Глава 4. Последовательность фазовых переходов в Rb₂ZnBr₄ при атмосферном и высоком гидростатическом давлении

В данной главе мы представим результаты исследования фазовых переходов в Rb₂ZnBr₄ методом ЯКР ⁷⁹Br, ⁸¹Br как при атмосферном, так и под воздействием высокого гидростатического давления. Внешнее воздействие является тем фактором, который позволяет получить принципиально новую информацию о последовательности фазовых переходов, кроме того прояснить вопросы формы линии ЯКР в несоразмерных фазах.

§ 4.1. Спектры поглощения ЯКР ⁷⁹-⁸¹Вг в области несоразмерной фазы при атмосферном давлении.

При ЯКР исследовании соединений с несоразмерными фазами, в которых отмечаются значительные неравновесные процессы, необходимо, в частности, иметь методику количественного измерения величины сигнала резонансного поглощения при заданных значениях других параметров (T, t, v и др.). Такая методика может быть разработана на основе когерентных спектрометров. Для спектрометра типа ИСШ абсолютная точность измерения величины амплитуды переходного резонансного сигнала мала. Поэтому в процессе исследований был использован метод эталонного контроля интенсивности, который заключался в сравнении величины сигнала ЯКР, зафиксированного при различном метаравновесном состоянии образца, с величиной сигнала равновесного, структурно-стабильного образца. При работе с Rb_2ZnBr_4 был подобран эталон, объем которого составлял менее 10% объема заполнения приемной катушки, а наклоны температурных и барических частотных зависимостей двух линий ЯКР поглощения были достаточны для эталонирования.

С помощью этого методического приема были достоверно выяснены условия получения воспроизводимых результатов измерений, а также обнаружены некоторые побочные явления. Так было замечено, что абсолютная пиковая интенсивность сигналов ЯКР Br от первоначально отожженного образца Rb₂ZnBr₄ увеличивается с накоплением количества циклов охлаждения. Однако в дальнейшем, при первоначально неконтролируемом контакте образцов с влажной атмосферой, интенсивность спектров от несоразмерной структуры снова уменьшается, и дополнительно к этому, наблюдается появление трех линий поглощения, которые мы обозначили v_H, vc, v_B. Появление этих ЯКР сигналов, как было выяснено, связано с влиянием избыточной атмосферной влаги на состояние образца. При этом кристаллическая структура образца постепенно переходит в другую полиморфную модификацию. Часть образцов при выращивании из водного раствора полностью или частично кристаллизуется в этой модификации, а также наблюдается полный или частичный переход в эту модификацию при длительном контакте образцов с влажной атмосферой.

Для выяснения природы этого явления, были проведены измерения по содержанию кристаллически связанной воды в данных соединениях, методом ЯМР. По результатам измерений структурно связанной воды (с точностью 2%) не было обнаружено. С привлечением рентгендифракционных исследований и с учетом

соотношения интенсивностей сигналов ЯКР 1:2:1 (времена релаксации находились в пределах временного разрешения спектрометра), было установлено, что данная структурная модификация (α) имеет пространственную группу симметрии P2₁/m (Z=2). При отжиге образцов выше 300К структура симметрии Pnma Таким образом **В-модификация** восстанавливается. является термически индуцированной метастабильной модификацией Rb₂ZnBr₄. Частотный ход линий ЯКР $v_{\rm H}$, $v_{\rm C}$, $v_{\rm B}$ модификации a-Rb₂ZnBr₄ представлен на Рис.4.1, совместно с общим частотным ходом других ЯКР сигналов от обеих изотопов Br для β-модификации.

В дополнение к описанным сигналам поглощения в некоторых случаях наблюдалась особая форма спектра ЯКР в области верхнечастотного спектрального распределения изотопа ⁷⁹Вг β-модификации (v»78МГц) и дополнительные слабые линии спектра на частотах »79 и 80МГц. Эти линии мы обозначили индексами v_x v_y v_z. Рис.4.1 и 4.2. Как было выяснено, эти сигналы представляли собой однородные сигналы спада свободной процессии. Их наличие не было связано с существованием или отсутствием доли структуры a-Rb₂ZnBr₄ в образцах. Особенно четко сигналы v_x, v_y и v_z проявлялись после приложения к образцам негидростатической деформации. После снятия нагрузки фиксировалась форма спектра представленная на Рис.4.2. При понижении температуры частоты эти индукционных сигналов почти не изменялись (dv/dT ≈ 2кГц/К) и при пересечении ими контура частотного распределения спин-эхо сигнала их интенсивность резко изменялась (Рис.4.2). Эти сигналы наблюдались также в свежевыращенных кристаллах. Подобные сигналы были отмечены и в области низкочастотных линий изотопа ⁷⁹Вг структуры β- Rb₂ZnBr₄. Похожие особенности регистрировались при исследовании Rb₂ZnBr₄ методом ЯМР ⁸¹Bг [105].

Объяснение этого эффекта выходит за рамки данной работы. Отметим лишь, что он может быть интерпретирован как результат кросс-релаксационного поглощения неких уровней, образовавшихся в результате внешнего неоднородного напряжения, с квадрупольными уровнями несоразмерной структуры тетрабромцинката рубидия [102].



Рис.4.1. Схема линий ЯКР в Rb₂ZnBr₄ при атмосферном давлении.



Рис.4.2. Вид части спектра ЯКР 79 Вг от образцов Rb₂ZnBr₄ в напряженном состоянии.

Таким образом в результате отработки измерений было обнаружено:

1)Существование полиморфной модификации Rb₂ZnBr₄-а.

2)Влияние индуцируемых деформациями и, также, накапливаемых в процессе кристаллизации или циклов охлаждения, напряжений на состояние образцов с Jсфазой.

3) Зависимость интенсивности сигналов от количества циклов охлаждения в области несоразмерной фазы.

Эти результаты были учтены при подготовке образцов A₂BX₄ к исследованиям при атмосферном и высоком давлении методом оптимального согласования, к описанию которых мы приступаем.

Большинство результатов нижеприведенных исследований выполнено в условиях, исключающих проявление выше приведенных эффектов.

условиях Лучшее отношение сигнал жидкостной ШУМ В безградиентной термостабилизации позволило нам выполнить прецизионные ЯКР измерения метастабильной β модификации RZB с несоразмерной фазой, уточнить и дополнить результаты опубликованные ранее [38]. На Рис.4.3 представлена температурная зависимость частот ЯКР, полученная автором в области температур 390-150К. Как видно в высокотемпературной области вблизи Т_і удалось отследить более точную частотную зависимость компонент спектра ЯКР Вг Рис.4.4. Так частоты краевых пиков спектрального распределения от позиции ядра Br в Jc-фазе, лежат выше линии экспериментальных точек частоты ЯКР от этого ядра в парафазе: в J_C фазе наблюдается ход частот в виде "клюва", что характерно для фазовых переходов с флуктуационным расщеплением [107]. В области частот ЯКР от ядер BrI и Br II была отслежена более достоверная частотная зависимость расщепления. При этом в области 56МГц, ниже Т_і, мы наблюдали широкое частотное распределение, без каких-либо следов континуума. Дополнительно было установлено, что сигналы ЯКР параэлектрической фазе содержат как однородную, так и неоднородную составляющие. При этом времена спин-спиновой релаксации T_{O2S} и T_{O2L} ЭТИХ вкладов находятся на пределе временного разрешения спектрометра (20ms).

При измерении ширины T^*_{Q2} наиболее интенсивной линии v_1 , отмечается несовпадение минимума в ее температурной зависимости с температурой, при которой наблюдается перегиб в ходе частотной зависимости Рис.4.4.

В Jc фазе наблюдается слабовыраженная особенность в поведении спектров, заключающаяся в незначительном изменении форм спектральных распределений вблизи 240К. При этом частотно-размытая спектральная форма в области 56МГц (Рис.3.13) плавно переходит в спектральную форму с тремя амплитудно разрешенными максимумами.

Ниже 220К вблизи Т_с перехода в спектре ЯКР обнаружены не наблюдавшиеся ранее линии. Их частоты достаточно близки к частотам ранее зарегистрированных сигналов. Эти линии имеют меньшие интенсивности и отмечены символом (x) на Рис.4.3 и 4.5а [108,115]. На Рис.4.5а показано изменение интенсивности линии на частоте v=56.8МГц (линия F10) и рядом лежащей новой линии. С понижением температуры первоначально появляется И по растет интенсивности новая компонента. Ее интенсивность достигает максимального значения T_C, до стабилизируется в области »3К и спадает при прохождении Т_с. Появление и



4.3. Полная температурная зависимость частот ЯКР Вг в Rb₂ZnBr₄ при атмосферном давлении.



Рис. 4.4. Расщепление частот ЯКР верхнечастотной линии и изменение ширины линии вблизи Т_і.





Рис.4.5. Температурное изменение пиковых интенсивностей линий F, N и "смешанного" типа вблизи T_C в Rb_2ZnBr_4 .



Рис.4.6. Спектр ЯКР ⁷⁹Вг от позиции I структуры Praia при специальных условиях записи: а) с развязкой; б) без развязки стробирующего импульса

возрастание по интенсивности линии F10 происходит лишь вблизи T_C при T £ T_C +3К. Максимальная интенсивность достигается ниже T_C -5К и далее сохраняется постоянной.

Вблизи T_C форма высокочастотного распределения на частотах 80-78 МГц (Рис.4.6) имеет по крайней мере четыре составляющие, причем центральная часть этого распределения проседает до уровня шумов чуть выше T_C . Запись этого спектра (Рис.4.6.) для повышения СШ выполнена с большой частотной разверткой и в условиях t_{CTPO6} £ T_2 * и t_2 » T_{Q2} , поэтому на контуре широкой линии, с коротким значением T_{Q2} , наблюдаются осцилляции, которые связаны или с аппаратурной функцией строба интегратора [126], или с эффектами поляризационной ядерной динамики [106]. Опуская тонкие детали контура линии, отметим четвёртую компоненту в этом спектральном распределении. При прецизионных исследованиях методом оптимального согласования в этом режиме были получены точные температурные частотные зависимости спектральных компонент F1-F3 и N спектра ЯКР ⁷⁹Вг Рис.4.7.

Поведение интенсивностей остальных линий достаточно аналогично к приведенному на Рис.4.5а, однако большинство из них перекрыто с другими компонентами спектра, при этом температурное -изменение пиковых интенсивностей линий, расположенных на частотах областей перекрытия, имеет немонотонный характер Рис.4.56. Отмечается сдвиг частот ЯКР при прохождении T_C Лучшая точность измерения позволила зафиксировать температурный гистерезио частот, например, линий F1 и F3 (Рис.4.7).

Такое изменение спектров ЯКР может быть представлено в виде преобразования линий несоразмерной фазы (линий типа J) через спектральные линии N типа к лвеналцати линиям F сегнетофазы. Линии сегнетофазы формируются непосредственно вблизи T_C, а не следуют непрерывно через переход, как это представлялось ранее [34]. Наиболее отчетливо это отмечается по группе линий F8-F11 и рядом лежащих линий N типа. В области частотного перекрытия линий F и N при T_C регистрируется небольшой частотный скачек пика перекрытия (Рис.4.7). Немонотонный характер изменения интенсивностей и частот линий выше Т_С указывает, что они представляют частотно неразрешаемое перекрытие линий F и N типа (спектральные линии перекрытого FN типа), а при повышении температуры представлены перекрытием другого типа линий N и J (линии NJ типа). Последние постепенно преобразуются к спектру средней области несоразмерной фазы (Рис.4.8).

Эти экспериментальные данные и данные по измерению времен T_{Q1} спиновой квадрупольной релаксации ядер Br [103,109] указывают на необходимость пересмотра модели, предложенной в [34] для описания формы линии ядерного резонанса в несоразмерных фазах. Зафиксированная структура спектра позволяет провести интерпретацию формы линии в рамках существования длиннопериодических структур. В этом случае пользуясь разложением смещений атомов по собственными векторами мягкой моды (1.1) имеем:



Рис.4.7. Ход частот основных спектральных пиков и максимумов осцилляции контура линии вблизи T_C. - охлаждение, - нагрев.



Рис.4.8. Вид спектра ЯКР вблизи Т » T_C + 2К при атмосферном давлении.

$$u(lkp) = \mathop{\mathsf{a}}_{\lambda=1}^{L} A_{\lambda} \times \mathop{\mathsf{e}}_{\lambda k} \exp\{-2\pi i(\frac{N}{M}q_{S}x_{1k}-\varphi_{1})\}...$$
(4.1.)

Функция спектральной плотности (1.33) будет дискретной, а форма линии будет являться суммой спектральных компонент вида g(v). Взяв за основу расчета выражение (4.1) и в простейшем случае ограничившись учетом одной вращательной моды S_{10} ($A_1^1 0$ локальное приближение, L=l), мы провели расчеты формы линий от длиннопериодических структур типа 3/11; 5/17; 9/29; 11/35 с разным значением угла і в широковолновом приближении. На Рис.4.9 показан пример расчета для модуляции 5/17 с разными значениями ϕ_0 . При увеличении ширины исходной синглетной компоненты g(v) форма линии приближается к непрерывному частотному распределению (пунктирная линия). При комнатной температуре расчетная линия экспериментальную может быть подогнана под континуальную форму предположении, что модуляция 5/17 одновременно сосуществует с разными значениями фазового угла φ₀ и введя релаксационные поправки по контуру линии.

В низкотемпературной области, где солитонные стенки сужаются и основная структура кристалла близка к структуре сегнетофазы с значением $q_d=1/3$ мы должны использовать нелинейное выражение для фазового угла φ . Расчеты в этом случае показали, что удовлетворительное совпадение с экспериментальной формой линии удается получить, если наряду с модуляциями близкими к 1/3 (5/17; 3/10) ввести коротко периодическую модуляцию 1/4, без чего невозможно в локальном приближении описать четвертую компоненту спектра. Это допущение означает, что наблюдается увеличение вклада от моды другой симметрии, например S_3 , или от другого представления, например A_q [93], S_2 моды, и формально аналогично введению нелокального описания. На Рис.4.10 представлена расчетная форма линии полученная в предположении сосуществования модуляций с волновыми векторами 1/3; 5/17; 3/10 и 1/4 взятыми с весами соответственно 4:1:1:2. Совпадение расчетной и экспериментальной формы, как видно из рисунка, вполне удовлетворительное.

Таким образом данные ЯКР при атмосферном давлении указывают, что вблизи T_C структура несоразмерной фазы Rb₂ZnBr₄ может быть представлена сосуществованием нескольких модуляций из последовательности "сатанинской лестницы". Это не противоречит (данным рентгеновской дифракции [110]. Однако данные ЯКР указывают, что кроме модуляции 1/3 должна присутствовать, по крайней мере, ещё одна четная короткопериодическая модуляция.

Для экспериментального подтверждения существования такой структуры было решено расширить область исследований через добавочный параметр - внешнее гидростатическое давление. При этом можно было ожидать, что в области "дьявольской лестницы" это позволит изменить доли одних фаз за счет других и облегчит их наблюдение.



Рис.4.9. Расчетная форма линии в длиннопериодическом приближении М/N=5/17; А_q =0.



Рис.4.10. а) Расчетная форма линии в длиннопериодическом приближении. Сосуществование модуляций 1/3; 1/4; 5/17; 3/10 с весами 4:2:1:1 соответственно (A_q =0); б) Экспериментальная форма линии.

§ 4.2. фазовая Р-Т диаграмма Rb₂ZnBr₄

В начале параграфа коротко коснемся вопросов методики экспериментальных измерений не отмеченных в гл. 2. На первом этапе, который был выполнен в 1986-87 годах, решалась методическая задача: определить возможности аппаратуры для записи "несоразмерных" спектров при высоких давлениях и выяснить, уменьшается или увеличивается температурная область существования Јс структуры в условиях такого воздействия [136,137]. Эта задача первоначально решалась в области высокотемпературного фазового перехода с применением титановой камеры ЯКР и метода дифференциального термического анализа (конструкция ячейки для ДТА измерений описана в [74]). При температурах ниже комнатной использовалась низкотемпературная ячейка КВД1. И уже позже, после изготовления КВД2 на втором этапе удалось выполнить задачу по детальному исследованию изменения структуры в области J_c фазы. При исследовании использовалась техника изобарических и параметров. Спектры изотермических изменений P-T фиксировались с температурным шагом 5-10К и шагом по давлению 0,1-0,5МПа. Частотный диапазон сканирования был от 55 до 78МГц. Для контроля чувствительности приемного тракта и для оценки влияния неравновесных кристаллических процессов на амплитуду спектра использовался ЯКР "репер". Р-Т область исследований в КВД2 была 170-290К до давлений 0,4ГПа. Выше этих давлений и температур данные получены в КВД1. Всего отслежено около 20 изосечений, зафиксировано более 300 спектров. Использовались образцы высокого качества, полученные при росте монокристаллов для ЯМР экспериментов. В связи с тем, что полученные в КВД2 данные до настоящего времени были опубликованы лишь в тезисной форме, мы подробно остановимся на их описании в данной работе.

На Рис.4.11 светлыми кружками отмечено положение излома дифференциальной термической кривой при температурном прохождении Р-Јс перехода при различных давлениях. Для сравнения, на этом рисунке, пунктиром нанесена линия Р-Јс перехода, полученная позже японскими исследователями по данным диэлектрических измерений [59]. Отметим, что температуры фазового перехода T_i зафиксированные методами ДТА и ЯКР при атмосферном давлении отличаются более чем на 5К.



Рис.4.11. Данные ДТА (открытые кружки) вблизи Т_i, диэлектрических [59] (пунктирные линии, римские обозначения) и ЯКР (непрерывные линии) измерений в Р-Т области несоразмерной фазы Rb₂ZnBr₄

Измерения методом ЯКР, в области Т_i проводились по высокочастотной линии сигнала поглощения от ядер BrI.

(Ниже представлена сугубо техническая информация, предназначенная для стажеров и специалистов экспериментаторов. Обзорный читатель может опустить эти рутинные подробности и перейти в конец данного параграфа и далее).

В изобарических проходах в области фазового перехода наблюдался "провал" в причем при больших давлениях интенсивности этой линии, линия была ненаблюдаема большем диапазоне температур. Эти намерения В показали малоперспективность использования конструкции ВКВ1 малым рабочим с диаметром канала для исследования спектров ЯКР вблизи Т_і. Однако было температура Т_і при повышении давления установлено, ЧТО смещается В высокотемпературную область и фазовый Р-І переход размывается (Рис.4.11).

Гораздо более информативными оказались исследования методом ЯКР в области перехода из несоразмерной в сегнетоэлектрическую фазу. При небольших давлениях »100МПа) вблизи Jc, наблюдалось заметное возрастание интенсивностей ЯКР линий типа N. C увеличением давления, область температур, где эти линии проявляются в фиксировалось спектре, расширялась, что изменению относительных по интенсивностей "чистых" линий типа N. и FN и F типов перекрытых NJ спектральных линий. Относительный ход интенсивностей иллюстрируется на Рис.4.12 на примере линий F10 и N10. В диапазоне давлений до 250МПа. Спектральные линии этих типов сосуществуют в области несоразмерной фазы. Интенсивности линий N типа постепенно возрастают и при давлениях более 250МПа спектр состоит из 14 дискретных линий, которые были соотнесены с существованием в этой области давлений соразмерной фазы Н.

В изобарических измерениях 200МПа при уменьшении температуры наблюдается фазовый переход к сегнетоэлектрической структуре, которая характеризуется 12 дискретными интенсивными сигналами поглощения ЯКР (линии Fl - F12). При увеличении температуры выше 210К интенсивность спектров постепенно уменьшается. Область Р-Т параметров (где общая интенсивность спектров уменьшается) обозначенная нами символом Jc на Рис.4.11, может быть условно отделена от остальной низкотемпературной области несоразмерной фазы.

В процессе измерений было также установлено, что при изобарических проходах соответствующих большим давлениям фазовые переходы из несоразмерной (Jc) в фазу N и сегнетоэлектрическую фазу сильно размываются. Изменения интенсивностей F,N и перекрытых

lgI(отн.ед.)



Рис.4.12. Относительная интенсивность линий спектра ЯКР F10 и N10 при разных давлениях.

групп линий становятся настолько пологими, что выше 150МПа определение точек фазовых переходов становится затруднительным. На Рис.4.11 приведена фазовая диаграмма по результатам изобарических исследований [116,118,136,137]. Экспериментальные данные указывают на возможность более сложного изменения структуры в области N фазы. Эти предположения были подтверждены нами при изотермических исследованиях в КВД2 [111,112,116], к подробному изложению которых мы приступаем.

Повышение давления в области F фазы, (изотермы 173, 183 и 188К) позволило наблюдать следующие преобразования спектров ЯКР: Рис.4.13, 4.14 и 4.16. До значений давления 90-110МПа наблюдается только 12 линий F типа. Следы линий типа N, в связи с меньшей чувствительностью в бомбе, чем в термокамере, не указанных значений дополняется регистрируются. Выше спектр слабыми спектральными линиями типа N (заштрихованные участки спектра на Рис.4.13 и 4.14). Их интенсивность возрастает при увеличении давления до ~ 150МПа, и далее в интервале DP ~ 60. ЗОМПа стабилизируется. При дальнейшем увеличении давления изменения в спектре характеризуются исчезновением линий типа F, возрастанием интенсивности линий группы N и появлением линий соответствующих фазе Н: Нлиний. интенсивность последних резко возрастает в узком интервале давлений выше 250, 280МПа и при больших давлениях наблюдается 14 мощных резонансных линий, две из которых, на частотах 65,8 и 66,7 МГц имеют удвоенную интенсивность.

На Рис.4.15 в качестве иллюстрации представлен барический ход частот спектра ЯКР Rb₂ZnBr₄ при T=183К. В области фазовых переходов наблюдается изменение наклонов частотных ходов и скачки частот ЯКР.

Особенностями изотермической эволюции спектра в этой Р-Т области является расширение Р-интервала перекрытия (сосуществования) линий типа F и N с увеличением температуры изотермы. Так при 189К область сосуществования F и N спектральных линий составляет около 30МПа, при 188К - 40МПа и при 173К - £ 10МПа. Однако при переходе к изобарическому изменению температуры в диапазоне 160-200МПа, сосуществование линий типа F, N и H растягивается на широкую температурную область более 40К, а по изобаре 200МПа фазовые переходы в H или F фазу не наблюдаются вплоть до 150К. Эти данные указывают, что область сосуществования



Рис. 4.13. Полный спектр ЯКР Вг в RZВ при Т=183К и различных давлениях.

 Rb_2ZnBr_4 183K



Рис.4.14. Изменение части спектра ЯКР с повышением давления при Т=183К.



Рис.4.15. Барический ход частот линий спектра ЯКР при Т=183К.

фаз зависит от направления изменения Р-Т параметров по отношению к Р-Т фазовым линиям.

При уменьшении давления от фазы Н наблюдаются гистерезисы фазовых переходов. Для перехода Н « N DP = 20 , 40МПа, при переходе F « N DP от 30 до 60МПа, где величина DP увеличивается с увеличением температуры.

Таким образом изотермической методикой в области низких температур четко регистрируется два фазовых перехода F « N и N « Н. Мультиплетность спектра ЯКР изменяется от 12 синглетных линий типа F, через не менее чем 20 спектральных линий N типа к шестнадцати ЯКР линиям, соответствующим фазе высокого давления H. Оба фазовых перехода по классическим признакам являются переходами первого рода. Линия фазового перехода F « N имеет отрицательное значение ¶Р/¶Т. Фазовый переход H « N при больших температурах наблюдается при более высоких давлениях (¶Р/¶T = 2,86МПа/К) при этом характер преобразования опектров ЯКР существенно не изменяется вплоть до температуры 210К.

Изотермические исследования в низкотемпературной области несоразмерной фазы (от 189К до 200К) были выполнены подробным образом с шагом по давлению 10, 50МПа. Остановимся на общих закономерностях наблюдаемых в ЯКР спектрах в этой области.

На Рис.4.16 и 4.17 на примере изотерм Т=198К и Т=190К представлены барические изменения частот линий спектра. В связи с тем, что в этой области Р-Т наблюдается спектральные распределения со сложным изменением интенсивностей. на барической зависимости (Рис.4.17), кроме указания частоты пика каждого распределения, замкнутым овалом намечен контур спектральных распределений, отражающих их интенсивности и область перекрытия. На Рис.4.26 и 4.27 даны графики изменения пиковых интенсивностей. При увеличении давления общая интенсивность спектров увеличивается, а полуширина частотных распределений уменьшается. При некотором давлении, в области отсутствия частотных перекрытий, наблюдается появление новых линий (например N8⁺, N8⁻, N11⁺) Рис.4.17. Граница Р-Т области появления этих линий при больших температурах смещается в область больших давлений и ей на фазовой диаграмме можно сопоставить некую Р-Т линию при =150МПа и 200К (Рис.4.24). При пересечении этой линии также промеряется изменение пиковых интенсивностей большинства сигналов ЯКР. При уменьшении, давления отмечается

 Rb_2ZnBr_4





Рис.4.16. Барический ход частот ЯКР при Т=190К.



Рио.4.17. Барический ход частот ЯКР при Т=198К.

Таким образом, по всем признакам в пределах фазы N наблюдается фазовый переход от фазы существующей вблизи атмосферного давления к фазе N4, предшествующей высокосимметричной фазе H. Подробный анализ спектральных данных (см. § 4.3) показывает, что эволюция спектра ЯКР в этой P-T области представлена более сложным образом, чем сосуществование спектральных линий F, N, NJ или HN типа. При давлениях ~260МПа, четко наблюдается фазовый N « Н переход.

Перейдем к описанию данных при изотермических исследованиях в КВД2 в средней области несоразмерной фазы (выше 200К). Характерный вид спектров ЯКР в этой области представлен на Рис.4.18. На Рис.4.19 на примере изотермы 219К приведен типичный барический частотный ход линий ЯКР, а на Рис.4.20 изменение пиковой интенсивности компоненты спектра J14 на частоте - 67,3МГц, характерное и для других линий спектра.

При атмосферном давлении форма спектра представлена небольшим числом разрешенных компонент (Рис.4.18а). Эта форма сохраняется до давления 200МПа, где наблюдается первая аномалия. Так размытое спектральное распределение на частотах 69, 66,5МГц (группа линий условно обозначенная нами J13-J16) выше 200МПа заметно изменяется (Рис.4.18б). Формы спектрального распределения J5-J6 и J7-J8 также преобразуется за счет возрастания под их контуром новых спектральных атмосферном давлении континуальным распределением между краевыми пиками, выше 200МПа переходит к частотно разрешенной форме M1 - M4. Сигналы поглощения на частотах 70-70,5МГц наблюдаются только выше 200МПа, и при больших температурах в области все больших давлений.

Кроме заметного преобразования формы спектра (Рис.4.18а и 4.18б) промеряется изменение полуширин распределений и их пиковых интенсивностей (Рис.4.20). Таким образом, наблюдается фазовый переход от фазы Jc к новой фазе обозначенной нами символом М1. При повышении температуры регистрируется общее уменьшение отношения С/Ш. Особенности характеризующие аномалию Jc « М1 становятся все менее различимы и на изотерме 250К полностью размываются. При уменьшении давления наблюдается значительный гистерезис фазового перехода Jc«, М1 DP около 160МПа. Рис.4.24. отмечается изменение наклона линии фазового перехода на отрицательный ¶P/¶T = -75Па/К.



Рис.4.18. Изменение спектра ЯКР при Т=228К.



Рис.4.19. Барический ход частот ЯКР при Т=218К.



Рис.4.20а-г. Барическое изменение интенсивности линий спектра ЯКР типа J4-М14 при разных температурах.





Рис.4.20д-е. Барическое изменение интенсивности линий спектра ЯКР типа J14-M14 при разных температурах

При дальнейшем увеличении давления в этой области температур наблюдается вторая аномалия. Она характеризуется изменением форм спектральных распределений (Рис.4.186 и 4.18в), особенностью в ходе пиковых интенсивностей всех линий (Рис.4.го), а также заметным изменением частот некоторых спектральных пиков и наклонов частотных зависимостей (Рис.4.19).

Переход в новую фазу, которую мы обозначили символом M_2 , с увеличением температуры изотермы смещается в область больших давлений с положительным наклоном относительно оси температур $\P P/\P T \gg 110 \Pi a/K$. При температурах выше 260К линия перехода $M_1 \ll M_2$ не отслежена в связи с превышением ее предполагаемого положения значения предельного давления КВД2, а в случае КВД1 не достаточна чувствительность аппаратуры. Гистерезис перехода $M_2 \ll M_1$; измеренный по изотерме 211К, составляет около 50МПа.

При повышении давления выше 400МПа ширины спектральных распределений уменьшаются и при некотором давлении интенсивность линий ЯКР резко увеличивается, после чего снова стабилизируется (Рис.4.21 и 4.22). Наблюдается новые спектральные линии смещенные по частотам относительно спектральных линий фазы M_2 . Эту спектральную аномалию мы сопоставили с фазовым переходом в следующую фазу высокого давления M_3 . Положение точек фазового перехода фиксировалось по перегибу в барическом ходе интенсивностей линий ЯКР М12-М16 (Рис.4.22). При больших температурах, аномалия при переходе M_2 « M_3 фиксируется значительно четче. Величина наклона линии перехода между фазами M_2 и M_3 составляет $P/\PT = 8M\Pia/K$. Гистерезис перехода DP » 40МПа.

Таким образом при повышении давления в средней части несоразмерной фазы наблюдается последовательность фазовых переходов J « M₁ « M₂ M₂« M₃. При этом уменьшение ширины линий спектра указывает на упорядочение несоразмерной структуры с повышением давления.

При увеличении давления выше 500МПа, или при уменьшении температуры ниже 250К в этой Р-области, форма спектра ЯКР продолжает изменяться (Рис.4.23) и преобразуется к виду характерному для фазы Н. В связи с большим шагом измерений (5-10К, 50МПа) в этом Р-Т диапазоне, и размытостью аномалии, предполагаемая линия разделяющая фазы М₃ и Н фиксируется с большой погрешностью.



Рис.4.21. Преобразование спектра ЯКР в области фазовых переходов $M_2 \ll M_3 M_3 \ll H.$



Рис.4.22. Барический ход интенсивности линии спектра М13(М12) в области фазового перехода М₂ « М₃ при различных температурах.



Рис.4.23. Изменение части спектра ЯКР в области фазового перехода М₃ « Н при Р=500МПа.

Конечной стадией преобразования структуры Rb_2ZnBr_4 при высоком давлении является высокосимметричная фаза G, которая характеризуется четырьмя мощными синглетными линиями поглощения радиосигнала ЯКР на ядрах BrI, BrII, BrIII и BrIV (Рис.4.18). фазовый переход в фазу G является переходом первого рода, т.к., хотя отсутствуют гистерезисные явления (с точностью 5МПа), наблюдается область сосуществования фаз. Последняя увеличивается с увеличением температуры этого перехода и не зависит от направления изменения P-T параметров.

Измерения при давлениях выше перехода в фазу 6 не проводились.

<u>Фазовая P-T диаграмма</u> Rb₂ZnBr₄- На Рис.4.24 приведена экспериментальная фазовая P-T диаграмма тетрабромцинката рубидия в области 160-300К до давлений 1.0 ГПа, построенная по результатам наших данных. В дополнение к хорошо изученным при атмосферном давлении параэлектрической (P), несоразмерной (Jc) и сегнетоэлектрической (F) фазам, было обнаружено или предполагается существование нескольких фаз различной структуры и симметрии.

По виду и характеру изменения спектров ЯКР исследованный Р-Т диапазон можно разделить на две области: 1) область, где спектр состоит из небольшого числа интенсивных синглетных линий (фазы Р, G, F и H) и структура фаз описывается одной из симорфных пространственных групп; 2) вторая область, где вид и эволюция спектра может быть связана с существованием более или менее разупорядоченных структур (фазы N, M и Jc).

Пара-электрическая И сегнетоэлектрическая фазы, как известно имеют пространственную симметрию D_{2h}^{16} (Pnma), и C_{2v}^{9} (P2₁/n) соответственно. С учетом этого, пользуясь правилами преобразования симметрии с привлечением данных ЯКР, можно показать, что фаза Н должна иметь ромбическую или моноклинную симметрию. Наличие 14 линий ЯКР, две из которых имеют удвоенную интенсивность позволяет достаточно однозначно предположить, что эта фаза $P2_1$ точечной группой симметрии c учетверенным объемом описывается Высокосимметричная элементарной ячейки (V=4, Z=16). фаза G, которая характеризуется четырьмя неэквивалентными положениями ядер Br в зтруктуре, триклинную или моноклинную симметрию с единичным, по может иметь отношению к пара-электрической фазе, объемом элементарной ячейки (V=1). Последнее предположение подтверждается



Рис.4.24. Фазовая диаграмма Rb₂ZnBr₄, полученная методом ЯКР.

значительным, примерно в 4 раза, увеличением интегральной интенсивности, каждой из четырех ЯКР линий. Уменьшение степени первородности с увеличением давления и температуры указывает на приближение к особой Р-Т точке на фазовой диаграмме. На это указывает также положение Р-Т линии разделяющую фазы Jc и P и размытие Р-Jc перехода при увеличении давления. На основании этого и по ряду других соображений мы предположили, существование точки Лифшица, которая должна находиться на пересечении Р-Т линий отделяющих высокооимметричные фазы G и P (Puc.4.35).

Область существования разупорядоченной структуры также может быть разделена на три части:

1) низкотемпературная область N, где наблюдается хорошо выраженные частотно разрешённые и интенсивные спектральные компоненты или их группы. В этой области можно предположить (со)существование почти соразмерных длиннопериодических структур;

2) Р-Т область Jc, где наблюдаются размытые спектральные формы характерные для несоразмерной фазы (разупорядоченные длиннопериодические структуры);

3) Область фаз М, где спектры ЯКР имеют более или менее частотно разрешенную основу. При этом степень упорядоченности структуры возрастает при приближении к линиям фазовых переходов в Н и G фазы. Уменьшение области размытости и величин гистерезисов переходов между фазами M₁, M₂, M₃ при возрастании давления, также указывает на структурную природу преобразований.

Как и в большинстве несоразмерных фаз диэлектриков семейства A₂BX₄ и в соединениях с CDW [63,96] гистерезисные явления носят глобальный характер, причем наблюдается большой диапазон изменения гистерезисных явлений в различных окрестностях исследованной P-T области, от 20 до 160МПа.

Отметим, также особенность, наблюдаемую при прохождении фазовых переходов F « N « Н при различных направлениях изменения P-T параметров (гл.4 §2). Такое поведение указывает на особый тип данных переходов, обусловленный наличием значительных неравновесных явлений. Регистрируется значительное размытие перехода при его прохождении вдоль фазовой линии, по сравнению с поперечным прохождением. Этим, по видимому, и обусловлено более четкое наблюдение фазовых переходов изотермическим сканированием по сравнению с изобарическим.

Таким образом в результате данных исследований удалось установить следующее:

1) При увеличении гидростатического давления Р-Т переход смещается в область высоких температур;

2) При давлениях выше 250МПа и температуре ниже 220К наблюдается соразмерная фаза Н предположительно ромбической симметрии P2₁ и учетверенным объемом элементарной ячейки;

3) Выше 500МПа имеется высокосимметричная фаза G, с неизменным, по отношению к параэлектрической фазе, объемом элементарной ячейки (V=1).

4) Низкотемпературная область существования несоразмерной фазы с увеличением давления увеличивается, вплоть до 250МПа, фазовые переходы F« N, N« H в изобарическом режиме существенно размываются

5) Вблизи Т_с наблюдается особая Р-Т область, расширяющаяся с увеличением давления и характеризующаяся сосуществованием различных групп спектральных линий.

6) В средней области несоразмерной фазы в режиме увеличения давления наблюдается последовательность фазовых переходов $Jc \ M_1 \ M_2 \ M_3 \ G$, фиксируемая по преобразованию спектров ЯКР.

Почти одновременно с нашими исследованиями были выполнены измерения диэлектрической постоянной RZB при различных давлениях [59]. Хотя этот метод является менее чувствительным чем метод ЯКР, автору удалось наблюдать некоторые аномалии. Положение точек фазовых переходов, отслеженных в этой работе, фиксировалось по максимумам температурной зависимости $\Theta(T,P)$, которые в большинстве случаев наблюдались сильно размытыми.

Сравнение фазовой диаграммы Gezi (Рис.4.11) с нашими данными, показывает, что в области давлений 250МПа вблизи $T_{\rm C}$, где нами отслежена особая область фазовой диаграммы с тройной точкой (подробности см. в §4.3), по е-измерениям также предполагается существование тройной точки. Наблюдается четкое совпадение P-T линий между II (Jc) и V фазами Гези и P-T линией P_3^+ ($M_3 \ll M_2$) отслеженной в этой работе. Однако остальные данные обнаруживают существенные различия. Вопервых, отсутствуют линии фазовых переходов между фазами G« H, M« N и I« $M_1 \ll M_2$ наблюдаемыми с помощью ЯКР. Во вторых имеется P-T линия разделяющая Jc фазу в области при атмосферных давлений (фазы II и II' в обозначениях Гези). При этом автором отмечается, что P-T линии между фазами

II'-II и IV-V фиксируются не очень отчетливо и только в режиме охлаждения, а е-пик между II(Jo) и IV фазами размывается с увеличением давления. Различия данных на наш взгляд обусловлены следующим. Во-первых, существенным влиянием неравновесных процессов, как мы выяснили характер преобразования структуры зависит от направления и скорости изменения внешнего воздействия. Во-вторых, примесями. В-третьих, различием поликристалл-монокристалл. Поэтому вполне возможно некоторое смещение положения линий фазовых переходов и степени их размытости для образцов разных состояний и кристаллизации.

Принимая эти аргументы, мы можем объяснить несовпадение некоторых данных следующим образом. Линии Р-Т переходов между фазами Н« N, I« M₁« M₂ не зафиксированы в е-измерениях из-за их незначительного наклона к изобарическим направлениям измерения.

2) Слабовыраженная линия между фазами II и II' (наблюдаемая Гези только в режиме охлаждения), коррелирует с положением Р-Т линии Р₁ (M₁« Jc), зафиксированной нами в режиме уменьшения давления. Различие в абсолютном Р-Т положении может быть объяснено, наряду с вышеприведенными аргументами, различием критериев в определении перехода.

§4.3 Особенности преобразования спектра вблизи T_C. Сравнение с дифракционными данными.

В этом параграфе мы подробно рассмотрим изменение спектров ЯКР в низкотемпературной области несоразмерной фазы.

Как было отмечено в § 4.2 в этой Р-Т области наблюдаетсяый сложный спектр поглощения, образованный перекрытием различного типа спектральных линий Рис.4.25, 4.29, 4.32, 4.34.

Построение графиков изменения пиковых интенсивностей при изменении давления выявляет немонотонные зависимости. На Рис.4.26 представлены данные типичного



Рис.4.25. Изменение спектра ЯКР с повышением давления при Т=189К.

 Rb_2ZnBr_4

I(отн. Ед.)



Рис.4.26. Относительное изменение пиковых интенсивностей спектральных линий при T=190К.



Рис.4.27. Изменение пиковой интенсивности спектральных линий N4(o) и N⁺4 (\tilde{N}) при разных температурах.

изменения интенсивностей большинства линий спектра с увеличением давления, а на Рис.4.27 в качестве примера - барические ходы пиковых интенсивностей линий N4, N4⁺, близких по частоте к линии F4. Хорошо отслеживаются изломы в ходах интенсивностей. Такое поведение подтверждает предположение о несинглетной основе линий и изменении их формы за счет перераспределения интенсивностей разных компонент.

Близкое указанному поведение в ходе интенсивностей было отмечено и при изобарических исследованиях Рис.4-5, Рис.4.12. Хотя температурный шаг сканирования был сравнительно большой (~3-5К), однако на графиках Рис.4.12, где в отличие от работы [115] указаны все экспериментальные точки, также отмечается немонотонное изменение интенсивностей между Јс и F фазами. Кроме этого чувствительность аппаратуры в изотермических измерениях контролировалась ЯКР репером. Поэтому мы достаточно уверенно можем считать, что отмечаемые аномалии связаны со структурными особенностями, а не с аппаратурными погрешностями.

Отмечая стрелкой (на Рис.4.26 и 4.27) и символами (на Рис.4.28) Р-Т положения наиболее отчетливых изломов и минимумов в барических ходах интенсивностей, мы получили на Р-Т диаграмме линии Рис.4.28.

Обратимся далее к рассмотрению изменений в спектрах, наблюдаемых в этой Р-Т области. При увеличении давления вдоль различных температур (изотермы 189, 190, 192, 195, 198 К) в спектре, в процессе его преобразования к линиям ЯКР типа Н и F, наблюдается ряд особенностей, которые наиболее наглядно могут быть иллюстрированы изменением формы одиночной линии N9 на частоте *59 МГц Рис.4.29 и Рис.4.30.

На Рис.4.29 представлено изменение формы линии N9 в области 190^-200К от 1 атм до 150МПа. В верхней левой части рисунка в области больших давлений, линия N9 имеет хорошо выраженную асимметричную форму с двумя амплитудно разрешенными максимумами. В средней части при меньших давлениях асимметрия отмечается с другой стороны линии, что особенно хорошо видно при атмосферных изменениях в термокамере при максимальной чувствительности (Рис.4.8).

Выше давлений 100-150МПа на месте асимметричного крыла появляется и растет по интенсивности новая компонента спектра, так что при больших давлениях наблюдается дублет, которых при переходе в Н фазу исчезает, с образованием линии H12. При понижении температуры через N->F переход распределение N9 также преобразуется к равноинтенсивному дублету, на частоте одной из компонент которого образуется линия F9 сегнетофазы, Рис.4.30.

Анализ частотного перераспределения интенсивностей в пределах контура линии N9, в предположении, что она образована перекрытием двух синглетных составляющих разной интенсивности, позволяет



Рис. 4.28. Р-Т области Jc фазы вблизи T_C выделенные по аномальному изменению интенсивностей линий спектра ЯКР.



Рис. 4.29. Изменение спектральной формы линий типа F9-N9 вблизи $T_{\rm C}.$





Рис.4.30. Р-Т области с разной степенью асимметрии линии F9-N9-H12.

представить частотный ход в виде трех компонент (Рис.4.17).

Положение Р-Т линий построенных по изломам в барическом ходе интенсивностей (Рис.4.28) коррелирует с Р-Т линиями разделяющими области с различной асимметрией линии N9 (Рис.4.30). При этом линия отнесенная символом (D) соответствует переходу к амплитудно разрешенной дублетной форме N9.

Сравнение изменения форм отдельных спектральных распределений в различных Р-Т областях, также указывает, что области с идентичной, с точки зрения ЯКР, структурой расположены вдоль линий имеющих положительные значения ¶Р/¶Т.

Модельный анализ полного спектра ЯКР выходит за рамки этой работы. Однако мы попытаемся сделать первичное обсуждение. Изотермические проходы в КВД2 при небольших давлениях показали, что при фазовом Јс переходе общий вид спектра в очень узкой окрестности перед T_C (2, 3K, 60МПа) отличается от атмосферного. Наряду с линиями ЯКР типа N, зафиксированных при атмосферном давлении (которым мы присвоили здесь индекс N₁),-отмечаются другие линии,которые мы обозначим индексом N₂, Рис.4.32. Изменение форм спектральных распределений, может быть представлено в предположении, что вблизи каждой из 12-ти линий типа F, близко по частотам находится еще несколько линий типа N₁ и N₂. При линий группы N₂ увеличиваются, увеличении давления интенсивности а интенсивности линий группы N₁, в некоторых пределах изменяются незначительно. Часть линий близки по частотам, и ход пиковой интенсивности в этом случае должен определяться разными вкладами.

Аналогичное перераспределение интенсивностей наблюдается при переходе к режиму нагрева в области давлений 100МПа, Рис.4.33. В этом случае изменение можно представить в виде перекрытия трех групп спектральных линий, как это иллюстрируется на Рис. 4.33 для спектрального распределения FN8.

При температурах выше T_C, где линии ЯКР от фазы F уже отсутствуют, спектр при малых давлениях представлен перекрытием линий типа N₁ и N₂, Puc.4.34(a-3).

При повышении давления в области N выше 80~150МПа спектр преобразуется к виду Рис.4.25д и Рис.4.34и-р. Его изменения можно интерпретировать, как появление в пределах контуров спектральных распределений новых линий типа N₄. Характерными особенностями изменений являются: а) оформление асимметричного



Рис.4.32. Анализ изменения формы спектра ЯКР Вг вблизи атмосферного давления при T=189,5К.



Рис.4.33. Изменение линии спектра ЯКР N9-F9 при изменении температуры. P=100МПа.

 Rb_2ZnBr_4

крыла линии N9 (n=68,98МГц), б) появление слабоинтенсивных линий N3⁺8, в характерные особенности перераспределения интенсивностей в группе линий N5-N7 и N10-N12 и др. Далее в области обозначенной нами как N₃ форма спектра относительно стабильна.

Выше давлений 110-200МПа, где наблюдается третья аномалия в ходе пиковых интенсивностей, также отмечается изменения спектра. Асимметричное крыло линии N9 оформляется в отдельную спектральную компоненту N_4^+9 . Заметно изменяются другие спектральные распределения (Рис.4.34с-ч). Выше Р-Т линии, отделяющей область N_3 от области обозначенной нами как N_4 , спектр в широком Р-Т интервале имеет вид (Рис.4.34с-ч).

Наблюдается изменение наклонов барического частотного хода некоторых линий (Рис.4.19). Выше по давлениям (>250МПа) наблюдается фазовый переход в фазу H (см. §4.2) Отслеженная тонкая структура спектра ЯКР и отмечаемые аномалии в его изменении в области температур 190<К210К, позволяют выделить на P-T диаграмме фазы N_1 , N_2 , N_3 , N_4 , которые мы (в рамках модели "дьявольской" лестницы и в соответствии с данными рентгеновской дифракции) интерпретировали, как проявление ступеней D'Starcase или фаз высокого порядка симметрии (ФВП) [113,114], при этом вблизи линий фазовых переходов и в области тройных точек отмечается сосуществование по крайней мере двух или трех смежных фаз. Величина областей сосуществования (заштрихованные области на Рис.4.35) и число фаз определяется направлением изменения P-T параметров и степенью симметрии.

В (NH₄)₂ZnCl₄ и (NH₄)₂ZnBr₄, где наблюдалось изменение мультиплетности спектров ЯКР от 16 к 12 линиям поглощения с температурно узкой промежуточной фазой, рентгеновской дифракцией при атмосферном давлении, также регистрируется последовательность Jc - 1/4 - 2/7 - 1/3 [47], Рис.1.6, Табл.4.1 (стр.158).

Представленная интерпретация данных ЯКР была количественно проверена на образцах Rb_2ZnBr_4 той же серии кристаллизации. На базе реактора международного научного центра Орсэ (Франция), были выполнены измерения положения волнового вектора q_d в P-T области его эволюции в F и H фазы, методом нейтроновской дифракции [119].

Интерпретация нейтроновских данных при атмосферном давлении не противоречит данным рентгендифракционных исследований [110] о существовании вблизи Jc системы значений q_d, которые могут быть



Рис.4.34а-з. Подробное изменение полного спектра ЯКР при Т=194К и давлениях от 1 атм до 75 МПа.

 Rb_2ZnBr_4



Рис.4.34и-р. Подробное изменение полного спектра ЯКР при Т=194К и давлениях от 85 до 175 МПа.



Рис.4.34с-ч. Подробное изменение полного спектра ЯКР при Т=194К и давлениях от 185 до 300 Мпа



 Rb_2ZnBr_4

Рис.4.35. Общий вид фазовой диаграммы Rb_2ZnBr_4 по данным ЯКР Br.

условно расположены на ступенях "идущей вверх" лестницы: 5/17 ® 3/10 ® 7/23 ® 4/13 ® 5/16 ® 1/3 (вед. **a***).

При повышении давления, был подтвержден, обнаруженный нами ранее [115], lockin переход в орторомбическую фазу симметрии Pn2₁a, с учетверением объема элементарной ячейки (Z=16) с значением q_d=1/4 (0.2500). При этом дополнительно наблюдались значения q_d =0,296, 0,2917, 0,2857, отсутствующие при атмосферном давлении. Эти значения q_d авторы работы [119], следуя нам [113], сопоставили ступеням лестницы идущей вниз: 3/10, 8/27, 5/17, 7/24, 2/7, 1/4. В этой области несоразмерной фазы было отмечено сосуществование двух и трех сателлитов в области Јс фазовой диаграммы. (Сателлиты 1/3(0,3329), 5/16(0,3114), 5/17(0,2948), 7/23(0,3043), 7/24(0,2917), Рис.4.36). При этом, в соответствии с данными ЯКР, отмечалось преимущественное сосуществование трёх сателлитов при изобарических проходах вблизи Т_с и двух сателлитов при изотермических.• Кроме того были зафиксированы большие ширины сателлитов при охлаждении, и их непрерывное изменение положения, особенно при малых давлениях. Однако профили рассеяния немного отличались от рентгеновских [51], меньшей шириной и температурной областью сосуществования. Немного отличались и условия наблюдения: для нейтронов давление было О,1 кб, а рентген при атмосферном давлении. Согласно данным ЯКР такое отличие при небольших давлениях от атмосферного указывает на отличие структуры при атмосферном давлении, от при атмосферного Р³ 1 атм при T_C. В средней части несоразмерной фазы наблюдалось непрерывное уменьшение величины волнового вектора q_d с увеличением давления (от 0,293 до 0,28 при T=273К, P<300МПа) и незначительное увеличение q_d при понижении температуры (от 0,2017(5/17) до 0,300 при Р»1.0МПа, 273< T< 200К). По данным ЯКР и авторами «нейтроновских» измерений [119] была сконструирована фазовая Р-Т диаграмма (Рис.4.37), на которой хорошо выделяются соразмерные фазы с волновыми векторами 1/3 и 1/4 и область с фазами более высокого порядка (ФВП). Линии фазовых переходов между фазами 1/3« ФВП и ФВП« 1/4 в точности совпадают с Р-Т линиями между фазами F« N и N« Н зафиксированными методом ЯКР. В области ФВП, где наблюдается сосуществование сателлитов, предложена гипотетическая фазовая диаграмма, представленная набором условно разделенных псевдонесоразмерных структур. Однако согласно данным ЯКР наблюдается другой наклон, по сравнению с данными ЯКР, Р-Т линий, разделяющих области фаз высокого порядка.







Рис. 4.36. Схема фазовой диаграммы Rb₂ZnBr₄ вблизи T_C из анализа нейтрондифракционных данных.





Рис. 4.37. Профили рассеяния и изменение положения сателлитов по данным нейтроновского рассеяния.

§ 4.4 Обсуждение фазовых диаграмм в рамках теоретических моделей "дьявольской лестницы".

В заключении мы представим обобщенную экспериментальную Р-Т диаграмму Rb₂ZnBr₄ по данным ЯКР (Рис.4.35) и сравним её с теоретическим фазовым диаграммам полученными численными методами. Расчеты выполненные в [15,12,121] основаны на анизотропной модели Изинга с учетом взаимодействия до третьих соседей. Нас будет интересовать та часть фазовой диаграммы, где реализуются структуры с периодом близким к 1/3 и 1/4 Рис.4.38а. На этой диаграмме величине q_d=1/3 соответствует конфигурация спинов <12> (один вверх, два вниз), q_d=1/4-<121>, q_d=5/17-<1121212(12)²>; q_d=3/10-<112(12)²> и т.д. Если на этой диаграмме провести штриховую линию, как указанно на Рис.4.38а, и соотнести ее с экспериментальной шкалой температуры атмосферном при давлении. TO, находящаяся выше этой линии часть фазовой диаграммы [121], окажется достаточно сравнимой с экспериментальной Р-Т диаграммой полученной нами. При этом с переходом к модификации этой модели в рамках псевдо-спиновых переменных [12] область существования структур с различными конфигурациями может изменяться (Рис.4.38б).

Несколько другой подход разработан в последние годы [12]. В его основу заложена одна из модификаций параболической модели Френкеля-Канторовой и введен несиморфный элемент симметрии, в роли которого выступает нелинейная часть поляризации, осуществляющая связь между подрешетками. С увеличением вклада нелинейной поляризации Р NL., в структуре с симметрией ряда Рпта, доли фаз 1/3 и 1/4, соответственно уменьшаются и увеличиваются, между ними появляются структуры низшего порядка симметрии (Рис.4.39). На увеличенной вставке части Рис.4.39 приведена часть диаграммы Обри, которая может быть сопоставлена с нашей фазовой Р-Т диаграммой.

При рассмотрении области существования фазы 2/7, находящейся между фазами 1/3', 1/4" фазовой диаграммы Обри и линий разделяющей фазы 1/3', 1/3 и 5/17 мы можем представить, что в нашем случае наблюдается более тонкая структура этих областей (как представлено на Рис.4.39б),







Рис.4.38. а) теоретическая диаграмма Селка [121]; б) фазовая диаграмма Обри [5].





Рис.4.39. Теоретическая фазовая диаграмма поляризационной модели Обри [12].

в виде ступеней промежуточных между 1/3 и 5/17 и между 5/17 и 2/7. В этом случае фазовая диаграмма RZB полученная методом ЯКР с учетом значений волновых векторов, измеренных нейтроновской дифракцией, хорошо сравнивается с теоретической фазовой диаграммой в модели Обри [12].

Как следует из многочисленных данных по экспериментальному исследованию фазовых диаграмм различных систем с фрустрирующими взаимодействиями, усложнение диаграмм происходит не только в случае учета более дальних соседей поперек оси анизотропии системы, но и с введением структурного беспорядка (случайного поля). Последнее может быть обусловлено примесями, H₂-CBязями, Ядерной изотопией, а также наличием в кристалле прослоек или поверхностных фаз другой структуры. Опуская, однако, обсуждение неэргодичеокого [124,21] и скейлинга [123] типа поведения, которые могут наблюдаться в этом случае, мы остановимся на рассмотрении причин приводящих к стохастическому режиму, отмечаемому в приложениях двух- и трехразмерных ANNNI моделях [13]. Если, например, энергия системы близка к случаю утроения элементарной ячейки (или ј » р/3), то структура в среднем является топологическим сочленением салитонов и антисолитонов в их случайной комбинации. В зависимости от параметров взаимодействия, некоторые комбинации будут энергетически более благоприятными. Такие хаотические фазы будут метастабильными, причем степень метастабильности зависит от связи параметра несоразмерности с упругой энергией. Бесконечное (или конечное) число стабильных состояний из набора "чертовой" лестницы могут быть разделены энергетическими барьерами и реальная система не сможет релаксировать к основному состоянию за конечное время.

В этом режиме существует два случая: слабый и сильный потенциал взаимодействия [13,120]. В этом, случае, когда расстояние между солитонами небольшое, несоразмерная фаза стабильна. При увеличении расстояния между солитонами, отталкивающее взаимодействие между ними не может преодолеть пиннинг решетки и наблюдается мягкий хаотический режим. При значительном превышении несоразмерного периода по сравнению с периодом решетки, стабилизируется высокотемпературная фаза. Здесь возможно поведение сходное с предпереходным кластерным упорядочением.

При усилении связи между подрешетками ANNNI модели (сильный потенциал) ширина хаотического режима может сильно увеличится, а несоразмерная фаза станет состоянием включающим несколько длиннопериодических фаз. Так, например, вместо фазы q=2p/4(1-qd) в интервале волновых векторов $q\pm Dq$ возможно четыре состояния модуляции q=3/16 = 1/4(1-1/4). Фазы будут различаться величиной фазового сдвига $j = j \pm D j$ близкого к p/4. При этих четырех длиннопериодических будут существовать две хаотические фазы. При уменьшении величины волнового энергетически близких фаз будет увеличиваться. вектора числа Каждая набором несоразмерная фаза будет представлена хаотических И длиннопериодических фаз. В этом случае должен наблюдаться сглаженный (incomplete) режим Devil's starcase', в отличии от чисто хаотического режима, где волновой вектор изменяется согласно классическому (smooth) режиму Devil's starcase'. В этом случае (для больших значений периода несоразмерности) истинно несоразмерная фаза не реализуется.

Чтобы проанализировать такую возможность в нашем случае, мы, с [120], должны обратится к структуре Pnma. Как известно, в структуре A_2BX_4 типа b- K_2SO_4 в некотором слое ab-плоскости центры тяжести двух BX_4 тетраэдров расположены на том же уровне как и ион A (Puc.3.14). Между слоями z=l/4 и z=3/4 находятся оставшиеся A ионы. Если рассматривать структуру в пределах одного слоя, можно предположить, что действующие электростатические силы в пределах слоя не

стабильны, в результате чего имеется вращательная мода, которая поворачивает каждый тетраэдр так, что два других тетраэдра в этой элементарной ячейке вращаются в противоположных направлениях. Структура должна стабилизироваться пространственным перераспределением заряда между ионом А и одним из атомов Х тетраэдра. Потенциальная энергия внутри слоя может быть представлена двойной ямой: полиномом четвертой степени j. Взаимодействия между слоями проявляются в отталкивании между вершиной тетраэдра и основанием тетраэдра, лежащего в другом слое, а также через A ионы. Когда вдоль C-направления имеется два слоя на постоянную решетки (как например в Rb_2ZnBr_4), то потенциальная энергия взаимодействия ионов может быть охарактеризована вращением пирамиды в п-ом слое на угол j п и представлена в форме аналогичной дискретной j⁴ задачи в ANNNI модели [120]:

 $V = \mathbf{\mathring{a}} | A/2 \times \varphi_n^2 + 1/4 \times \varphi_n^4 + B \times \varphi_n \varphi_{n-1} + D \times \varphi_n \varphi_{n-2} |$

Как известно, в этом случае имеются нелинейные решения (например "солитоны"). Для расчета параметров *A*, *B* и *D* необходимо знать всю специфику о межатомных взаимодействиях и структуру химической связи. Однако некоторые решения j⁴ модели имеют хаотический режим. Как показано [120,122], в частных случаях при небольших значениях ширины 1 "солитонов" относительно постоянной решетки (узкие солитоны), имеется несколько состояний высокого порядка соразмерности с небольшим расстоянием между солитонами l_0 . При увеличении l_0 и достижении его величины некоторого критического значения l_{cr} , это смешанное состояние переходит в хаотическое поведение со случайно пиннингованными (анти)солитонами.

Пытаясь удовлетворить данным нейтроновского, рентгеновского рассеяния и данным радиоспектроскопии, мы можем представить структуру несоразмерной фазы бесконечным набором фрагментов с длинным периодом, которые отличаются между собой неэквивалентностью химической связи в субфрагментах, расположенных в структурной ячейке определенным образом. Например, если считать что в N₄ фазе Rb₂ZnBr₄ ячейка кристалла имеет размер 14 постоянных решетки, то она может иметь подструктуру составленную из двух фрагментов с длиной в 3а, и двух в 4а, постоянных решетки расположенных относительно друг друга случайным образом (смешанные нелинейные решения). В примитивном описании ограничиваясь четырнадцатью тетраэдрами (в их двухминимумном либрационном положении), мы можем составить субячейку За, например, из одного тетраэдра в левом и двух в правом положении, а субячейку 4а, из двух левых и двух правых последовательно расположенных тетраэдров. Тогда ячейка 14а, может быть представлена пятью способами (основные решения) последовательного положения двух подЪячеек За, и двух подячеек 4а. Один из этих способов может оказаться более благоприятным. В более полном смысле структура определяется конкретным общим нелинейным решением.

Распространяя такое построение структуры на высокотемпературную область Rb_2ZnBr_4 , можно пытаться описать переход структуры 5/17 к 1/3 или 1/4 для каждого атома галогена тетраэдра через небольшое перераспределение электронной плотности в группе соседних атомов (вспышки поляризации). При осуществлении одного такого процесса размер ячейки уменьшается через серию ступеней до $3a_0$ или $4a_0$. Модуляция представляется не непрерывным смещением ядер от положения к положению, а перераспределением электронной плотности двух упорядоченных энергетически близких структур $3a_0$ и $4a_0$.

Согласно этим представлениям, по данным ЯКР в Rb₂ZnBr₄ под давлением в широкой температурной области от Т_і до 230К вблизи атмосферного давления наблюдается режим смешанного длиннопериодического и хаотического поведения. Это видно из сравнения наблюдаемой формы спектра, которая непосредственно после отжига представлена размытыми частотными распределениями. В этом случае дифракционные данные, где наблюдается размытый сателлит в одном положении (»5/17), видят только периодичность структуры. В области Т_с перехода в F фазу длиннопериодическое поведение превалирует над хаотическим. А при повышении давления к фазе Н, хаотическое поведение почти полностью исчезает и "сатанинская лестница" проявляется более четко (complete). При этом фаза 2/7 является по структуре зависящей от предистории комбинацией фаз »1/3 и »1/4. Фазы N есть смесь длиннопериодических фаз с небольшой примесью хаотических. При повышении давления в области J_C и M фаз, число энергетически эквивалентных длиннопериодических и хаотических наборов фаз, согласно [13], может увеличиваться. Линии фазовых переходов в этом случае представляют области, где осуществляется смена среднего волнового вектора. Мы можем предположить, что при фазовом переходе M₁« M₂ происходит изменение волнового вектора q₈ хаотической структуры 1/4 к 1/5 или 1/6 через промежуточное значение типа q_s »0.222 » 1/4-d. Поэтому методами дифракции здесь возможно наблюдение еще одной узкой фазы, как предсказывается моделью Обри [12] и было зарегистрировано в (NH₄)₂ZnCl₄ [47,50] и (NH₄)₂ZnBr₄, (Рис.1.6).

Форма резонансной линии в области несоразмерной фазы может отражать определенный тип смешанного между состояниями q_d»1/4 и q_d»1/3 нелинейного решения.

Таким образом, сравнение теоретических фазовых диаграмм, с Р-Т диаграммой из данных ЯКР и с учетом данных нейтроновского рассеяния, позволяет сделать предположение, что с увеличением давления в RZB должны наблюдаться структуры типа 1/5, 1/6, 1/8 и т.д., с приближением к точке Лифшица. Что касается изменения структуры в области модулированной фазы, то можно предположить существенное Rb_2ZnBr_4 взаимодействий. расстраивающих пространственную наличие В кристаллическую симметрию. Основу для описания преобразования структуры и эволюции спектров ЯКР, с этой точки зрения, следует искать в осуществлении конкуренции электрического взаимодействия между подрешетками структуры и ее связью с фононным спектром. Наличие пространственной нелинейной поляризации в соединениях данного класса давно установлено. Она обусловлена значительным искажением и поворотом групп **BX**₄ и неоднородной поляризацией электронов рыхлого остова атома В. В связи с этим возникают существенные электрические дипольные моменты атомных групп, величины которых отличаются для каждой группы как по величине, так и по направлению. Учет такого рода пространственнонеоднородных нелинейных электрических вкладов может существенным образом изменить подход в описании формы резонансных спектров в соединениях семейства A₂BX₄. Причину неоднородности необходимо искать в тонкостях природы химической связи.

И наконец, мы можем также провести сравнение теоретической фазовой диаграммы Обри с экспериментальными данными по изменению величины волнового вектора q_d в других соединениях A₂BX₄ (Табл.4.1).

С точки зрения кристаллохимии, относительные величины радиуса катиона A соединения A_2BX_4 можно условно разделить на две группы. В первой группе, с крупным катионом **Cs**, наблюдается следующая последовательность преобразования структур:

> Cs_eCdJ_4 :Pnma Jc, q < 0,25a* $P2_1/n$ Z=4 Z=8

 $B Cs_2CdJ_4$, CS_2CdBr_4 последовательности преобразования структур и величина q_d в Јс близки к таковым для CS_2CdJ_4 . Во второй группе, со средним и малым радиусом наблюдается иная последовательность преобразования катиона. структуры, характеризующаяся низкотемпературной фазой с пространственной группой Pn2₁a, но разной кратностью объема элементарной ячейки относительно c высокотемпературной. Так для Rb₂ZnBr₄ под давлением имеем:

Таблица 4.1. Характер модуляции и эволюции структуры в кристаллах семейства A₂BX₄ оо структурой типа b-K₂S0₄.

 $K_2SeO_4(Pnma) \xrightarrow{129K} Jc, q=(1-\delta)a^*/3 \xrightarrow{93K} Pn2_{1a}$ Z=4 Σ линия $K_2ZnCl_4(Pnma) \xrightarrow{553K} Jc(0,3233 < q < 0,330a^*) \xrightarrow{403K} Pn2_{1a} \xrightarrow{145K} P11a Aa11$ Z=12 Z=24, 1/2(b*+c*) Rb₂ZnCl₄(Pnma) — Jc(0,3233<q<0,3283) ↔ Pn2₁a ↔ P1a1 или Aa11 Z=4 Z=12 Z=24 Pn2₁a Z=4 a,b,c »3a,b,c;Σ Sa,b,c Z=12 50K4 Cs2CdBr4 Pnma $\xrightarrow{252K}$ Jc[q \approx 0,15a^{*}] $\xrightarrow{237K}$ P21/n $\xrightarrow{156K}$ P1 3abc Г-точка А-линия Z=4 Jc[q=0,15a^{*}] $\stackrel{230K}{\longleftrightarrow}$ P2₁/n $\stackrel{165K}{\longleftrightarrow}$ P1 $\stackrel{84K}{\longleftrightarrow}$ P1 Γ -точка Z=4 Z=4 Z=6 CS2HgBr4 Z=4 Z=4 Z=8 $(\text{NH}_4)_2 \text{ZnCl}_4 \text{ Pnma} \xrightarrow{402\text{K}} 365\text{K} 276\text{K} 276\text{K} 271\text{K} 271\text{K} 266\text{K} 266\text{K} 271\text{K} -370\text{K} 271\text{K} -370\text{K} 266\text{K} 271\text{K} -370\text{K} 271\text{K} 271\text{K}$ 80K 55K Z = 16триклин. $(NH_4)_{2}ZnBr_4 Pnma \xrightarrow{428K} Pn2, a \xrightarrow{222K} Jc(q=2/7a^*)? \xrightarrow{216K} Pn2_{1a} \xrightarrow{Z=16} Pn2_{12} Z=12$ $(\text{TMA})_2\text{ZnCl}_4 \xrightarrow{296\text{K}} \text{Jo}(q=(2/5+\delta)a^*) \xrightarrow{200\text{K}} \text{Pn2}_1a(q=2/5a^*) \xrightarrow{275\text{K}} \text{P2}_1/n \xleftarrow{16} \overrightarrow{16} \overrightarrow{16} a(q=2/5a^*) \xrightarrow{275\text{K}} \overrightarrow{16} a(q=2/5a^*) \xrightarrow{275\text{K$ 168K P121/c1 Z=4 155K $(NH_4)_2BeF_4 \xrightarrow{183K} Jc(q=(1-\delta)a^*/2) \xleftarrow{177K} Pna2_1(C_2v^9)$ P212121 (Z=12) Pnma Z=4 Z=12 удвоение по а NaNO₂ $D_{2h}^{25} \xrightarrow{107K} Jc(q \text{ or} 1/5 \text{ до } 1/8...) \xrightarrow{106K} C_{2v}^{20}$ Рпла — Jc(q от1/7 до 0) ↔ утроение $SC(NH_2)_2$ 218K ^K q or 0,141 go 0,115 $\stackrel{193K}{\longleftrightarrow}$,q=1/9 $\stackrel{191K}{\longleftrightarrow}$ P2₁ma



Из сравнения величины изменения волнового вектора q_d В пределах несоразмерной фазы при атмосферном давлении (табл.4.1) соединений A_2BX_4 и с учетом данных для Cs_2CdJ_4 , Cs_2ZnJ_4 и Rb_2ZnBr_4 под давлением, мы можем нанести изобарическую атмосферную линию температурного изменения каждого соединения из табл. 4.1 на теоретическую фазовую диаграмму Бака и Обри. В результате мы получим схему (Рис.4.40), где сквозные линии помеченные формулой конкретного соединения A_2BX_4 , являются изобарической атмосферной линией экспериментального измерения q_d в данном соединении, а овальные области намеченные штрих-пунктирной линией представляют стилизованные многогранники модели Обри [12], где период структуры не изменяется, но изменяется сдвиг фаз между подрешетками модели.

Как можно увидеть из представленной схемы, несмотря на неподтвержденность экспериментальных данных или их ограниченность, отмечается некоторых достаточная корреляция известных экспериментальных фазовых Р-Т диаграмм с обобщенной фазовой диаграммой, представленной на схеме Рис.4.40. При этом учитывать, ЧТО цезиевые соединения выделяются необходимо В подкласс, характеризующийся особой последовательностью преобразований симметрии, связанной с смягчением фононного спектра вблизи Г точки зоны Бриллюэна, а остальные - в полкласс. - вдоль S линии.



Рис.4.40. Сопоставление экспериментальных данных по изменению волнового вектора q_d в разных соединениях типа b-K₂SO₄ с теоретической фазовой диаграммой [12].

Основные результаты работы

исследований ЯКР 1. Для прецизионных фазовых переходов созданы безградиентные термоприставки высокого давления, И камера обладающие оптимальным согласованием с приемной частью стандартного спектрометра квадрупольного резонанса.

2. Исследована последовательность фазовых переходов в Cs₂CdJ₄. Впервые методом ЯКР обнаружена несоразмерная фаза в b модификации этого кристалла. Взаимно дополняющими экспериментальными способами построена схема изменения симметрии. Методом рентгеноструктурного анализа подтверждено наличие несоразмерной фазы.

3. Изучена последовательность фазовых переходов в кристалле Cs₂ZnJ₄. Методом ЯКР ¹²⁷J зарегистрирована несоразмерная фаза, обнаружена широкая температурная область предпереходного упорядочения. Сделано предположение и подтверждено изменение симметрии при фазовых переходах в этом соединении.

4. Автором синтезировано и исследовано методом ЯКР соединение $(NH_4)_2ZnJ_4$. По переходу $1/2 \ll 3/2^{127}J$ обнаружено три фазовых перехода. Форма линий и особенности температурного поведения частот позволяют утверждать, что промежуточные фазы в кристалле $(NH_4)_2ZnJ_4$ являются несоразмерными.

5. Проведены температурные измерения времен TQ_1 и T_{Q2} СПИНОВОЙ релаксации ядер ¹²⁷J. Установлено существенное влияние спин-спиновой релаксации ядер галогена на корректность регистрации формы резонансной линии в несоразмерной фазе. Зафиксирован двухмасштабный характер ядерной динамики в Cs_2ZnJ_4 .

6. Обнаружены полиморфные модификации кристалла Rb_2ZnBr_4 и Cs_2CdJ_4 . - **a** « **b**. Установлено, что b-модификация в соединениях Cs_2CdJ_4 и Rb_2ZnBr_4 является метастабильной. Выяснены условия осуществления **a** « **b** перехода.

7. Методом ЯКР построена и исследована фазовая Р-Т диаграмма Rb₂ZnBr₄ в несоразмерной фазы до давлений более 1.0ГПа. Обнаружены области последовательности высокосимметричных и несоразмерно разупорядоченных фаз высокого давления. Интерпретация экспериментальных данных ЯКР в рамках дифракционным противоречит "дьявольской лестницы" не измерениям И теоретическим псевдоспиновым-ANNNI моделям несоразмерных фаз.

Заключение

Проведенные в работе исследования демонстрируют возможности импульсного метода ЯКР при изучении разупорядаченных структур, в том числе при высоком гидростатическом давлении.

На базе разработанной аппаратуры для проведения температурных и высокого давления измерений исследованы последовательности фазовых переходов в ряде соединений с несоразмеренными фазами.

На основе полученных данных о степени динамического и структурного упорядочения ядер Б исследованных соединениях может быть разработана модель преобразования атомной структуры.

Автор признателен научному руководителю кандидату физико-математических наук А. К. Москалеву за помощь в работе над рукописью и полезные советы. Благодарит фонд Сороса за финансовую поддержку.