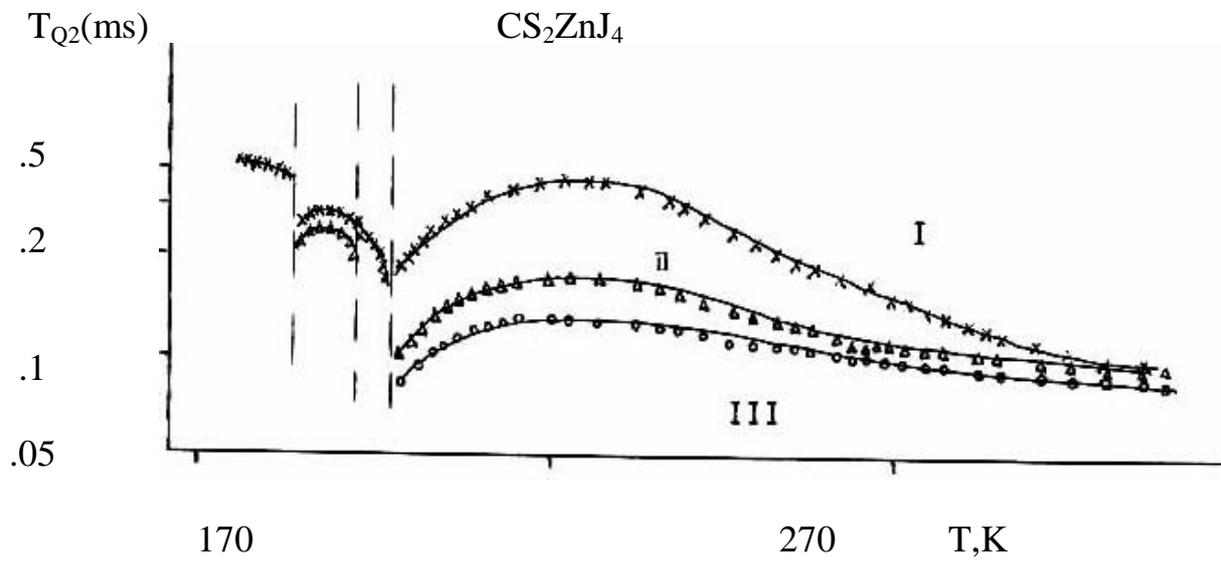
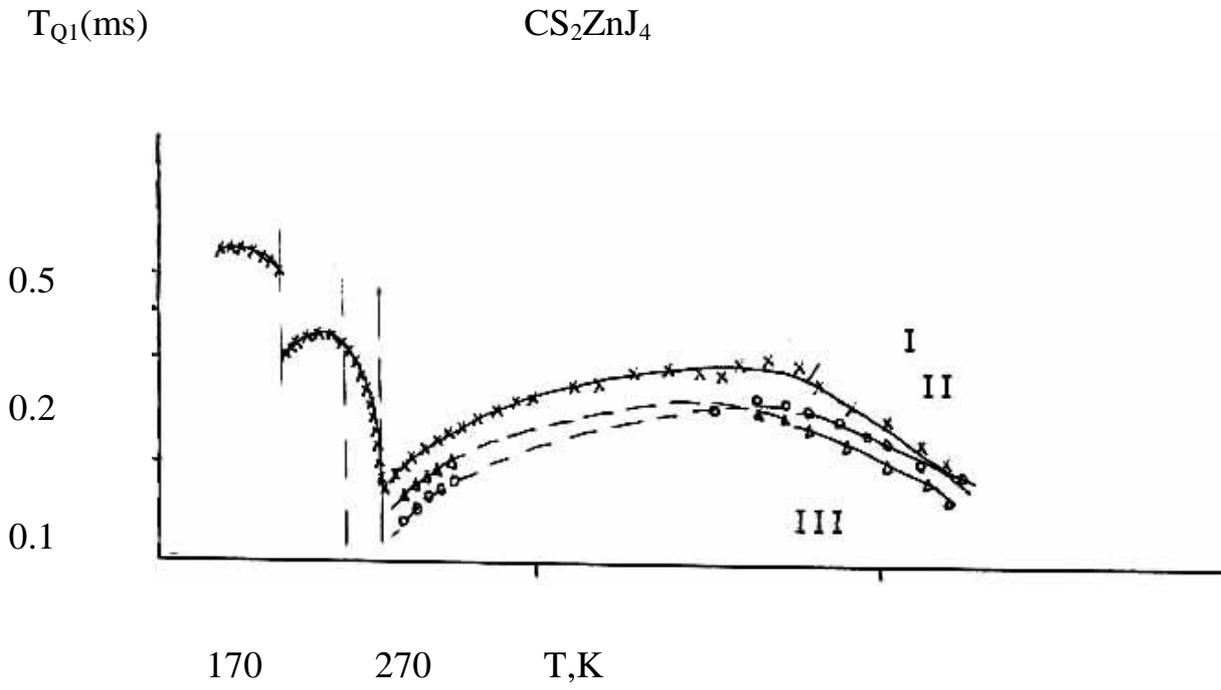


Рис.3.7. Температурная зависимость времен T_{Q1} и T_{Q2} СПИНОВОЙ релаксации в CS_2ZnJ_4

Температурная зависимость времен T_{Q1} к T_{Q1} , измеренная по резонансному отклику поглощения ядер йода в позициях I и III кристаллической структуры **тетрайодцинка** цезия, указывает на существование критического замедления при $T \approx T_i$. При этом непосредственно при T_i , из-за приближения значений времен релаксаций к пределу временного разрешения спектрометра ($\approx 30-20$ нс для T_{Q2} и ≈ 100 нс для T_{Q1}) измерения выполнены с малой точностью.

Вблизи T_{C2} , также наблюдается критическое замедление, предшествующее скачку времен релаксации при **переходе** первого рода.

При температурах выше T_i сигналы ЯКР состоят, как из неоднородной так и из однородной составляющей. При этом амплитудная величина вклада этих сигналов изменяется с температурой (Рис. 3.6). Ниже 273К наиболее отчетливо выражен спи-эхо отклик ядер, а выше этой температуры отмечается область, где в аппаратурном диапазоне временного разрешения, превалирует однородный вклад, фиксируемый по спаду свободной прецессии. наблюдается небольшой частотный сдвиг (≈ 50 кГц) между продольной и поперечной составляющими ядерного поглощения. Эти данные указывают на существенность спин-релаксационных свойств системы. В доступном временном масштабе, мы выполнили измерения лишь времен T_{Q1L} и T_{Q2L} (Рис.3.7). Как видно из рисунка, четко наблюдается уменьшение T_{Q1} и T_{Q2} ядер в позиции I структуры CZJ, тогда как для ядер позиций II и III (III') время спин-спиновой релаксации в широкой температурной области изменяется слабо.

Отметим, что в CS_2ZnJ_4 по данным ЯКР отсутствует полиморфизм и выраженные неравновесные явления. Однако, на частоте 83,3 МГц, методом индукции, нами наблюдался неидентифицированный сигнал ЯКР. Температурный ход частоты этого сигнала линеен в области температур от 300 до ТКА, с малым значением $\left| \frac{d\nu}{dT} \right| \approx 0,85$ КГц/К. Амплитуда сигнала в процессе цикла охлаждения-нагрев изменяется как представлено на Рис.3.8. В режиме охлаждения величина сигнала быстро возрастает с приближением к T_i . При нагреве образца в широкой температурной области наблюдается более плавное

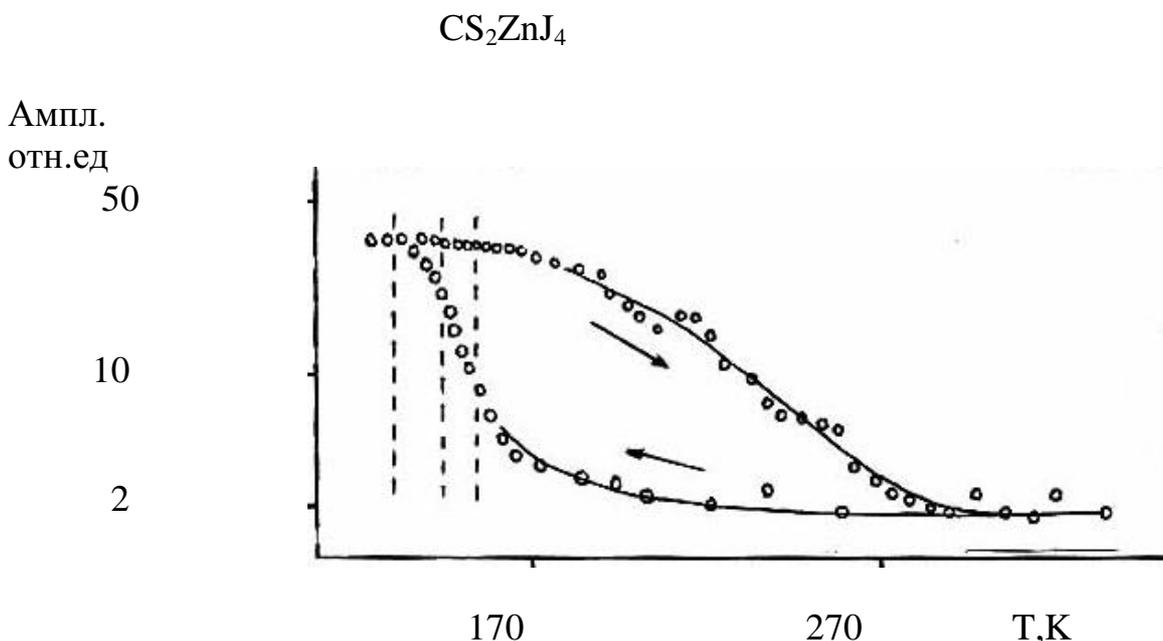


Рис.3.8. Температурный ход амплитуды сигнала спада свободной прецессии на частоте $\approx 83,3$ МГц.

изменение.

Как известно и общепринято для всех соединений структуры β - K_2SO_4 , фазовый переход из параэлектрической в J_c фазу является переходом второго рода, однако для Cs_2ZnJ_4 наблюдается область сосуществования фаз вблизи точки перехода T_i , что обычно характеризует переход как первородный. С другой стороны, для первородного перехода должен наблюдаться температурный гистерезис о ширине порядка области сосуществования фаз. Однако **из** наших данных следует, что гистерезисные явления фиксируются лишь по **не идентифицированному** однородному сигналу ЯКР (Рис.3.8). Согласно этому можно предположить, что в Cs_2ZnJ_4 , (см. далее также и Rb_2ZnBr_4), имеется микроскопическая субструктура, влияющая на природу фазового перехода, а гистерезис основной структуры маскируется значительной температурной областью частотного перекрытия однородного и неоднородного вкладов в сигнал ЯКР. Микроскопичность природы наблюдаемой подструктуры подтверждается **также** наличием **кросс-релаксационного** поглощения одного из ее уровней с уровнем ЯКР основной структуры на частоте $\approx 73,7$ МГц. Таким образом есть основания считать, что фазовый переход в несоизмерную фазу размывается в области более 100К выше T_i . Примерно в этой же области наблюдается асимметрия формы линии ЯКР, перераспределение вкладов однородной и неоднородной составляющих сигнала ЯКР, плато на температурной зависимости времени спин--решеточной релаксации, сильное анизотропное рассеяние на точечных рентгенограммах. При температуре 280К **вымеряется** изменение наклона температурного хода **электропъезооптических** коэффициентов dDn_1 и dDn_2 [78], смягчение оптической моды [89]. Таким образом в этой области температур отмечается нестандартное поведение с макроскопически сглаженной и микроскопически размытой аномалией при 240-270К. Аномалия связана с незначительной структурной перестройкой и сопровождается изменениями в спиновой динамике системы.

Для описания наблюдаемого поведения спектральных параметров ЯКР нами были проведены дополнительные ЯКР исследования. Оказалось, что форма спада индукционных сигналов на частотах линий I, II и III является по крайней мере, двухэкспоненциальной (Рис.3.9), причем это не связано с межуровневыми переходами спина 5/2. Это указывает на существование в динамике системы двух масштабов времен спин-решеточной релаксации - короткого T_{Q1s} и длинного T_{Q1sL} .

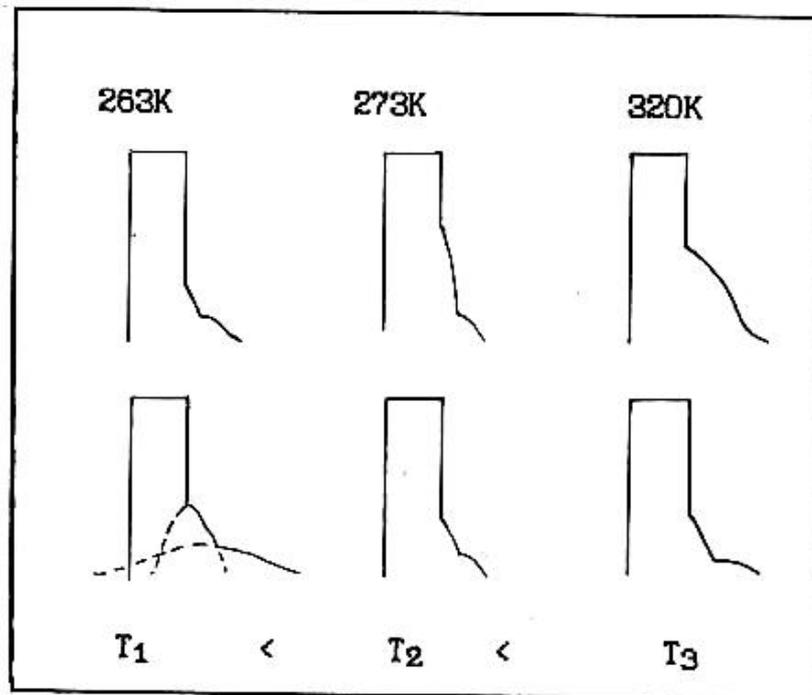


Рис. 3.9. Двухэкспоненциальная форма огибающей спада свободной прецессии.

С увеличением температуры, по форме огибающей индукционного сигнала, четко наблюдается перераспределение этих вкладов. Существование двух временных масштабов фиксируется и спин-эхо последовательностью. Запись формы линии при различных условиях настройки (Рис.3.5), позволили установить, что частотный ход сложной спектральной линии ν_1 может быть представлен в виде изображенном на Рис.3.10.

Анализ спектральных данных ЯКР в CZJ может быть проведен в предположении существования между высокотемпературной и несоразмерной фазами промежуточной области. При понижении температуры от 330К, где наблюдаются узкие однородные линии (что может быть объяснено большой подвижностью ионов йода [97]), при понижении температуры форма линии ЯКР уширяется за счет развивающихся быстрых движений части атомов сосредоточенных в кластерах и находящихся в образующемся двухминимумном (конфигурационном) потенциале. После T_{C1} и T_C перехода осуществляется выбор атомом определенной позиции, таким образом, что происходит кооперативный поворот тетраэдров ZnJ_4 в противоположные стороны с равновесным заполнением позиций конфигурационного потенциала.

Менее четко описанное поведение, как будет показано ниже, наблюдается также в $(NH_4)_2ZnJ_4$ и Rb_2ZnBr_4 (признаки: обширная область динамического разупорядочения, наличие несоразмерной фазы, двухвременный масштаб динамики, существование субструктуры).

Очень схожее поведение наблюдалось в другом типе кристаллов A_2BX_6 [20].

В дополнение к ЯКР данным, нами были выполнены диэлектрические и рентгеноструктурные исследования Cs_2ZnJ_4 в интервале температур от 300 до 93К [85]. Диэлектрические изменения, вдоль с-оси показали наличие пика в области T_i и изломов при T_{C1} и T_{C2} . Эти данные хорошо соответствуют аналогичным измерениям Гези [90], выполненными примерно в это же время. Методом рентгеновской дифракции было установлено, что при комнатной температуре кристалл, имеет псевдогексагональную ромбическую ячейку $D2h^{16}$ с параметрами: $\mathbf{a} = 10.835$; $\mathbf{b} = 8.318$; $\mathbf{c} = 14.440\text{Å}$; $\mathbf{c/b} = 1/3$, $Z = 4$, что позволяет уверенно отнести это соединение к структурному типу $\mathbf{b-K_2S0_4}$. При охлаждении образца от 237 до 107К вид рентгенограммы не изменяется. При 107К рентгенограмма хорошо индицируется в ромбической ячейке с $\mathbf{a} = 10.744$; $\mathbf{b} = 8.231$; $\mathbf{c} = 14.341\text{Å}$. При 108К наблюдалось расщепление

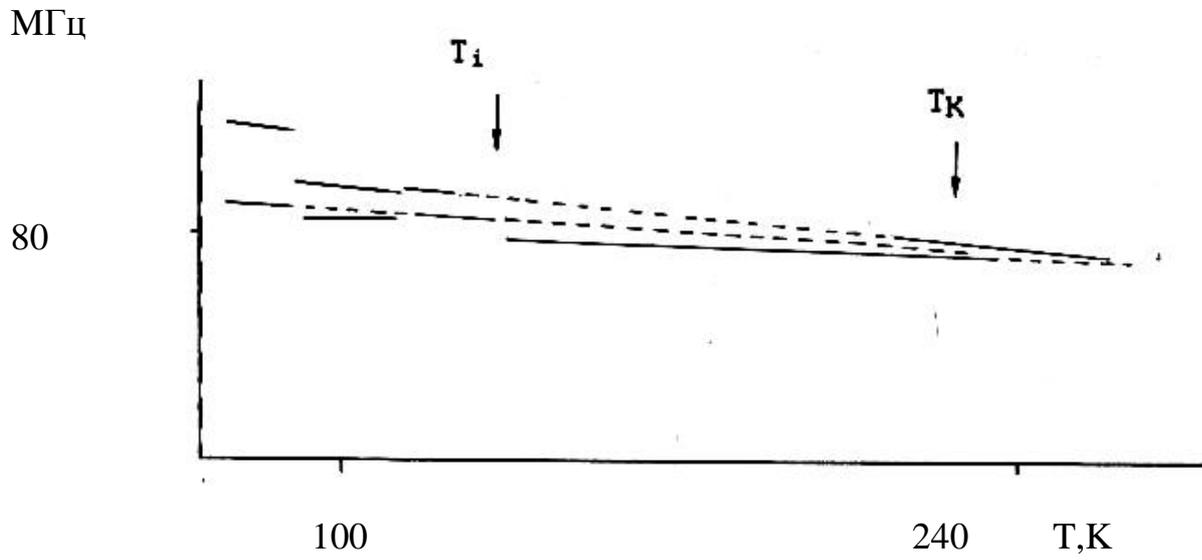


Рис.3.10. Схема температурного хода частотных компонент несинглетной линии $n(I)$ в CS_2ZnJ_4

некоторых линий рентгенограммы. Характер расщеплений указал на моноклинное искажение ячейки. По анализу погасания рефлексов и с привлечением **электрооптических** и ЯКР данных, Было предположено, что фаза G_1 имеет структуру с пространственной группой или $P2_1(Z=4)$ с полярной осью \mathbf{b} или неполярную $P2_1/n(Z=8)$. Ниже 95К по рентгеноструктурным данным, имеется триклинное искажение ячейки. Общий анализ структурных данных (в т. ч. ЯКР) дает для фазы G_2 пространственную группу $P1(Z=4)$.

Однако на рентгенограммах в области J_c фазы первоначально не удалось зафиксировать сверхструктурных рефлексов. Только в прецизионных рентгеновских исследованиях, выполненных в университете Орсе (Франция) Ф. Деноуе, было зафиксировано появление сателлитных рефлексов ниже T_i , со значением величины волнового вектора [91]

$$q_d = (1 + d) a^*/2, d \approx 0,15 \text{ при } T = 112\text{K}.$$

Таким образом в соединении CS_2ZnJ_4 обнаружена и исследована последовательность фаз:



При этом переход в несоразмерную фазу сопровождается обширной предпереходной областью и специфической эволюцией формы линии переходных сигналов ЯКР.

§ 3.3 ЯКР Исследования фазовых переходов в $(NH_4)_2ZnJ_4$.

Синтез и выращивание кристаллов тетраодцинката аммония осуществлялось автором с использованием химически чистых NH_4J и ZnJ_2 , которые брались в стехиометрическом отношении, методом испарения из водного раствора, а также ив расплава.

В первом случае кристаллизация проводилась при температуре 293К в условиях пониженной атмосферной влажности в течении 10-15 дней.

В зависимости от вариации исходных компонент, из различных кристаллизаций были получены кристаллы с различным габитусом. При избытке NH_4J вырастали преимущественно шестигранные призматические кристаллы диаметром до 5 мм. При избытке ZnJ_2 получались пластинчатые сростки из кристаллитов до 25 мм длиной. Для удаления остатков раствора кристаллы промывались в химически нейтральной жидкости. Из расплава получалось однородное йодного цвета соединение, которое после измельчения и отжига представляло собой светло-серый порошок. Согласно рентгеновскому тестированию кристаллы с шестиугольной габитусной формой не представляли интереса.

Методика ЯКР исследований была аналогична описанной выше. Температурные измерения выполнялись в области 380-77К.

Исследования показали [92], что при комнатной температуре наблюдается от 6 до 8 линий ЯКР, а при 77К 16 линий различной интенсивности. Анализ числа и

интенсивностей линий спектра образцов различных методов роста и кристаллизации позволил соотнести их с двумя структурно различными состояниями. Так некой структуре *a* соответствуют линии спектра типа $n_{a1} - n_{a5}$; а другой структуре *B* линии n_I, n_{II}, n_{III} (*b*-линии). Рис.3.11.

В дальнейшем исследования проводились на двух образцах N1 и N2. От образца N1 при $T = 290\text{K}$ фиксировались интенсивные линии ЯКР на частотах $n_{a1} - n_{a5}$ структуры *a*, а от образца N2 одновременно наблюдались сигналы ЯКР от *a* и β -структур в пропорции интенсивностей примерно 1:1. При 77K от обоих образцов также наблюдались *a* и *b*-типа линии ЯКР, причем от образца N1 сигналы приближались к уровню шумов спектрометра. При отжиге образцов ($T \gg 380\text{K}$) в течении 4-х часов наблюдалось увеличение интенсивностей ЯКР сигналов типа *b*.

Спектральные линии типа *a* прослеживаются во всем исследованном температурном интервале и не имеют каких-либо аномалий в температурных зависимостях $n(T)$ (штриховые линии на Рис.3.11) и интенсивностей $I(T)$. Ход частот линий ЯКР типа *a* линеен до $T \gg 170\text{K}$ с $\frac{\Delta n_I}{\Delta T} = 34,5$; $\frac{\Delta n_{II}}{\Delta T} = 14,8$; $\frac{\Delta n_{III}}{\Delta T} = -2,0\text{K}^{-1}$. При температуре $T_i = 165\text{K}$ наблюдается аномалия в поведении спектров. Пиковые интенсивности линий n_{II} , n_{II} и n_{III} уменьшаются, линии n_I и n_{III} при переходе через T_i изменяются по частотам (Рис.3.11). Вторая аномалия отмечается при $T_{C1} = 126\text{K}$, где наблюдается изменение мультиплетности спектра. Низкочастотная компонента расщепляется на три линии с соотношением интенсивностей 1:2:1, а высокочастотные компоненты переходят в две ЯКР линии каждая. При переходе $1/2 \leftarrow 3/2$ фиксируется 12 линий ЯКР ^{127}J . Температурные изменения по высокочастотной группе линий указывают температуру третьей спектральной аномалии: $T_{C2} = 87 + 2\text{K}$.

В области температур 210-370K сигналы ЯКР от *b* состояния кристалла наблюдаются, как по спин-эхо сигналу A_{se} , так и по сигналу спада свободной прецессии A_i . С увеличением температуры амплитуда сигналов A_{se} для всех компонент *b*-спектра уменьшается (Рис.3.12), при этом соотношение амплитуд $A_{se}(I):A_{se}(II):A_{se}(III)$, отличается от соотношения 1:1:2. Амплитуды A_i увеличиваются от уровня шумов и, достигая максимума при $T \gg 310\text{K}$, спадают при дальнейшем повышении температуры. После отжига образца при $T \gg 310\text{K}$ и последующим охлаждением, величины A_{se} и A_i уменьшаются по величине, однако восстанавливаются после низкотемпературных циклов. Такие изменения в спектрах ЯКР отражают резонансно-релаксационную природу наблюдаемых неравновесных явлений. Однако, из-за технических ограничений, эти эффекты на данном соединении исследованы не достаточно четко.

МГц

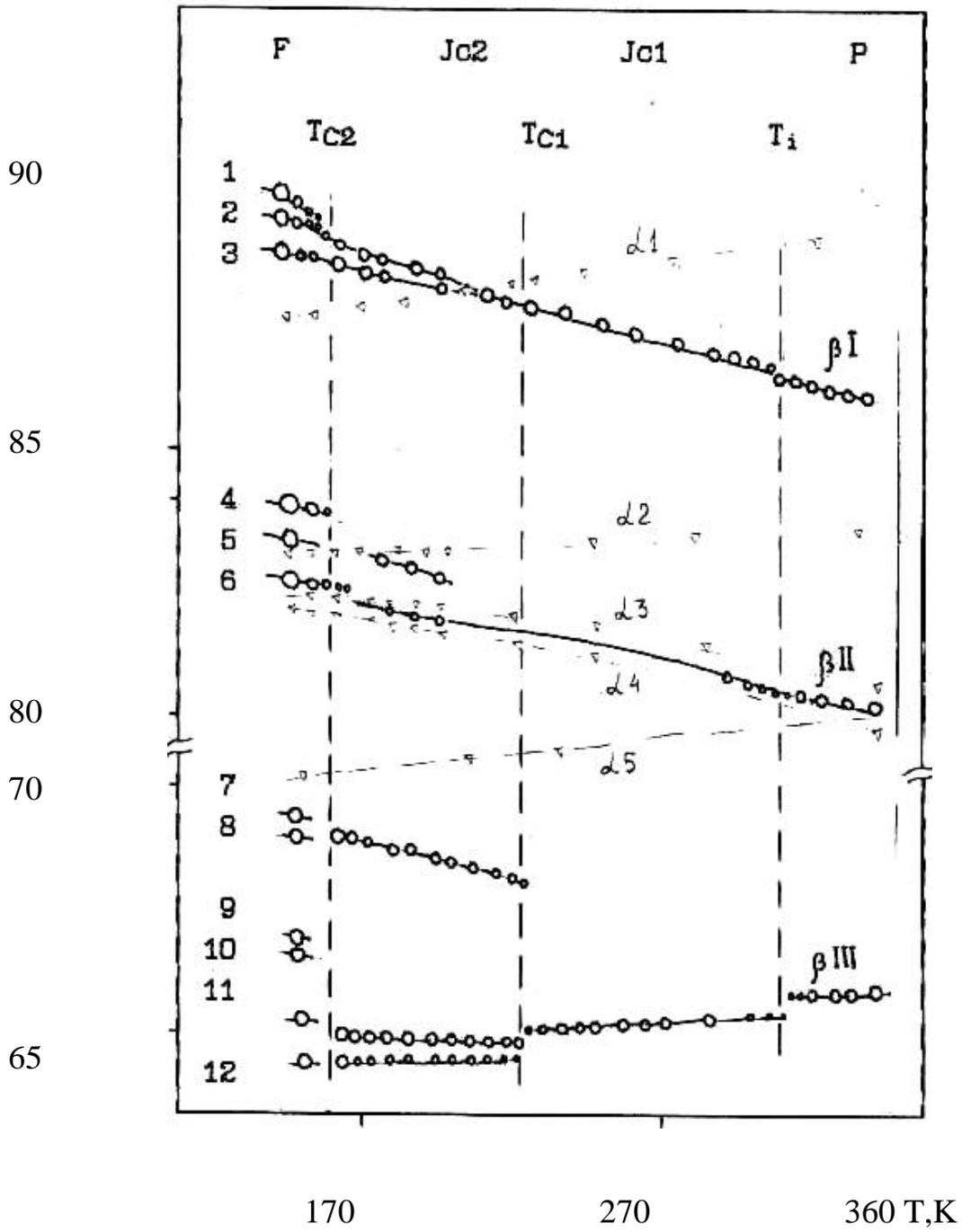


Рис.3.11. Температурный ход частот спектра ЯКР ^{127}J в $(\text{NH}_4)_2\text{ZnJ}_4$.

lg A
Отн. Ед.

20

2

240 310 T, K

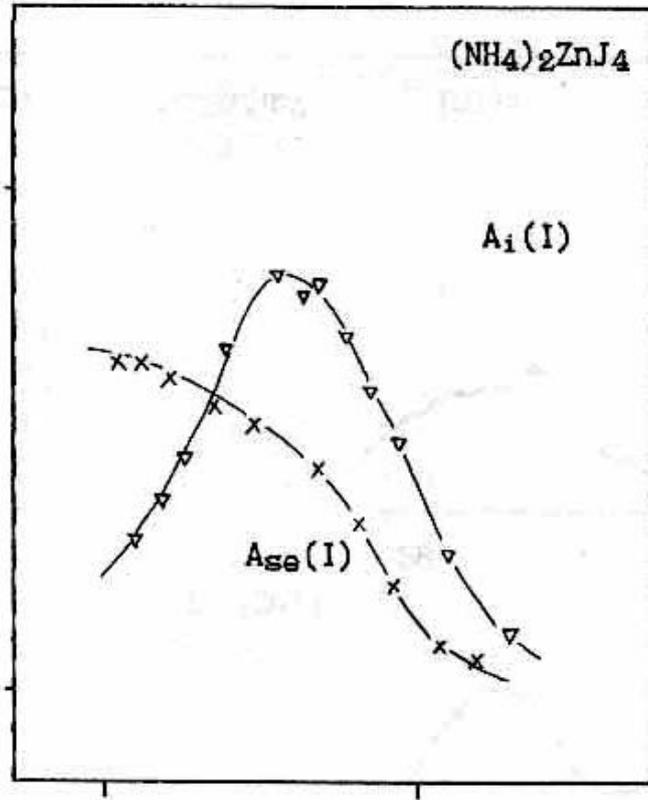


Рис.3.12. Изменение величин амплитуд A_{se} и A_i в $(NH_4)_2ZnJ_4$.

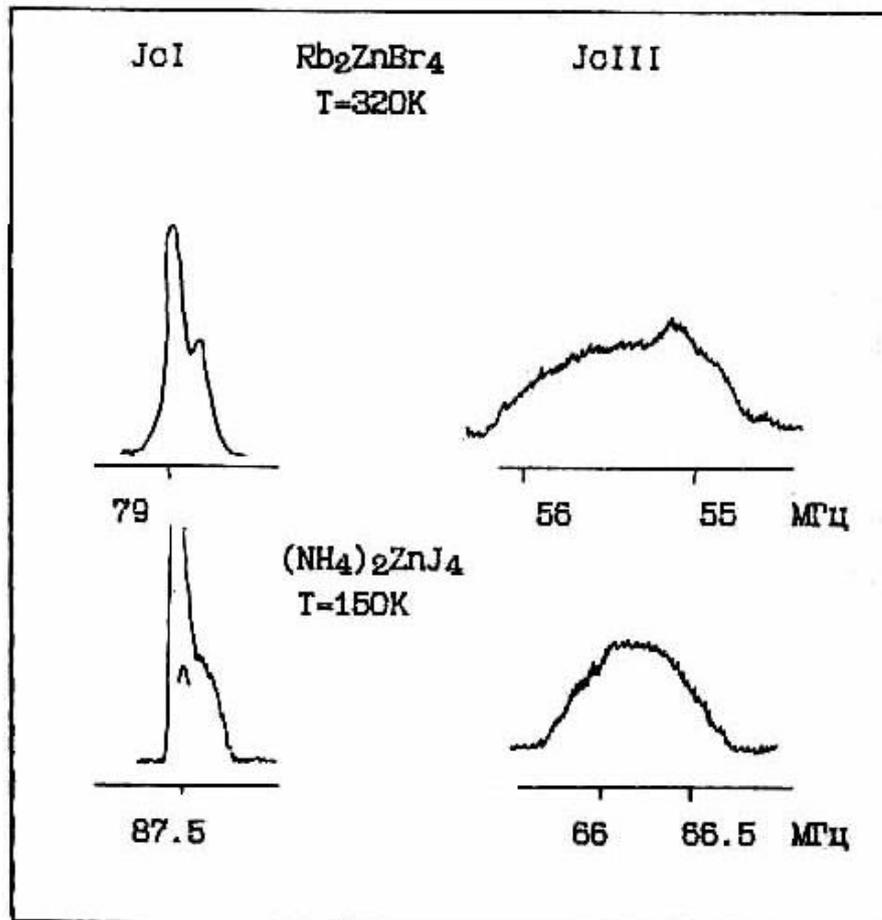
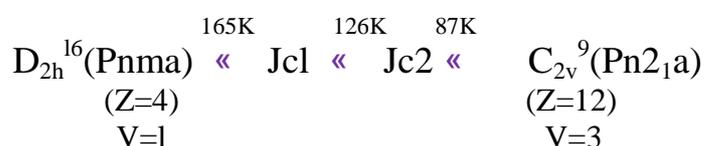


Рис.3.13. Сравнение формы спектров ЯКР Rb₂ZnBr₄ и (NH₄)₂ZnJ₄

На основе сравнения полученных данных с данными ЯКР для соединений Rb_2ZnBr_4 (Рис.3.13 и др.), Rb_2ZnCl_4 , Cs_2ZnJ_4 и других было сделано предположение, что исследованное соединение принадлежит к структурному типу $\text{b-K}_2\text{SO}_4$ с преобразованием симметрии по схеме:



При этом фаза между 126 и 87К интерпретируется, как несоразмерная, достаточно условно, и скорее является фазой с увеличенным периодом $q_s = 2/5$ или $3/8$) и симметрией $\text{Pn2}_1\text{a}$.

Остановимся на сравнении полученных нами спектральных данных ЯКР с аналогичными данными для других соединений A_2BHal_4 ($\text{Hal}=\text{Cl,Br,J}$) и рассмотрим их соответствие с феноменологической моделью [34], предложенной для описания формы резонансной линии в несоразмерных системах.

В таблице 3.1, приведены известные нам данные ЯКР для соединений A_2BHal_4 с несоразмерной фазой. Эти данные включают: 1) относительные расщепления крайних компонент спектра вблизи T_i : $\text{Dn}_{\text{I-III}} = [n_{\text{I}} - n_{\text{III}}] / n_{\text{III}}$; 2) значения температурных коэффициентов $1/n \cdot \frac{dn}{dT}$; 3) средние полуширины резонансных сигналов, фиксируемые

Таблица 3.1

$b\text{-A}_2\text{BHal}_4$	n_{Γ} МГц	n_{III} МГц	$Dn_{\Gamma-III}$ %	$\frac{1}{n} \times \frac{dn_{\Gamma}}{dT}$	$\frac{1}{n} \times \frac{dn_{III}}{dT}$	$\frac{n}{n_0}$ %	T_{Q1} (мс)	T_{Q2} (мс)
$(\text{NH}_4)_2\text{ZnJ}_4$ (AZJ)	87.0	66.0	31	$3.9 \cdot 10^{-4}$	$-3 \cdot 10^{-5}$	280	150	<100
$(\text{NH}_4)_2\text{ZnBr}_4$ (AZB)	66.0	61.5	<26	$3.0 \cdot 10^{-4}$	$-1.9 \cdot 10^{-4}$	400	160	<100
$(\text{NH}_4)_2\text{ZnCl}_4$ (AZO)	9.8	8.0	<2Z	$2.6 \cdot 10^{-4}$	$+1.3 \cdot 10^{-4}$		1000	500
CS_2HgCl_4 (CHC)	14.15	11.68	*22	Положит.	Отрицат.		-	-
K_2BZnCl_4 (KZC)	9.94	8.08	*20	Положит.	Отрицат.		600	<200
Rb_2ZnJ_4 (RZJ)			>19	Положит.				
CS_2HeBr_4 (CUB)	93.5	78.6	19	$2.3 \cdot 10^{-4}$	$+1.6 \cdot 10^{-4}$			
CS_2CdBT_4 (CCCB)	65.9	57.36	15	Положит.	положит.		-	-
CS_2CdJ_4 (CCJ)	83.2	71.5	16	$7.4 \cdot 10^{-5}$	$+4 \cdot 10^{-5}$		100	<50
Rb_2ZnBr_4 (RZB)	64.0	55.0	16	$2.5 \cdot 10^{-4}$	0	320		
Rb_2ZnCl_4 (RZC)	9.7	8.3	16	$4.4 \cdot 10^{-4}$	$+2.4 \cdot 10^{-9}$			
CS_2ZnJ_4 (CZJ)	79.5	73.9	7	$7.4 \cdot 10^{-4}$	$+1.5 \cdot 10^{-4}$	200	400	<100
CS_2ZnCl_4 (CZC)			8	Модуляции Cs по ЯМР [127]				
CS_2ZnBr_4 (GZB)	62.73	67.62	9	нет Jc ?				
$\text{Rb}_2\text{ZCdCl}_4$ (RCC)				структура Immm				

методом спин-эхо выше T_i ; 4) максимальные значения времен релаксации T_{Q1} и T_{Q2} от позиции I структуры $Pnma$ исследованных соединений, где расположены ядра галогенов.

Сравнение относительных расщеплений между верхнечастотной ν_I и низкочастотной ν_{III} линиями ЯКР в высокотемпературной фазе вблизи T_i , показывает, что наибольшая величина расщепления $D\nu_{I-III}$ отмечается для аммонийных соединений (до 31%), а наименьшая для цезиевых (до 7%). Это обстоятельство трудно объясняется с позиций кристаллохимии, т.к. радиусы катионов NH_4 и Gs близки по величине, и указывает, что расщепление определяется в достаточной мере динамикой окружения ядер галогена. Некоторая корреляция величин расщепления $D\nu_{I-III}$ наблюдается по размеру атома галогена: для соединений A_2BHal_4 с одинаковыми A и B величина расщепления уменьшается с уменьшением радиуса Hal . Ввиду того, что у "меньших" атомов Hal поляризуемость меньше это может указывать на существенный химический (электронный) вклад в природу этого расщепления. При температурах вблизи T_C и при 77К значительные расщепления крайних частот отмечаются в среднем у соединений с более крупными ионами. Это согласуется с данными о значимости диполь-дипольных взаимодействиях в этих соединениях.

Не наблюдается какой-либо закономерности между сортом атома $B(Zn, Cd)$ и общим характером температурной зависимости частот: при смене сорта атома B , отмечается переход соединения к другому кристаллохимическому или структурному классу. Из этого следует, что устойчивость тетраэдра определяется электронным окружением.

Значительные ширины линий в высокотемпературной фазе указывают на наличие структурного или химического разупорядочения в данных кристаллах. Отмечается следующие особенности в форме высокочастотных спектральных распределений (от позиции ядер галогена I в структуре $Pnma$). Если для Cs_2ZnI_4 форма линии в J_C фазе от позиции Hal_I представлена малоинтенсивной высокочастотной и интенсивной низкочастотной компонентой, то в соединениях RZB , CHB , CCB , CCJ наблюдается обратное расположение в интенсивностях этих компонент. При этом в цезий-бромистых соединениях соотношение интенсивностей этих компонент около 20, а в CCJ вторая компонента наблюдается лишь при T_C в виде небольшого малоинтенсивного крыла. Как будет описано в гл.4 в RZB о повышении давления в области J_C фазы соотношение интенсивности обсуждаемых компонент приближается к единице и становится сравнимым с оным для AZB и AZC . Так как форма линии определяется, в частности, поперечной спиновой релаксацией (T_{Q2}), то отмеченное различие указывает на различный характер динамического окружения ядер отклонившихся от позиции I (II и III) структуры $Pnma$. Наиболее явно это видно при сравнении Cs_2ZnI_4 с другими цезиевыми аналогами.

Температурная частотная зависимость ниже T_i необычна и не может быть объяснена известными типами (ротационный, вибрационный, торсионный) атомных движений. В характере температурного наклона частот ЯКР в соединениях A_2BX_4 отмечается большая градация их значений: от резко положительных для высокочастотных компонент, до плавно отрицательных для нижних компонент спектра ЯКР. Это, наряду с другими данными, указывает на существенно различный характер движений и динамики структурно-неэквивалентных ядер Hal .

При сравнении наших данных с результатами стационарных методов ЯКР [37,44,45], отмечаются значительные различия. Как следует из наших релаксационных измерений величин T_{Q1} и T_{Q2} , это связано с тем, что при использовании последних удается зафиксировать лишь однородные ("долгоживущие") вклады в сигнал поглощения, тогда как использование спин-эхо техники позволяет наблюдать неоднородно уширенные сигналы. Но даже в последнем случае имеются временные аппаратные ограничения, которые не позволяют достаточно корректно регистрировать формы широких частотных распределений, а в случае Cs_2CdJ_4 , даже при повышении чувствительности метода, сигналы в области J_C -фазы полностью не наблюдаемы.

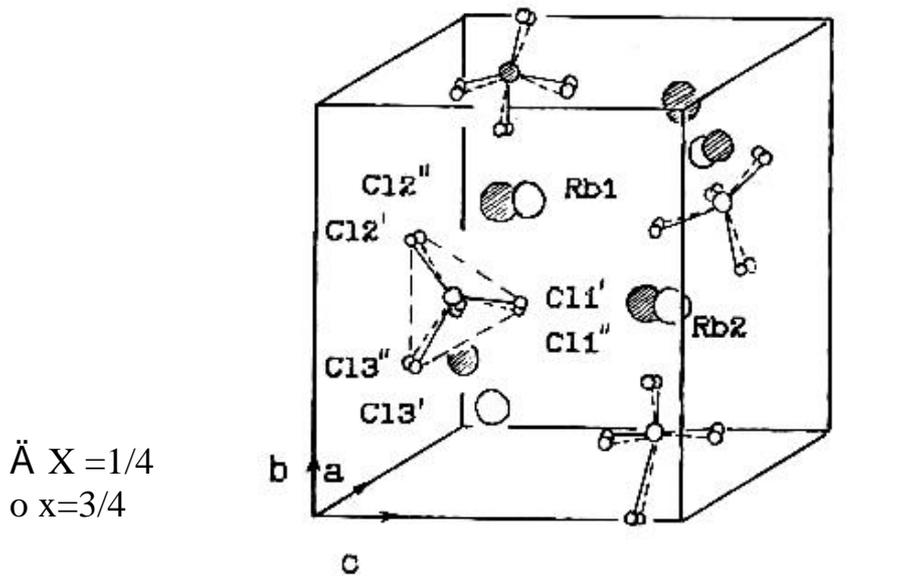
Коротко резюмируя итоги спектральных ЯКР данных представленных в этой главе, мы можем отметить следующее: во-первых, полученные экспериментальные данные в рамках статических спектральных характеристик указывают на принципиальные различия характера их температурной эволюции по сравнению с феноменологической моделью [34]; во-вторых, наблюдается существенное влияние ядерной динамики на наблюдаемые частотно-спектральные характеристики ЯКР.

Измерения времени T_{Q2} спин-спиновой релаксации в Cs_2ZnJ_4 и Rb_2ZnBr_4 [103,1091] указывают на необходимость учета температурного изменения ширины синглетной линии спектра в области J_C фазы, тогда как в имеющейся модели ширина индивидуальной компоненты континуального распределения выбиралась равной ширине линии в парафазе. Однако, данные ЯКР для Cs_2ZnJ_4 (и специально проведенные нами исследования в RZB [109]) указывает, что и это допущение не всегда правомочно, так как времена релаксации T_{Q1} и T_{Q2} в области J_C фазы быстро возрастают с понижением температуры, а интенсивность двух концевых пиков для всех наблюдаемых частотных распределений вблизи T_i различается более чем на порядок. Наблюдаемые формы спектров, не всегда являются следствием аппаратного искажения, так как для времени релаксации T_{Q2} , по крайней мере в низкотемпературной области J_O фазы, выполняется соотношение $T_{Q2} > t_1; t_{инт}; t_2$.

Сравнение наших данных с рентгеновскими данными по измерению среднеквадратичных смещений атомов тетраэдра $ZnCl$ в парафазе Rb_2ZnCl_4 [41], где было установлено существование двух равновероятных положений тетраэдров, переходящих друг в друга путем либрационных движений (Рис.3.14), а также обобщены литературные данные по величинам среднеквадратичных смещений атомов в других A_2BX_4 , в некоторой степени согласуются с данными ЯКР, и комбинационного рассеяния света [42], что фазовый P-Jc переход в исследованных соединениях близок к типу порядок-беспорядок.

Следует отметить, что не симметричные формы спектральных распределений, сравнимые с наблюдаемыми нами, обнаружены методами радиоспектроскопии и в других кристаллических системах, как например, в соединениях CDW с волнами зарядовой плотности (см. например $2H-TaSe_2$ [95,96]), в ионных проводниках со сверхструктурным упорядочением (Ag_2HgJ_4 [97]), органических одномерных проводниках (CH_x -trans [98] и др.[100]) и даже в твердом гелии 3He [99]. Во всех упомянутых случаях наблюдаемая асимметрия резонансной линии связывалась с анизотропной диффузией спина или заряда на фоне двухмасштабной временной или пространственной шкалы. Аналогичные формы зарегистрированы методом ЭПР при изучении вибронного взаимодействия **A** и **B** орбитальных состояний в комплексах с

октаэдрической симметрией [102]. Общий анализ данных радиоспектроскопии позволяет наметить путь объяснения ЯКР экспериментов в рассматриваемом классе соединений в направлении учета электронно-ядерных движений в двух масштабной временной шкале.



$\overline{u^2(\text{A})}$ ($\cdot 10^2 \text{ \AA}^2$)

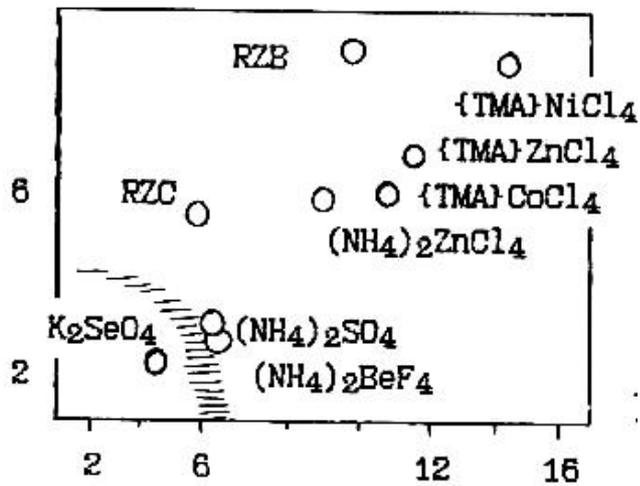


Рис. 3.14. а.) либрационные движения тетраэдров ZnCl_4 в высокотемпературной фазе Rb_2ZnCl_4 по данным [41].

б) среднеквадратичные отклонения атомов сорта А и X для некоторых соединений A_2BX_4 при комнатной температуре.

§ 3.4 Полиморфные модификации в семействе A_2BX_4 со структурой α - K_2SO_4 .

Как следует из наших данных, соединения Rb_2ZnBr_4 (см. §4.1), Cs_2ZnJ_4 , K_2ZnBr_4 [125] и, предположительно, $(NH_4)_2ZnJ_4$ и Rb_4ZnI_4 и другие могут кристаллизоваться или релаксировать к более устойчивой кристаллической структуре, описываемой пространственной группой $P2_1/m$ (структура типа Sr_2GeS_4). Следовательно, структуры типа β - K_2SO_4 являются в этих соединениях метастабильными.

Как известно, многие соединения A_2BX_4 также кристаллизуются в структурах с пространственными группами $Pnma$ или $P2_1/m$, а некоторые из них достоверно или предположительно представлены одновременно двумя этими структурными модификациями [86]. В таблице 3.2 указаны составы A_2BX_4 , в которых: 1) наблюдалась только структура $Pnma$; 2) наблюдалась структура $Pnma$ и $P2_1/m$; 3) наблюдалась только структура $P2_1/m$.

Мы можем предположить, что отмеченный нами полиморфный переход α - A_2BX_4 « β - A_2BX_4) является характерным для рассматриваемых соединений и может быть реализован для других представленных в таблице соединений A_2BX_4 . Однако, существенно различные времена релаксации от структуры β к структуре α и, наблюдаемые нами для Rb_2ZnBr_4 (от нескольких недель), для K_2ZnBr_4 и Cs_2ZnJ_4 (от нескольких минут), указывают, что полиморфный переход α « β может быть нереализован в нормальных условиях. Однако нам неизвестны данные о подробных исследованиях условий перехода между этими модификациями, хотя подобные явления наблюдались и исследовались на других кристаллических объектах и, в частности в неупорядоченных полимерах и молекулярных кристаллах с цис-трансизомерной структурой цепочек [43].

Согласно нашим исследованиям методом ЯМР и данным по измерению теплоемкости [77] во всех соединениях A_2BX_4 выращенных из водных растворов или находившихся в контакте с атмосферой всегда присутствует небольшое количество (менее 2 %) свободно связанной воды. На основании этого мы можем предположить, что переход β « α осуществляется посредством поверхностного ориентационного упорядочения β -структуры в α -структуру диполями молекул воды. Сравнение времен спиновой релаксации для структур α и β указывает, что динамически разупорядоченная метастабильная β структура преобразуется в более структурно упорядоченную динамически устойчивую структуру.

Возможность существования кристаллических структур с различной степенью динамической стабильности предсказывается математическими методами теории устойчивости для систем с ANNN взаимодействием [104,130]. Как следует из этих исследований в некоторых симметричных классах таких систем возможны бифуркации от устойчивых решений с условным периодом структуры $N - 1$ к динамически метаустойчивым состояниям с $N = 1,2,3,4$ с последующими высшего порядка бифуркациями к большим периодам и возрастающей степени неустойчивости. Как показано в [104] случаи $N = 3$ и $N = 4$ и $N = 2$ при некоторых параметрах межатомных взаимодействий являются особыми, так как реализуются только через бифуркации некоторого динамически неустойчивого решения с $N = 1$ (которому мы можем сопоставить структуру $Pnma$). При этом вблизи

бифуркационной линии решения с различными периодами в различной степени смешаны и разделяются вдали от этой линии.

Этот подход может в некоторой степени обосновать наличие динамически более стабильной модификаций для рассматриваемых нами соединений, пространственная группа которой $P2_1/m$ не имеет общепринятой подгрупповой связи с пространственной группой $Pnma$. - 89 -

Таблица 3.2.

1 $Pnma$	2 $Pnma, P2_1/m$	3 $P2_1/m$
Rb_2ZnCl_4	K_2ZnBr_4 [125]	Cs_2CoI_4
Cs_2ZnI_4	Rb_2ZnBr_4 [125]	Cs_2MgI_4
K_2ZnCl_4	Cs_2CdI_4 [125]	$KsCoI_4$
$(NH_4)_2ZnCl_4$	Cs_2CdBr_4 [125,129]	$(NH_4)_2CoI_4$
$(NH_4)_2ZnBr_4$	Rb_2ZnI_4 [125,132]	Rb_2CoI_4
Cs_2MgBr_4	Cs_2CdCl_4	Tl_2CoI_4 [132]
	K_2CoBr_4 [134]	K_2MnI_4
	Te_2CoBr_4	
	Rb_2MnI_4	
	CS_2HgJ_4 [133]	
	Tl_2ZnI_4	



Глава 4. Последовательность фазовых переходов в Rb_2ZnBr_4 при атмосферном и высоком гидростатическом давлении

В данной главе мы представим результаты исследования фазовых переходов в Rb_2ZnBr_4 методом ЯКР ^{79}Br , ^{81}Br как при атмосферном, так и под воздействием высокого гидростатического давления. Внешнее воздействие является тем фактором, который позволяет получить принципиально новую информацию о