

**РОССИЙСКАЯ АКАДЕМИЯ НАУК
ИНСТИТУТ ХИМИЧЕСКОЙ ФИЗИКИ им. Н.Н.СЕМЁНОВА**

ШЕМЕТОВ ЕВГЕНИЙ ВАСИЛЬЕВИЧ

**ИССЛЕДОВАНИЕ ФАЗОВЫХ ПЕРЕХОДОВ
В СОЕДИНЕНИЯХ A_2BX_4 СО СТРУКТУРОЙ $b-K_2SO_4$
МЕТОДОМ ЯДЕРНОГО КВАДРУПОЛЬНОГО РЕЗОНАНСА
ПРИ АТМОСФЕРНОМ и ВЫСОКОМ ДАВЛЕНИИ.**

Москва 1995 г.

СОДЕРЖАНИЕ

| | |
|--|-----------------|
| Введение..... | стр. 3 |
| Глава 1. Несоразмерно модулированные фазы в диэлектриках со структурой типа $b\text{-K}_2\text{SO}_4$..... | стр. 5 |
| § 1.1 Теории фазовых переходов и несоразмерные фазы..... | стр. 5 |
| § 1.2 Радиоспектроскопические методы исследования несоразмерно-модулированных структур..... | стр. 16 |
| § 1.3 Экспериментальные исследования соединений семейства $A_2\text{BX}_4$ со структурой типа $b\text{-K}_2\text{SO}_4$ | стр. 24 |
| § 1.4 Исследование несоразмерных фаз в диэлектрических кристаллах при высоком давлении..... | стр. 34 |
| | |
| Глава 2. Аппаратура и техника измерений. | |
| § 2.1 Чувствительность приемного датчика ЯКР и условия оптимального согласования с измерительной камерой..... | стр. 40 |
| § 2.2 Температурные приставки к спектрометру ИСШ для исследований фазовых переходов..... | стр. 45 |
| § 2.3 Синтез образцов..... | стр. 49 |
| § 2.4 Аппаратура для исследований ЯКР под высоким гидростатическим давлением..... | стр. 50 |
| | |
| Глава 3. Последовательность фазовых переходов в соединениях $A_2\text{BX}_4$ ($X=J$) | |
| § 3.1 Фазовые переходы в Cs_2CdJ_4 | стр. 58 |
| § 3.2 Исследование последовательности фазовых переходов в Cs_2ZnJ_4 | стр. 61 |
| § 3.3 ЯКР исследования фазовых переходов в $(\text{NH}_4)_2\text{ZnJ}_4$ | стр. 76 |
| § 3.4 Полиморфизм в семействе $A_2\text{BX}_4$ | стр. 52 |
| | |
| Глава 4. Последовательность фазовых переходов в Rb_2ZnBr_4 при атмосферном и высоком гидростатическом давлении | |
| § 4.1 Спектры поглощения $^{79,81}\text{Br}$ в области несоразмерной фазы при атмосферном давлении | стр. 90 |
| § 4.2 Фазовая P-T диаграмма Rb_2ZnBr_4 | стр. 107 |
| § 4.3 Особенности преобразования спектра вблизи T_C . Сравнение с дифракционными данными..... | стр. 131 |
| § 4.4 Обсуждение фазовой диаграммы в рамках модели "дьявольской лестницы" | стр. 150 |
| Основные результаты работы | стр. 161 |
| Заключение..... | стр. 162 |
| Литература..... | стр. 163 |

ВВЕДЕНИЕ

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

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

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

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

Изменение локального окружения структурных единиц в фазах с такими особенностями оптимальнее всего наблюдать по изменению электрического поля, либо его составляющих. Поэтому метод ядерного квадрупольного резонанса (ЯКР), наблюдаемый на ядрах с квадрупольным моментом и зависящий от градиента электрического поля на исследуемом ядре, является оптимальным при исследовании несоразмерных структур. Ядра $\text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ в кристаллах из семейства A_2BX_4 , занимают удобное структурное положение и позволяют получить первичную информацию о возникновении структурной несоразмерности, типе фазового перехода, особенностях модуляции.

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

В задачи данной диссертации включены исследования методом квадрупольного резонанса ядер галогенов (Cl, Br, J), и другими методами, кристаллов семейства $b\text{-K}_2\text{SO}_4$ со структурной несоразмерностью. Выяснение особенностей изменения спектральных параметров резонанса при фазовых переходах, преобразований симметрии, анализ локального окружения исследуемых ядер и его трансформации в различных соединениях этого ряда при изменении температуры и высокого гидростатического давления. Исследование процессов спиновой динамики. В комплексе с другими методами анализ изменения симметрии кристаллов при структурных фазовых переходах.

Глава 1. Несоразмерно модулированные фазы в диэлектриках со структурой типа $b\text{-K}_2\text{SO}_4$.

§1.1. Теории фазовых переходов и несоразмерные фазы.

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

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

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

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

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

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

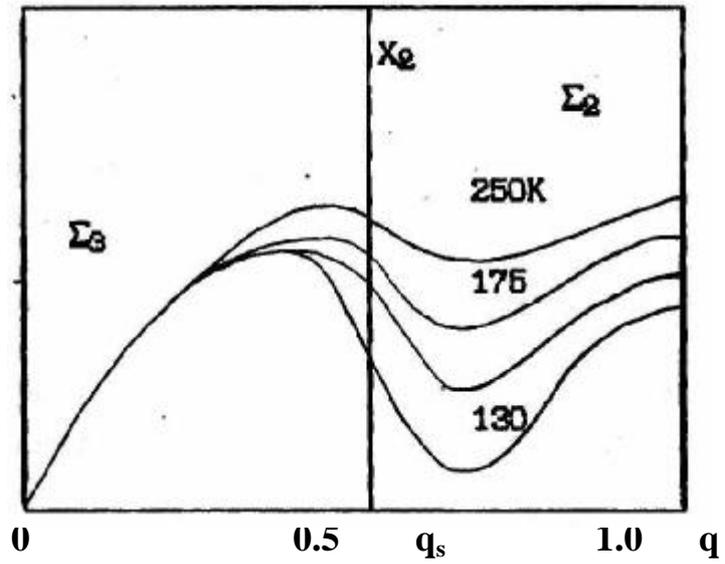
Параллельно - развитию теории предпринимались значительные экспериментальные усилия по изучению микроскопической природы структурных фазовых переходов. Наиболее известны результаты классического исследования температурных зависимостей q_s в $b\text{-K}_2\text{SO}_4$ [2]. Методом нейтронской дифракции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

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

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

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

$\hbar\omega$, МэВ



d (в ед. a^*)

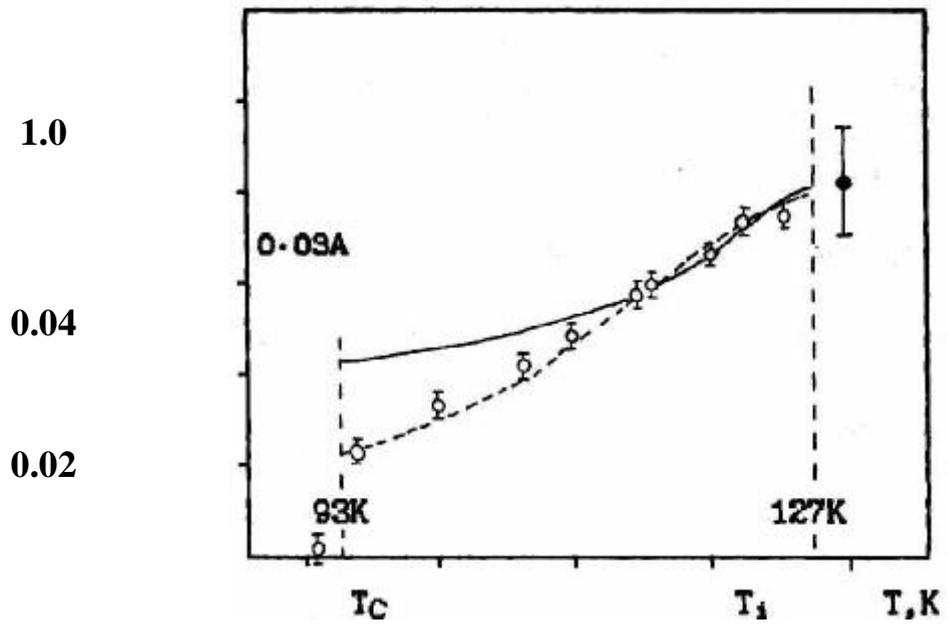


Рис.1.1. Дисперсионные кривые для мягкой моды в K_2SeO_4 при различных температурах и зависимость $q_s = 1/3(1-\delta) \times 2\pi/a$

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Имеются и другие виды нелинейных численных решений (кинки, вобблеры и др.), описывающих форму смещений атомов в несоразмерной фазе. Например в NaNO_2 , структура представляется почти плоскими волнами, и вплоть до T_C отсутствуют гармоники несоизмеримого волнового вектора [11].

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

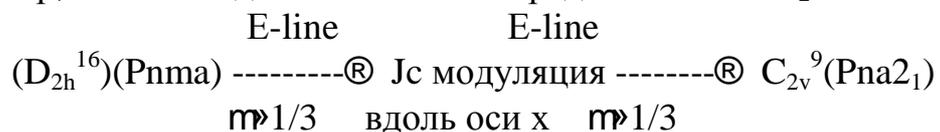
модели). В этом случае величина отклонения волнового вектора $q_d = (1-d)c^*/3$ от соразмеренного значения может быть представлена с помощью рационального числа $x=M/N$, а структура решений (ступеней "чертовой лестницы") может быть связана с симметрией взаимосвязанных подрешеток, с симметричными ограничениями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

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

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

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

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



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

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

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

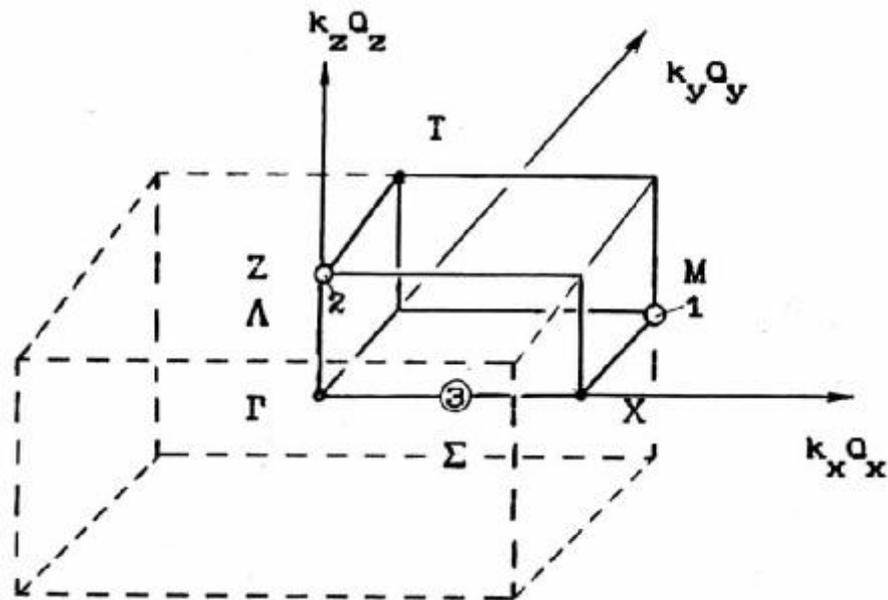


Рис.1.2. Симметричные точки и направления решетки Бриллюэна группы D_{2h}^{16} ($Pnma$).

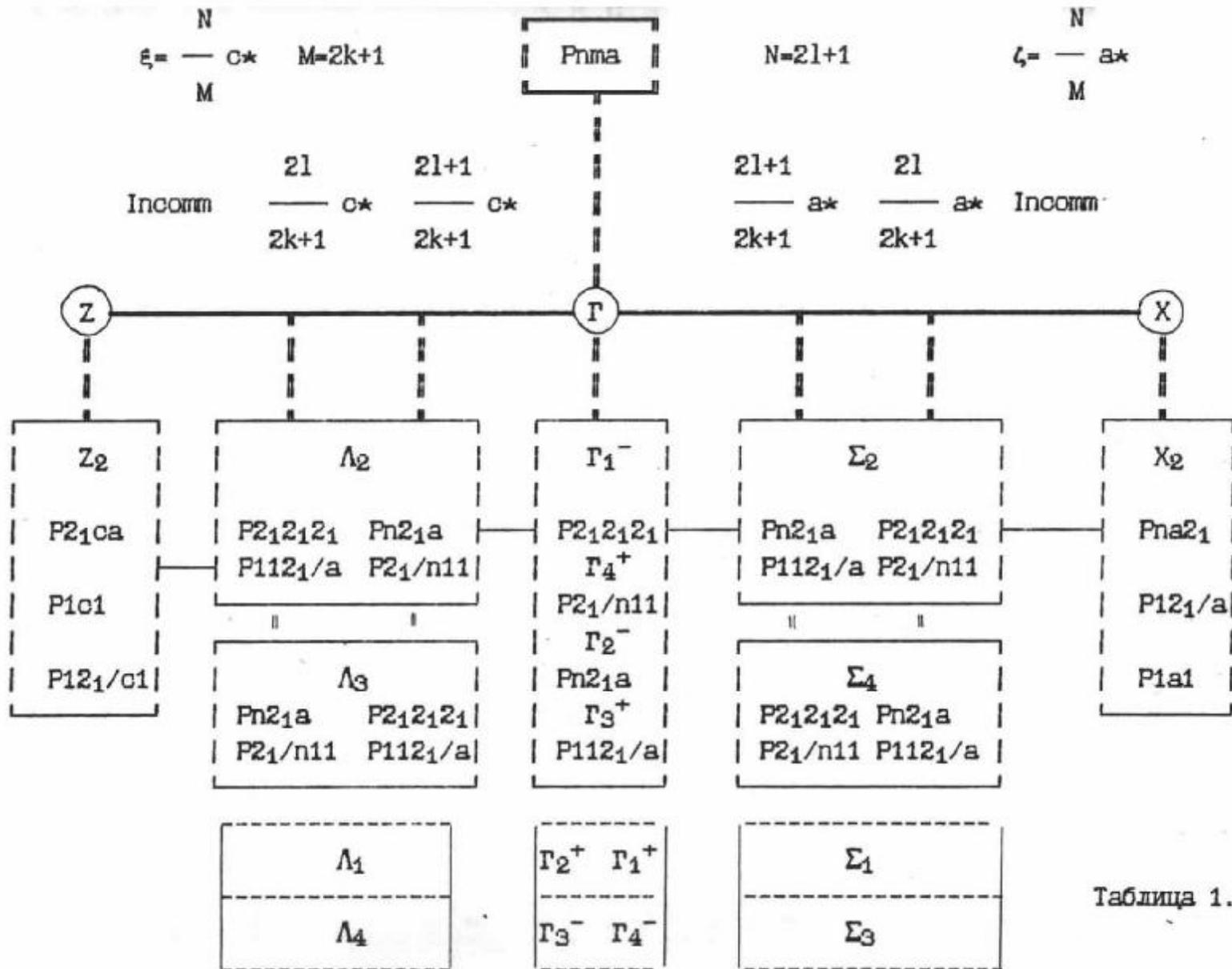


Таблица 1.1.

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

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

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

с одночастичным потенциалом:

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

- $u(l)$ - параметр порядка.

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

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

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

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

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

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

§ 1.2 Радиоспектроскопические методы исследования несоразмерно-модулированных структур.

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

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

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

H_1 - взаимодействие о РЧ-полем.

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

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

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

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

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

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

$$\frac{1}{|r_n - r_e|} = \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^l \frac{4\pi r_n^l}{(2l+1)r^{l+1}} Y_l^m(\alpha_n, \beta_n) Y_l^{-m}(\alpha_e, \beta_e) \quad (1.9)$$

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

$$V_l^m = \int \sqrt{4\pi / (2l+1)} \frac{\rho_e}{r_e^{l+1}} Y_l^m(\alpha_e, \beta_e) dv_e \quad (1.10)$$

$$Q_l^m = \int \sqrt{4\pi / (4l+1)} \rho_n r_n \frac{\rho_e}{r_e^{l+1}} Y_l^m(\alpha_n, \beta_n) dv_n$$

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

$$H_Q = \sum_{m=-2}^2 V_2^m Q_2^m \quad (1.11)$$

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

$$v_{2,4}^{-m} = \mathring{a} \sum_{a,b=x,y,z} a_{2,4}^{-m} q_{ab} d_{ab}^{-m}; \quad , \text{ где } q_{ab} = \frac{d^2}{dX_a dX_b} \mathring{O} \frac{r_{ei}}{r_i} dv_e \quad (1.12)$$

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

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

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

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

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

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

С учетом флуктуации Q , выше T_i :

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

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

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

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

при $T > T_i$

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

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

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

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

(1.18)

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

где ν - частота РЧ поля, γ - гиромагнитное отношение.

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

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

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

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

N - число ядер, Dn - полуширина линии поглощения.

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

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

$H_0(t)$ - оператор квадрупольного взаимодействия,

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

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

форма резонансного отклика будет сопоставима с формой возбуждаемой непрерывным зондированием.

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

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

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

что в статическом пределе выглядит как

$$G(\nu) = \int_{-\infty}^{\infty} \dot{V}(t) V(0) \exp(i\nu t) dt = \int \dot{g}(\nu - \nu_c) A(\nu_c) d\nu_c \quad (1.27)$$

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

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

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

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

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

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

и в солитонном приближении:

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

Если модуляция длинно-периодическая, то

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

После подстановки (29) в (28) получим

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

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

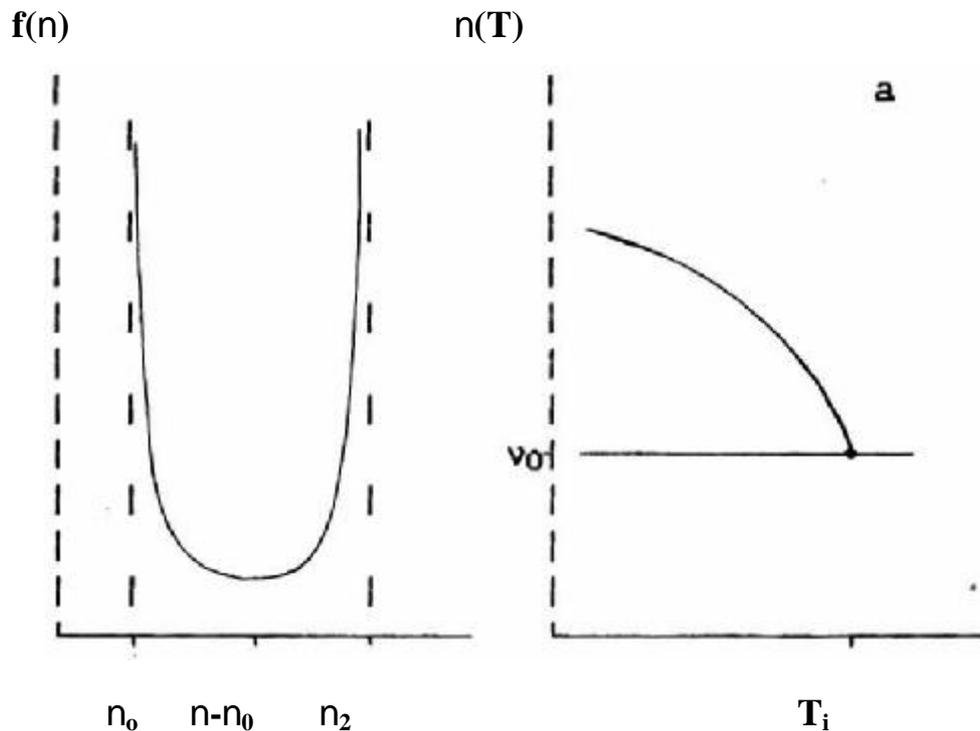
Плотность спектральной функции $\mathbf{f}(\nu)$ согласно [33] будет определяться выражением:

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

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

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

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



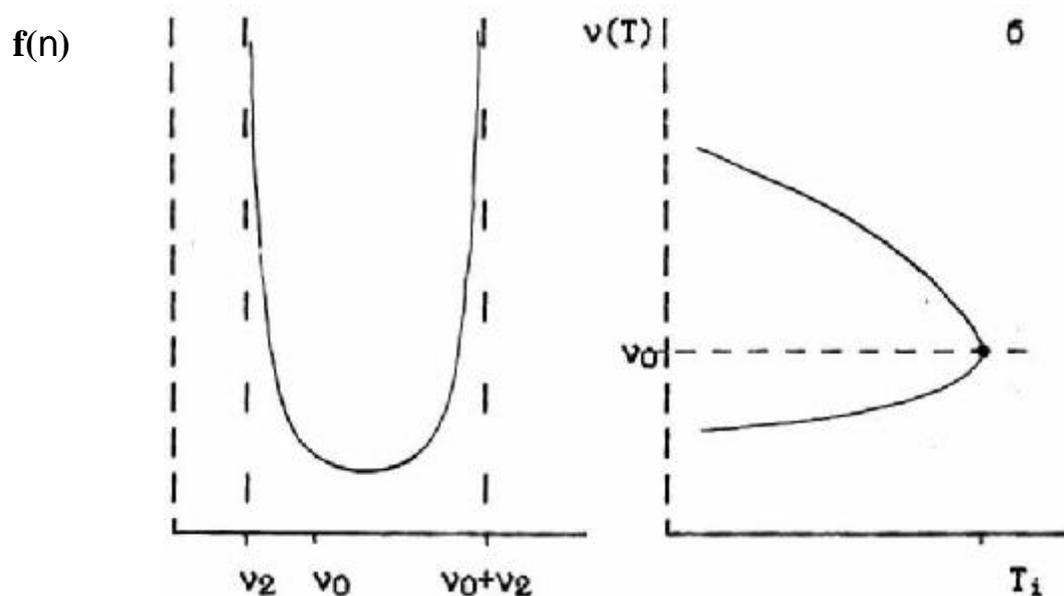


Рис.1.3. Вид функции $f(n)$ и расщепление частот при T_i в а) локальном и б) нелокальном случаях.

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

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

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

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

Высокотемпературная фаза $b\text{-K}_2\text{SO}_4$ является орторомбической и ее пространственная группа $D_{2h}^{16}(\text{Pnma})$ ($b > a > c$) [40]. Предполагается также, что прафазой этой структуры является неполярная структура с пространственной группой симметрии $D_{6h}^4(\text{P6}_3/\text{mm}_6)$. Эта структура наблюдалась выше $T=745\text{K}$ в K_2SeO_4 [58].

На основе структурных исследований в литературе сформировалось мнение, что разнообразие структур в семействе A_2SBHal_4 , связано с большой рыхлостью остова ядер галогенов и неустойчивостью катионов А относительно малых возмущений электронной конфигурации анионов, При этом связь А-А' в некоторых случаях уподоблялась связи Н-Н' с двух минимумным потенциалом [128].

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

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

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

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

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

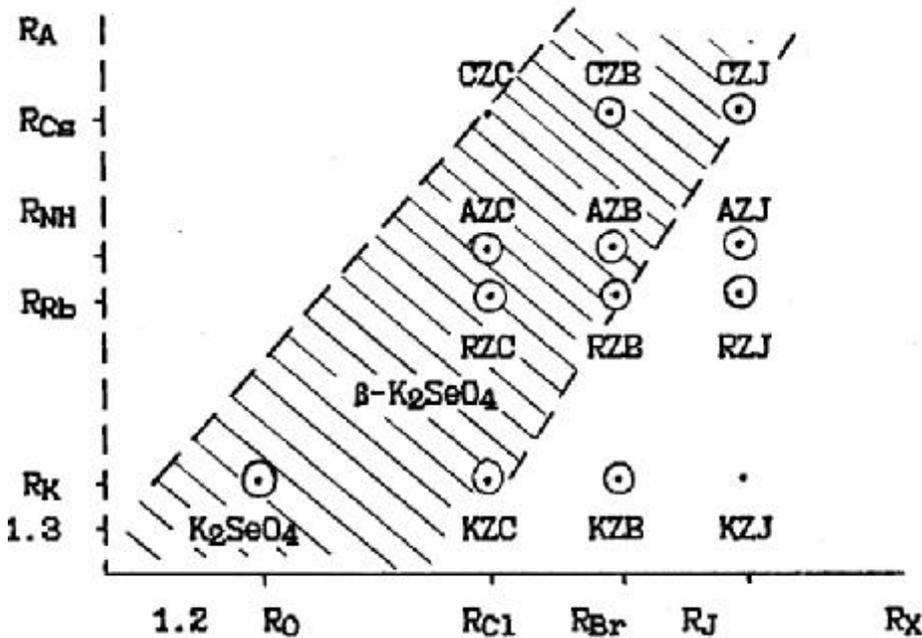


Рис.1.4. Область устойчивости структуры $b\text{-K}_2\text{SO}_4$ для соединений A_2ZnX_4 . (обозначения см. в табл. 3.1)

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

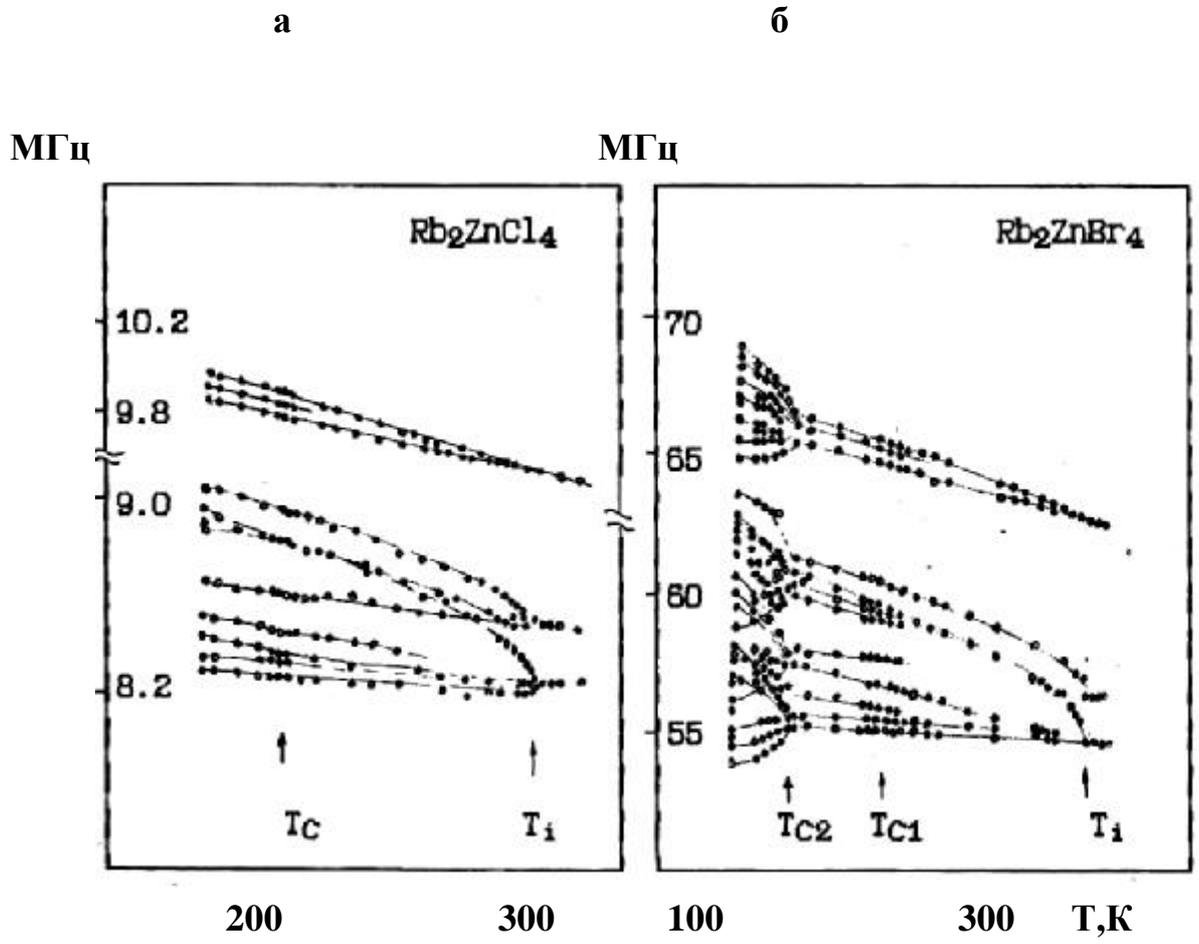


Рис.1.5. Температурный ход частот линий ЯКР Rb_2ZnCl_4 и Rb_2ZnBr_4

симметрии структуры.

В 1980 году было выполнено комплексное исследование соединений Cs_2HgBr_4 и Cs_2CdBr_4 [48] и наблюдались последовательности фазовых переходов, представленных в таблице 4.1. С помощью импульсной техники ЯКР, был отслежен температурный ход частот, при этом в области несоразмерной фазы сигналы ЯКР наблюдались только от позиции Γ ядра ^{81}Br структуры Pnma . Форма линии в J_c -фазе имела континуальное распределение и была предпринята попытка ее описания в рамках плоскотоволнового приближения модели [33]. Однако выраженная асимметрия формы не была объяснена однозначно. Признаков солитонной картины смещения не наблюдалось.

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

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

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

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

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

Блинцем с сотрудниками [33] методом ЯМР были измерены

МГц

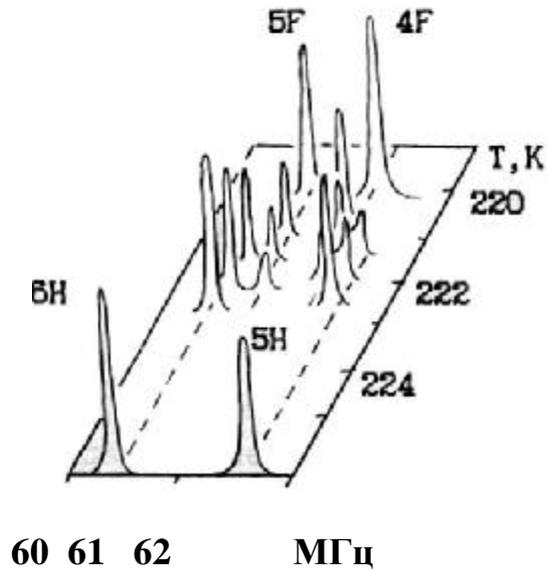
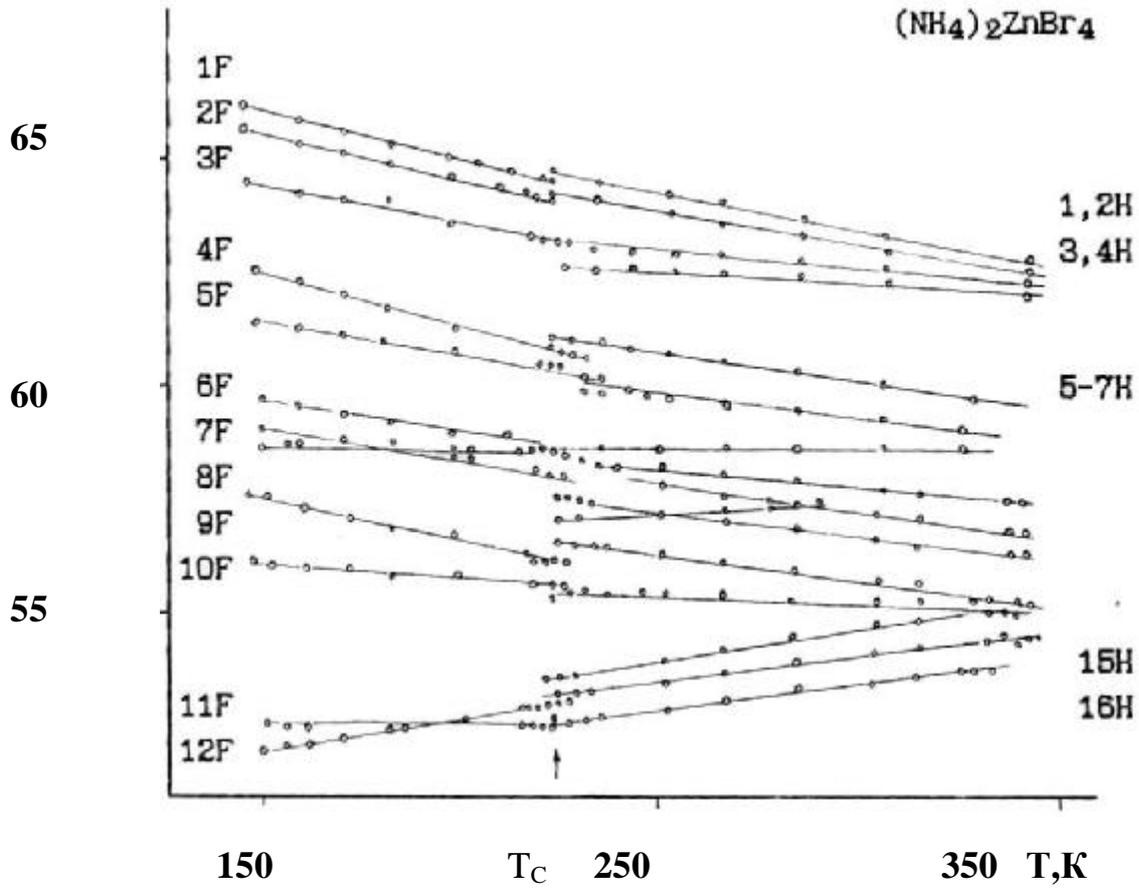


Рис.1.6. Температурный ход частот и изменение при T_c интенсивности линий 5F и 6F спектра ЯКР в $(\text{NH}_4)_2\text{ZnBr}_4$.

температурные зависимости $T_{Q1}(T)$ и $T_{Q1}(V)$ по ядру ^{87}Rb в соединениях Rb_2ZnBr_4 и Rb_2ClBr_4 . Результаты были сравнены с теорией. В области P-Jc перехода наблюдалось обычное критическое укорочение T_{Q1} , что, как указано авторами, не противоречило мягко-модовому описанию. В Jc фазе в широкой температурной области T_{Q1} почти не изменяется с температурой и является аномально коротким. Первоначально это было объяснено преобладающим влиянием фазонных возбуждений во всей области несоразмерной фазы. Однако исследования в высокотемпературной части Jo фазы и измерения T_{Q1} в дозированно легированном твердом растворе $(\text{Rb}_{1-x}\text{K}_x)_2\text{ZnCl}_4$ ($x=0; 0.02; 0.06$) [52], указали на значительное влияние примесей на поведение T_{Q1} в области Jc фазы и при T_C переходе. При $x=0$ значение T_{Q1} уменьшалось и при T_C наблюдался скачек T_{Q1} .

В заключении экспериментальной части обзора отметим некоторые кинетические явления наблюдавшиеся в несоразмерных фазах. При исследованиях систем с волнами дипольной плотности (к которым можно отнести и модулированные диэлектрики со структурой типа $b\text{-K}_2\text{SO}_4$) в области несоразмерной фазы макроскопическим методом были обнаружены неравновесные процессы, которые немного раньше, были замечены в системах с волнами зарядовой плотности [63]. Одно из этих явлений, получившее название глобальный гистерезис, заключается в наличии своеобразного гистерезисного поведения отмечаемого во всей области несоразмерной фазы [60,62]. Типичной иллюстрацией такого поведения является взаимобратимый переход между состояниями I « II характеризуемыми величиной обратной восприимчивости $1/(c-c_0)$ (соответствующих режимам охлаждения (I) или нагрева (II) образца при изменении направления температуры на противоположный в области Jc фазы вблизи T_C [62]). При температурной остановке $T_{\text{stop}} > T_C$ наблюдается тенденция приближения величины $1/(c-c_0)$ к некоторому равновесному состоянию III. Однако, если после остановки, направление изменения температуры сохраняется, то при обратном температурном ходе, при температуре T'_s наблюдается небольшой скачек $\approx 0.01\%$ величины измеряемой макроскопической восприимчивости. Температура T'_s , с точностью до температурного гистерезиса, совпадает с температурой остановки T_s [61]. Это явление, получило название эффекта термической памяти. Дополнительно к этому, при исследовании легированных образцов Rb_2ZnBr_4 было установлено, что вид гистерезисных кривых диэлектрических измерений зависит от предистории образца [60]. Первоначально, эти неравновесные явления объяснялись взаимодействием волны модуляции солитонных конфигураций с подвижными дефектами. В этой модели конкуренция солитон-солитонного и дефект-солитонного взаимодействия при фиксированных внешних условиях в течении достаточно длительного времени приводит к установлению некоторой квазиравновесной конфигурации системы. При изменении внешних условий и последующим их восстановлении, через время меньшее времени диффузии дефектов, их распределение будет скоррелировано с квазиравновесной для данных условий конфигурацией солитонов. Однако теоретические оценки для количественной величины этого эффекта в реальных кристаллах [62], а также прямое электронно-микроскопическое наблюдение преобразования реальной конфигурации стенок несоразмерных доменов в Rb_2ZnCl_4 и $2\text{H-Ta}_2\text{Se}$ [53] указали, что основным механизмом преобразования солитонной структуры являются процессы образования (уничтожения) зародышей антизародышей) несоразмерной фазы (strippl

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

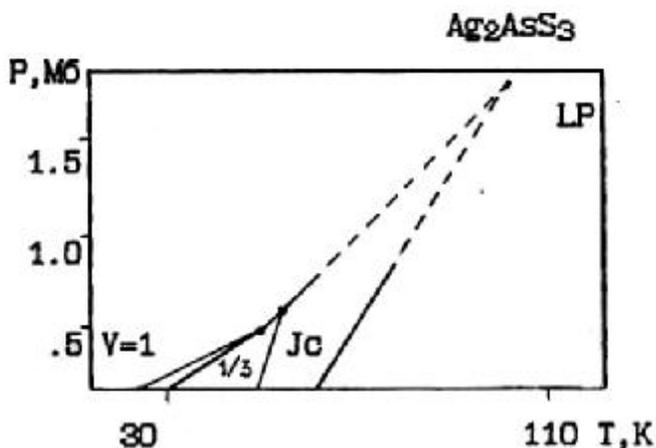
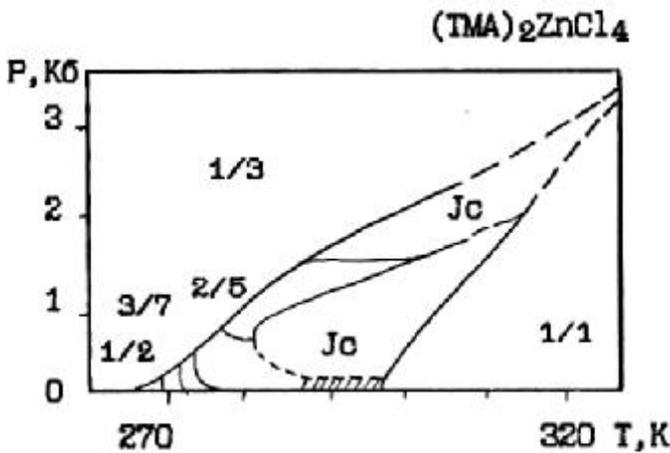
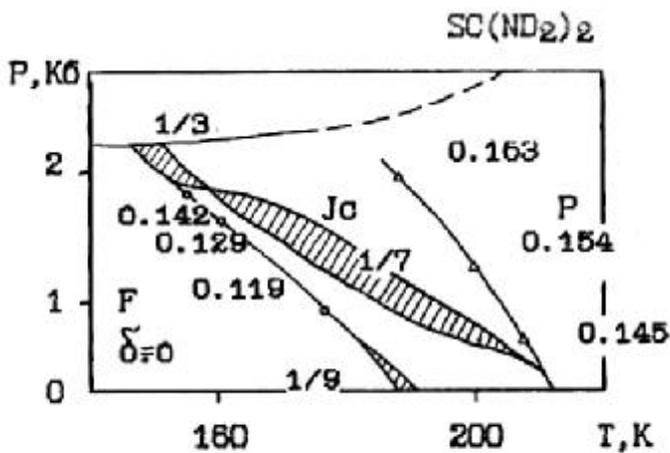


Рис.1.7. Фазовые диаграммы диэлектриков: а) тиомочевины; б) $(TMA)_2ZnCl_4$; в) прустита.

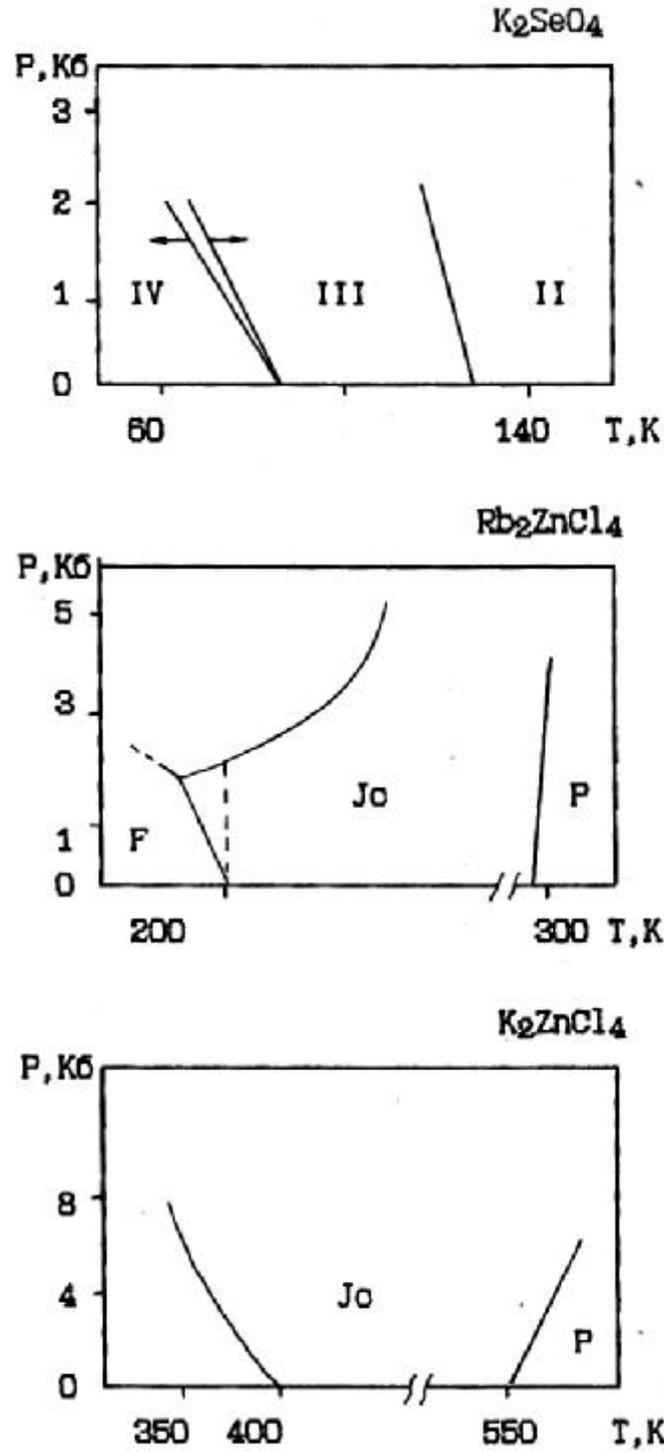


Рис.1.8. P-T фазовые диаграммы соединений A_2BX_4 полученные методом ϵ -измерений.

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

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

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

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

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

Нами были сформулированы следующие направления исследований:

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

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

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

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

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

Глава 2. Аппаратура и техника измерений.

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

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

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

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

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

значительно уменьшается из-за импедансной связи датчика с оболочкой устройства. Эту связь можно выразить соотношением [65]: vW

$$Q = \frac{vW}{P} \quad (2.2)$$

где W - энергия, запасенная в резонаторе, P - мощность потерь, связанная, в частности, с диссипацией энергии в окружении резонатора. Для вычисления величины потерь необходимо оценить энергию W . Как известно энергия взаимодействия двух проводников выражается через индуктивный коэффициент L_{12}

$$W_p = \frac{1}{8\pi} \int_V \frac{\epsilon}{e} \nabla H \cdot \nabla B \, dV : \frac{L_{12} J_1 J_2}{c^2} \quad (2.3)$$

где J - объемные токи. В случае взаимодействия соленоида (радиус r и длина $l(1)$) с цилиндрической оболочкой (радиус R , длина L и толщина H) согласно [66] имеется аналитическое выражение:

$$L_{1/2} = \int_{\phi=0}^{\phi=2\pi} \int_{L=0}^L \frac{r(R+H/2) \cos\phi d\phi dL}{\sqrt{\frac{\epsilon}{e} \frac{L-1+1/N}{2} - k \frac{1}{N} \frac{\epsilon}{e} + \frac{H}{cR} \frac{\epsilon}{e} + r^2 + 2 \frac{\epsilon}{e} \frac{H}{cR} \frac{r}{2} \cos\phi}} \quad (2.4)$$

где N - число витков соленоида, ϕ - полярный угол. Интеграл в общем случае вычисляется численно, но при $L \rightarrow \infty$ выражается через эллиптические функции. В диапазоне частот ($\omega R < c$) можно получить для величины потерь P следующее выражение [65]:

$$\frac{W}{t} = P : \frac{\pi^2 \epsilon^2 \mu n \omega J_0}{\sqrt{\sigma} e c^2} \frac{\epsilon}{e} + \dots \quad (R > r) \quad (2.5)$$

где μ и σ - магнитная проницаемость и проводимость оболочки, а члены высшего порядка учитывают токи смещения, дающие возрастающий вклад при $\omega R = c$.

Зная энергию цилиндрического соленоида [65]

$$W = \frac{2\pi r^2 n l \epsilon}{c^2} - \frac{8r}{3\pi l} + \dots \frac{\epsilon}{e} \quad (2.6)$$

мы можем оценить, как зависит добротность резонатора от некоторых размерных параметров:

$$Q : \frac{2l\sqrt{\sigma}}{\pi r^2 \mu \omega^2} \frac{\epsilon}{e} - \frac{8r}{3\pi l} + \dots \frac{\epsilon}{e} \quad (\text{при } R > r) \quad (2.7)$$

Для высоких частот (в нашем случае более 10^8 Гц) наблюдается другая зависимость [66,67].

Полученная оценка показывает, в частности, что величина Q уменьшается с увеличением радиуса соленоида r пропорционально его квадрату. На средних частотах в потери будет давать вклад также емкостная часть импеданса системы.

Возвращаясь к величине отношения СШ, мы видим, что с точки зрения геометрии катушки, помещенной в оболочку, СШ увеличивается с увеличением ее радиуса и длины $S/N \approx r\sqrt{L}$. Однако, длина оболочки L в реальных условиях всегда ограничена и при уменьшении L - $1(1)$ будут возрастать утечки энергии вблизи торцов соленоида [67]. Поэтому можно считать, что при выборе некоторых оптимальных геометрических соотношений между размерами оболочки и катушки, отношение СШ может быть увеличено путем увеличения радиуса катушки.

Выражение (2.7) является скорее иллюстративным указанием для выбора геометрии и характеристик материалов внешних приставок ЯКР. В нашем случае это связано с тем, что большая часть диапазона используемых частот, находится в квазистационарной области ($\omega R \approx c$) (средние частоты). Поэтому, перед изготовлением конструкций приставок внешнего воздействия, мы выбирали оптимальную геометрию путем измерения величины добротности резонаторов ЯКР непосредственно на макетах и готовых изделиях.

Экспериментально было установлено, что отношение СШ увеличивается с увеличением радиуса приемного датчика ЯКР, вплоть до величины составляющей примерно половину внутреннего размера внешней оболочки. Величина энергетических потерь зависит от магнитных и проводящих свойств материалов. Как показано в [68] и следует из (2.5), для проводящей оболочки величина высокочастотных потерь уменьшается с увеличением проводимости оболочки. В случае диэлектрической оболочки потери осуществляются за счет токов смещения и увеличиваются с увеличением частоты. При этом величина диэлектрических потерь практически не зависит от геометрии оболочки.

Приведенные принципы были учтены нами при конструировании и совершенствовании термоприставок для ЯКР исследований и использованы при разработке и изготовлении камеры высокого давления с повышенной к сигналам ЯКР чувствительностью (см. § 2.2 и 2.4).

Первоначально метод оптимального согласования (ОС) апробирован при регистрации сигналов ЯКР от ядер ^{37}Cl и ^{35}Cl соединения K_2ZnCl_4 со структурой типа $\beta\text{-K}_2\text{SO}_4$. Это соединение первоначально было исследовано на спектрометре ЯКР суперрегенеративного типа в лаборатории химии минералов г. Клайтона, Австралия, Скейфом [44]. При комнатной температуре было обнаружено шесть сигналов от ядер ^{35}Cl , в частотной области 8-10 МГц с отношением СШ=6+12 единиц. При температуре жидкого азота сигналы отсутствовали. Позже в институте материалов г. Аттика, методом ЯКР в K_2ZnCl_4 обнаружено три фазовых перехода

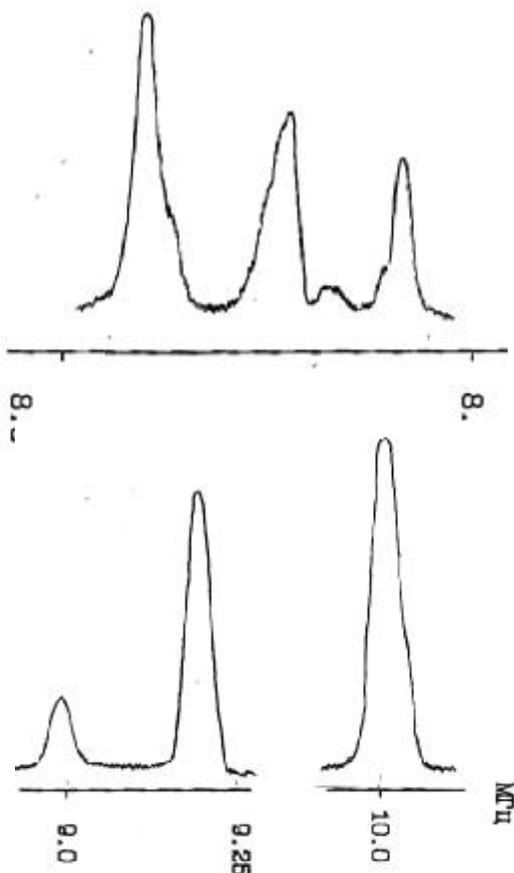


Рис.2.1. Спектр ЯКР ^{35}Cl в K_2ZnCl_4 при комнатной температуре

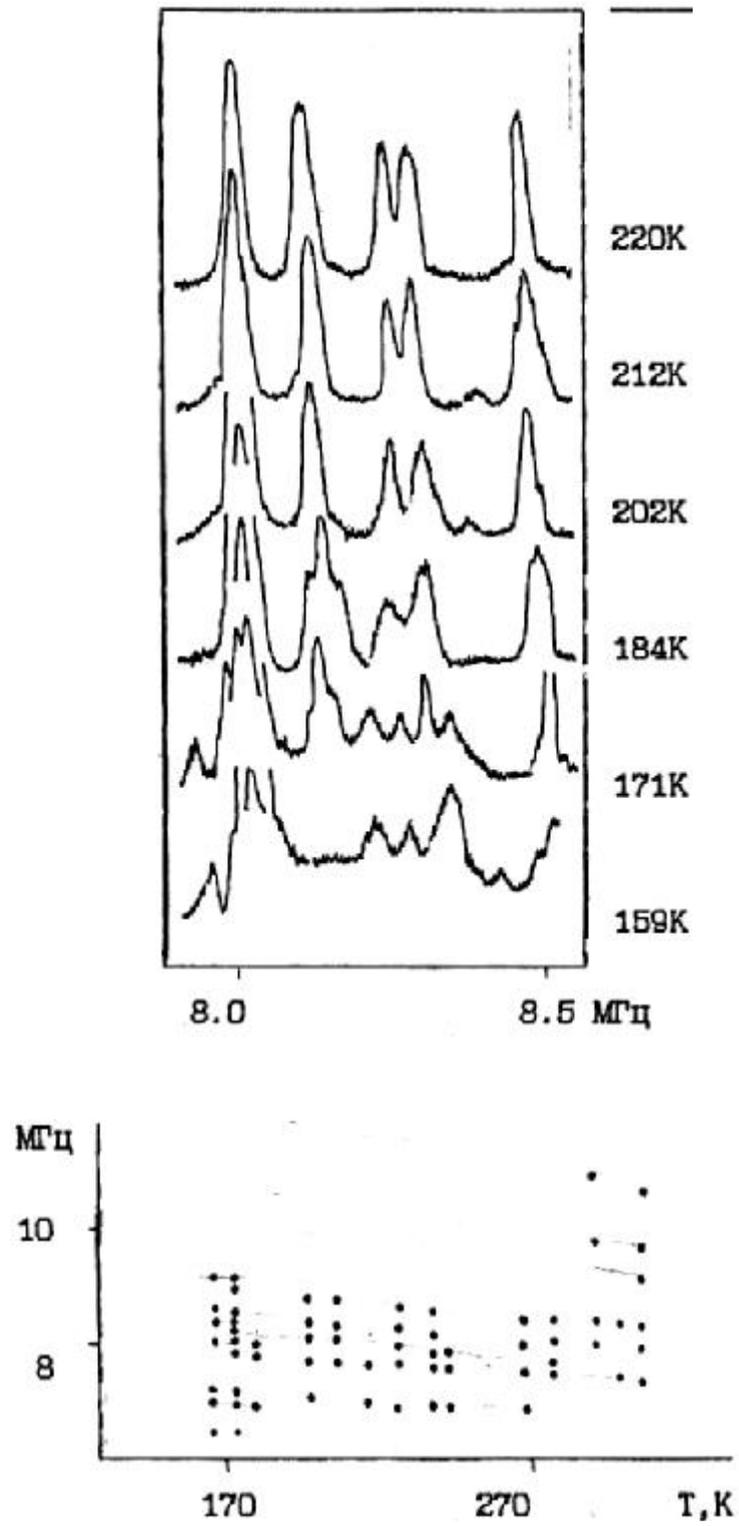


Рис.2.2. Температурная зависимость частот и спектр ЯКР в K_2ZnCl_4 в диапазоне 8-8.5 МГц.

при $T_1=553\text{K}$, $T_{C1}=403\text{K}$ и $T_{C2}=145\text{K}$ [37]. При этом была зафиксирована лишь часть полного спектра ЯКР ^{35}Cl вблизи 560K и ниже 290K . Отношение сигнал-шум находилось в пределах $0+12$ ед. при первой попытке исследования данного соединения, нами были отмечены лишь слабые сигналы ЯКР при температуре жидкого азота. Применение методики ОС позволило нам зафиксировать полный спектр ЯКР (Рис.2.1) при комнатной температуре (КТ). Отношение СШ составляло $10+25$ ед. В области частот $8,5-8,0$ МГц наблюдались спектральные линии ЯКР не отмеченные в [37]. На рис. 2.2 представлено температурное изменение спектра ЯКР в K_2ZnCl_4 и температурный ход частот $\nu(T)$. Для высокочастотной части спектра при $T=290\text{K}$, нами в отличии от Милиа, наблюдались уширенные синглетные линии поглощения ЯКР. При $T^*173\text{K}$ наблюдалась аномалия, связанная с перераспределением интенсивностей и частот спектра. Одновременно с нашими измерениями, разными исследователями с применением взаимно дополняющих методов, наблюдался фазовый переход в этой температурной области [69,70]. Однако, отмечался сильный разброс значений температуры этого перехода и невозпроизводимость данных. Как было выяснено позже, это являлось следствием значительных неравновесных процессов, характерных для соединений I рассматриваемого класса.

§ 2.2 Температурная приставка к спектрометру ИСШ для исследований фазовых переходов.

Стандартная термоприставка спектрометра серии ИСШ, с принципом вентиляторного перемешивания газовой среды для выравнивания градиента температуры на образце, не удовлетворяла требованиям наших традиционных измерений. Ее недостатками являлось а) большой градиент температуры до $3\text{K}/\text{см}$; б) большое время стабилизации температуры.

Конструкция термокамеры, где термостабилизация осуществляется продувкой теплоносителя по встречным направлениям двухходовых винтовых каналов, проточенных в медной оболочке, также имела недостатки, основным из которых является большой коэффициент индуктивно-емкостной взаимосвязи с датчиком ЯКР.

Для достижения целей наших исследований автором были разработаны и испытаны новые термокамеры. На рис.2.3 представлена жидкостная термокамера для исследования методом ЯКР. Основной идеей, заложенной в конструкцию данной термокамеры, является замена газовой среды на жидкостную, обладающую лучшими теплообменными свойствами. Основные конструкторские отличия заключались в герметическом уплотнении гнезда (3) расположения образца и места ввода оси (4а) вентилятора и удаления токопроводящих материалов от ЯКР датчика (2). Для этого внутренний корпус камеры (1) изготавливался из фторопласта с уплотнительным соединением в месте ввода съемных катушек ЯКР. Жидкость полностью заполняла весь объем камеры. Небольшое испарение сильнолетучих жидкостей восполнялось, сообщаемой через фторопластовый шланг (6), системой поддержания уровня. Температурный датчик (5) в экранированной оболочке располагался вдали от образца. У дна термокамеры имелась экранированная печка (7), которая использовалась при вспомогательном нагреве. Вся система помещалась в стандартный сосуд Дюара, выполненный в виде двух сообщающихся сосудов.

Изменение и поддержание температуры осуществлялось продувкой азота через трубку, соединенную со второй частью дюара. В качестве хладагентов использовались н-пентан (область жидкого состояния $138 < T < 308\text{K}$), гексан, трансформаторные, силиконовые масла, глицерин ($T_{\text{кип}}=600\text{K}$) и другие инертные для образцов жидкости. Градиент температуры в зоне расположения образца отсутствовал (с точностью 0.01 K/cm).

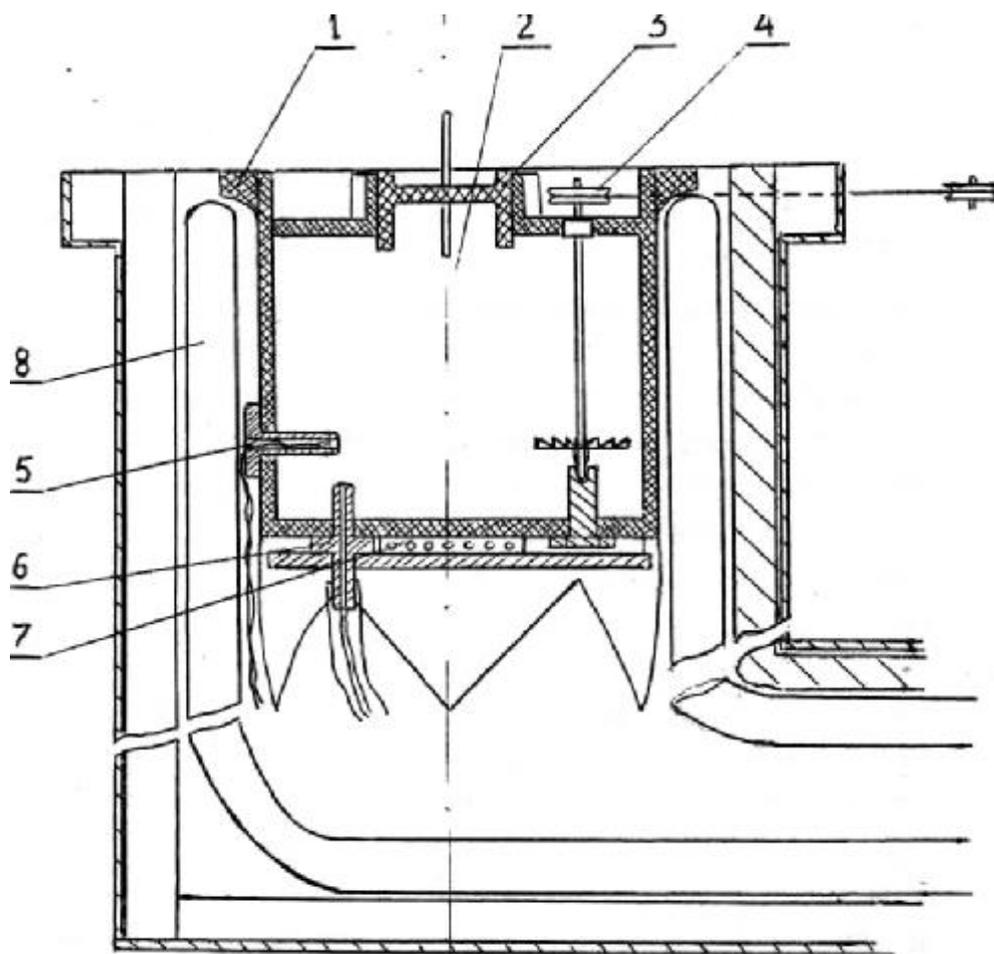


Рис.2.3. Жидкостная безградиентная термокамера для ЯКР исследований.

1. корпус; 2. датчик ЯКР; 3. уплотнение датчика; 4. мешалка; 5.термопара; 6. платиновый термометр; 7. нагреватель; 8. сосуд Дюара.

Недостатком термокамеры являлось необходимость смены или олива жидкости (что могло осуществляться в процессе измерений) в разных температурных диапазонах. При температурах ниже 140K (точки кристаллизации пентана) ее характеристики ухудшались. Для преодоления этих недостатков, конструкция камеры требовала доработки. В результате была сконструирована, испытана и использована при исследовании фазовых переходов в CS_2ZnJ_4 и $(\text{NH}_4)_2\text{ZnJ}_4$ термокамера представленная на Рис.2.4. Ее особенностями является использование внешнего

циркуляционного режима газового продува. В первом случае жидкость циркулирует в плоскости термокамеры (1) в верхней части сопряженной, через уплотнительное соединение (г), непосредственно с прокладкой байонетного фланца спектрометра (3). В случае газовой продувки, газ (смесь) продувается через решетки (4) способствующие гидродинамическому самоперемешиванию потоков. Диапазон температур при работе в автоматическом режиме, определяется характеристиками циркуляционного термостата (для U-16 это 210К -- 400К). Вне этого диапазона применялась дополнительная стабилизация температуры. Градиент температуры в области расположения образца, отсутствовал. Время выравнивания градиента при изменении температуры составляло от 2 до 10 минут. В газовом режиме градиент температуры на образце составлял 0.1-0.2 К/см.

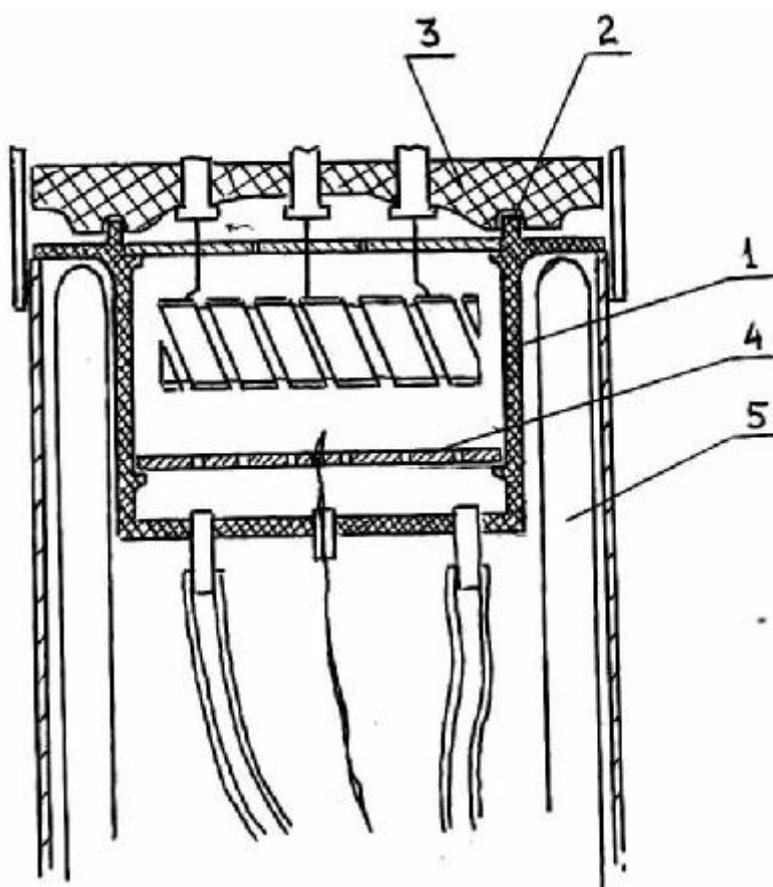


Рис.2.4. Газо-жидкостная ЯКР термокамера. 1. корпус; 2. уплотнительное соединение; 3. фланец спектрометра; 4. решетка; 5. теплоизоляционный кожух; 6. термопара.

Минимальное расстояние датчика ЯКР, до разъемного гнезда спектрометра и исключение металлических элементов конструкции в описанных термоприставках ЯКР, позволило добиться максимального индуктивно-емкостного согласования индуктора ЯКР с приемно-передающим трактом спектрометра ИСШ. Использование приемных катушек с увеличенным (по сравнению со стандартными) диаметром (до 20 мм) позволило увеличить отношение сигнала к шуму (СШ) в 5-8 раз.

§2.3 Синтез образцов

Большинство соединений A_2BX_4 , используемых в наших измерениях, было выращено в лаборатории кристаллов института физики им. Л.В.Киренского РАН. Из водных растворов кристаллы выращивались В.А.Гранкиной. Методом Бриджмена из расплава соединения синтезировались И.Т.Коковым. Соединения CS_2ZnJ_4 , $(NH_4)_2ZnJ_4$, и другие для ЯКР исследований, были синтезированы автором.

При кристаллизации из растворов, отклонение от стехиометрического соотношения исходных химических компонент AX и BX_2 подбиралось опытным путем, с учетом степени их гидратации. Состав полученных образцов идентифицировался с учетом справочных [71] и периодических данных [72, 73 и др.].

Соединения состава A_2BX_4 (K_2ZnCl_4 , Rb_2ZnBr_4 , CS_2ZnJ_4 , CS_2CdJ_4 , $(NH_4)_2ZnJ_4$ обычно кристаллизовались в виде пластинчатых монокристаллических сростков размером до 40мм и толщиной до 5мм. Были синтезированы также крупные монокристаллы. Соединения других составов (A_2BX_5 , ABX_3 и др.) имели другие габитусные формы. Часть образцов состава A_2BX_4 для удаления примесей, подвергалась многократной перекристаллизации (Rb_2ZnBr_4 , CS_2ZnJ_4). Поликристаллические, блочные или монокристаллы (CS_2CdJ_4 , $(NH_4)_2ZnJ_4$ были получены из расплава.

В связи со сложностями при проведении точного химического анализа (который был выполнен с точностью 2%. лишь для Rb_2ZnBr_4), степень беспримесности образцов оценивалась по критерию, предложенному Хамамо [52,72]. Согласно данным цитированных работ, величина концентрации примесей в соединениях Rb_2ZnCl_4 и Rb_2ZnBr_4 , значительно влияет на величину температурного гистерезиса фазового перехода T_C в сегнетоэлектрическую фазу, а также на поведение времени квадрупольной спин-решеточной релаксации T_{Q1} . Для беспримесных образцов величина гистерезиса существенно уменьшается и наблюдается скачек Тод. Так, например, для соединения Rb_2ZnBr_4 , гистерезисные явления в котором значительно зависят от концентрации примесей, величина температурного гистерезиса $\Delta T = T_C^c - T_C^h$ для образцов из различных стадий перекристаллизации в нашем случае составляла = 8--3 К.

Дополнительным критерием степени беспримесности являлась ширина спектральной линии ЯКР в упорядоченной фазе. Для наиболее тщательно синтезированных соединений ширины однородных синглетных линий составляли 100-90 КГц.

§ 2.4 Аппаратура для исследований ЯКР под высоким гидростатическим давлением.

Начиная с 1972 года в институте физики им. Л.В.Киренского АН СССР г.Красноярска Серебренниковым В.Л. и Москалевым А.К., [74,75] разрабатывалась аппаратура высокого давления применительно к радиоспектроскопическим методам. Такая аппаратура, в том числе необходима для исследования фазовых Р-Т диаграмм диэлектрических кристаллов. Особенно актуальным является использование этой аппаратуры для исследования малоизученных разупорядоченных структур, какими являются несовершенные фазы. Подробное описание устройств и техники высокого давления представлено в коллективной монографии [74]. В этом параграфе мы представим основные экспериментальные принципы и некоторые технические детали, на основе которых была создана новая и доработана традиционная экспериментальная установка.

Типичный комплекс лабораторного оборудования используемый при проведении исследований структурных фазовых переходов в кристаллах методом ЯКР, в том числе и при высоком гидростатическом давлении, представлен на Рис.2.5. Он состоит из следующих основных узлов:

1) спектрометр ЯКР ИСШ-1-12; 2) система изменения, контроля и поддержания температуры и давления (СИКПД).

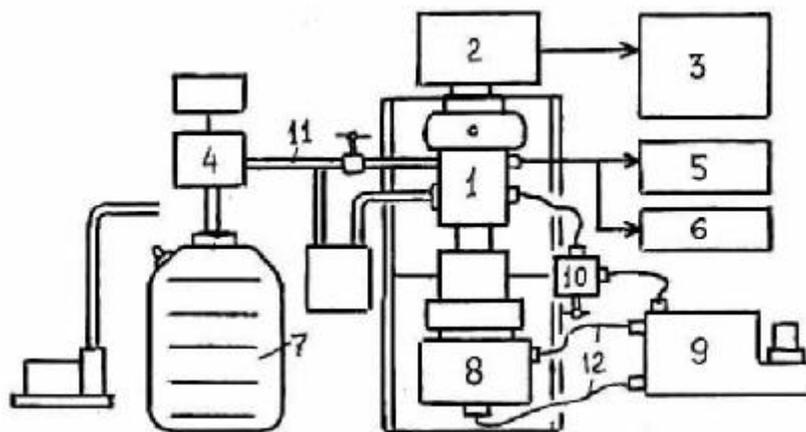


Рис.2.5. Блок-схема аппаратуры для исследования фазовых переходов методом ЯКР при высоком гидростатическом давлении

1. камера высокого давления;
2. приемно-передающий блок ЯКР спектрометра;
3. спектрометр ЯКР;
4. электронное устройство системы термостабилизации;
5. блок измерений температуры;
6. блок измерения давления;
7. сосуд Дюара;
8. мультипликатор;
9. насосная станция;
10. устройство системы стабилизации давления;
11. тепловводы;
12. маслопроводы.

Основными узлами СИКПД являются камера высокого давления (1), мультипликатор (8), насосная станция (9), электронная система стабилизации и измерения давления (10). Камера высокого давления (КВД) находится в непосредственном механическом контакте с фланцевым разъемом приемно-передающего блока спектрометра, в теплоизолирующем и ударо-защитном кожухе. В своей нижней части бомба закреплена на мультипликаторе, в рабочую камеру которого через маслопроводы (12) от насосной станции (9), подается гидрожидкость. Последняя передает давление сначала на поршень мультипликатора, и далее через поршень КВД давление создается в среде, окружающей образец (в качестве этой среды использовалась гидростатическая смесь пентана с трансформаторным маслом). Температура и давление жидкости вокруг образца измерялись соответственно медь-константановой термопарой и манганиновым датчиком. Для измерения и контроля температуры и давления использовались стандартные схемы измерений с использованием потенциометров Р309 и Р363/З и моста сопротивлений Р39.

Система термостабилизации состоит из хладопроводов (11), по которым пропускается поток паров азота, и электронного устройства (4) с системой нагревателей, термостабилизирующих элементы системы. При положительных температурах использовался жидкий теплоноситель, термостабилизируемый циркуляционным термостатом.

В процессе исследования применялось несколько камер высокого давления. В области высоких температур измерения проводились в ячейке изготовленной из титанового сплава ВТ-6С [74,75]. В области низких температур использовались камеры КВД1 и КВД2, изготовленные из бериллиевой бронзы (БрБ2).

Камера КВД1 сконструирована для работы в большом диапазоне давлений (до 1,5ГПа (=15 кбар)). Ее конструкция представлена на Рис.2.6. Корпус камеры (1) имеет внешний диаметр 80 мм. Внутренний сквозной канал (2) камеры с диаметром 16 мм. В верхней части канала располагается радиочастотная катушка ЯКР (3). Электровыводы катушек припаиваются к нижней части высоковольтных электровыводов (4). Контакт с блоком спектрометра осуществляется верхней частью электровыводов. Последние уплотнены в каналах смолой ЭД-20 с наполнителем. Один из каналов используется для вывода проводников датчика давления и термопары. Коаксиально приемной катушке располагается экран из серебряной фольги (5). Обтюратор с набором уплотнительных бронзово-медно-свинцовых колец (7) закрепляется опорной гайкой (8). Нижней частью КВД устанавливается на мультипликатор. Все детали камеры термообработаны до твердости 35-40 единиц в шкале НРС.

Используемое конусное уплотнение электропроводов выдерживало импульсное напряжение до 2,5КВ при давлении до 10 кбар. Электрическая емкость высокочастотных электровыводов была около 10 пФ. Добротность специально изготовленных приемных катушек, смонтированных в камере, составляла $Q = 12 \times 10^8$ ед. (на частоте 50 МГц). Диапазон сопряжения приемно-передающих трактов спектрометра находился в пределах 5-6 МГц.

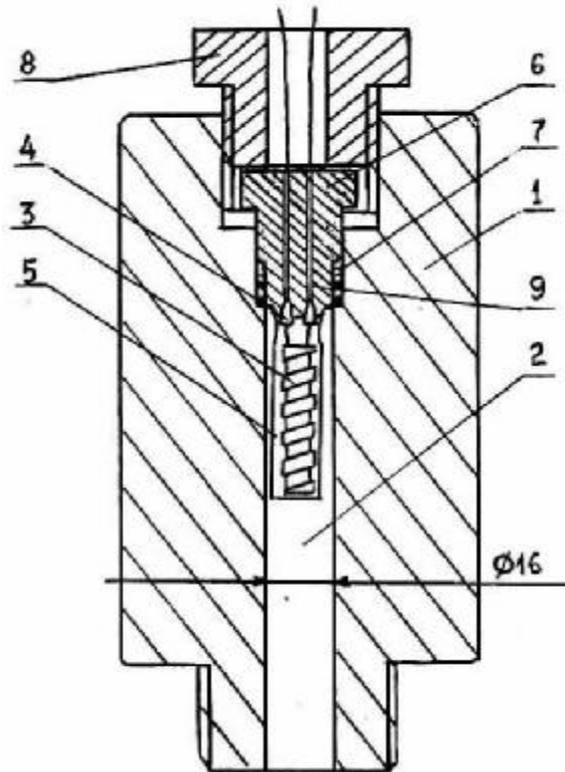


Рис.2.6. Конструкция камеры высокого давления (КВД1) для ЯКР исследования.

В процессе эксплуатации высокотемпературной камеры КВД1 было установлено, что добротность датчиков ЯКР в этих камерах является недостаточной для детальных исследований спектров в области несоразмерных фаз. Кроме того, наличие значительной индуктивной связи датчиков с корпусом камеры, значительно ограничивали диапазон частотного согласования трактов спектрометра, в связи с чем отслеживался узкий частотный диапазон спектров и ухудшалась точность измерений. Другим недостатком являлась несовершенная система ввода датчиков измерения Р-Т параметров. Расположение датчиков в непосредственной близости с высоковольтными электропроводами вызвало дополнительное ухудшение добротности и помехоустойчивости датчика ЯКР и, с другой стороны, усиливало высокочастотные и емкостные наводки на сами Р-Т датчики. Малая величина объема среды, передающей давление, и повышенная величина остаточного давления (около 0,4 кбар) после его уменьшения от больших значений, создавали дополнительные экспериментальные трудности при работе в области ниже 0,6 Кбар. Для устранения этих недостатков и в соответствии с поставленной задачей была разработана и изготовлена новая камера высокого давления -КВД 2.

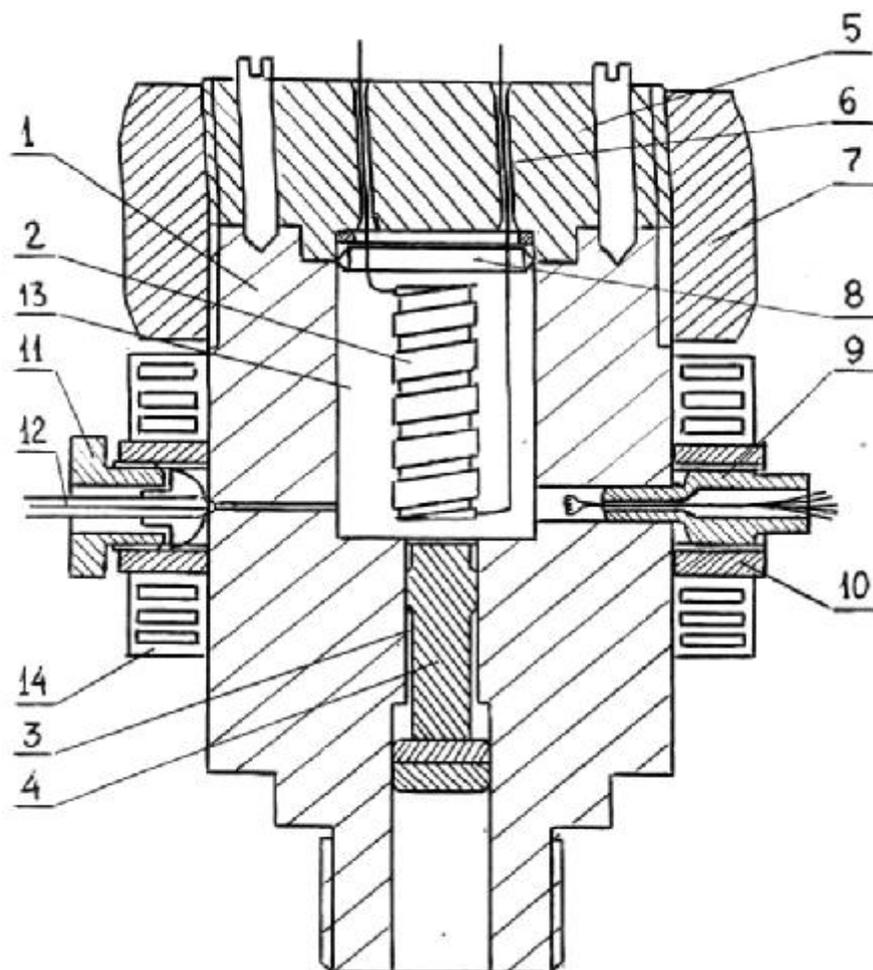


Рис.2.7. Конструкция камеры высокого давления (КВД2) с большим внутренним диаметром.

Конструкция КВД2 представлена на Рис.2.7. Корпус камеры (1) (с внешним диаметром 80мм) имеет внутренний рабочий диаметр 40мм, где и помещается радиочастотный датчик ЯКР (2). Канал (3) для движения поршня (4) имеет увеличенный диаметр 20мм. За счет реализации новой конструкции обтюлятора (5), была уменьшена в три раза, длина высоковольтных электродов (6). Диаметр каналов под электроводы был увеличен до 2,5мм. Соединение и уплотнение обтюлятора с корпусом камеры осуществляется с помощью специальной крепежной обоймы (7) со встречной упорной резьбой. Используемый в данной камере тип уплотнения специально разработан нами для больших диаметров каналов и основан на гидравлическом сопряжении деталей камеры посредством бронзового кольца треугольного сечения (8).

Для ввода Р-Т датчиков используется дополнительный обтюратор (9), расположенный в боковой части камеры. Он крепится на упорном кольце (10). Это же кольцо используется для крепления гайки (11) уплотнения штуцера капилляра (12), через который осуществляется подкачка рабочей гидрожидкости и сообщение рабочего объема камеры через вентиль с атмосферным давлением.

Экранировка Р-Т датчиков от индуктивно-ёмкостной связи с катушкой ЯКР достигалась установкой тонкостенного посеребренного экрана (13). Экран служил также для уменьшения индуктивно-емкостной связи катушки с корпусом камеры. Для теплообмена с теплоносителем использовались две медные рубашки (14) с односторонней винтовой проточкой.

Под данную конструкцию были изготовлены приемные датчики диаметром до 22 мм. Датчики и электроводы покрывались слоем серебра около 1 мкм. Добротность катушек, смонтированных в КВД2, составляла при диаметре 8 и 10мм - $Q \gg 80$ и 100, при диаметрах 20мм - $Q \gg 60$. Отношение сигнала к шуму увеличилось в 4--8 раз по сравнению с этим же отношением в КВД1.

Улучшились условия частотно-амплитудного согласования датчиков ЯКР с приемно-передающими трактами спектром. Частотный диапазон согласования увеличился до 12 МГц, что, в частности, позволило в дальнейшем одновременно фиксировать спектр ЯКР соответствующий всем неэквивалентным положением ядер в структуре Rb_2ZnBr_4 .

Точность измерения частоты, амплитуды сигналов и величина ОСШ стали сопоставимы с оными для стандартной термоприставки спектрометра ИСШ-1 (таблица 2.1).

**Сравнение погрешностей изменения температуры,
давлений, частот, и значения СШ
при разных условиях эксперимента**

| Измеряемая величина | T | P | Частота | Интенсивность | СШ для разных частот | Градиент температуры |
|-----------------------------------|---------------|-------------|------------------|----------------------|---------------------------------|---------------------------------|
| Тип приставки | град | бар. | | | | |
| Жидкостная термокамера | ± 0.05 | - | 0.5±0.02% | »5% | 100 , 10 | ±0.01K/см |
| КВД1 НРС1 | | ±100 | 1±3% | »50% | 40 , 0 | ± 0.2K/см |
| КВД2 НРС2 | ± 0.5 | ±10 | 0.5±1% | 25% , 15% | 80 , 0 | ± 0.1K/см |
| ВКВД НРС | ± 1 | ±200 | 2±3% | »80% | 20 , 0 | ±0.5K/см |

Камера Высокого Давления High-Pressure Chamber

* С ЯКР репером

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

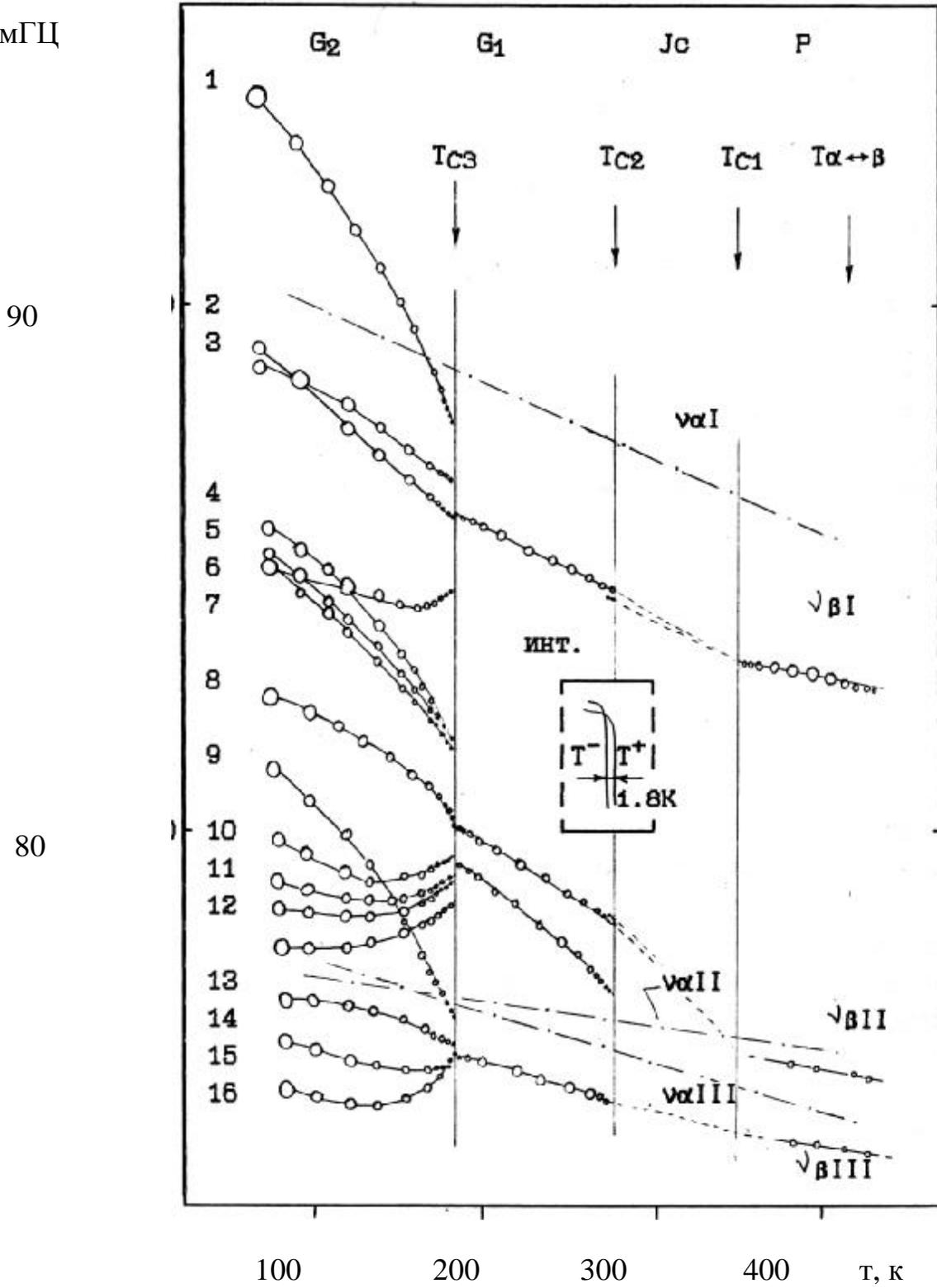


Рис.3.1. Температурная зависимость частот ЯКР ^{127}J в CS_2CdJ_4

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 $\frac{\partial \nu_1}{\partial T} = 1,5 \cdot 10^{-2} \text{МГц/К}$, $\frac{\partial \nu_{II}}{\partial T} = 1,18 \cdot 10^{-2} \text{МГц/К}$, $\frac{\partial \nu_{III}}{\partial T} = 5,4 \cdot 10^{-3} \text{МГц/К}$.

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 $T_{Q1} < 50\text{ms}$ 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 ($T_{Q1} \approx 1\text{ms}$, $T_{Q2} > 200\text{ms}$) по сравнению с β -формой.

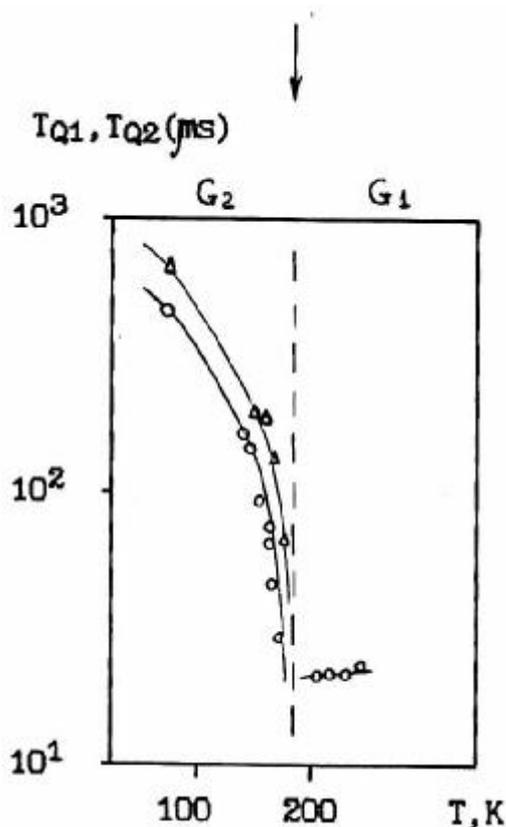


Рис. 3.2. Температурная зависимость времен T_{Q1} и T_{Q2} квадрупольной релаксации ядер ^{127}J в CS_2ZnJ_4
(D - T_{Q1} ; O - T_{Q2})

§ 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 газожидкостной 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 контитуальные 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 $\approx 2K$.

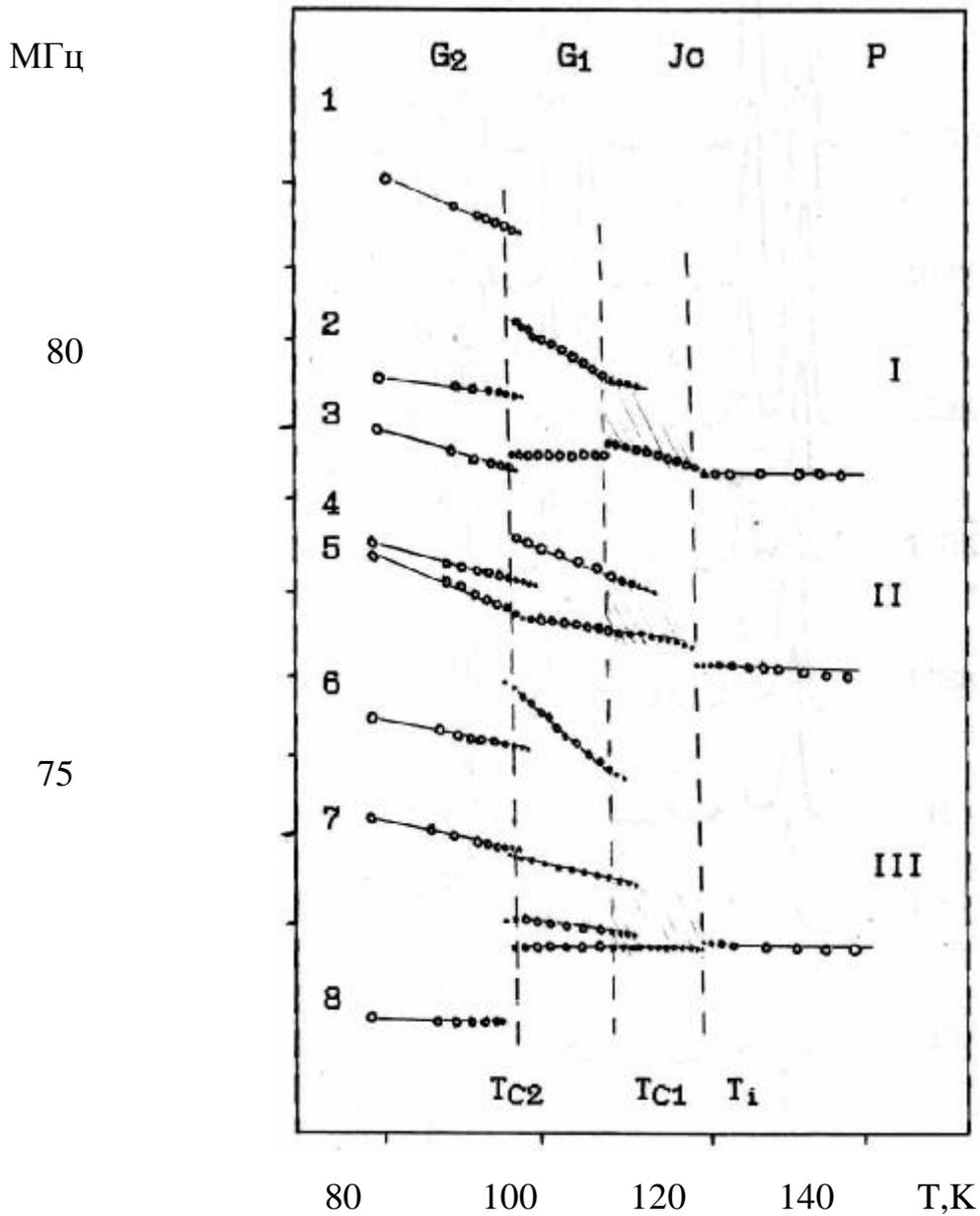


Рис. 3.3. Температурная зависимость частот ЯКР ^{127}J в Cs_2ZnJ_4

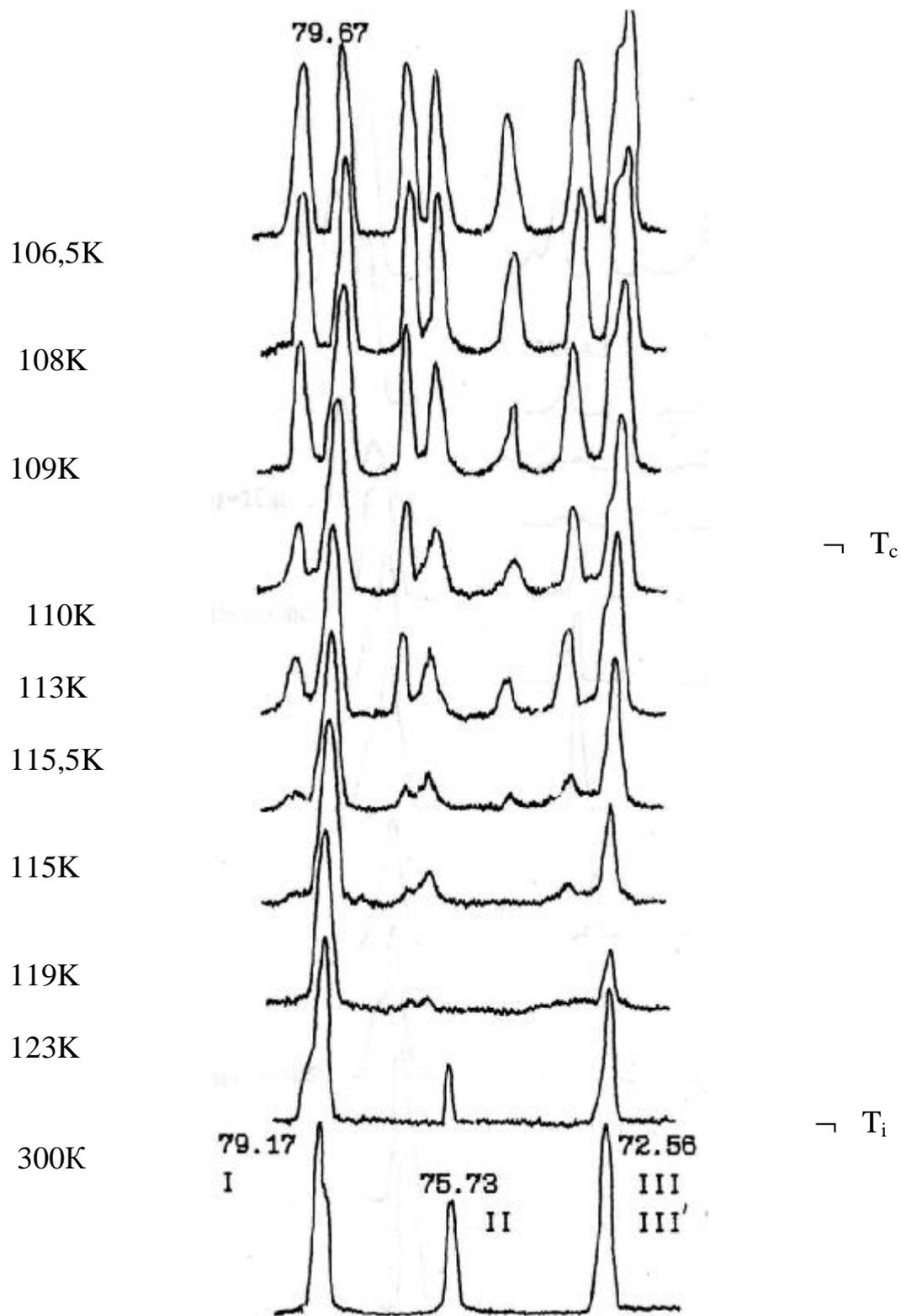


Рис.3.4. Вид спектра ЯКР ^{127}J в CS_2ZnJ_4 вблизи T_i

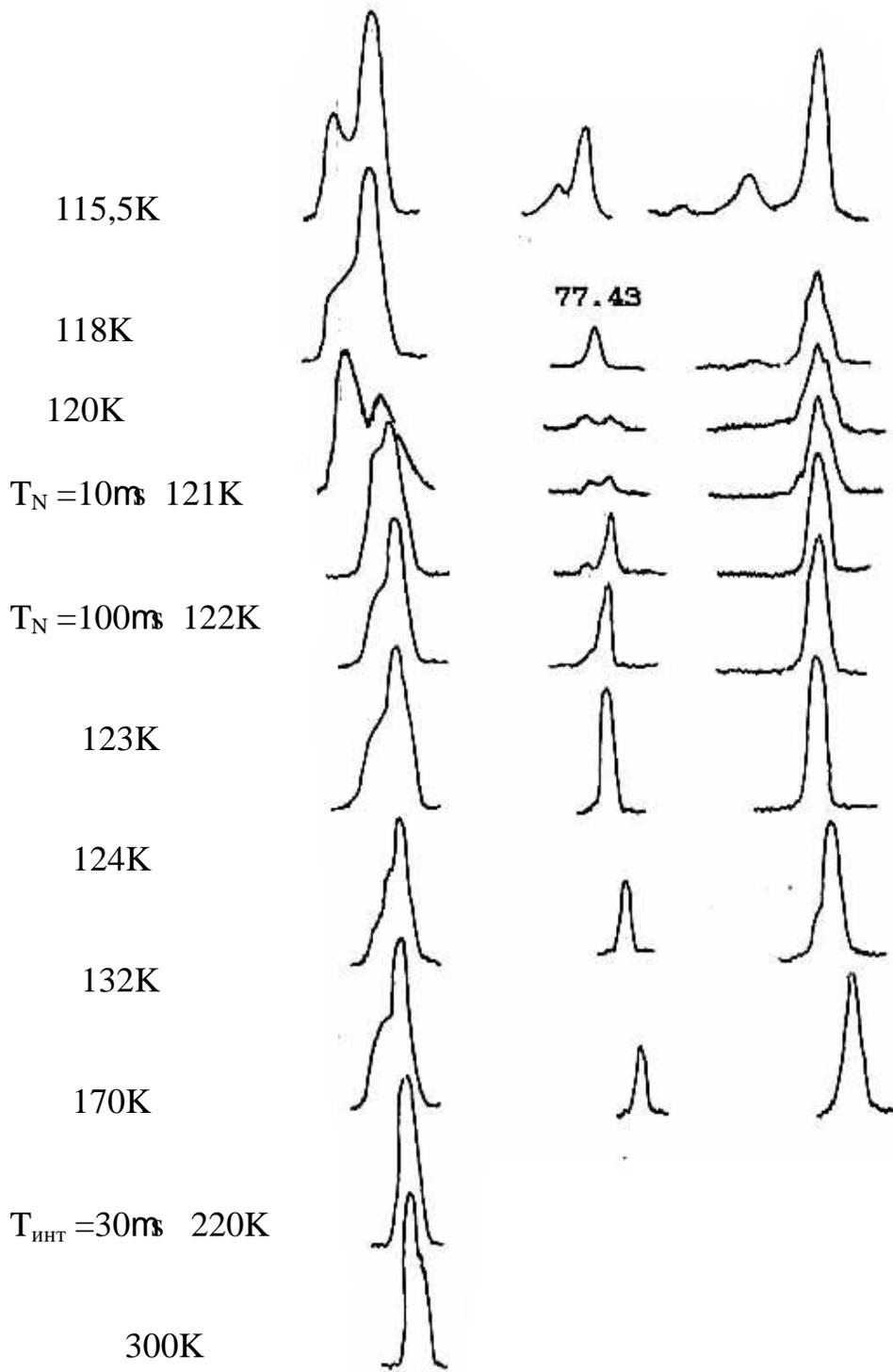


Рис.3.4. Вид спектра ЯКР ^{127}J в CS_2ZnJ_4 вблизи T_i

Инт.
Отн.ед.

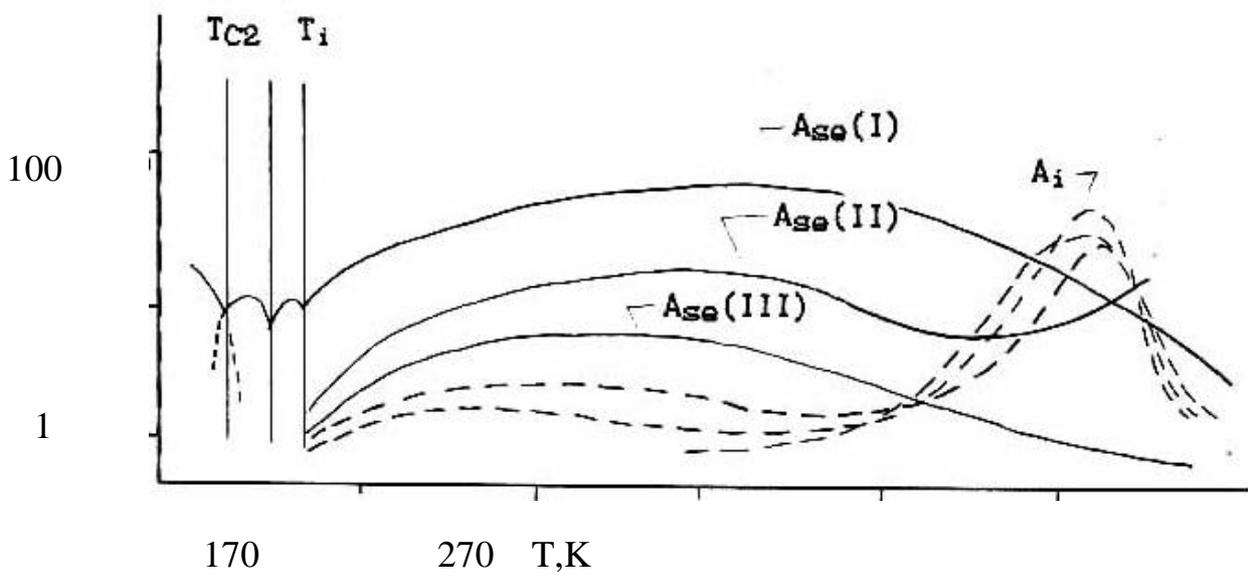
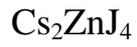


Рис.3.6. Изменение амплитуды сигналов спин-эхо (A_{se} и индукции (A_i от температуры при некоторых параметрах импульсной настройки.

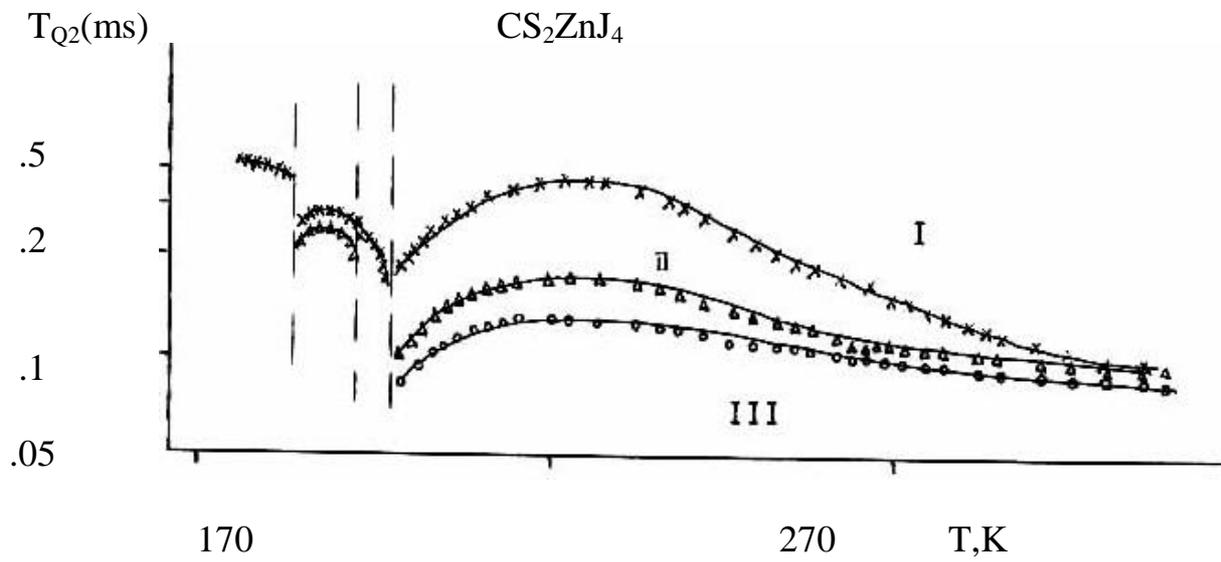
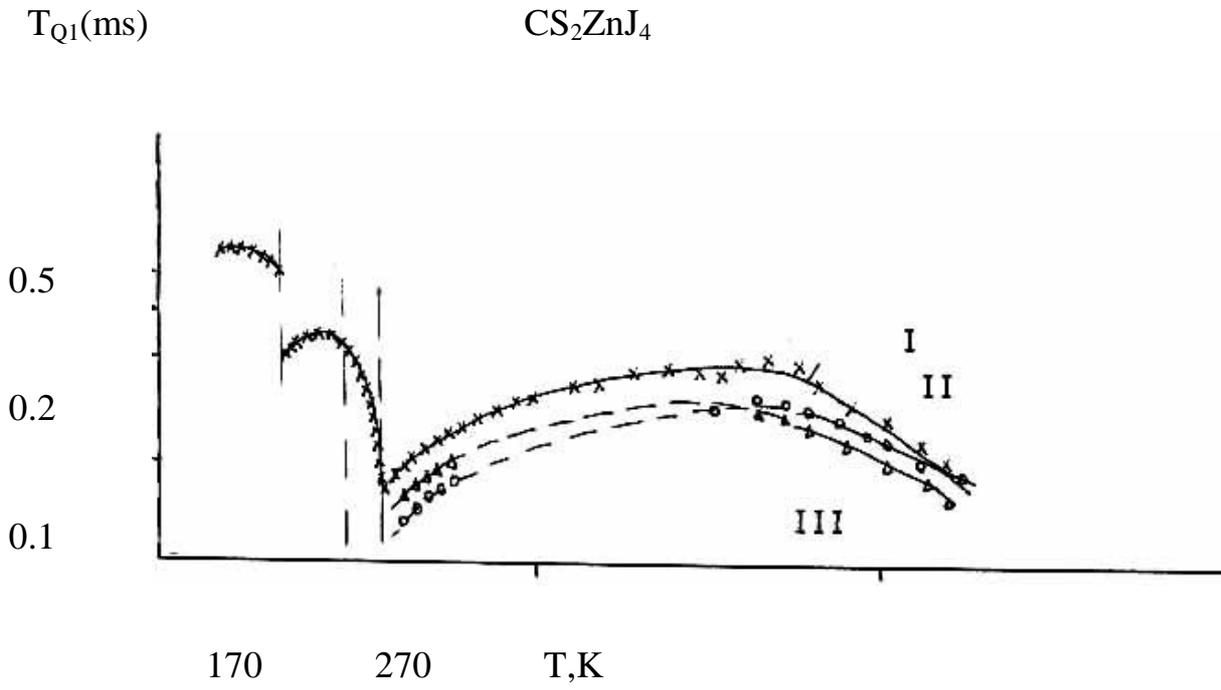


Рис.3.7. Температурная зависимость времен T_{Q1} и T_{Q2} СПИНОВОЙ релаксации в CS_2ZnJ_4

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

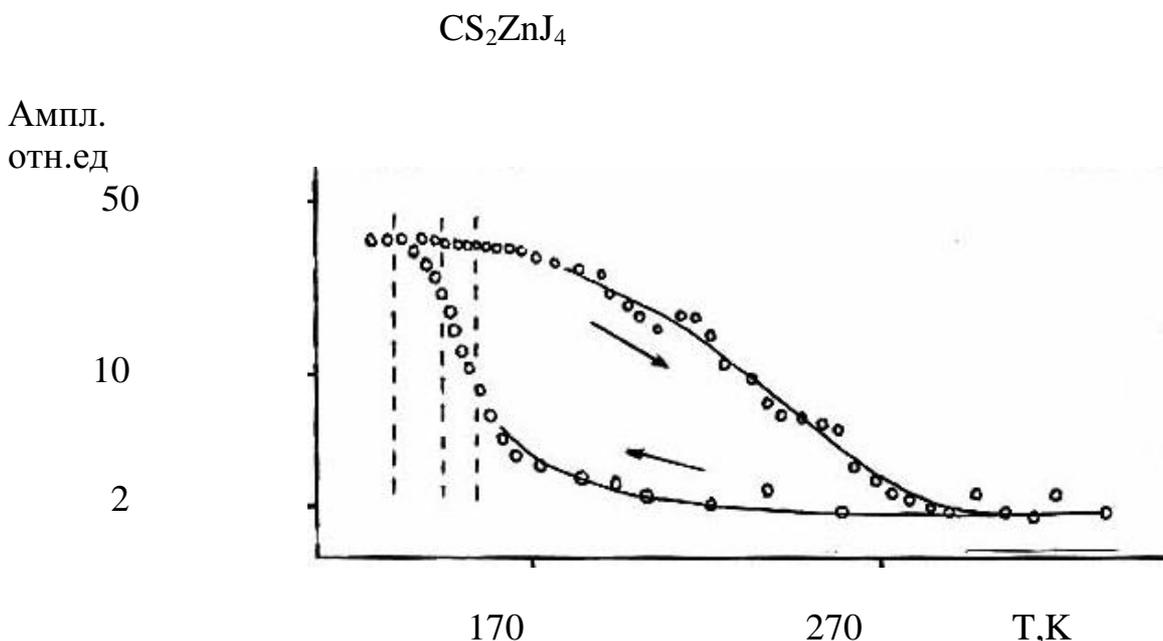


Рис.3.8. Температурный ход амплитуды сигнала спада свободной прецессии на частоте $\approx 83,3$ МГц.

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 шириной 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} .

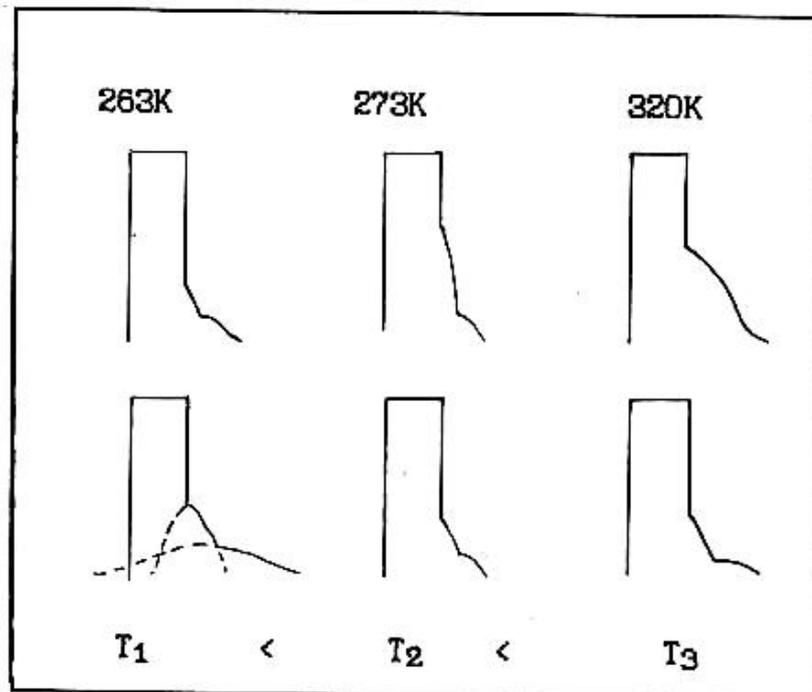


Рис. 3.9. Двухэкспоненциальная форма огибающей спада свободной прецессии.

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

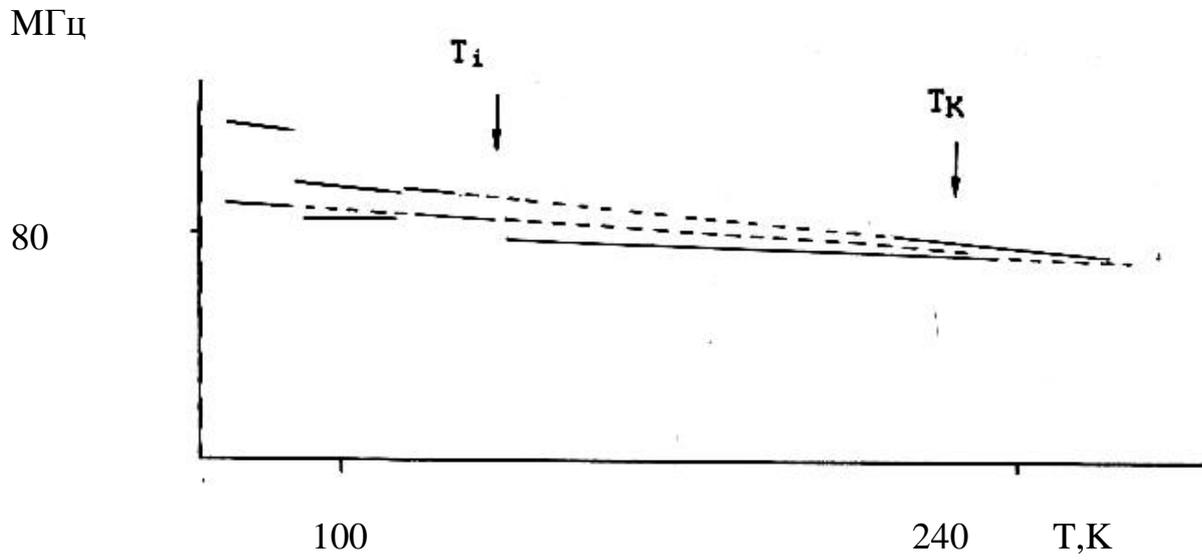


Рис.3.10. Схема температурного хода частотных компонент несинглетной линии $n(I)$ в CS_2ZnJ_4

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]

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

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* линий 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

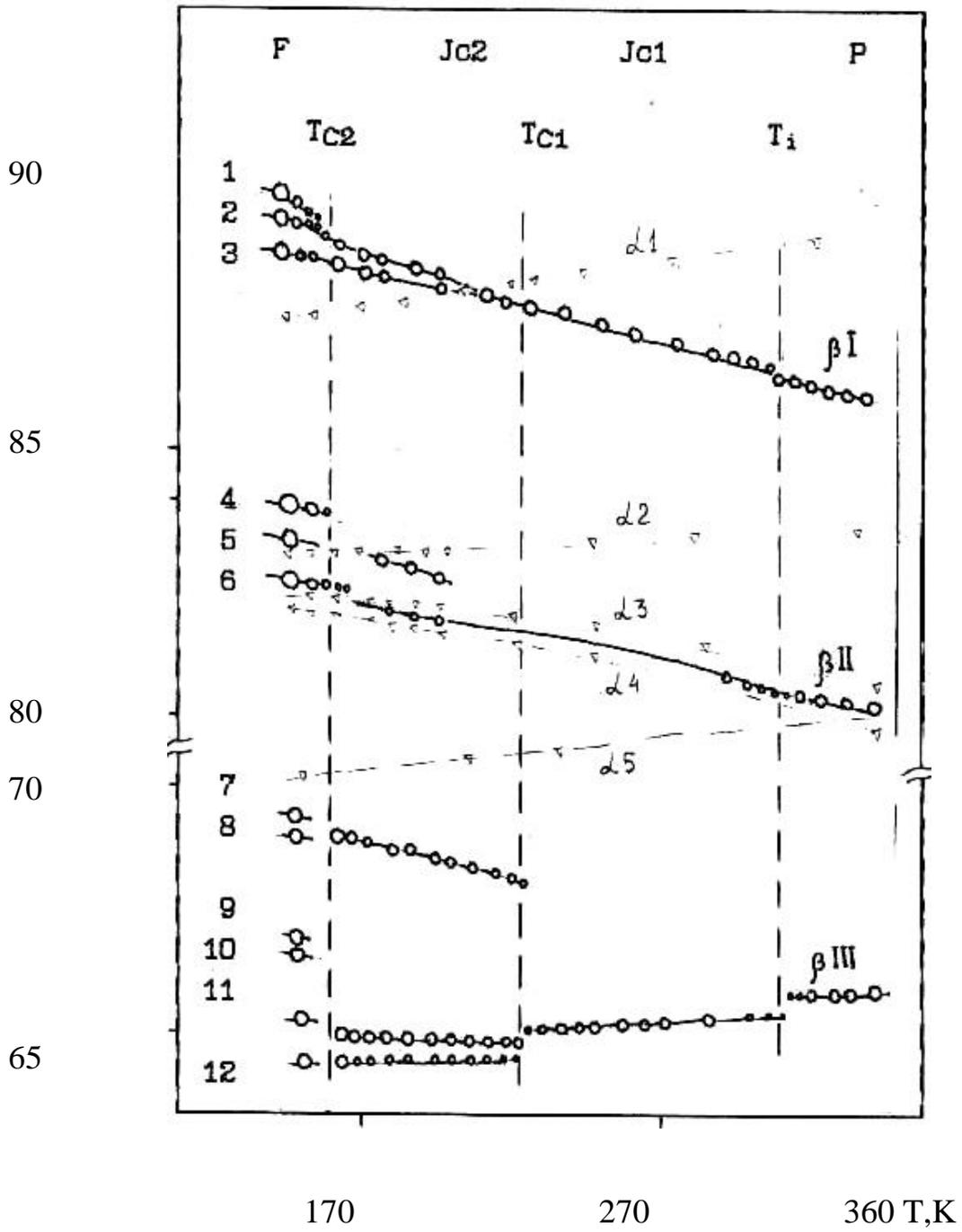


Рис.3.11. Температурный ход частот спектра ЯКР ^{127}J в $(\text{NH}_4)_2\text{ZnJ}_4$.

lg A
Отн. Ед.

20

2

240 310 T, K

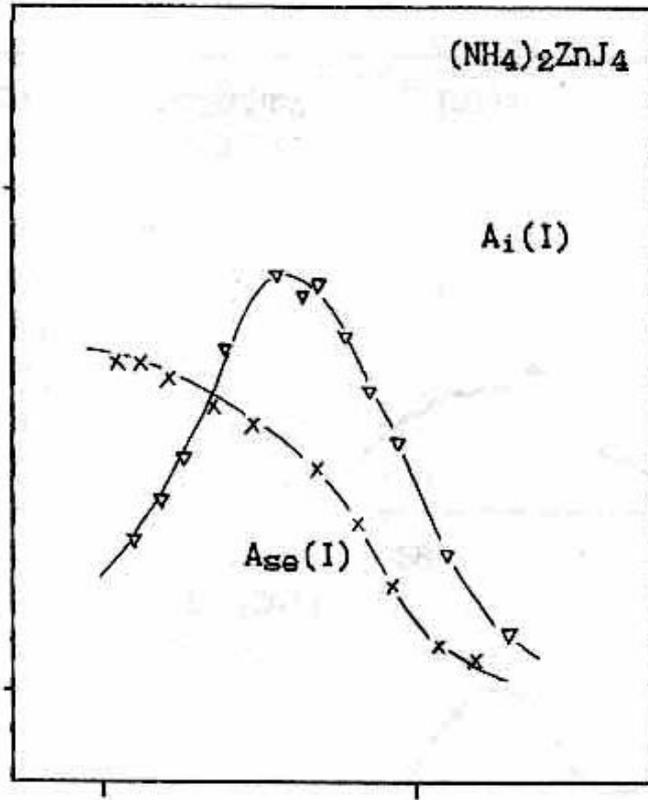


Рис.3.12. Изменение величин амплитуд A_{se} и A_i в $(NH_4)_2ZnJ_4$.

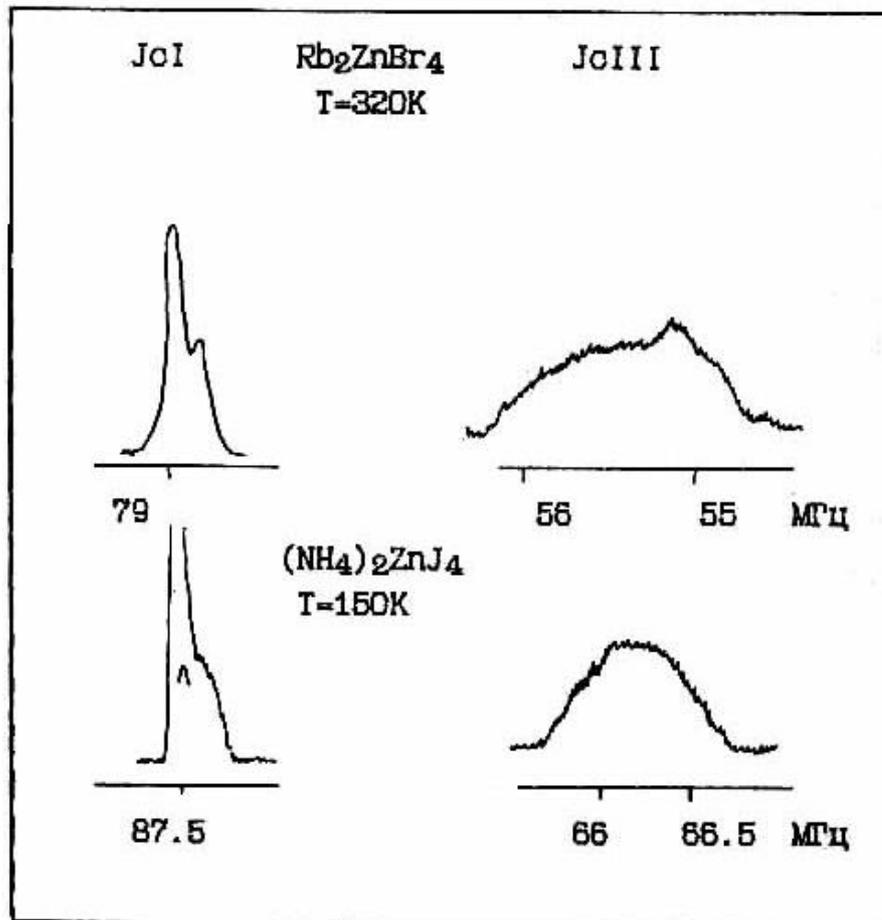
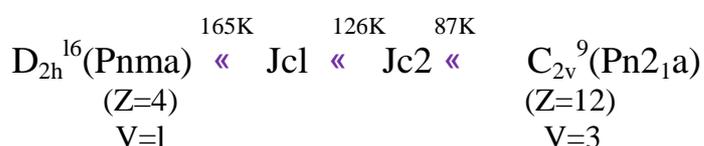


Рис.3.13. Сравнение формы спектров ЯКР Rb₂ZnBr₄ и (NH₄)₂ZnJ₄

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_2VHal_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_2VHal_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 $1/n \cdot \text{d}n / \text{d}T$; 3) средние полуширины резонансных сигналов, фиксируемые

Таблица 3.1

| $b\text{-}A_2B\text{Hal}_4$ | 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.

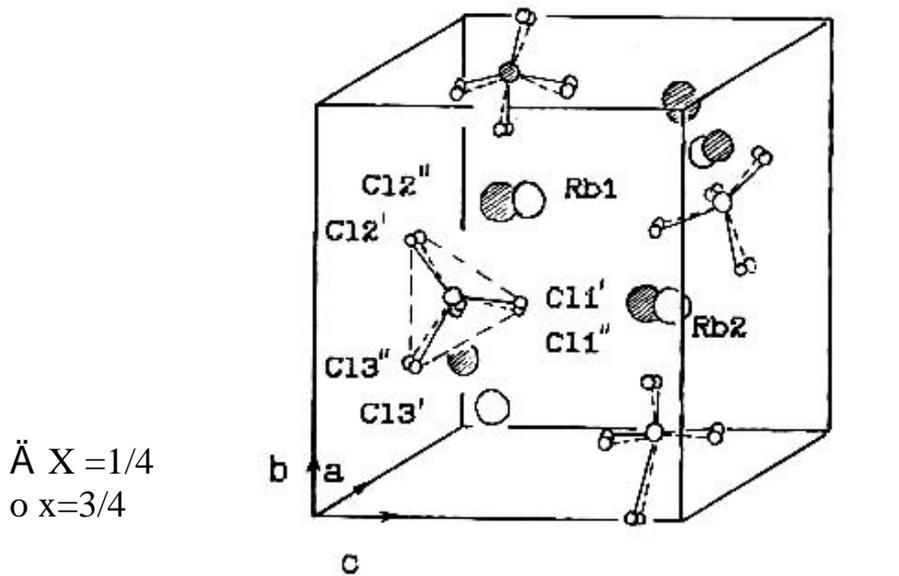
Коротко резюмируя итоги спектральных ЯКР данных представленных в этой главе, мы можем отметить следующее: во-первых, полученные экспериментальные данные в рамках статических спектральных характеристик указывают на принципиальные различия характера их температурной эволюции по сравнению с феноменологической 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.



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

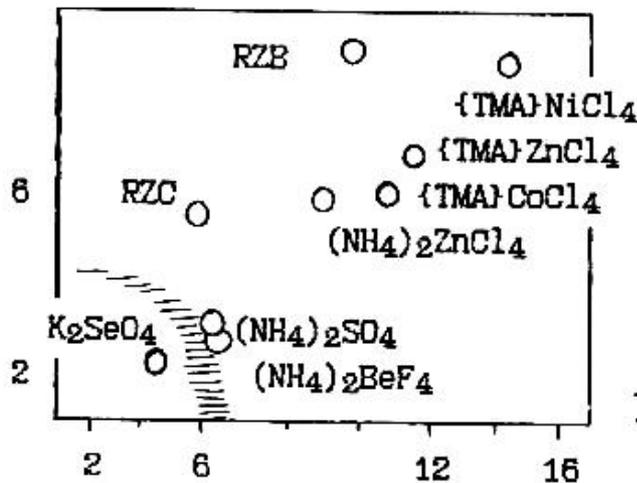


Рис. 3.14. а.) либрационные движения тетраэдров ZnCl_4 в высокотемпературной фазе Rb_2ZnCl_4 по данным [41].

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

последовательности фазовых переходов, кроме того прояснить вопросы формы линии ЯКР в несоразмерных фазах.

§ 4.1. Спектры поглощения ЯКР $^{79-81}\text{Br}$ 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 , ν 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 Rb_2ZnBr_4 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 ν_{H} , ν_{C} , ν_{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 рентгенодифракционных 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 $P2_1/m$ ($Z=2$). При отжиге образцов выше 300K структура симметрии $Pnma$ восстанавливается. Таким образом β -модификация является термически индуцированной метастабильной модификацией Rb_2ZnBr_4 . Частотный ход линий ЯКР ν_{H} , ν_{C} , ν_{B} модификации α - Rb_2ZnBr_4 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 ^{79}Br β -модификации ($\nu \approx 78 \text{ МГц}$) и дополнительные слабые линии спектра на частотах ≈ 79 и 80 МГц . Эти линии мы обозначили индексами ν_x , ν_y , ν_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 $\alpha\text{-Rb}_2\text{ZnBr}_4$ в образцах. Особенно четко сигналы ν_x , ν_y и ν_z проявлялись после приложения к образцам негидростатической деформации. После снятия нагрузки фиксировалась форма спектра представленная на Рис.4.2. При понижении температуры частоты этих индукционных сигналов почти не изменялись ($d\nu/dT \approx 2 \text{ кГц/К}$) и при пересечении ими контура частотного распределения спин-эхо сигнала их интенсивность резко изменялась (Рис.4.2). Эти сигналы наблюдались также в свежевращенных кристаллах. Подобные сигналы были отмечены и в области низкочастотных линий изотопа ^{79}Br структуры $\beta\text{-Rb}_2\text{ZnBr}_4$. Похожие особенности регистрировались при исследовании Rb_2ZnBr_4 методом ЯМР ^{81}Br [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 тетрабромцинка рублидия [102].

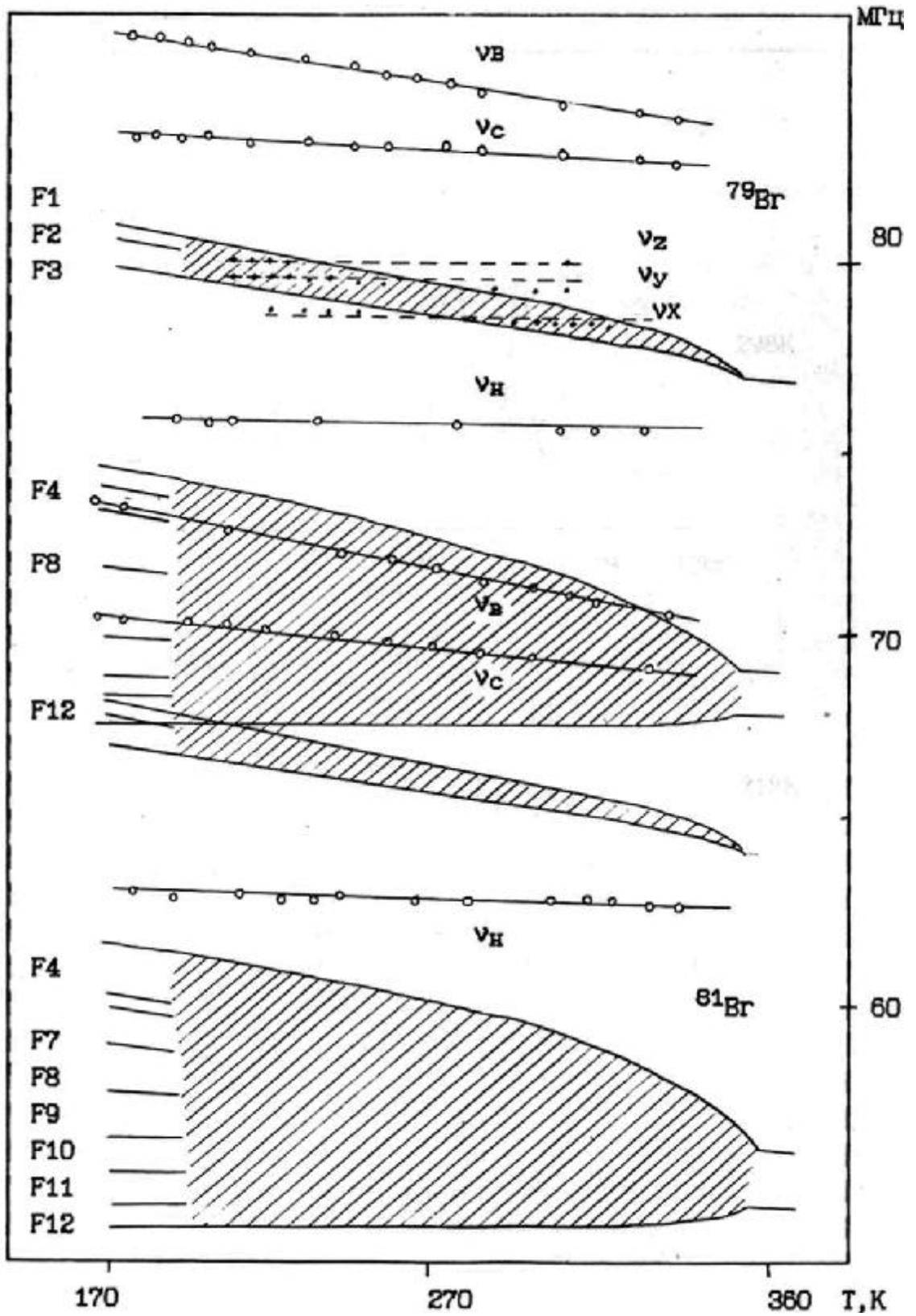


Рис.4.1. Схема линий ЯКР в Rb_2ZnBr_4 при атмосферном давлении.

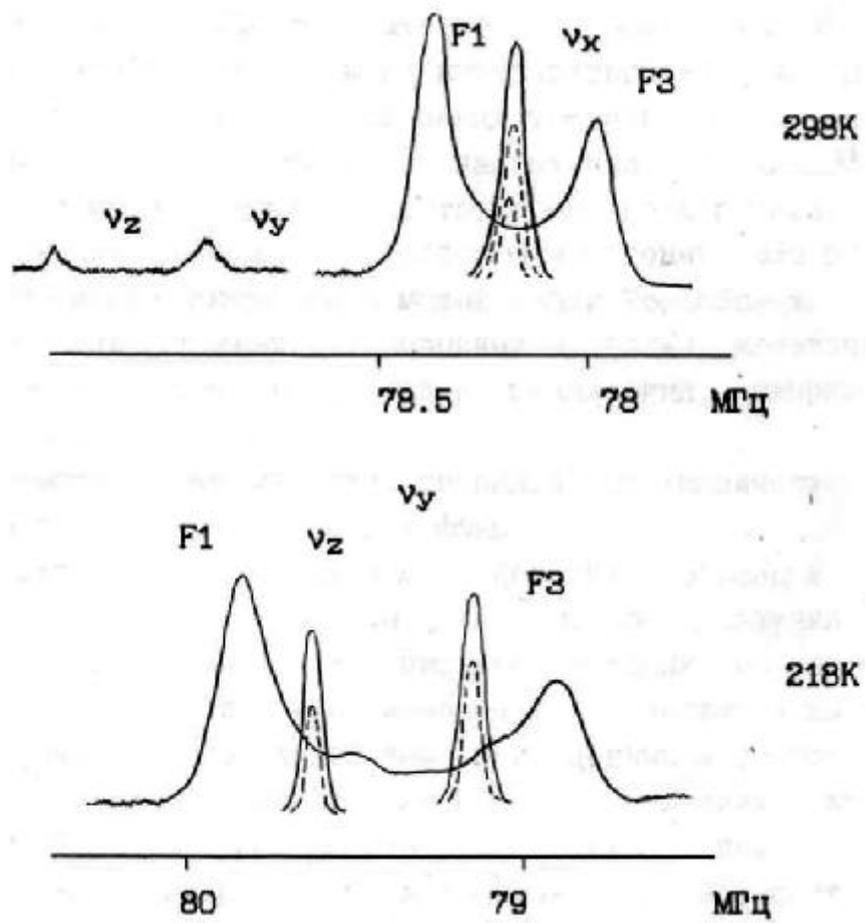


Рис.4.2. Вид части спектра ЯКР ^{79}Br от образцов Rb_2ZnBr_4 в напряженном состоянии.

Таким образом в результате обработки измерений было обнаружено:

- 1) Существование полиморфной модификации $Rb_2ZnBr_4-\alpha$.
- 2) Влияние индуцируемых деформациями и, также, накапливаемых в процессе кристаллизации или циклов охлаждения, напряжений на состояние образцов с J_c -фазой.
- 3) Зависимость интенсивности сигналов от количества циклов охлаждения в области несоизмерной фазы.

Эти результаты были учтены при подготовке образцов A_2BX_4 к исследованиям при атмосферном и высоком давлении методом оптимального согласования, к описанию которых мы приступаем.

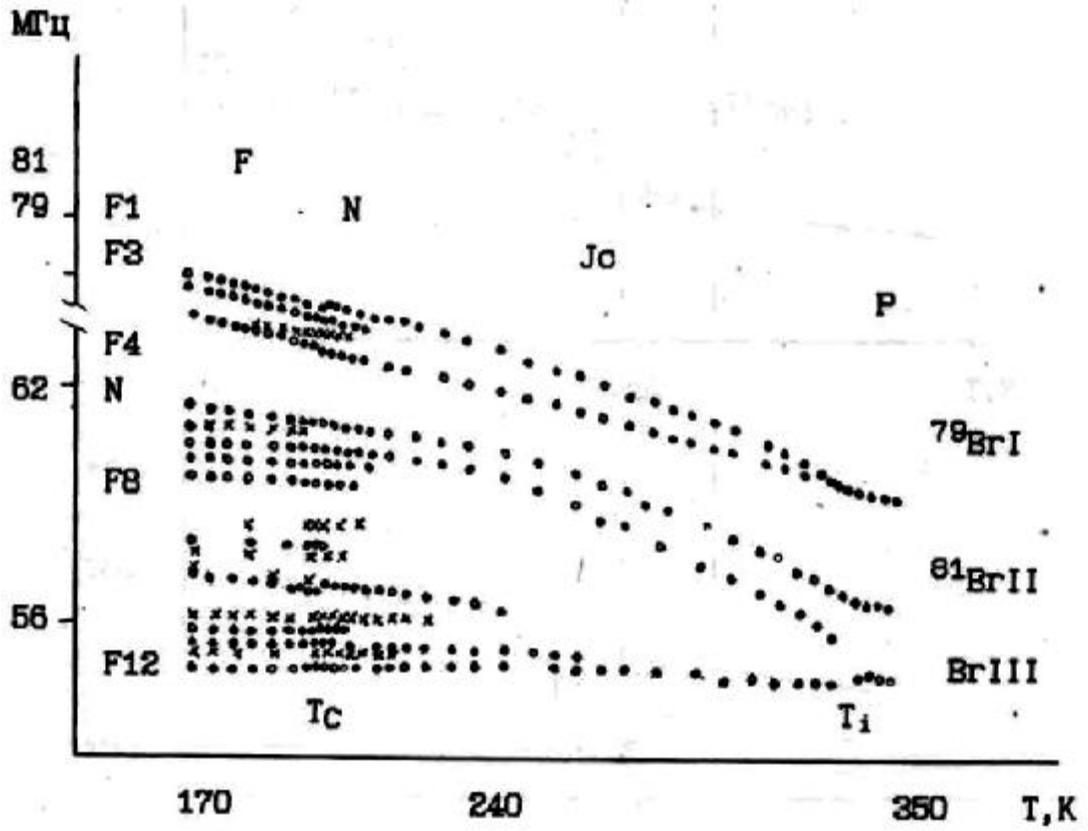
Большинство результатов нижеприведенных исследований выполнено в условиях, исключающих проявление выше приведенных эффектов.

Лучшее отношение сигнал шум в условиях жидкостной безградиентной термостабилизации позволило нам выполнить прецизионные ЯКР измерения метастабильной β модификации RZB с несоизмерной 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 T_i удалось отследить более точную частотную зависимость компонент спектра ЯКР Br Рис.4.4. Так частоты краевых пиков спектрального распределения от позиции ядра Br в J_c -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 Br I и Br II была отслежена более достоверная частотная зависимость расщепления. При этом в области 56МГц, ниже T_i , мы наблюдали широкое частотное распределение, без каких-либо следов континуума. Дополнительно было установлено, что сигналы ЯКР в параэлектрической фазе содержат как однородную, так и неоднородную составляющие. При этом времена спин-спиновой релаксации T_{Q2S} и T_{Q2L} ЭТИХ вкладов находятся на пределе временного разрешения спектрометра (20нс).

При измерении ширины T_{Q2}^* наиболее интенсивной линии ν_1 , отмечается несовпадение минимума в ее температурной зависимости с температурой, при которой наблюдается перегиб в ходе частотной зависимости Рис.4.4.

В J_c 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 T_c 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 $\nu=56.8$ МГц (линия F10) и рядом лежащей новой линии. С понижением температуры первоначально появляется и растет по интенсивности новая компонента. Ее интенсивность достигает максимального значения до T_c , стабилизируется в области »3К и спадает при прохождении T_c . Появление и



4.3. Полная температурная зависимость частот ЯКР Br в Rb_2ZnBr_4 при атмосферном давлении.

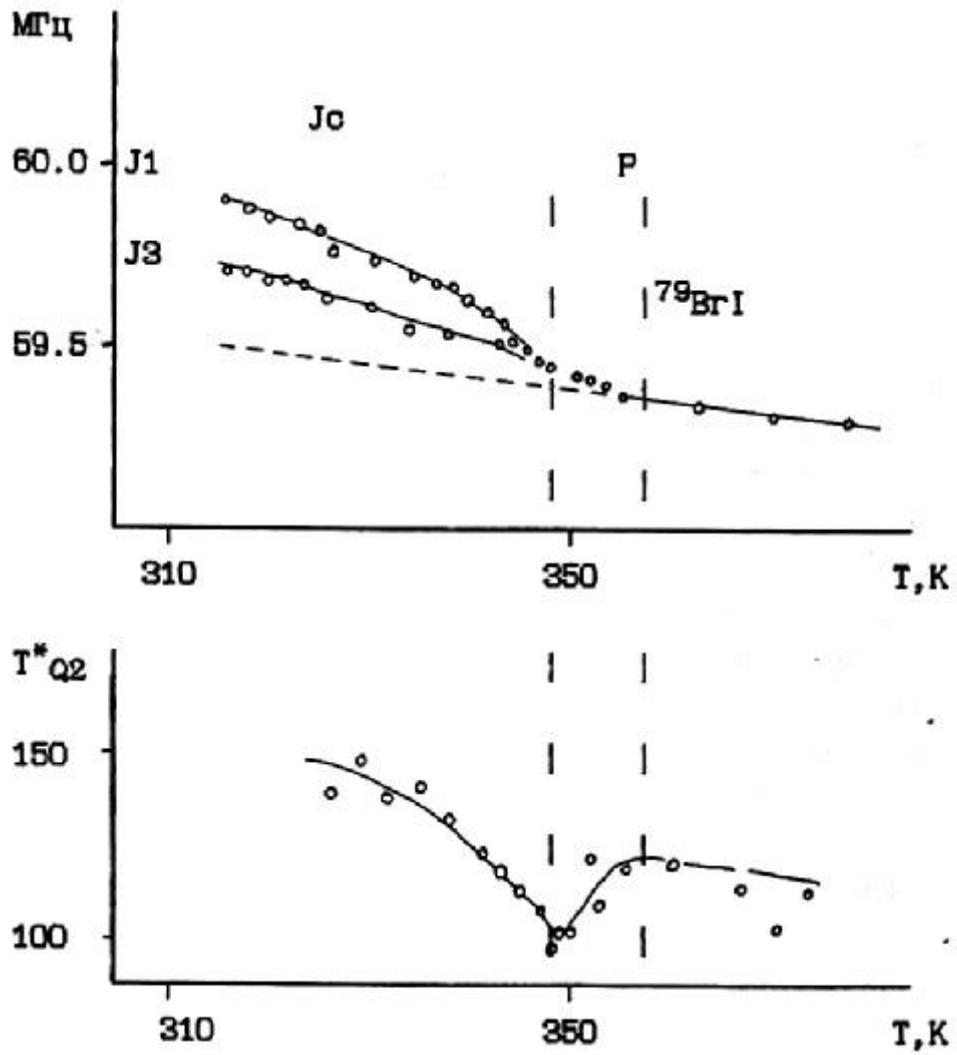


Рис. 4.4. Расщепление частот ЯКР верхнечастотной линии и изменение ширины линии вблизи T_i .

$\lg I$ (Интенсивность)
(отн.ед.)

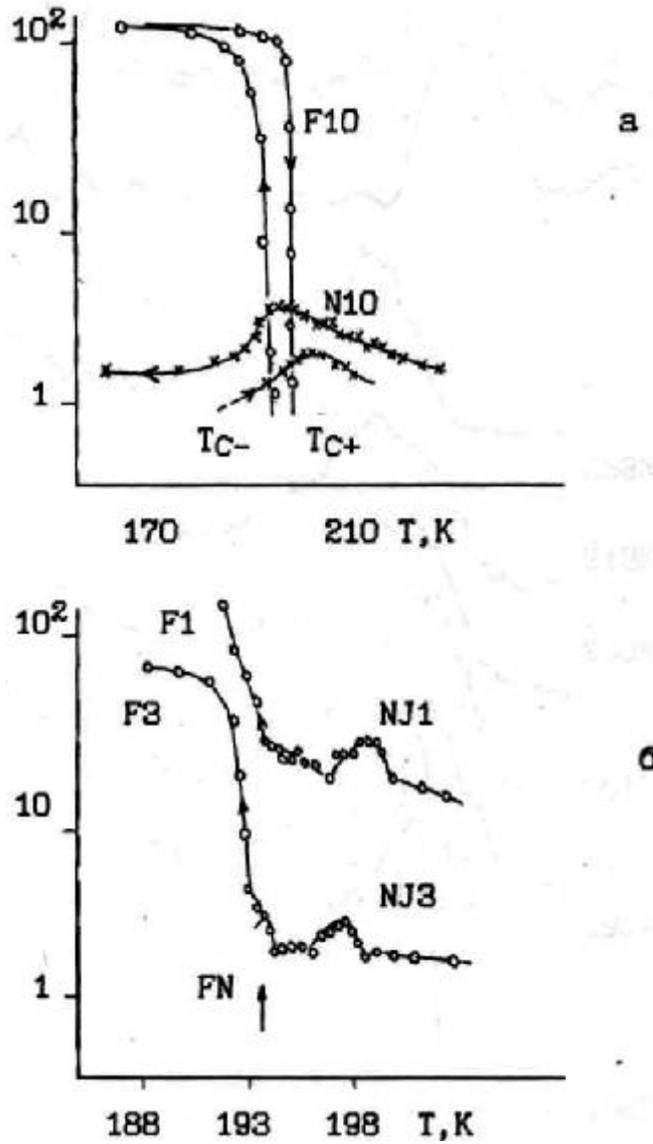


Рис.4.5. Температурное изменение пиковых интенсивностей линий F, N и "смешанного" типа вблизи T_C в Rb_2ZnBr_4 .

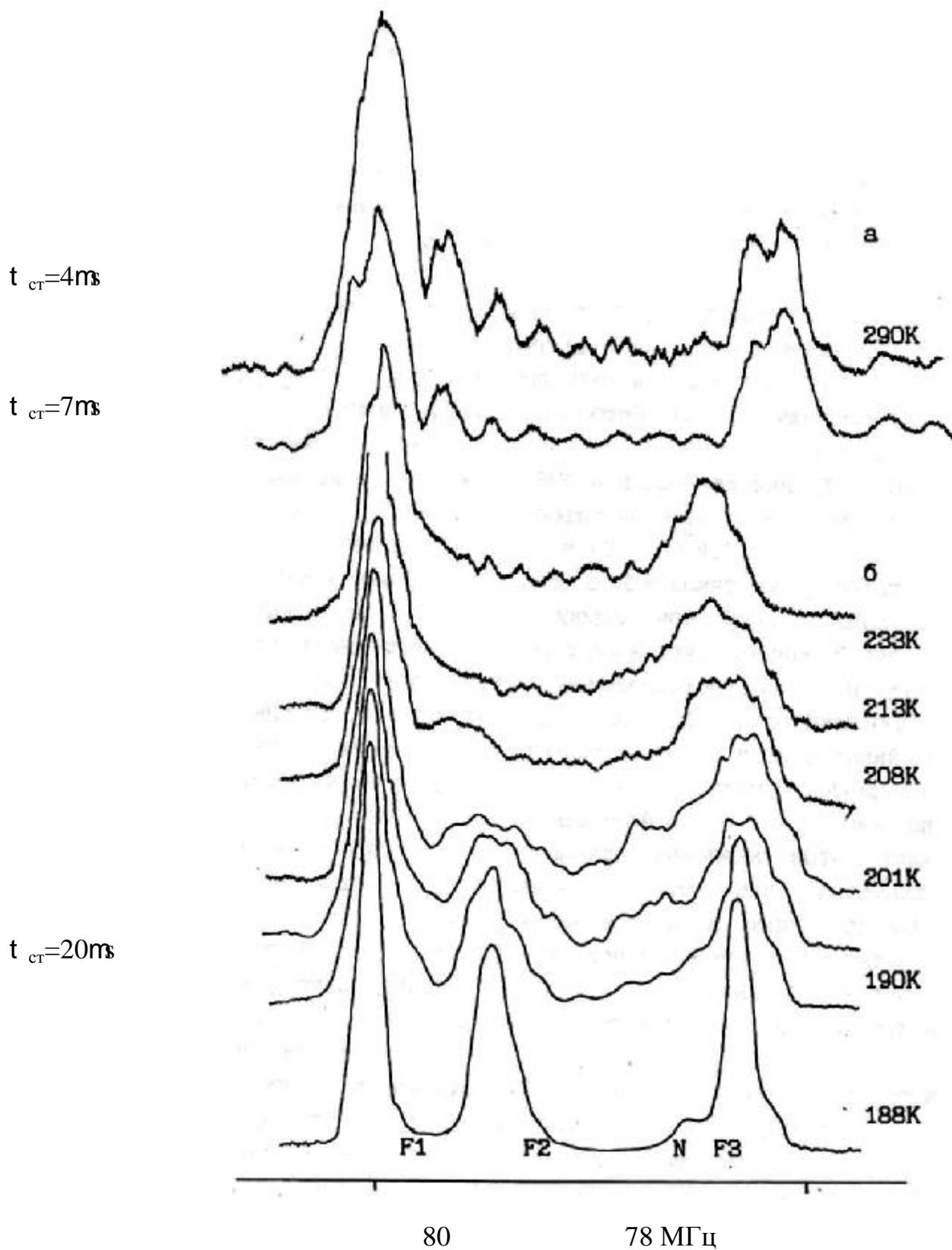


Рис.4.6. Спектр ЯКР ^{79}Br от позиции I структуры Pna1a при специальных условиях записи: а) с развязкой; б) без развязки стробирующего импульса

возрастание по интенсивности линии F10 происходит лишь вблизи T_C при $T \leq T_C + 3K$. Максимальная интенсивность достигается ниже $T_C - 5K$ 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 $t_{\text{строб}} \leq T_2^*$ и $t_2 \gg T_{Q2}$, поэтому на контуре широкой линии, с коротким значением T_{Q2} , наблюдаются осцилляции, которые связаны или с аппаратурной функцией строба интегратора [126], или с эффектами поляризации ядерной динамики [106]. Опуская тонкие детали контура линии, отметим четвертую 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 ^{79}Br 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.4.5б. Отмечается сдвиг частот ЯКР при прохождении T_C . Лучшая точность измерения позволила зафиксировать температурный гистерезис 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 двенадцати 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 скачок пика перекрытия (Рис.4.7). Немонотонный характер изменения интенсивностей и частот линий выше T_C 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:

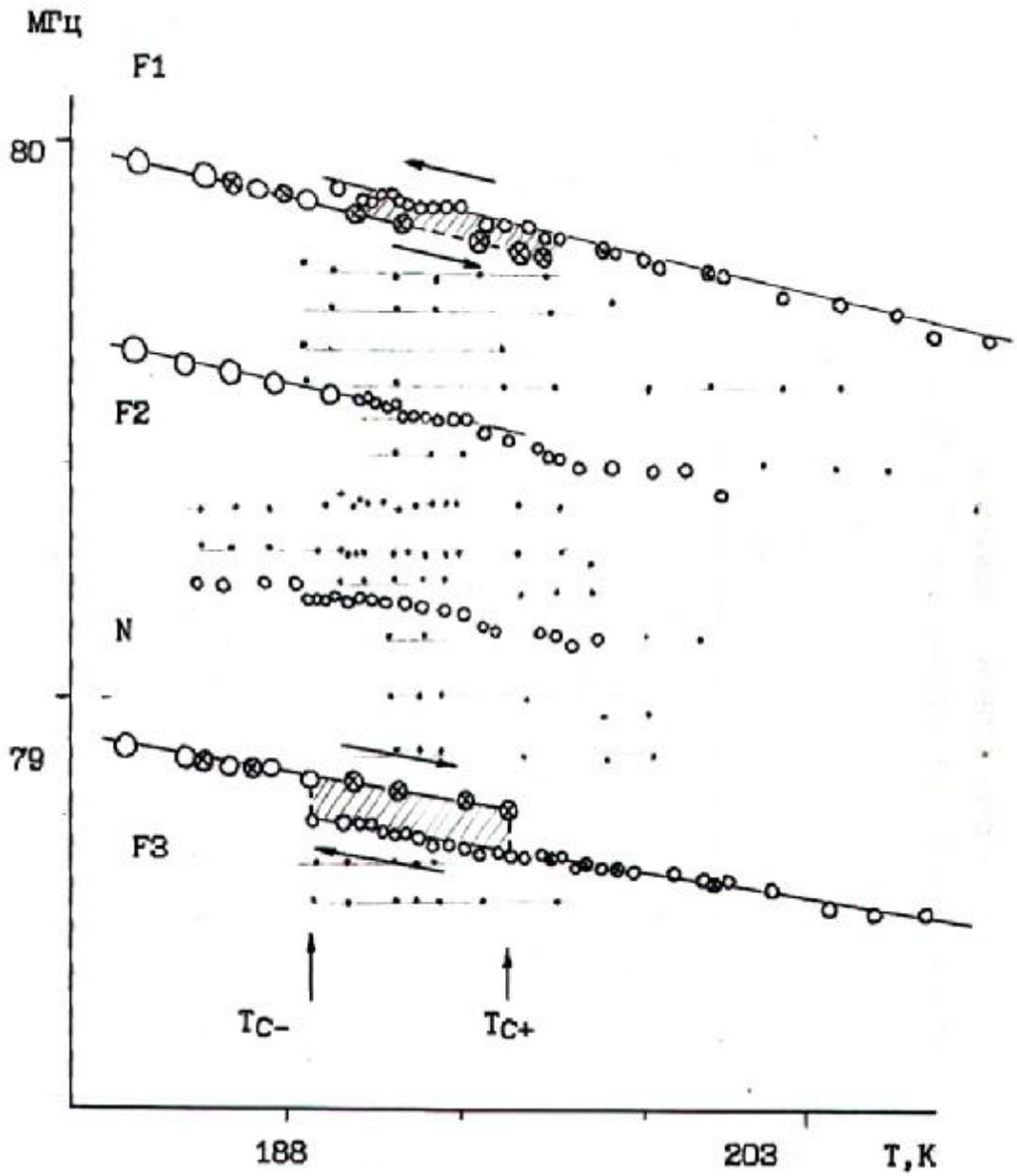


Рис.4.7. Ход частот основных спектральных пиков и максимумов осцилляции контура линии вблизи T_c . - охлаждение, - нагрев.

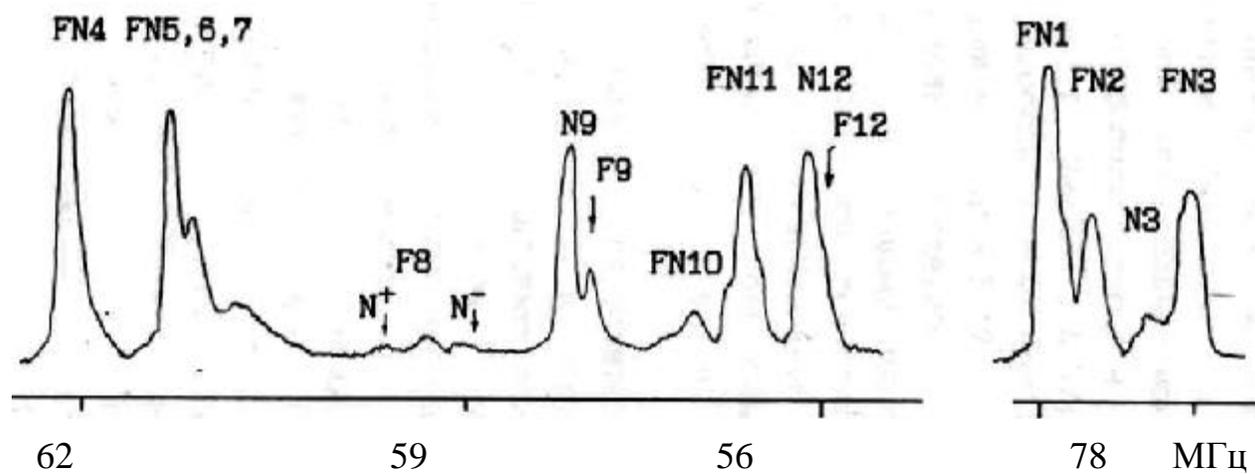


Рис.4.8. Вид спектра ЯКР вблизи $T \gg T_C + 2K$ при атмосферном давлении.

$$u(\text{лкр}) = \sum_{\lambda=1}^L A_{\lambda} \exp\left\{-2\pi i \left(\frac{N}{M} q_{\lambda} x_{\text{лк}} - \varphi_{\lambda}\right)\right\} \dots \quad (4.1.)$$

Функция спектральной плотности (1.33) будет дискретной, а форма линии будет являться суммой спектральных компонент вида $g(\nu)$. Взяв за основу расчета выражение (4.1) и в простейшем случае ограничившись учетом одной вращательной моды S_{10} (A_1^1 0 локальное приближение, $L=1$), мы провели расчеты формы линий от длиннопериодических структур типа 3/11; 5/17; 9/29; 11/35 с разным значением угла j_0 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 $g(\nu)$ форма линии приближается к непрерывному частотному распределению (пунктирная линия). При комнатной температуре расчетная линия может быть подогнана под экспериментальную континуальную форму в предположении, что модуляция 5/17 одновременно сосуществует с разными значениями фазового угла φ_0 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 Rb_2ZnBr_4 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.

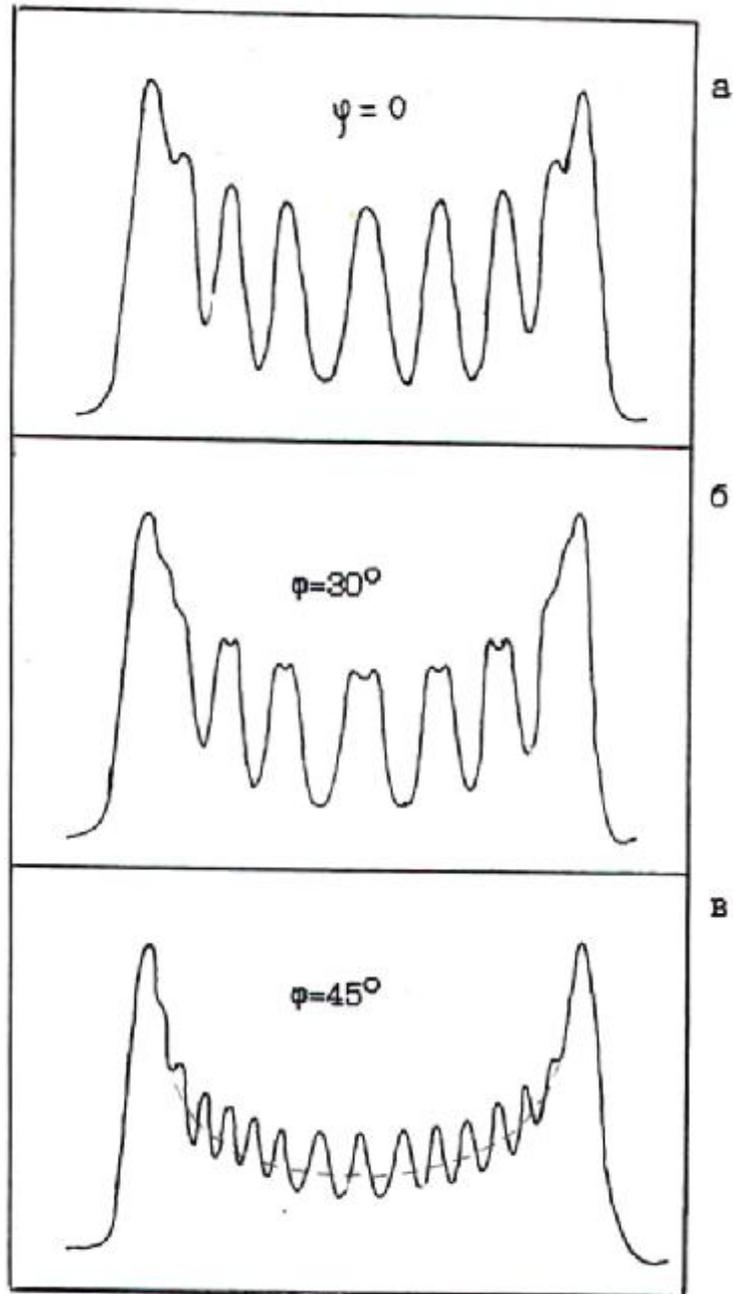


Рис.4.9. Расчетная форма линии в длиннопериодическом приближении $M/N=5/17$; $A_q = 0$.

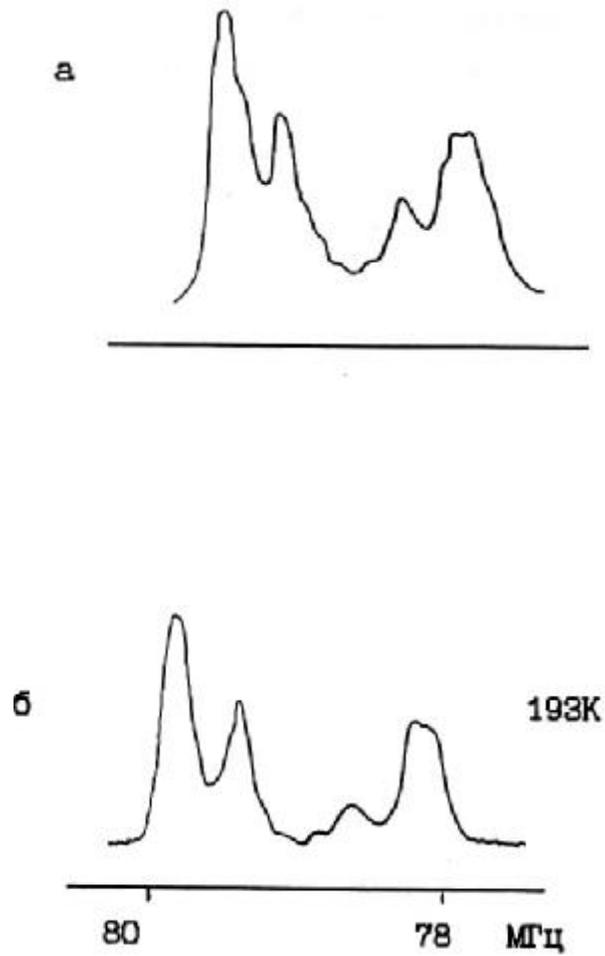


Рис.4.10. а) Расчетная форма линии в длиннопериодическом приближении. Сосуществование модуляций $1/3$; $1/4$; $5/17$; $3/10$ с весами $4:2:1:1$ соответственно ($A_d = 0$); б) Экспериментальная форма линии.

§ 4.2. фазовая P-T диаграмма Rb_2ZnBr_4

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 J_c 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 изотермических изменений P-T параметров. Спектры 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". P-T 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 P- J_c перехода при различных давлениях. Для сравнения, на этом рисунке, пунктиром нанесена линия P- J_c 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.

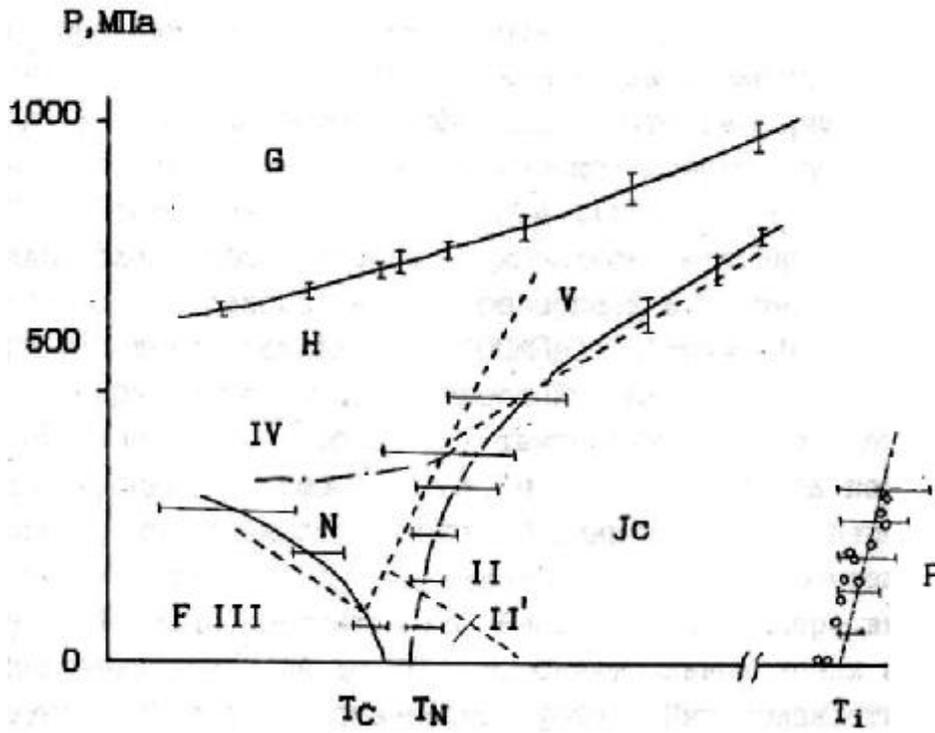


Рис.4.11. Данные ДТА (открытые кружки) вблизи T_1 , диэлектрических [59] (пунктирные линии, римские обозначения) и ЯКР (непрерывные линии) измерений в P-T области несоизмерной фазы Rb_2ZnBr_4

Измерения методом ЯКР, в области T_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 интенсивности этой линии, причем при больших давлениях линия была ненаблюдаема в большем диапазоне температур. Эти намерения показали малоперспективность использования конструкции ВКВ1 с малым рабочим диаметром канала для исследования спектров ЯКР вблизи T_i . Однако было установлено, что температура T_i при повышении давления смещается в высокотемпературную область и фазовый P-I переход размывается (Рис.4.11).

Гораздо более информативными оказались исследования методом ЯКР в области перехода из несоизмерной в сегнетоэлектрическую фазу. При небольших давлениях $\gg 100\text{МПа}$) вблизи J_c , наблюдалось заметное возрастание интенсивностей ЯКР линий типа N. С увеличением давления, область температур, где эти линии проявляются в спектре, расширялась, что фиксировалось по изменению **относительных** интенсивностей "чистых" линий типа N, перекрытых NJ и FN и F типов 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 несоизмерной 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 соизмерной фазы H.

В изобарических измерениях 200МПа при уменьшении температуры наблюдается фазовый переход к сегнетоэлектрической структуре, которая характеризуется 12 дискретными интенсивными **сигналами** поглощения ЯКР (линии F1 - F12). При увеличении температуры выше 210К интенсивность спектров постепенно уменьшается. Область P-T параметров (где общая интенсивность спектров уменьшается) обозначенная нами символом J_c на Рис.4.11, может быть условно отделена от остальной низкотемпературной области несоизмерной фазы.

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

lgI(отн.ед.)

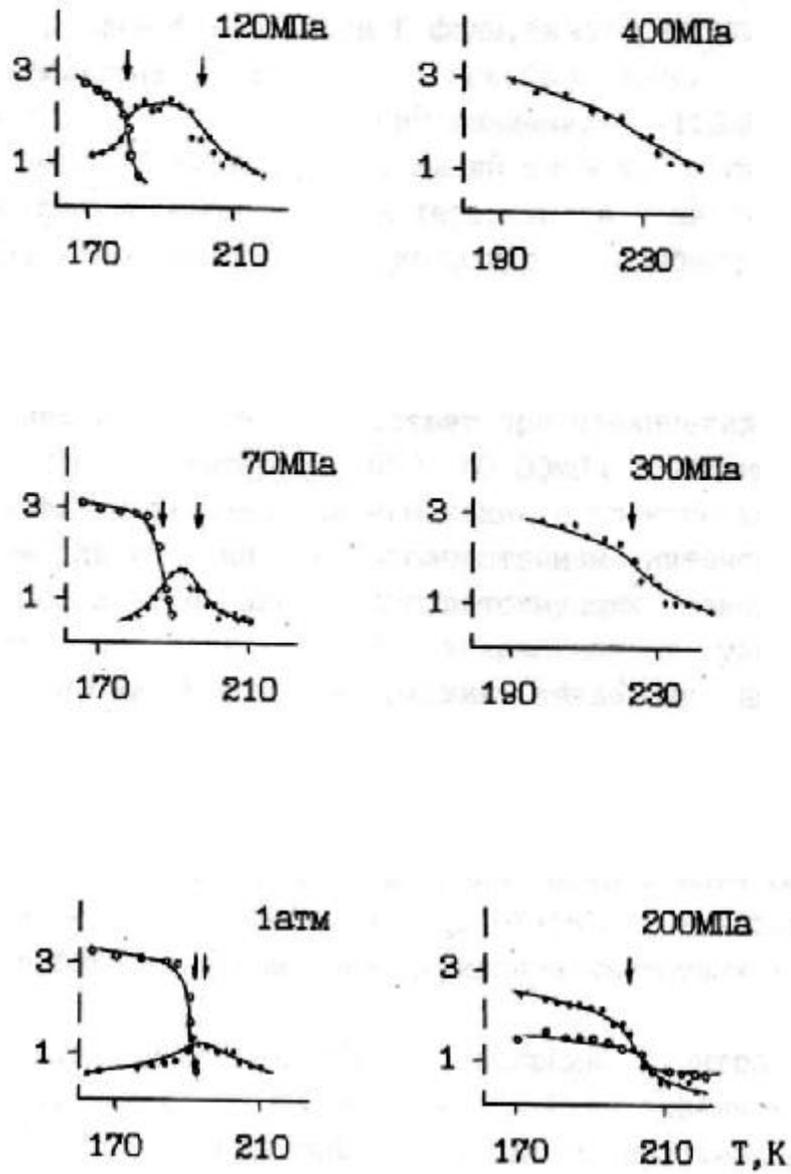


Рис.4.12. Относительная интенсивность линий спектра ЯКР F10 и N10 при разных давлениях.

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 регистрируются. Выше указанных значений спектр дополняется 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 $\Delta P \sim 60, 30$ МПа стабилизируется. При дальнейшем увеличении давления изменения в спектре характеризуются исчезновением линий типа F, возрастанием интенсивности линий группы N и появлением линий соответствующих фазе H: H-линий. 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 Rb_2ZnBr_4 при $T=183$ К. В области фазовых переходов наблюдается изменение наклонов частотных ходов и скачки частот ЯКР.

Особенностями изотермической эволюции спектра в этой P-T области является расширение P-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

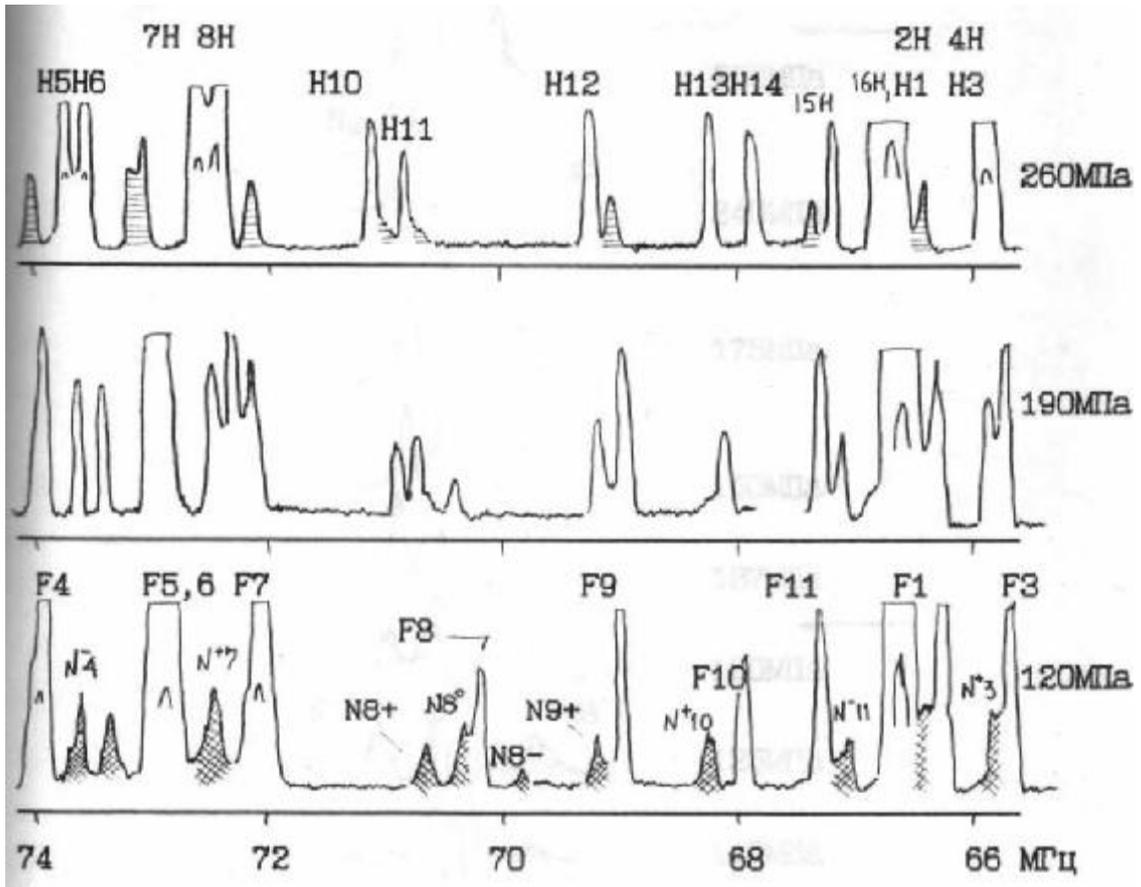
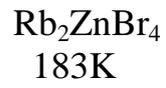


Рис. 4.13. Полный спектр ЯКР Br в RZB при T=183K и различных давлениях.

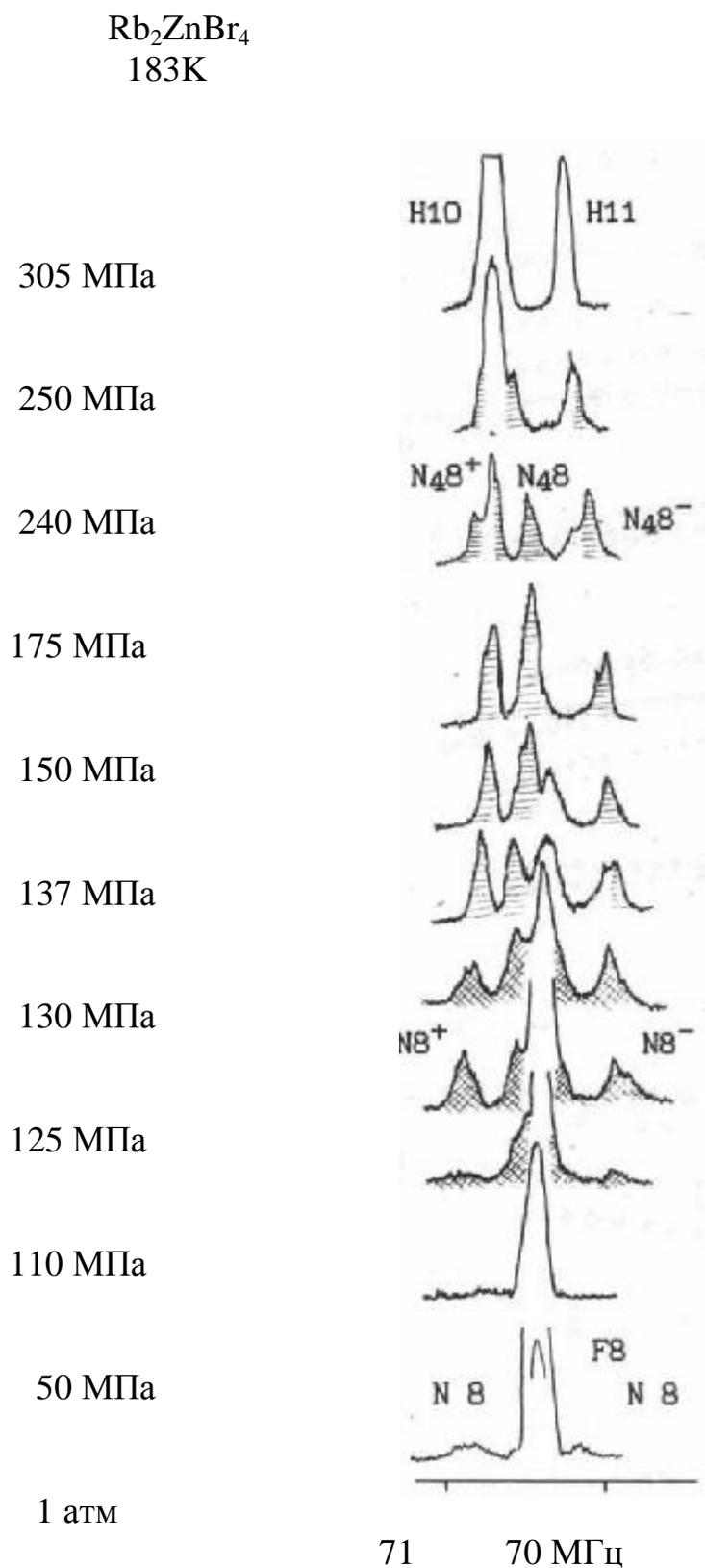


Рис.4.14. Изменение части спектра ЯКР с повышением давления при $T=183\text{K}$.

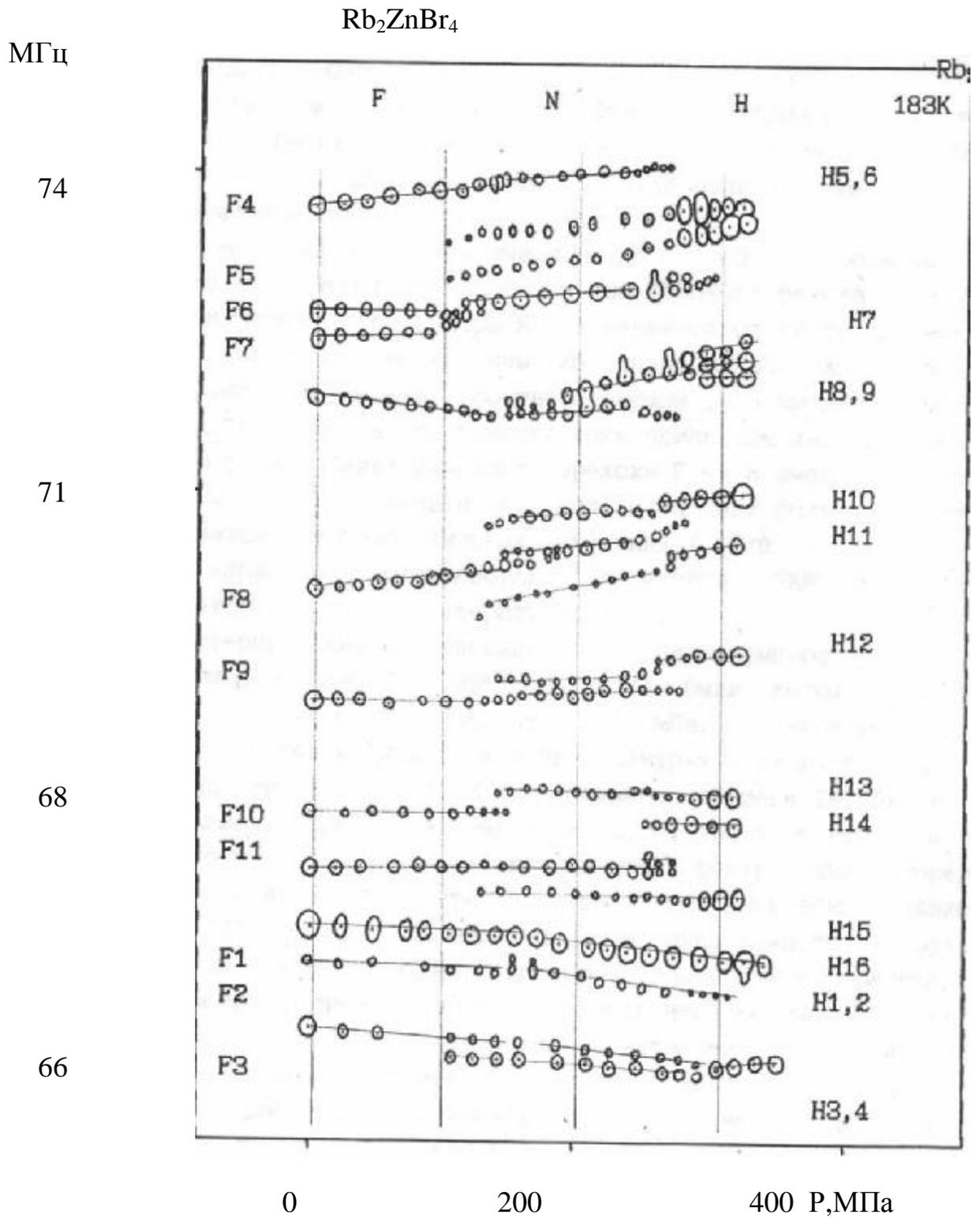


Рис.4.15. Барический ход частот линий спектра ЯКР при T=183K.

фаз зависит от направления изменения P-T параметров по отношению к P-T фазовым линиям.

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

Таким образом изотермической методикой в области низких температур четко регистрируется два фазовых перехода F « N и N « H. 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 dP/dT . Фазовый переход H « N при больших температурах наблюдается при более высоких давлениях ($dP/dT = 2,86$ МПа/К) при этом характер преобразования спектров ЯКР существенно не изменяется вплоть до температуры 210 К.

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

На Рис.4.16 и 4.17 на примере изотерм $T=198$ К и $T=190$ К представлены барические изменения частот линий спектра. В связи с тем, что в этой области P-T 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 P-T области появления этих линий при больших температурах смещается в область больших давлений и ей на фазовой диаграмме можно сопоставить некую P-T линию при $=150$ МПа и 200 К (Рис.4.24). При пересечении этой линии также промеряется изменение пиковых интенсивностей большинства сигналов ЯКР. При уменьшении, давления отмечается



МГц

73

70

67

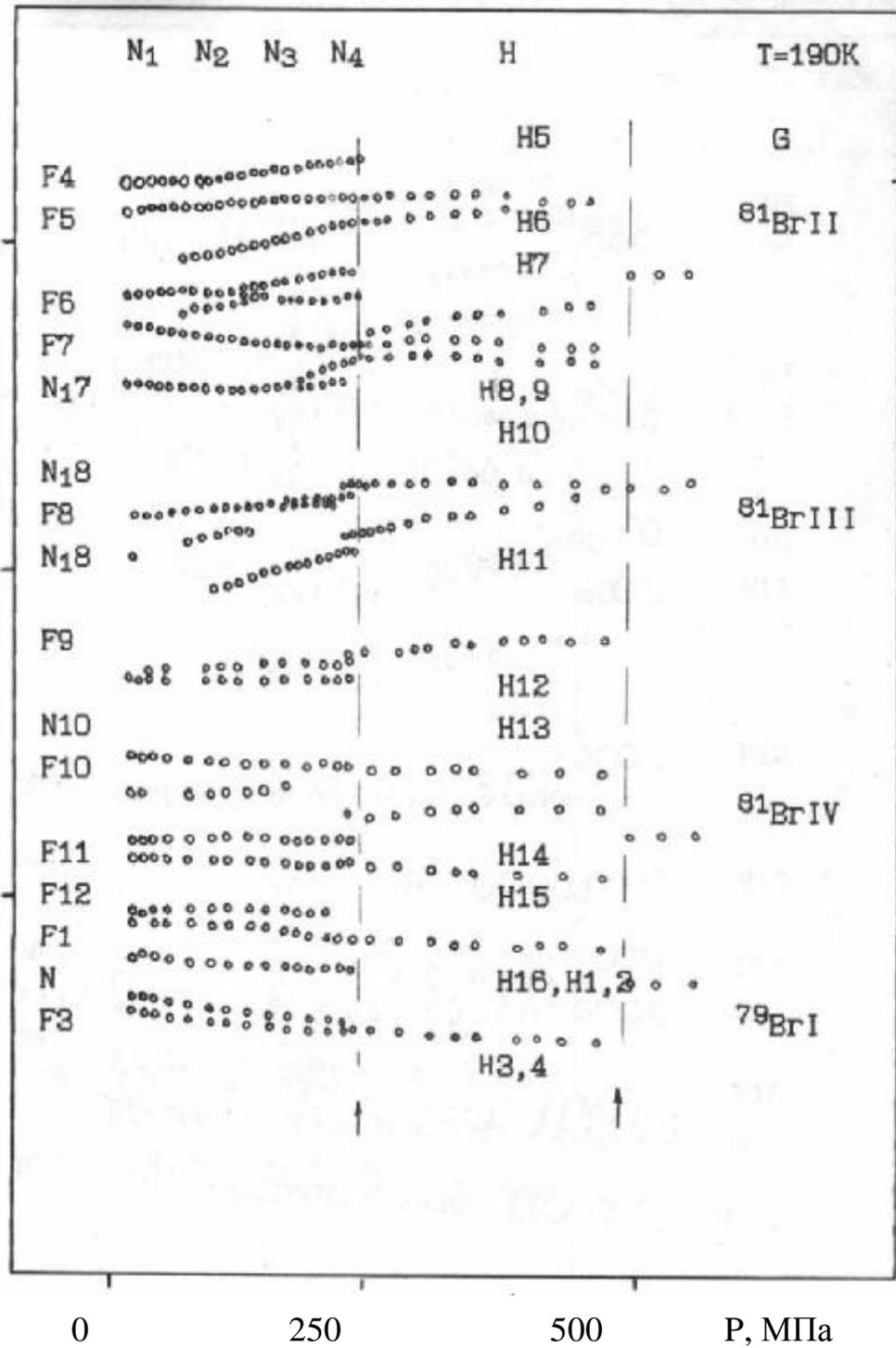


Рис.4.16. Барический ход частот ЯКР при $T=190\text{K}$.



МГц

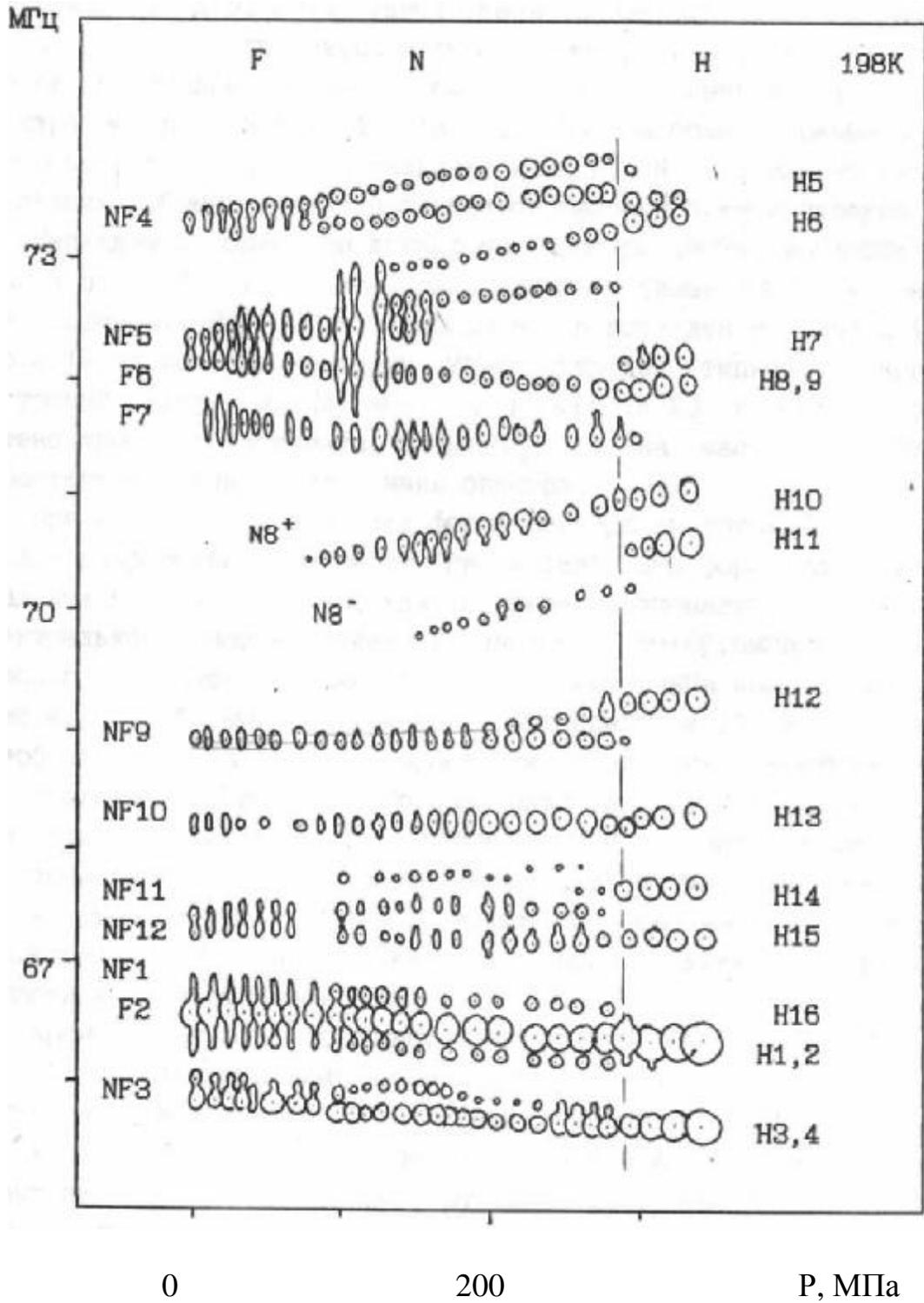


Рис.4.17. Барический ход частот ЯКР при $T=198K$.

гистерезис в положении отмеченной аномалии DP »40МПа.

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 « H 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 M1. При повышении температуры регистрируется общее уменьшение отношения С/Ш. Особенности характеризующие аномалию Jc « M1 становятся все менее различимы и на изотерме 250К полностью размываются. При уменьшении давления наблюдается значительный гистерезис фазового перехода Jc« , M1 DP около 160МПа. Рис.4.24. отмечается изменение наклона линии фазового перехода на отрицательный $\frac{\Delta P}{\Delta T} = -75 \text{ Па/К}$.

г) 420 МПа
фаза M₃

Rb₂ZnBr₄

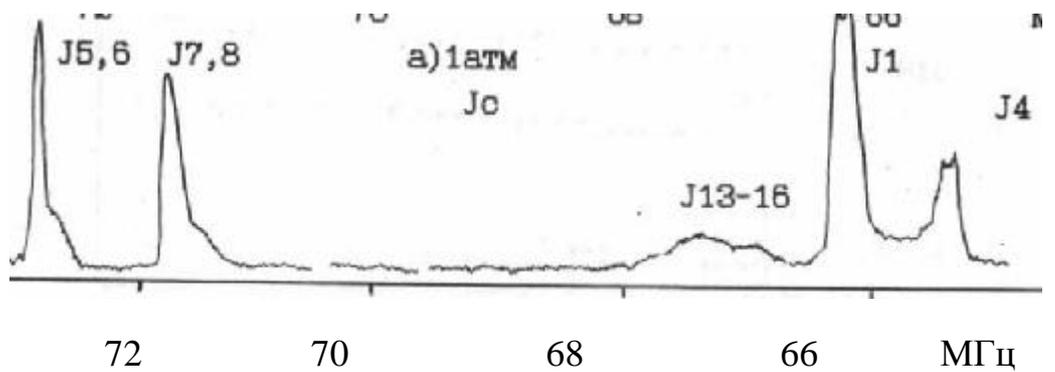
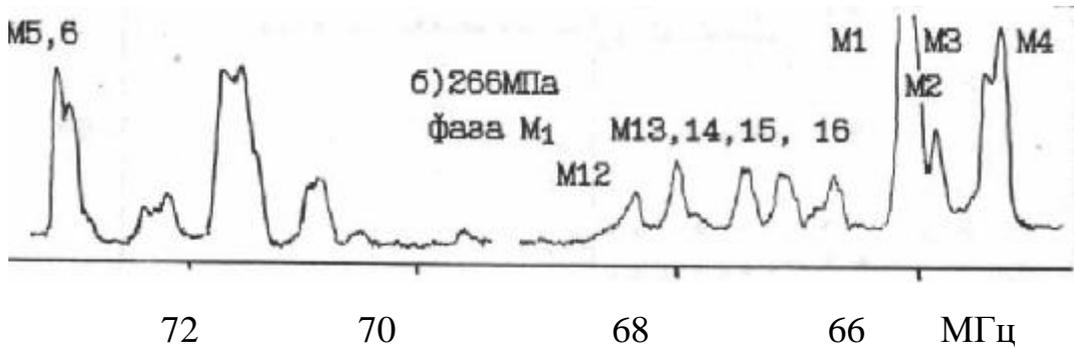
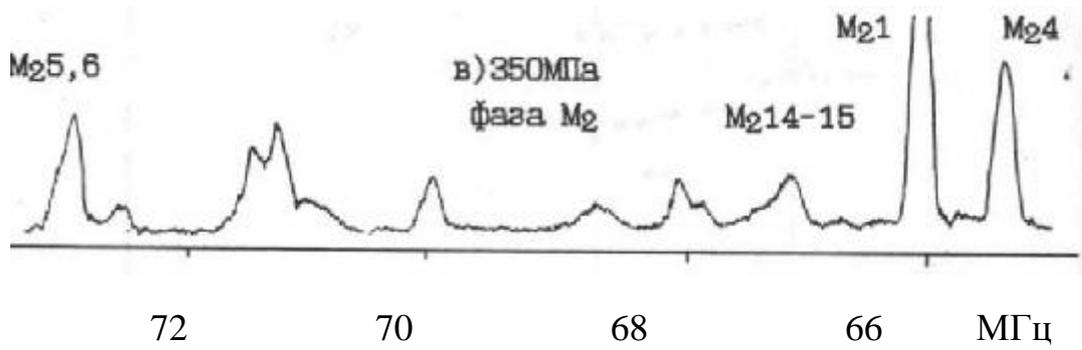
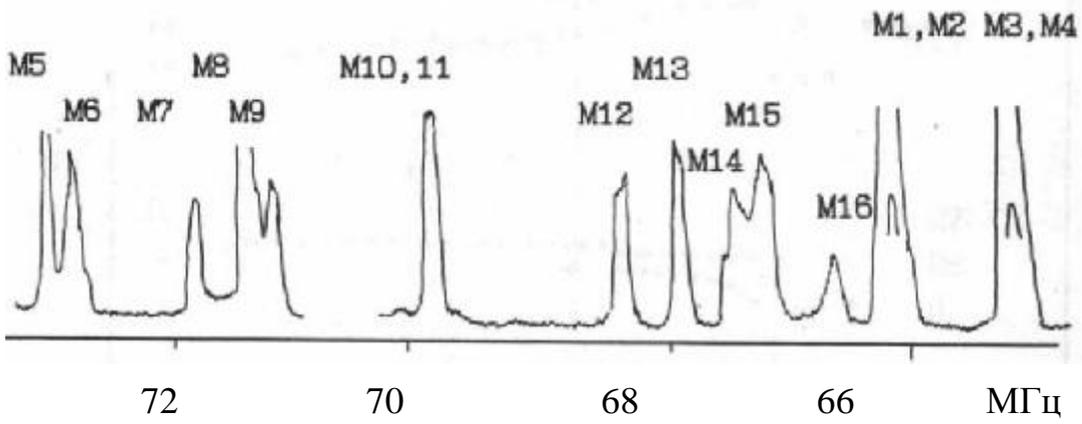


Рис.4.18. Изменение спектра ЯКР при T=228К.

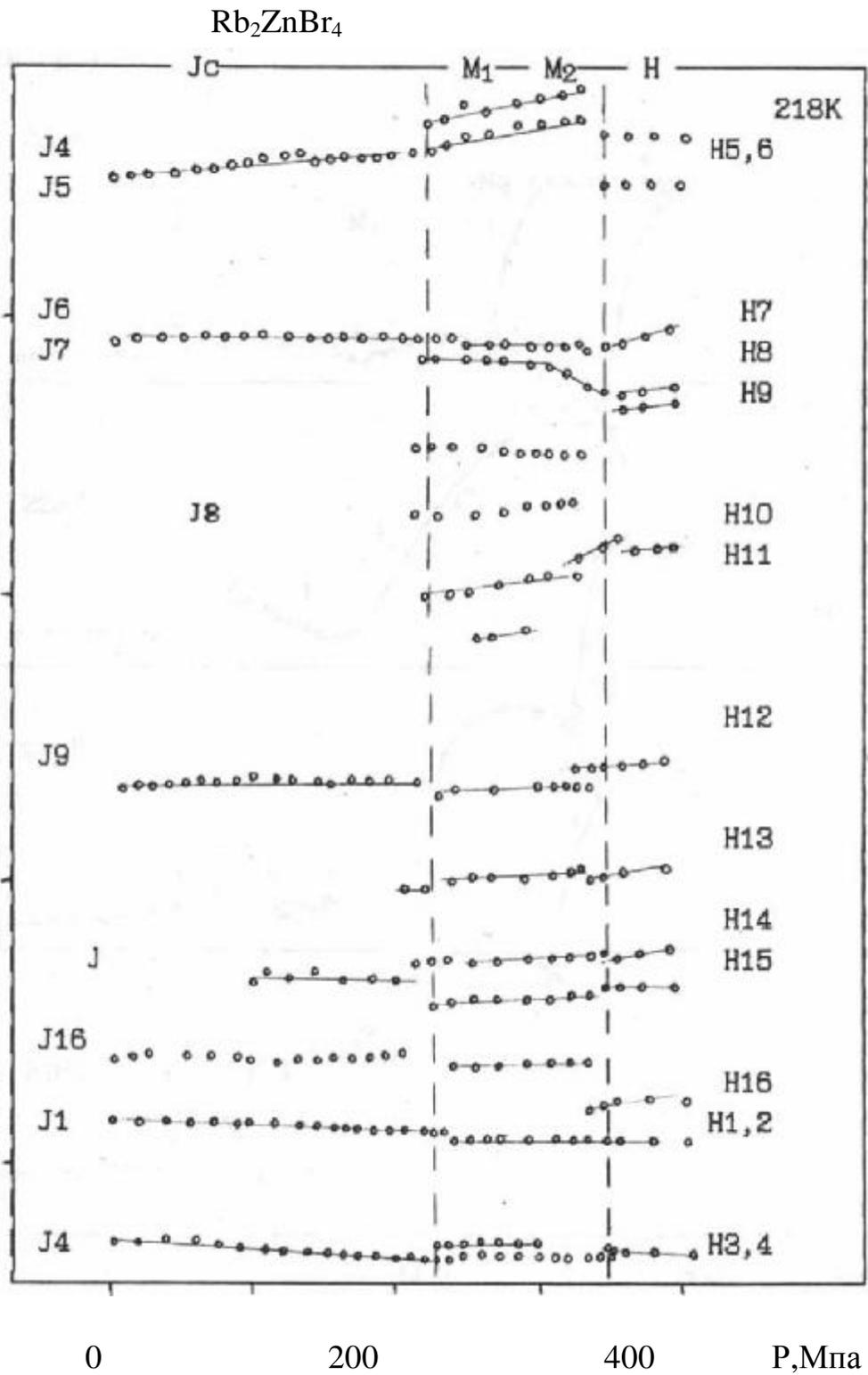


Рис.4.19. Барический ход частот ЯКР при $T=218\text{K}$.

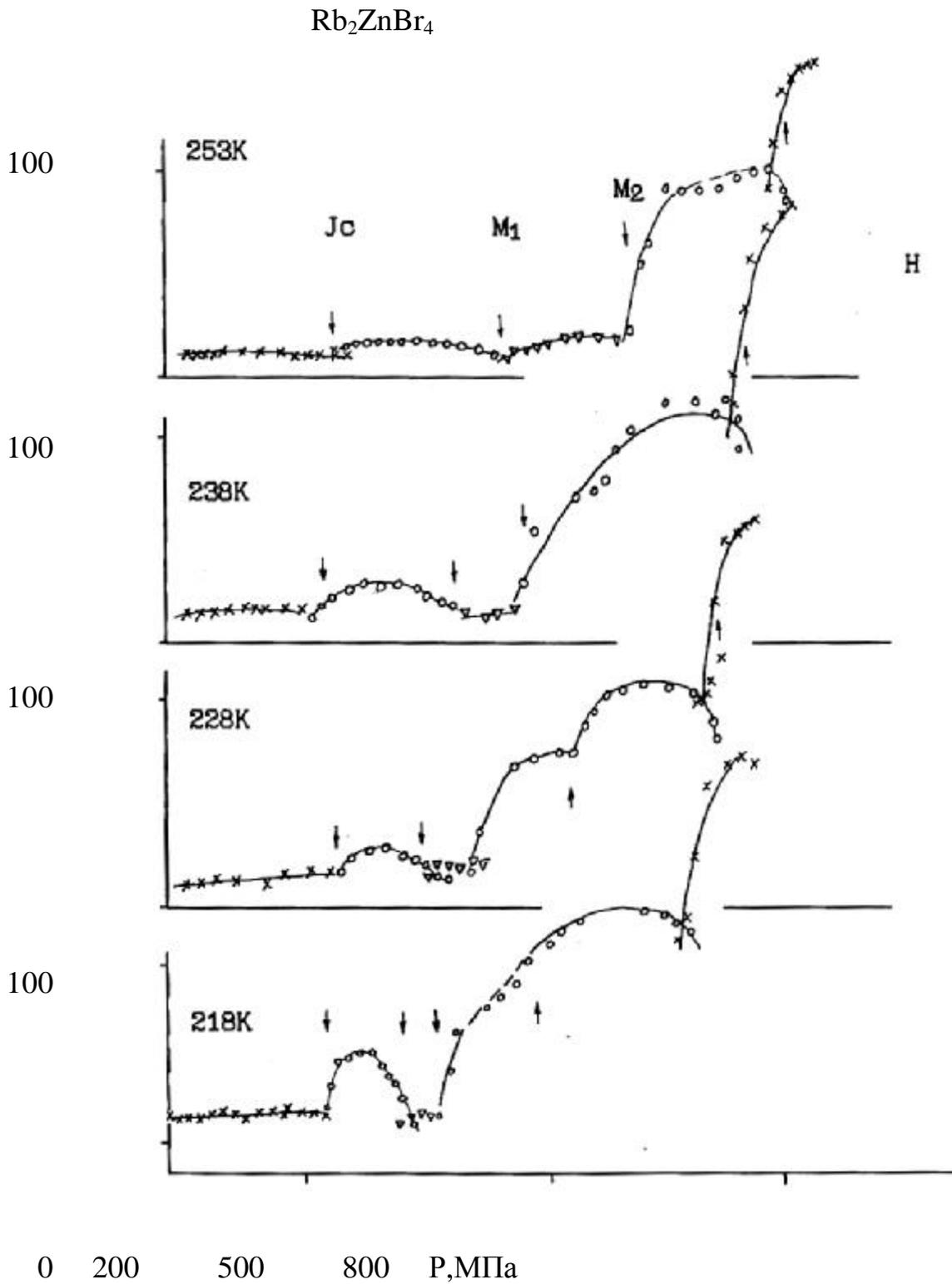


Рис.4.20а-г. Барическое изменение интенсивности линий спектра ЯКР типа J4-M14 при разных температурах.

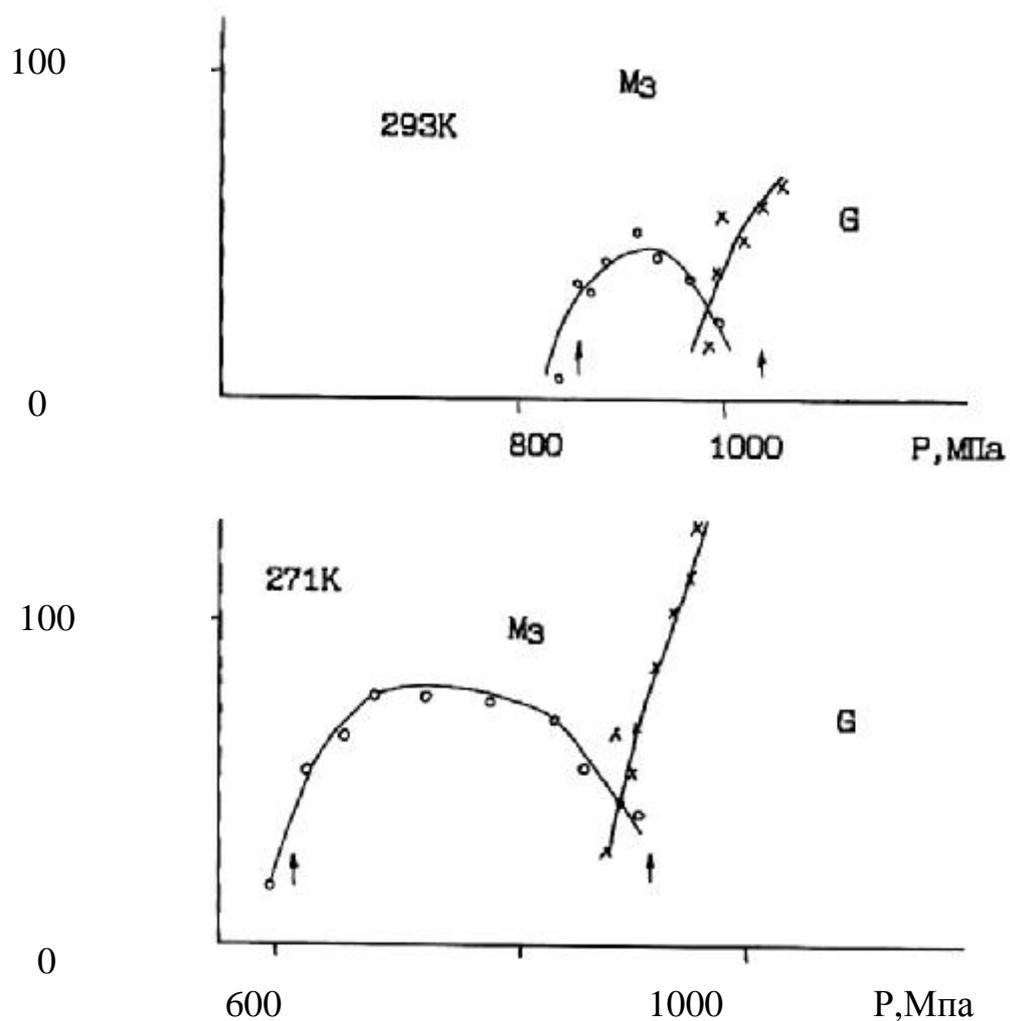
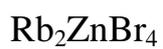


Рис.4.20д-е. Барическое изменение интенсивности линий спектра ЯКР типа J14-M14 при разных температурах

При дальнейшем увеличении давления в этой области температур наблюдается вторая аномалия. Она характеризуется изменением форм спектральных распределений (Рис.4.18б 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 $\frac{dP}{dT} \approx 110 \text{ Па/К}$. При температурах выше 260К линия перехода $M_1 \leftarrow M_2$ не отслежена в связи с превышением ее предполагаемого положения значения предельного давления КВД2, а в случае КВД1 не достаточна чувствительность аппаратуры. Гистерезис перехода $M_2 \leftarrow M_1$, 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 M_{12} - M_{16} (Рис.4.22). При больших температурах, аномалия при переходе $M_2 \leftarrow M_3$ фиксируется значительно четче. Величина наклона линии перехода между фазами M_2 и M_3 составляет $\frac{dP}{dT} \approx 8 \text{ МПа/К}$. Гистерезис перехода $DP \approx 40 \text{ МПа}$.

Таким образом при повышении давления в средней части несоразмерной фазы наблюдается последовательность фазовых переходов $J \leftarrow M_1 \leftarrow M_2 \leftarrow M_3$. 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 P-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 P-T диапазоне, и размытостью аномалии, предполагаемая линия разделяющая фазы M_3 и Н фиксируется с большой погрешностью.

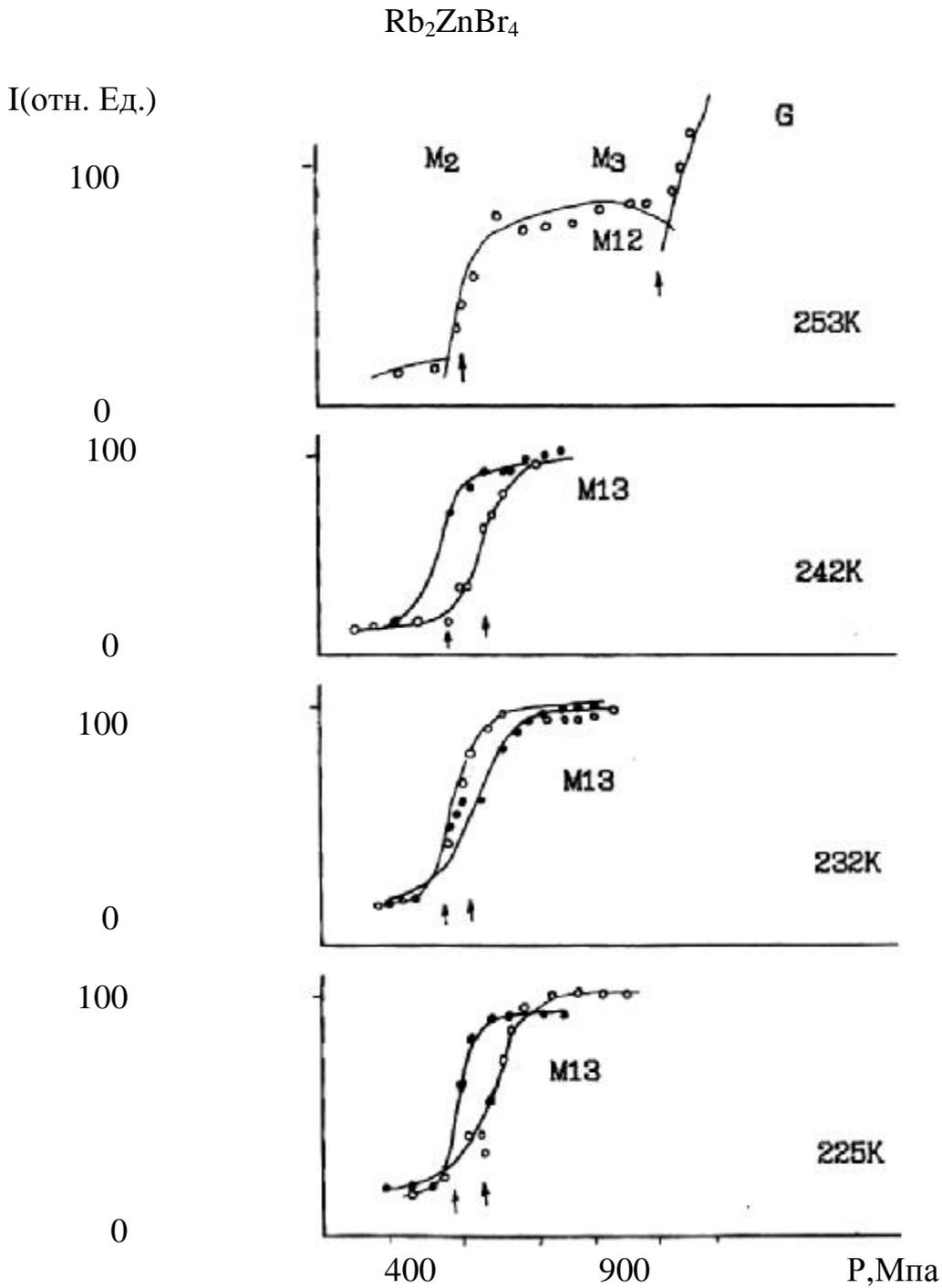


Рис.4.22. Барический ход интенсивности линии спектра M13(M12) в области фазового перехода M₂ « M₃ при различных температурах.

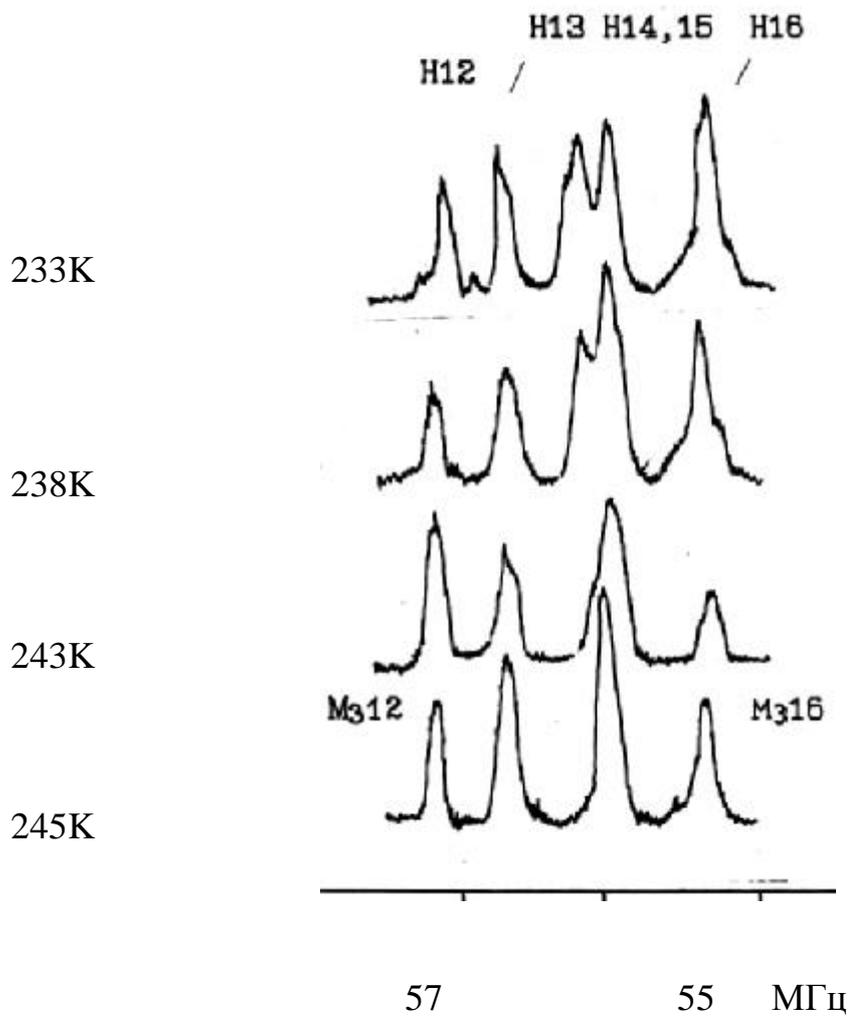
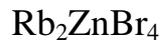


Рис.4.23. Изменение части спектра ЯКР в области фазового перехода $M_3 \leftarrow N$ при $P=500\text{МПа}$.

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 **G** не проводились.

Фазовая P-T диаграмма Rb_2ZnBr_4 - На Рис.4.24 приведена экспериментальная фазовая P-T диаграмма тетрабромцинка рублидия 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 P-T диапазон можно разделить на две области: 1) область, где спектр состоит из небольшого числа интенсивных синглетных линий (фазы P, 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 $D_{2h}^{16}(\text{Pnma})$, и $C_{2v}^9(\text{P}2_1/\text{n})$ соответственно. С учетом этого, пользуясь правилами преобразования симметрии с привлечением данных ЯКР, можно показать, что фаза H должна иметь ромбическую или моноклинную симметрию. Наличие 14 линий ЯКР, две из которых имеют удвоенную интенсивность позволяет достаточно однозначно предположить, что эта фаза описывается точечной группой симметрии $\text{P}2_1$ с учетверенным объемом элементарной ячейки ($V=4$, $Z=16$). Высокосимметричная фаза **G**, которая характеризуется четырьмя неэквивалентными положениями ядер Br в структуре, может иметь триклинную или моноклинную симметрию с единичным, по отношению к пара-электрической фазе, объемом элементарной ячейки ($V=1$). Последнее предположение подтверждается

P, МПа

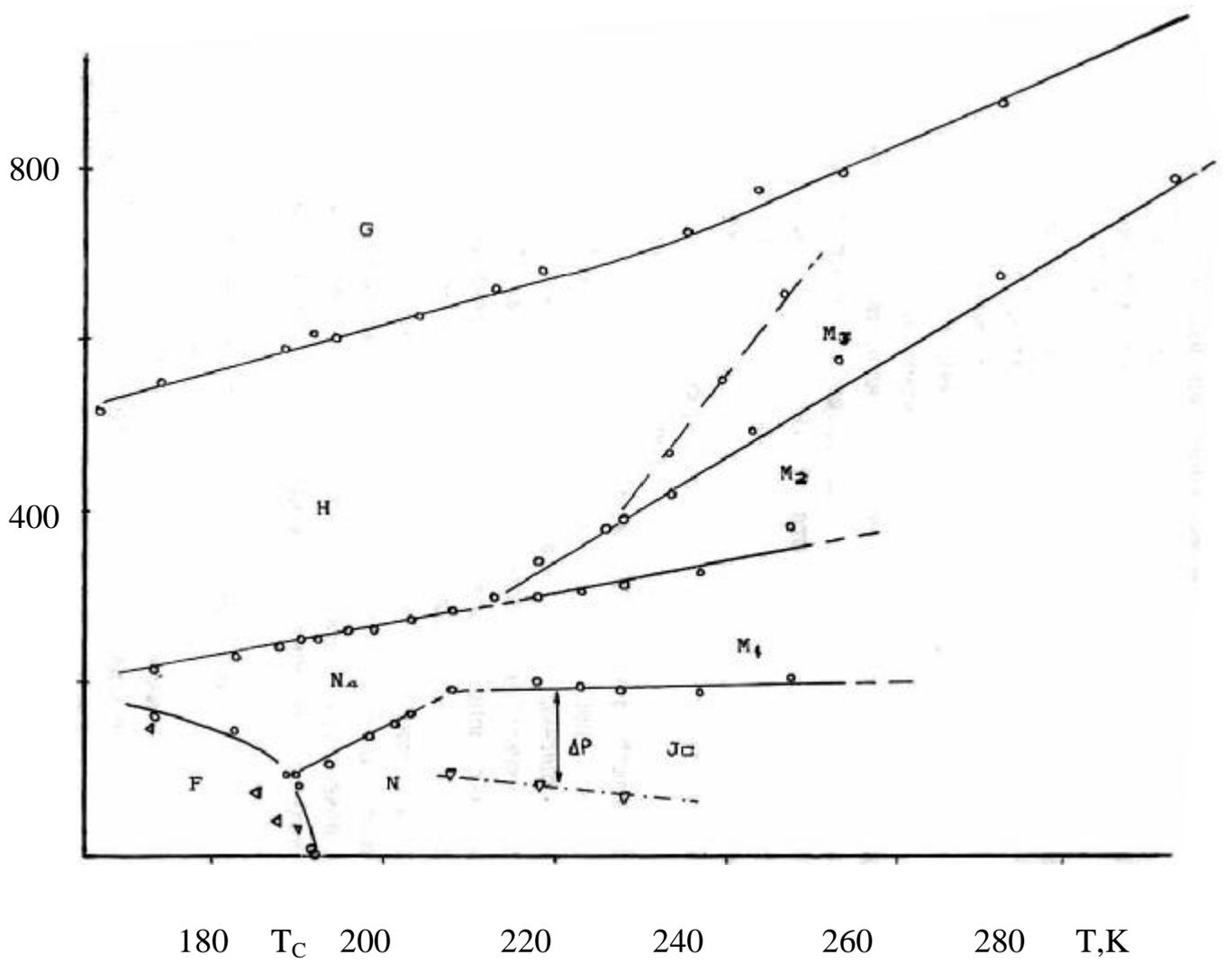


Рис.4.24. Фазовая диаграмма Rb_2ZnBr_4 , полученная методом ЯКР.

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 Р 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 Р (Рис.4.35).

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

1) низкотемпературная область N, где наблюдается хорошо выраженные частотно разрешенные 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 M, где спектры ЯКР имеют более или менее частотно разрешенную основу. При этом степень упорядоченности структуры возрастает при приближении к линиям фазовых переходов в H и G фазы. Уменьшение области размытости и величин гистерезисов переходов между фазами M_1 , M_2 , M_3 при возрастании давления, также указывает на структурную природу преобразований.

Как и в большинстве несоразмерных фаз диэлектриков семейства A_2BX_4 и в соединениях с CDW [63,96] гистерезисные явления носят глобальный характер, причем наблюдается большой диапазон изменения гистерезисных явлений в различных окрестностях исследованной Р-Т области, от 20 до 160МПа.

Отметим, также особенность, наблюдаемую при прохождении фазовых переходов F « N » H при различных направлениях изменения Р-Т 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 H предположительно ромбической симметрии $P2_1$ 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 T_C наблюдается особая P-T область, расширяющаяся с увеличением давления и характеризующаяся сосуществованием различных групп спектральных линий.

б) В средней области несоразмерной фазы в режиме увеличения давления наблюдается последовательность фазовых переходов $Jc^{\circ} - M_1^{\circ} - M_2^{\circ} - M_3^{\circ} - G$, 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 $\epsilon(T,P)$, 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_C , где нами отслежена особая область фазовой диаграммы с тройной точкой (подробности см. в §4.3), по ϵ -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. Во-первых, отсутствуют линии фазовых переходов между фазами $G \ll H$, $M \ll N$ и $I \ll M_1 \ll M_2$ наблюдаемыми с помощью ЯКР. Во вторых имеется P-T линия разделяющая Jc фазу в области при атмосферных давлениях (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 ϵ -пик между II(Jc) 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 P-T переходов между фазами $H \ll N$, $I \ll M_1 \ll M_2$ не зафиксированы в ϵ -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 P-T линии P_1 ($M_1 \ll Jc$), зафиксированной нами в режиме уменьшения давления. Различие в абсолютном P-T 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 P-T области наблюдается 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

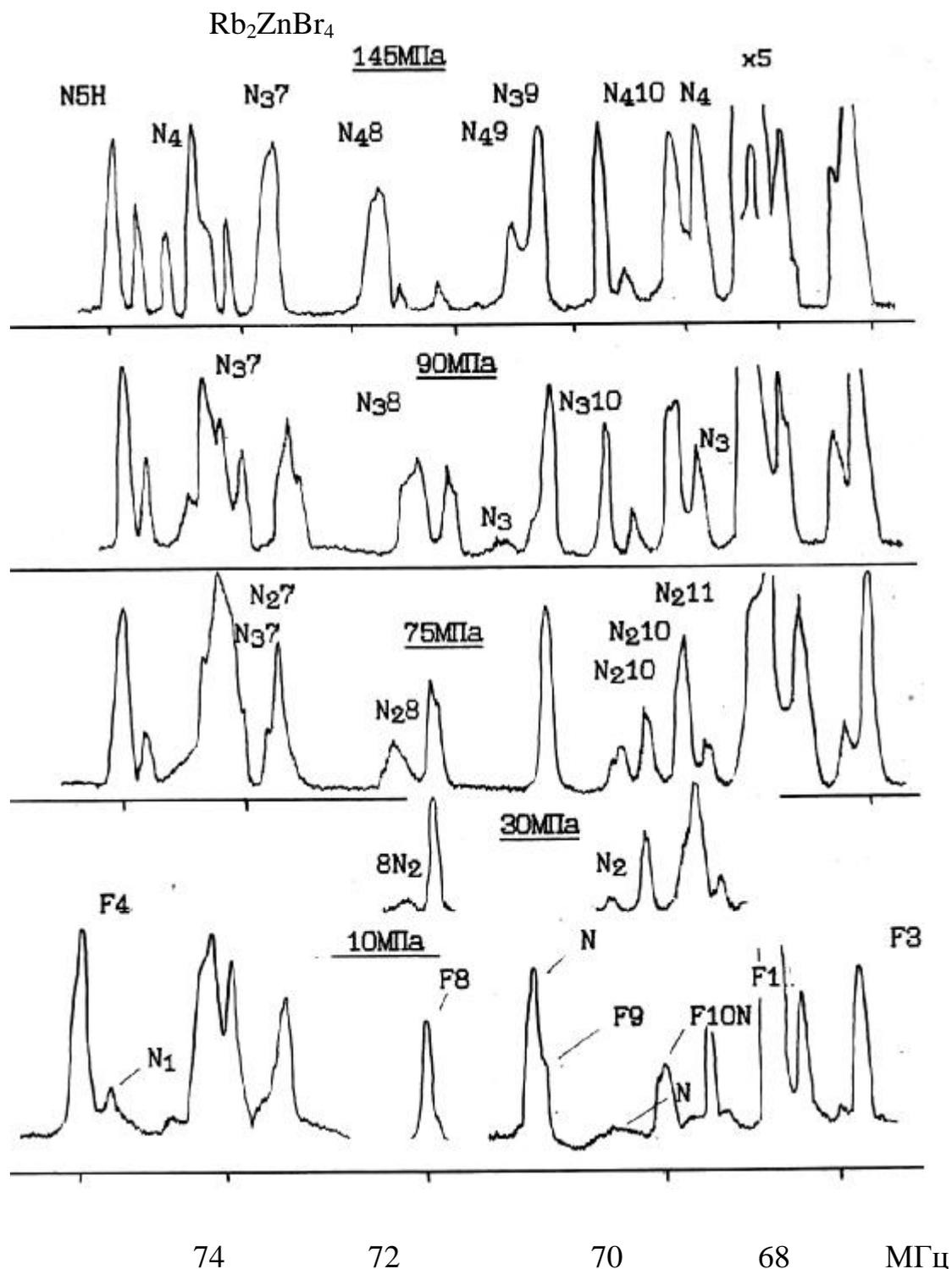


Рис.4.25. Изменение спектра ЯКР с повышением давления при T=189К.



I(отн. Ед.)

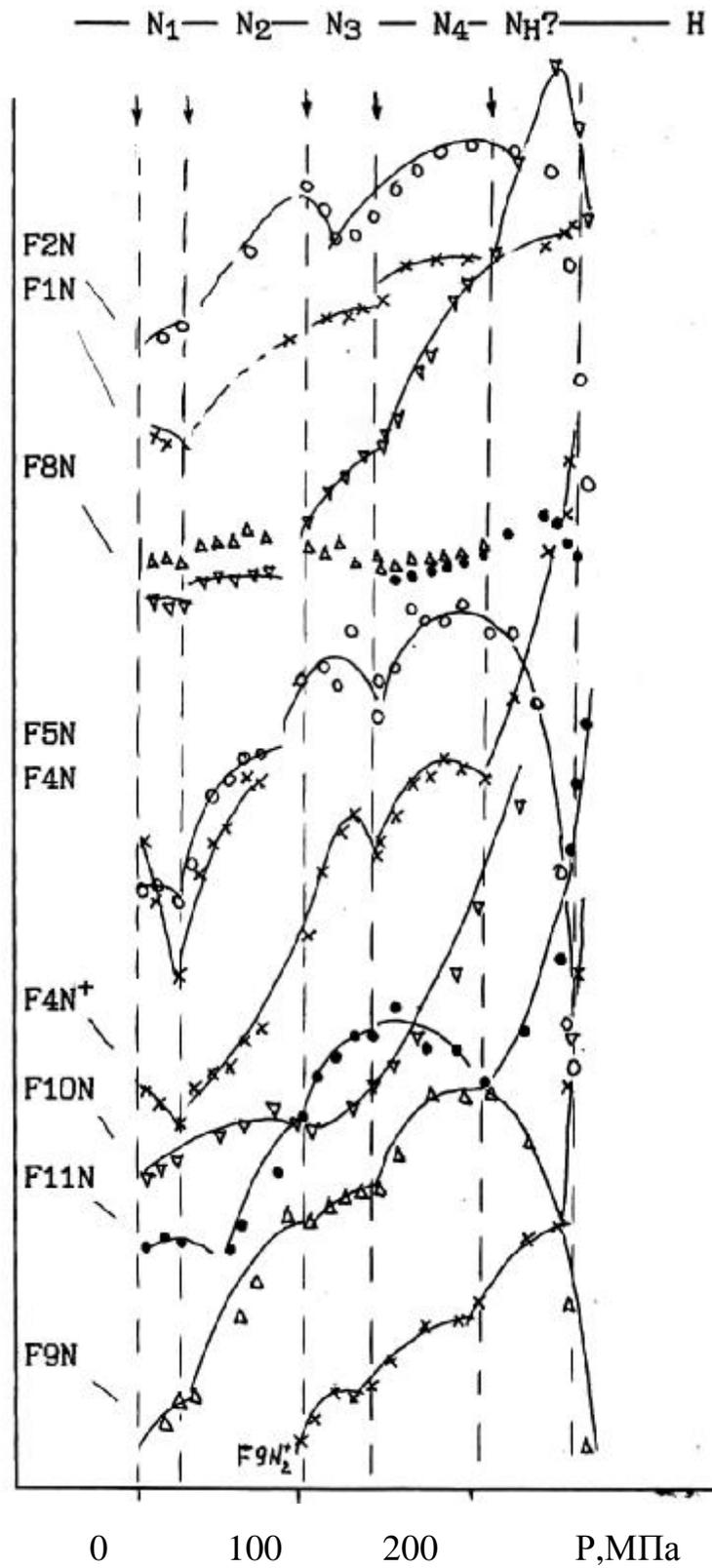


Рис.4.26. Относительное изменение пиковых интенсивностей спектральных линий при T=190K.

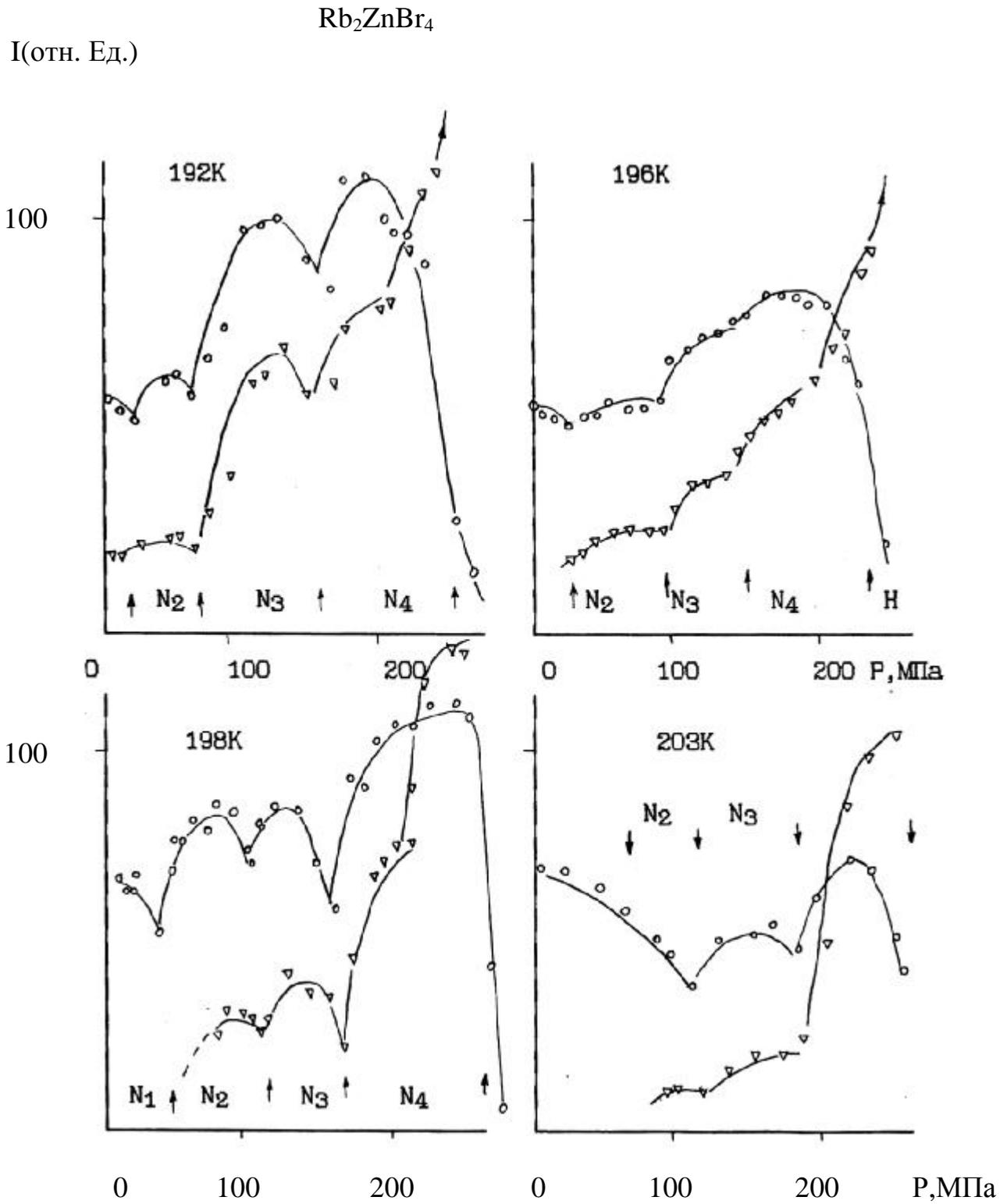


Рис.4.27. Изменение пиковой интенсивности спектральных линий $N_4(o)$ и $N_4(\tilde{N})$ при разных температурах.

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 немонокотное изменение интенсивностей между Jc 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) P-T положения наиболее отчетливых изломов и минимумов в барических ходах интенсивностей, мы получили на P-T диаграмме линии Рис.4.28.

Обратимся далее к рассмотрению изменений в спектрах, наблюдаемых в этой P-T области. При увеличении давления вдоль различных температур (изотермы 189, 190, 192, 195, 198 К) в спектре, в процессе его преобразования к линиям ЯКР типа H 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 H 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

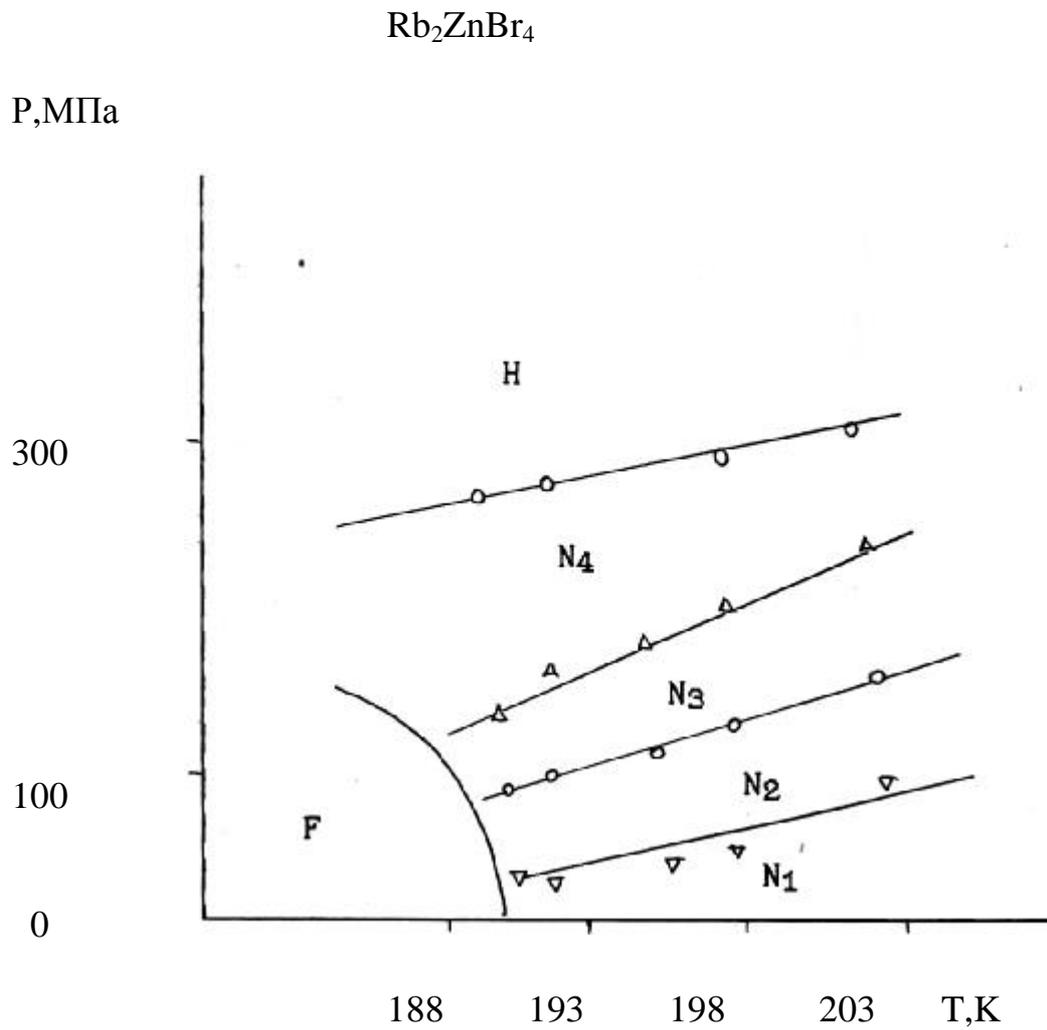


Рис. 4.28. P-T области J_c фазы вблизи T_C выделенные по аномальному изменению интенсивностей линий спектра ЯКР.

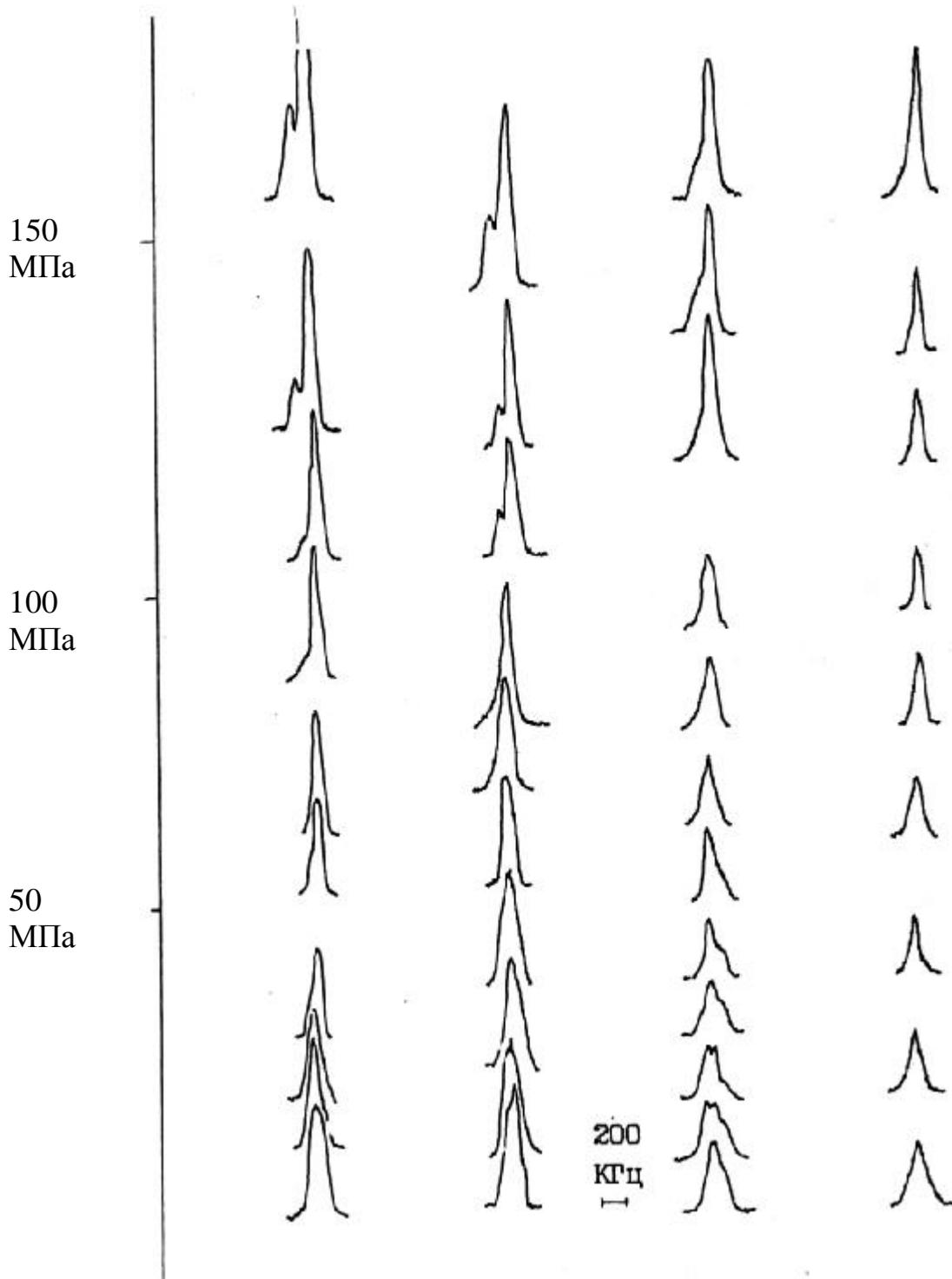
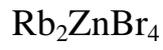


Рис. 4.29. Изменение спектральной формы линий типа F9-N9 вблизи T_C .

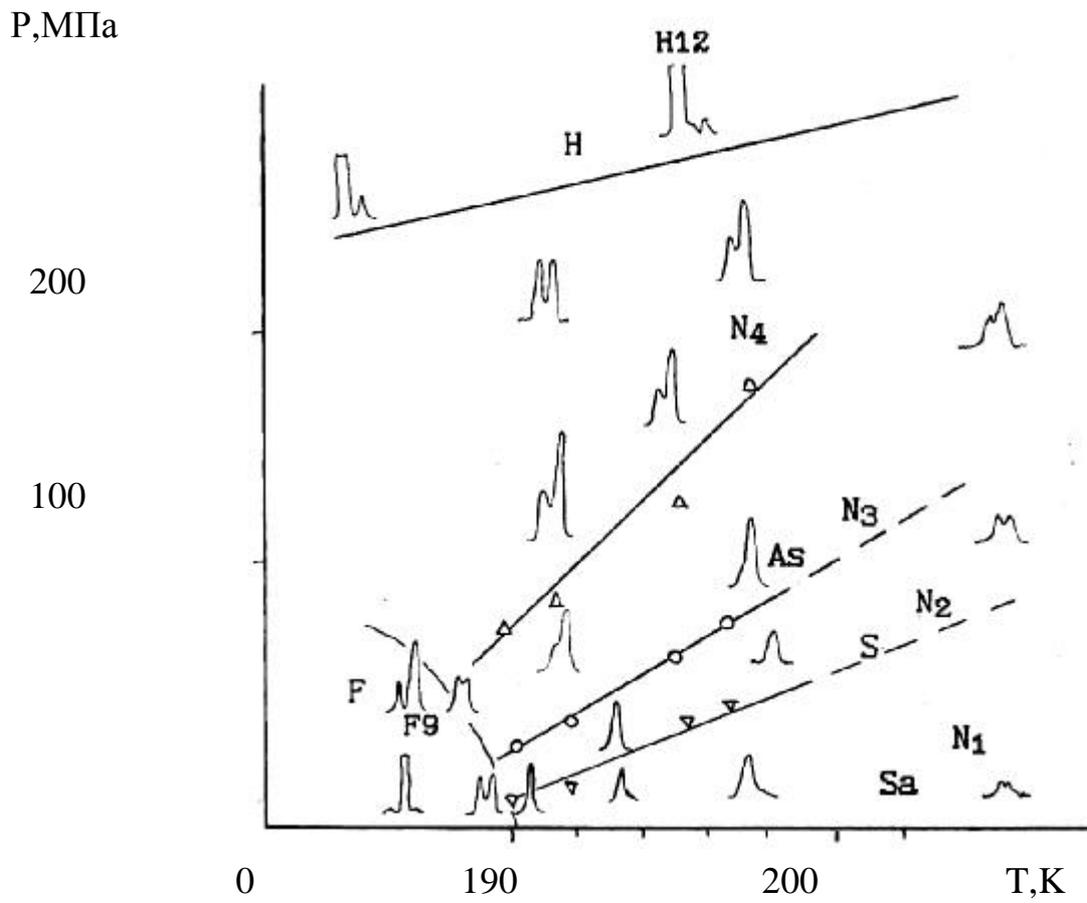
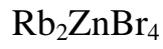


Рис.4.30. P-T области с разной степенью асимметрии линии F9-N9-H12.

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 $\frac{\partial P}{\partial T}$.

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 J_c переходе общий вид спектра в очень узкой окрестности перед T_c (2, 3К, 60МПа) отличается от атмосферного. Наряду с линиями ЯКР типа N, зафиксированных при атмосферном давлении (которым мы присвоили здесь индекс N_1), -отмечаются другие линии, которые мы обозначим индексом N_2 , 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 N_1 и N_2 . При увеличении давления интенсивности линий группы N_2 увеличиваются, а интенсивности линий группы N_1 , 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 N_1 и N_2 , Рис.4.34(а-з).

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 N_4 . Характерными особенностями изменений являются: а) оформление асимметричного

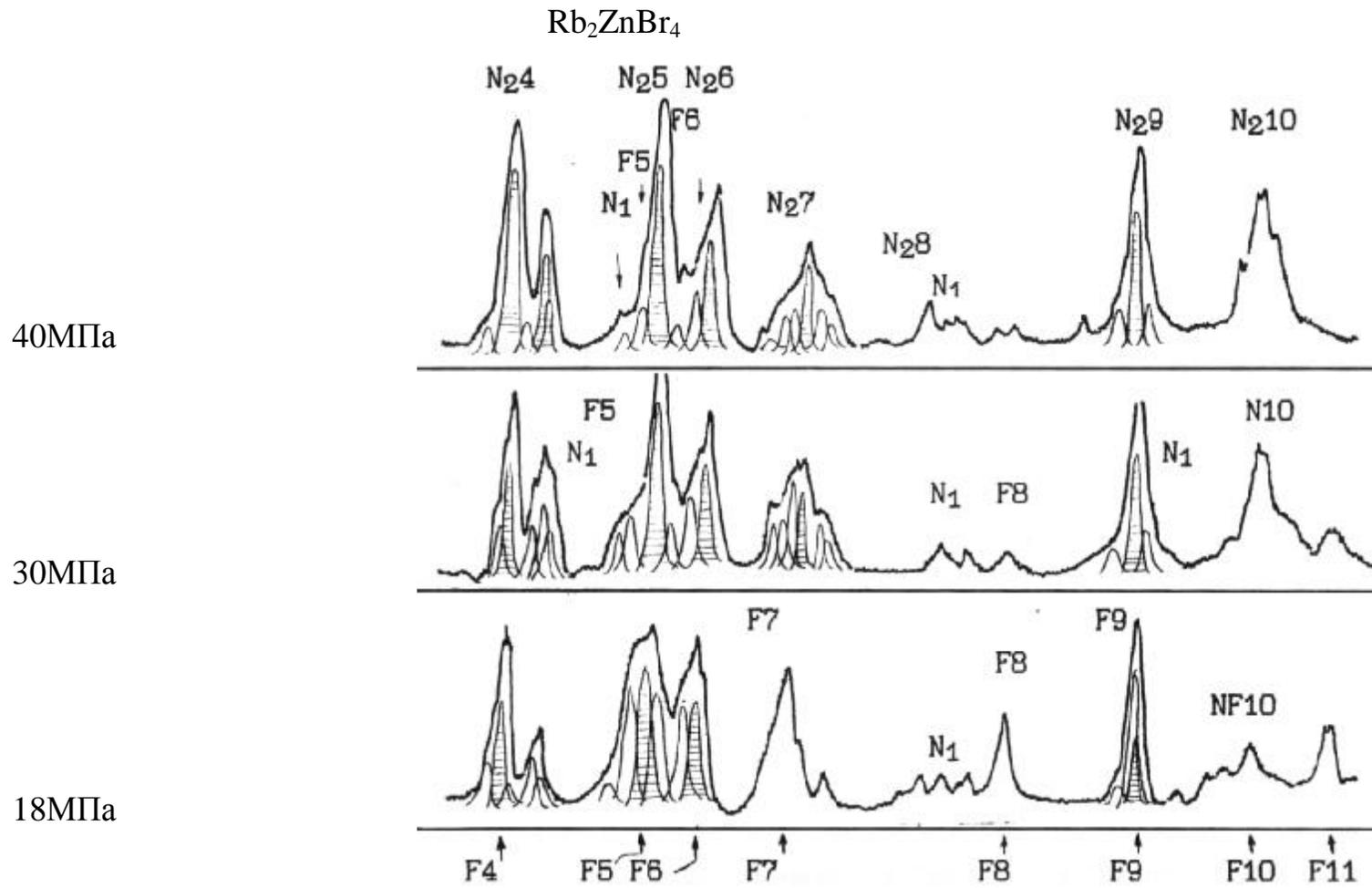


Рис.4.32. Анализ изменения формы спектра ЯКР Вг вблизи атмосферного давления при $T=189,5\text{K}$.

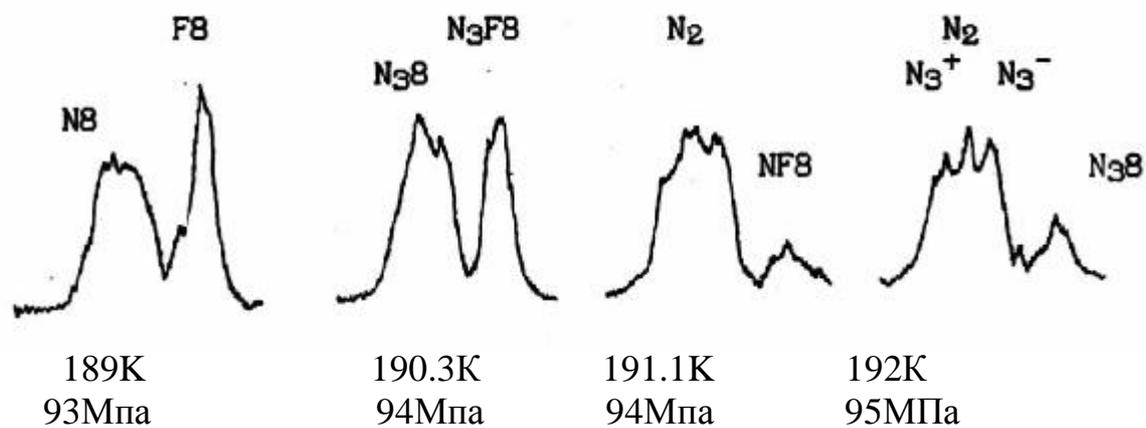
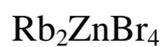


Рис.4.33. Изменение линии спектра ЯКР N9-F9 при изменении температуры.
P=100МПа.

крыла линии N9 ($n=68,98$ МГц), 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 N₄⁺9. Заметно изменяются другие спектральные распределения (Рис.4.34с-ч). Выше Р-Т линии, отделяющей область N₃ от области обозначенной нами как N₄, 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 Н (см. §4.2) Отслеженная тонкая структура спектра ЯКР и отмечаемые аномалии в его изменении в области температур $190 < K < 210$ К, позволяют выделить на Р-Т диаграмме фазы N₁, N₂, N₃, N₄, 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 Р-Т 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 Rb₂ZnBr₄ той же серии кристаллизации. На базе реактора международного научного центра Орсе (Франция), были выполнены измерения положения волнового вектора q_d в Р-Т области его эволюции в F и Н фазы, методом нейтронской дифракции [119].

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

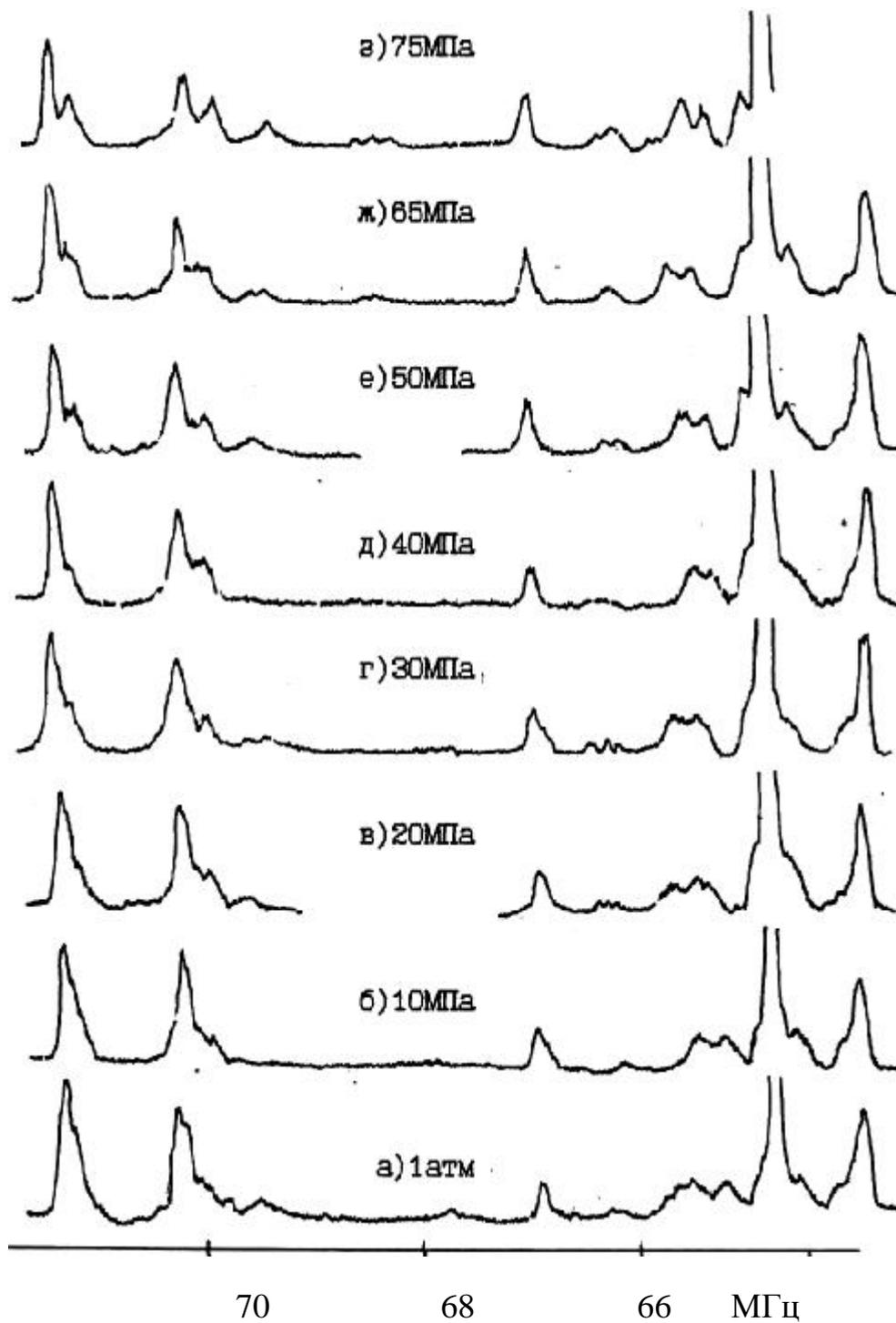
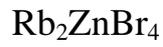


Рис.4.34а-з. Подробное изменение полного спектра ЯКР при $T=194\text{K}$ и давлениях от 1 атм до 75 МПа.

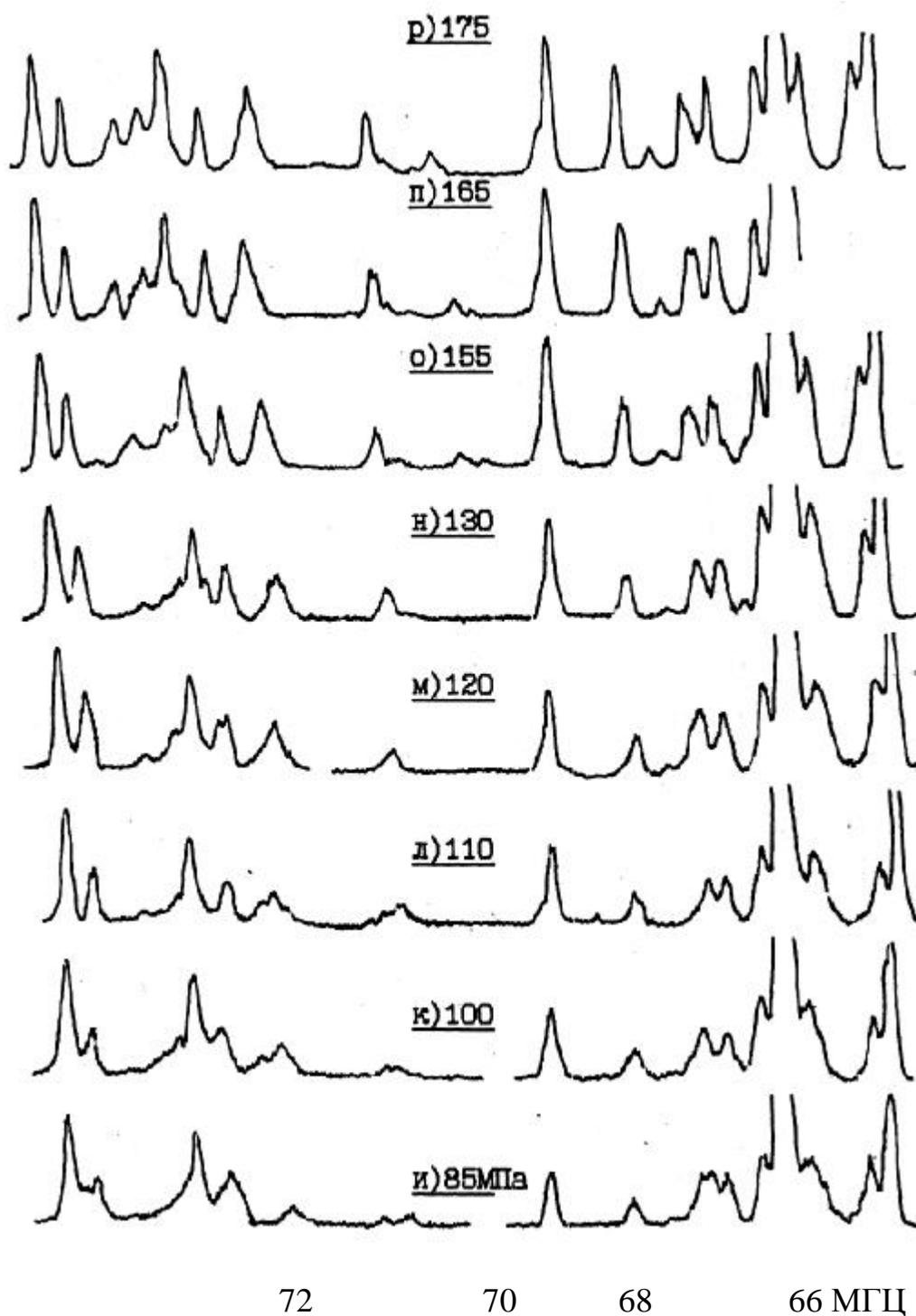
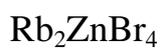


Рис.4.34и-р. Подробное изменение полного спектра ЯКР при $T=194\text{K}$ и давлениях от 85 до 175 МПа.

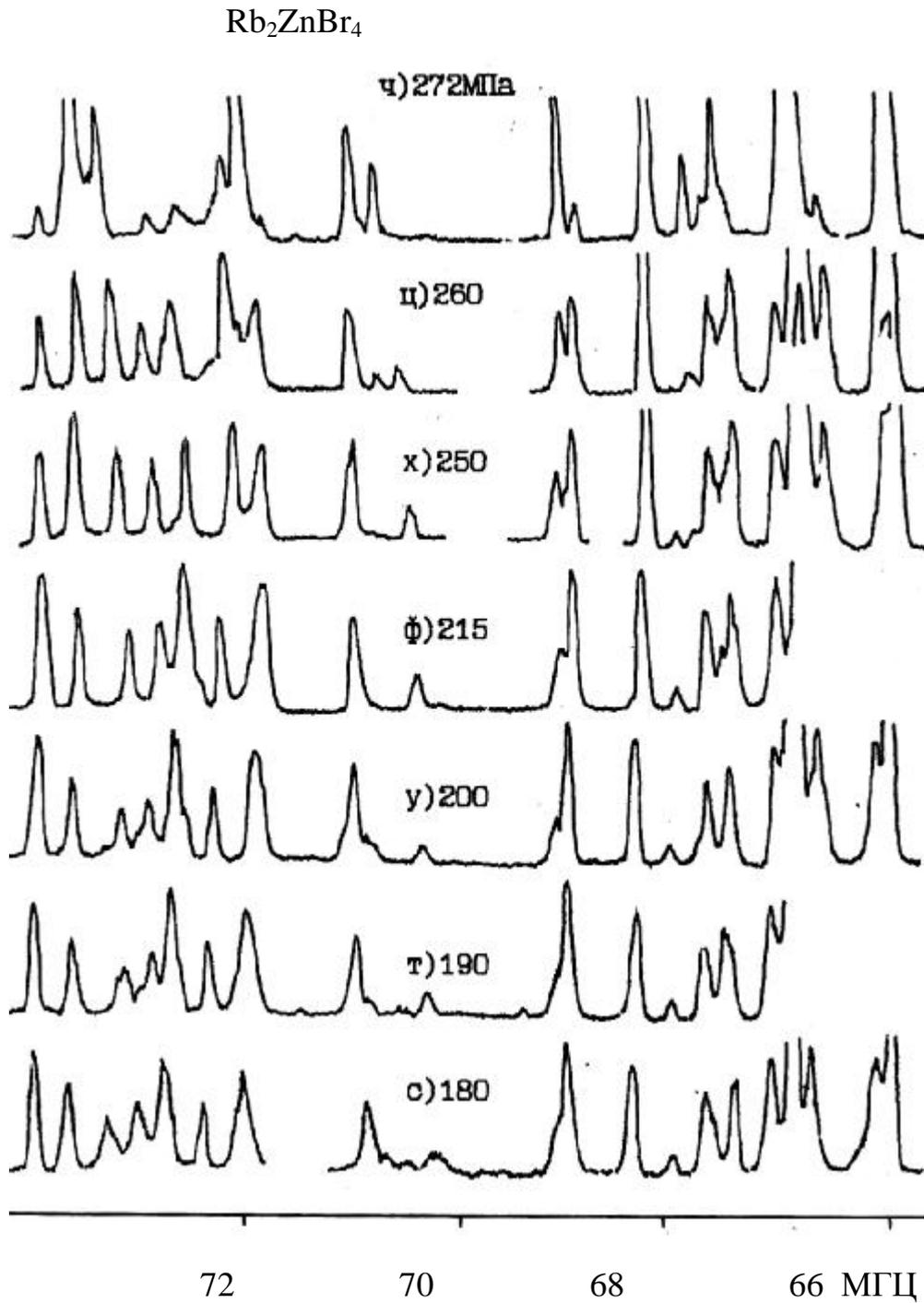


Рис.4.34с-ч. Подробное изменение полного спектра ЯКР при $T=194\text{K}$ и давлениях от 185 до 300 Мпа

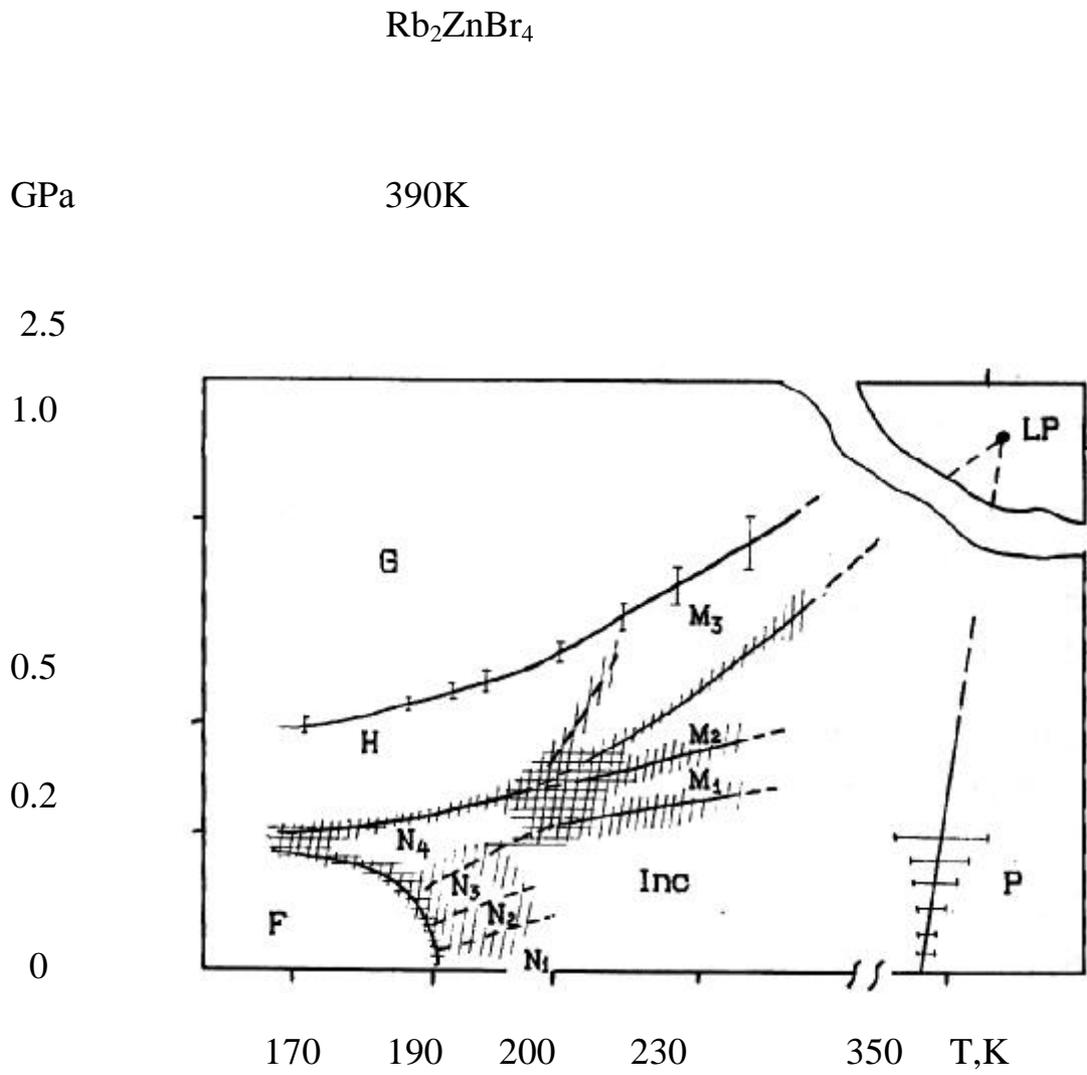


Рис.4.35. Общий вид фазовой диаграммы Rb_2ZnBr_4 по данным ЯКР Вг.

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

При повышении давления, был подтвержден, обнаруженный нами ранее [115], lock-in 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 J_c 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 T_c 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 0,1 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 $P \approx 1$ 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 $T=273K, P<300MPa$) и незначительное увеличение q_d при понижении температуры (от 0,2017(5/17) до 0,300 при $P \gg 1.0MPa, 273 < T < 200K$). По данным ЯКР и авторами «нейтроновских» измерений [119] была сконструирована фазовая P-T 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 P-T линиями между фазами F « N и N « N 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, P- T линий, разделяющих области фаз высокого порядка.



P, кб

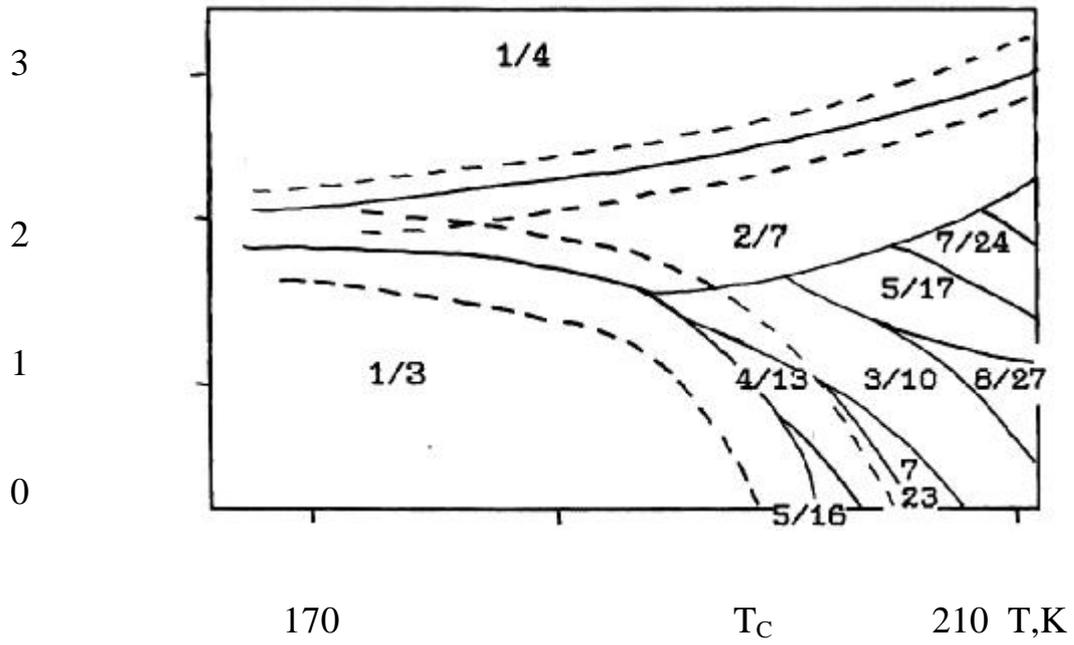


Рис. 4.36. Схема фазовой диаграммы Rb_2ZnBr_4 вблизи T_c из анализа нейтрондифракционных данных.

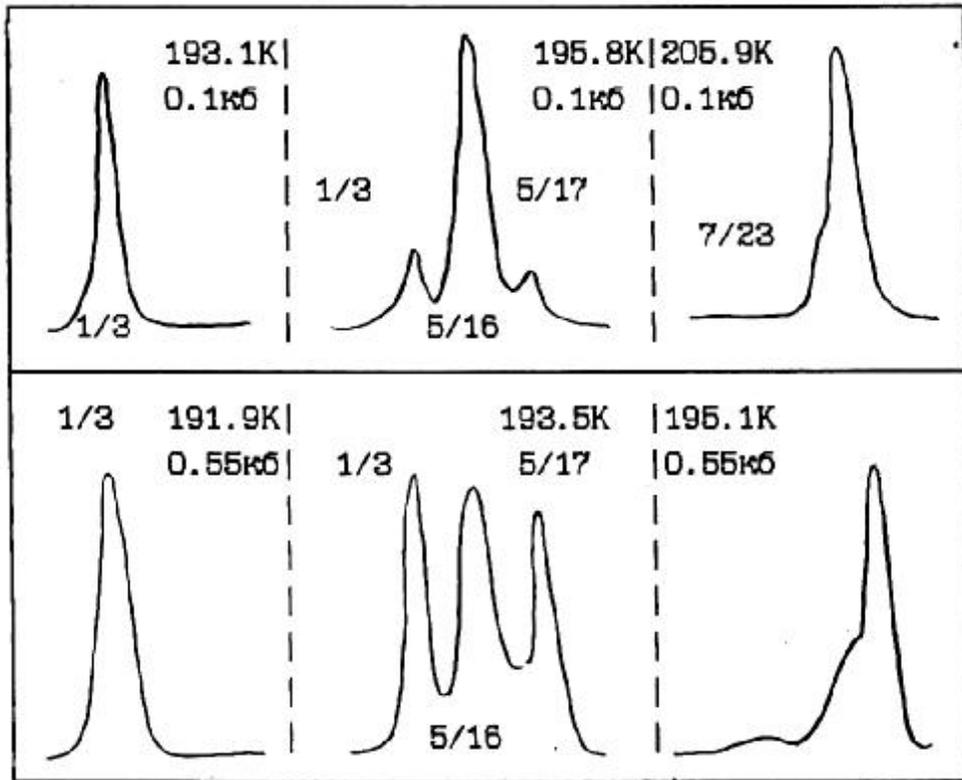
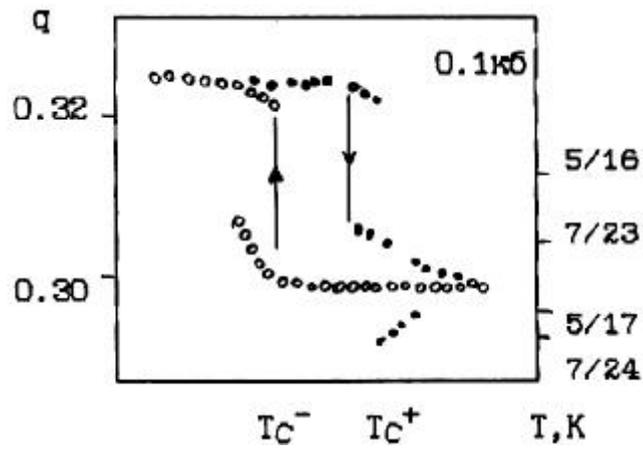


Рис. 4.37. Профили рассеяния и изменение положения спутников по данным нейтронного рассеяния.

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

В заключении мы представим обобщенную экспериментальную Р-Т диаграмму Rb_2ZnBr_4 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 $\langle 12 \rangle$ (один вверх, два вниз), $q_d=1/4-\langle 121 \rangle$, $q_d=5/17-\langle 1121212(12)^2 \rangle$; $q_d=3/10-\langle 112(12)^2 \rangle$ и т.д. Если на этой диаграмме провести штриховую линию, как указано на Рис.4.38а, и соотнести ее с экспериментальной шкалой температуры при атмосферном давлении, то, 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 P_{NL} , в структуре с симметрией ряда $Pnma$, 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),

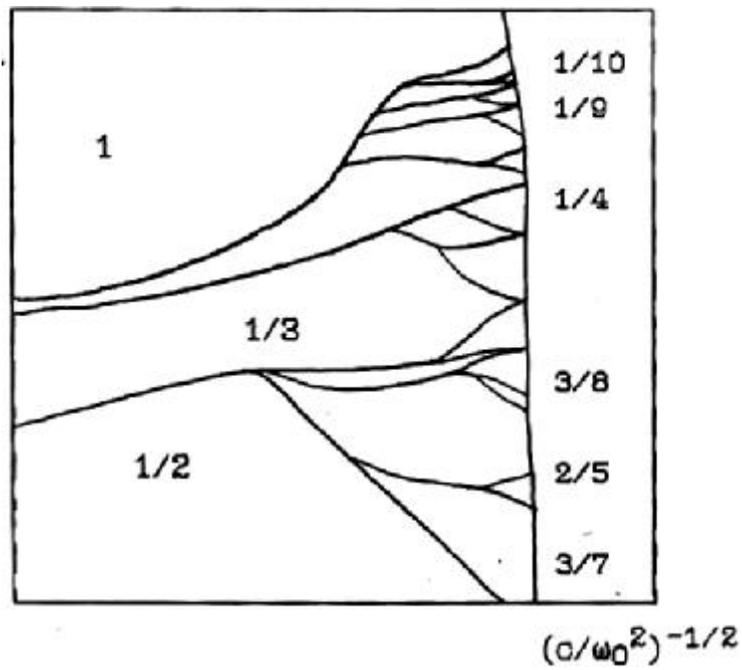
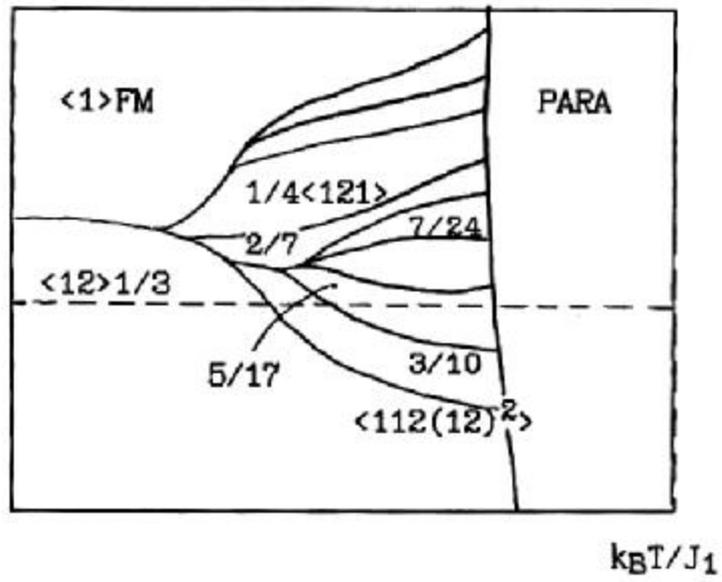


Рис.4.38.

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

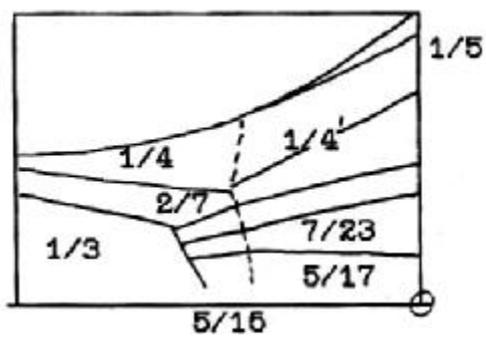
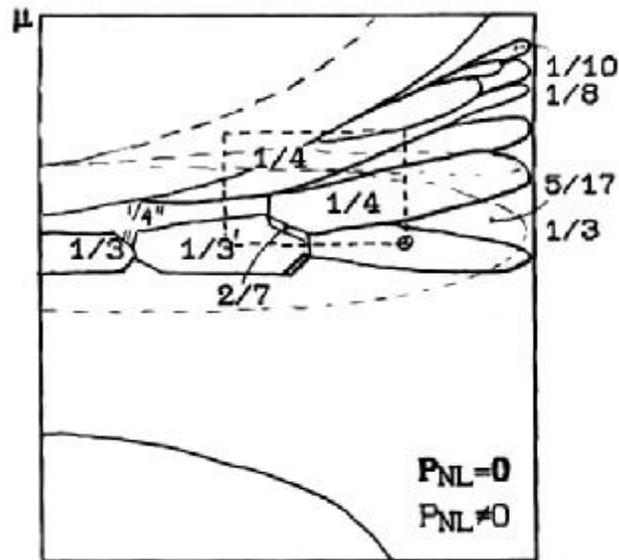


Рис.4.39. Теоретическая фазовая диаграмма поляризационной модели Обри [12].

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, H_2 -связями, ядерной изотопией, а также наличием в кристалле прослоек или поверхностных фаз другой структуры. Опуская, однако, обсуждение неэргодического [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 трехмерных ANNNI моделях [13]. Если, например, энергия системы близка к случаю утроения элементарной ячейки (или $j \gg \rho/3$), то структура в среднем является топологическим сочленением солитонов 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 несоизмерности 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, несоизмерная фаза стабильна. При увеличении расстояния между солитонами, отталкивающее взаимодействие между ними не может преодолеть пиннинг решетки и наблюдается мягкий хаотический режим. При значительном превышении несоизмерного 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 увеличиться, а несоизмерная фаза станет состоянием включающим несколько длиннопериодических фаз. Так, например, вместо фазы $q=2\rho/4(1-qd)$ 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 $j = j \pm Dj$ близкого к $\rho/4$. При этих четырех длиннопериодических будут существовать две хаотические фазы. При уменьшении величины волнового вектора числа энергетически близких фаз будет увеличиваться. Каждая несоизмерная фаза будет представлена набором хаотических и длиннопериодических фаз. В этом случае должен наблюдаться сглаженный (incomplete) режим Devil's staircase', в отличии от чисто хаотического режима, где волновой вектор изменяется согласно классическому (smooth) режиму Devil's staircase'. В этом случае (для больших значений периода несоизмерности) истинно несоизмерная 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 (Рис.3.14). Между слоями $z=1/4$ 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 A и одним из атомов X 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 n -ом слое на угол j_n и представлена в форме аналогичной дискретной j^4 задачи в ANNNI модели [120]:

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

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 j^4 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 нейтронного, 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 N_4 фазе Rb_2ZnBr_4 ячейка кристалла имеет размер 14 постоянных решетки, то она может иметь подструктуру составленную из двух фрагментов с длиной в $3a_0$ и двух в $4a_0$ 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 $3a_0$, например, из одного тетраэдра в левом и двух в правом положении, а субячейку $4a_0$ из двух левых и двух правых последовательно расположенных тетраэдров. Тогда ячейка $14a_0$ может быть представлена пятью способами (основные решения) последовательного положения двух подъячеек $3a_0$ и двух подъячеек $4a_0$. 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 попытаться 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 Rb_2ZnBr_4 под давлением в широкой температурной области от T_i до 230K 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 ($\gg 5/17$), видят только периодичность структуры. В области T_c перехода в F фазу длиннопериодическое поведение превалирует над хаотическим. А при повышении давления к фазе H, 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 $\gg 1/3$ и $\gg 1/4$. Фазы N есть смесь длиннопериодических фаз с небольшой примесью хаотических. При повышении давления в области J_c и M фаз, число энергетически эквивалентных наборов длиннопериодических и хаотических 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 $M_1 \leftarrow M_2$ происходит изменение волнового вектора q_s хаотической структуры $1/4$ к $1/5$ или $1/6$ через промежуточное значение типа $q_s \gg 0.222 \gg 1/4-d$. Поэтому методами дифракции здесь возможно наблюдение еще одной узкой фазы, как предсказывается моделью Обри [12] и было зарегистрировано в $(\text{NH}_4)_2\text{ZnCl}_4$ [47,50] и $(\text{NH}_4)_2\text{ZnBr}_4$, (Рис.1.6).

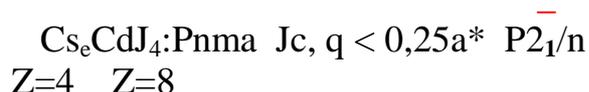
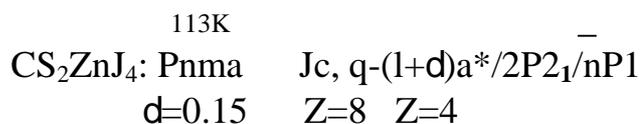
Форма резонансной линии в области несоразмерной фазы может отражать определенный тип смешанного между состояниями $q_d \gg 1/4$ и $q_d \gg 1/3$ нелинейного решения.

Таким образом, сравнение теоретических фазовых диаграмм, с P-T 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 наличие в Rb_2ZnBr_4 взаимодействий, расстраивающих пространственную 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 электронных 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 пространственно-неоднородных нелинейных электрических вкладов может существенным образом изменить подход в описании формы резонансных спектров в соединениях семейства A_2BX_4 . 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 A_2BX_4 (Табл.4.1).

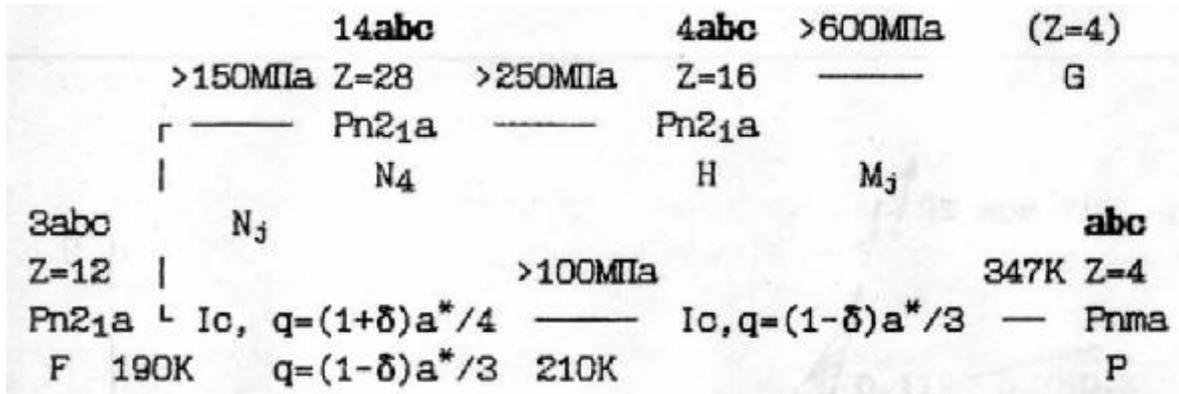
С точки зрения кристаллохимии, относительные величины радиуса катиона А соединения A_2BX_4 можно условно разделить на две группы. В первой группе, с крупным катионом Cs, наблюдается следующая последовательность преобразования структур:



В Cs_2CdJ_4 , CS_2CdBr_4 последовательности преобразования структур и величина q_d в Jc близки к таковым для CS_2CdJ_4 . Во второй группе, со средним и малым радиусом катиона, наблюдается иная последовательность преобразования структуры, характеризующаяся низкотемпературной фазой с пространственной группой $\text{Pn}2_1\text{a}$, но с разной кратностью объема элементарной ячейки относительно высокотемпературной. Так для Rb_2ZnBr_4 под давлением имеем:

Таблица 4.1. Характер модуляции и эволюции структуры в кристаллах семейства A_2BX_4 от структуры типа $b-K_2SO_4$.

| | | | | | |
|------------------------------|-------------------------------|---|------|-----------------------|---|
| K_2SeO_4 (Pnma) Z=4 | 129K | Jc, $q=(1-\delta)a^*/3$ Σ линия | 93K | \longleftrightarrow | Pn2 _{1a} |
| K_2ZnCl_4 (Pnma) | 553K | Jc ($0,3233 < q < 0,330a^*$) | 403K | \longleftrightarrow | Pn2 _{1a} Z=12 |
| | | | 145K | \longleftrightarrow | P11a или Aa11 Z=24, 1/2 (b^*+c^*) |
| Rb_2ZnCl_4 (Pnma) Z=4 | 302K | Jc ($0,3233 < q < 0,3283$) | 189K | \longleftrightarrow | Pn2 _{1a} Z=12 |
| | | | 74K | \longleftrightarrow | P1a1 или Aa11 Z=24 |
| Rb_2ZnBr_4 (Pnma) | 347K | Jc ($0,295 < q < 0,3310$) | 200K | \longleftrightarrow | Pn2 _{1a} Z=12 |
| Z=4 a, b, c | | *3a, b, c; Σ | 108K | \longleftrightarrow | Pn2 _{1a} утроение 3a, b, c |
| | | | 80K | \longleftrightarrow | P1c1 Pn2 _{1a} Z=12 |
| | | | 50K | \downarrow | 3abc |
| Cs_2CdBr_4 Pnma | 252K | Jc [$q \approx 0,15a^*$] Г-точка Л-линия | 237K | \longleftrightarrow | P2 _{1/n} Z=4 |
| | | | 156K | \longleftrightarrow | P1 |
| Cs_2HgBr_4 | 243K | Jc [$q \approx 0,15a^*$] Г-точка | 230K | \longleftrightarrow | P2 _{1/n} Z=4 |
| | | | 165K | \longleftrightarrow | P1 Z=4 |
| | | | 84K | \longleftrightarrow | P1 Z=8 |
| $(NH_4)_2ZnCl_4$ Pnma | 402K | | 365K | \downarrow | Pn2 _{1a} Z=16 |
| | | | 276K | \longleftrightarrow | P112 ₁ Pn2 ₁₂ Z=16 |
| | | | 271K | \longleftrightarrow | Jc ($q=2/7a^*$) Σ |
| | | | 266K | \longleftrightarrow | Pn2 _{1a} Z=12 |
| | | | 80K | \downarrow | 55K |
| | | | | | триклин. |
| $(NH_4)_2ZnBr_4$ Pnma Z=4 | 428K | | 222K | \longleftrightarrow | Pn2, a Z=16 |
| | | | | \longleftrightarrow | Jc ($q=2/7a^*$)? Pn2 ₁₂ |
| | | | 218K | \longleftrightarrow | Pn2 _{1a} Z=12 |
| $(TMA)_2ZnCl_4$ Pnma Z=4 | 296K | Jc ($q=(2/5+\delta)a^*$) $q \approx 0,42a^*$; | 200K | \longleftrightarrow | Pn2 _{1a} ($q=2/5a^*$) Z=20 |
| | | | 275K | \longleftrightarrow | P2 _{1/n} Z=12 |
| | | | 168K | \downarrow | P12 _{1/c1} Z=4 |
| | | | 155K | \downarrow | P2 ₁₂₁₂₁ (Z=12) |
| $(NH_4)_2BeF_4$ Pnma Z=4 | 183K | Jc ($q=(1-\delta)a^*/2$) Z=12 | 177K | \longleftrightarrow | Pna2 ₁ (C_{2v}^9) удвоение по a |
| $NaNO_2$ | D _{2h} ²⁵ | Jc (q от 1/5 до 1/8...) | 107K | \longleftrightarrow | C _{2v} ²⁰ |
| $SC(NH_2)_2$ | Pnma | Jc (q от 1/7 до 0) | 108K | \longleftrightarrow | утроение |
| | | q от 0,141 до 0,115 | 218K | \downarrow | |
| | | | 193K | \longleftrightarrow | $q=1/9$ |
| | | | 191K | \longleftrightarrow | P2 _{1ma} |



Из сравнения величины изменения волнового вектора q_d в пределах несоизмерной 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 некоторых экспериментальных данных или их ограниченность, отмечается достаточная корреляция известных экспериментальных фазовых Р-Т диаграмм с обобщенной фазовой диаграммой, представленной на схеме Рис.4.40. При этом необходимо учитывать, что цезиевые соединения выделяются в подкласс, характеризующийся особой последовательностью преобразований симметрии, связанной с смягчением фононного спектра вблизи Γ точки зоны Бриллюэна, а остальные - в подкласс, - вдоль S линии.

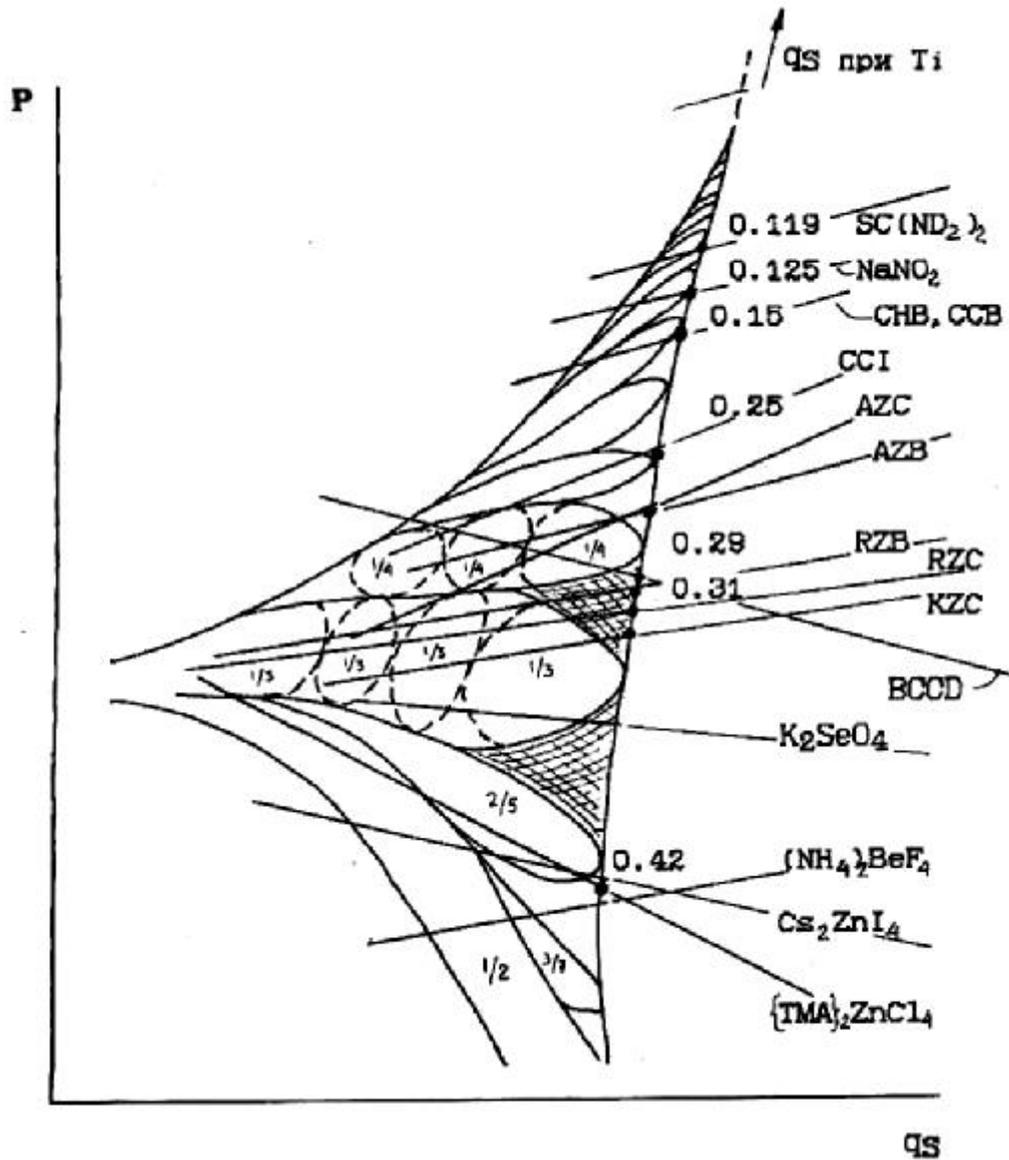


Рис.4.40. Сопоставление экспериментальных данных по изменению волнового вектора q_d в разных соединениях типа b - K_2SO_4 с теоретической фазовой диаграммой [12].

Основные результаты работы

1. Для прецизионных ЯКР исследований фазовых переходов созданы безградиентные термоприставки и камера высокого давления, обладающие оптимальным согласованием с приемной частью стандартного спектрометра квадрупольного резонанса.
2. Исследована последовательность фазовых переходов в Cs_2CdJ_4 . Впервые методом ЯКР обнаружена несоразмерная фаза в \mathbf{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 Cs_2ZnJ_4 . Методом ЯКР ^{127}J 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 $(\text{NH}_4)_2\text{ZnJ}_4$. По переходу $1/2 \llcorner 3/2$ ^{127}J обнаружено три фазовых перехода. Форма линий и особенности температурного поведения частот позволяют утверждать, что промежуточные фазы в кристалле $(\text{NH}_4)_2\text{ZnJ}_4$ являются несоразмерными.
5. Проведены температурные измерения времен T_{Q1} и T_{Q2} спиновой релаксации ядер ^{127}J . 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 . - $\mathbf{a} \llcorner \mathbf{b}$. Установлено, что \mathbf{b} -модификация в соединениях Cs_2CdJ_4 и Rb_2ZnBr_4 является метастабильной. Выяснены условия осуществления $\mathbf{a} \llcorner \mathbf{b}$ перехода.
7. Методом ЯКР построена и исследована фазовая P-T диаграмма Rb_2ZnBr_4 в области несоразмерной фазы до давлений более 1.0 ГПа. Обнаружены последовательности высокосимметричных и несоразмерно разупорядоченных фаз высокого давления. Интерпретация экспериментальных данных ЯКР в рамках "дьявольской лестницы" не противоречит дифракционным измерениям и теоретическим псевдоспиновым-ANNNI моделям несоразмерных фаз.

Заключение

Проведенные в работе исследования демонстрируют возможности импульсного метода ЯКР при изучении разупорядоченных 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 несоразмерными фазами.

На основе полученных данных о степени динамического и структурного упорядочения ядер \mathbf{B} 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.

Литература

1. Андерсон П., в кн.: Физика диэлектриков, под редакцией Сканави Г., М., Изд. АН СССР, 1960.
2. Iizumi M., Axe J.D., Shirane G., Shimaoka K., Physic Review., 1977, B15, 9, p.4392-4411, Structural Phase Transformation in K_2SeO_4 .
3. Yarnada N., Ikeda T., Ono Y., Incommensurately modulated structure of K_2SeO_4 , J.Physic.Soc.Jap., 1984, v.53, 8, P.2555-2574.
4. Френкель Я.И., Канторова Т., ЖЭТФ, 1938, т.8, стр.1340-1352 Взаимодействие атомов с кристаллической поверхностью.
5. Aubry S., Solitons and Condensed Matter Physics, ed. Bishop A.R. and Schneider T., Berlin, Springer-Verlag, 1979, p.264.
6. Axel F. and Aubry S., J.Phys C.: Solid. St.Phys., 1981, v14, p.5433.
7. McMillan W.L., Theory of discommensuration and commensurate-incommensurate CDW phase transition, Phys.Rev., 1976, B14, p.1496-1504.
8. Jassen T., Tjon J.A., Microscopic model for incommensurate crystal phases, Phys.Rev., 1982, B26, N6, p.3767-85.
9. Frank F.C., Vander Merwe T.H., 1949, Proc.R.Soc., 198, p.205-216; A ground states of the 1D Ising model for sine potentiale.
10. Currie J.F., Trullinger S.E., Bishop. A.R., Krumhansl J.A., Numerical Simulation of Sine-Gordon dynamics in the presence of perturbation.
11. Yamada Y., Fujii Y., Hatta I., J.Phys.Soc. Japan, 1968, v.24, p.1053-1058.
12. Aubry S., Axel F., Vallet F., Devil's staircase and Manhatan profile in an exact model for an incommensurate structure in an electric field, J.Phys C.: Sol.St.Phys., 1985, 018, p.753-788.
13. Bak P., Commensurate phases, incommensurate phases and devil's staircase, Rep.Prog.Phys., 1982, v.45, p.587-629.
14. Bak P., J.von Boehm, Ising model with solitons, phasons and "devil's staircase", Phys.Rev., 1980, VB21, 11, p.5297-5308.
15. Ковалев О.В., Неприводимые и индуцированные представления и сопредставления федоровских групп., М., Наука, 1986, 386 с.
16. Wolf P.M. de; Jansson T., Janner A., Crystal Structure with a One-Dimensional Modulation, ActaCryst., 1981, A31, p. 625-63.
17. Grim H., Neutron scattering studies of improper ferroelectric and incommensurate phase transitions, Ferroelectrics, 1980, 24, p.229-236.
18. Muralt P., Arend H., Altermatt D., Chopuis G., Ferroelectricity in organic-inorganic double halides, Ferroelectrics, 1984, v.56, pp.7-12,
19. Брус А., Паули Р., Структурные фазовые переходы., V., Мир, 1984.
20. Armstrong R.L., Displacive order-disorder crossover in perovskite and antiferroite crystals undergoing rotational phase transitions., Progress in NMR spectroscopy, 1989, v.21, p.151-173.
21. Blinc R., Dolinsek, Zalar B., NMR Determination of the Order Parameter in proton and deuteron glasses., 17th Congress Ampere, Novosibirsk.
22. Берсукер И. Б., Теория вибронного взаимодействия, М., изд. Наука, 1984г.
23. Сёмин Г.К. какой-то иностранный журнал.

24. Гречишкин В.С. Ядерные квадрупольные взаимодействия в твердом теле., М..Наука, 1973.
25. Ландау Л.Д. Лифтиц Е.М., Теория поля., М..Наука, 1970
26. Сафин И.А., Осокин Д.Я., Ядерный квадрупольный резонанс в соединениях азота, 1977, М..Наука.
27. Borsa F., Higamonti A., Quadrupole effects in high magnetic fields and static and dynamic oritioal phenomena at structural phase transitions, J. of Magn. Resonance, 1975, 20, p. 232-58.
28. Toyama M., Relative Intensities of Zeeman Components in NQR Spectrum, J.Phys.Soc. Jap., 1956. V. 14, 12, p. 1727-1738.
29. Леновенко, Исследования передаточных функций регенеративных и суперрегенеративных детекторов ЯКР, кандидатская диссертация, Львов, 1979.
30. Айбиндер М.Е., Гречишкин В.С., в сб. "Радиоспектроскопия", N 5, Пермь, ПГУ, 1969, стр. 109-115, о влиянии параметра асимметрии на квадрупольное спиновое эхо.
31. Mims W.B., Envelope Modulation in Spin-Echo Experiments, Phys.Rev., 1972, v.5, 7, p.2409-2419.
32. Сапожников Ю.Е. Исследование асимметрии тензора ГЗП на ядрах со спином $I=3/2$ импульсным методом ЯКР, кандидатская диссертация, Уфа, 1982.
33. Blinc R., Magnetic resonance and relaxation in structurally incommensurate system, Phys.Reports, 1981, v.79, 5, p.331-398.
34. Blinc R., Aleksandrova I.P., Chaves A.S., Milia F. Rutar V., Seleger J., Topic B., Zimmer S., NMR Lineshape and- phase solition effects in incommensurate Rb_2ZnCl_4 , J.Phys.C.: Sol.St.Phys., 1982, 15, p.547-563.
35. Blinc R., Seleger J., Zimmer S., NMR in incommensurate systems: non-local effects, J.Phys.C.:Sol. State phys., 1985, v.18, p.2313-2330.
36. Москалев А.К., Белоброва И.А. Александрова И.П., Применение метода ЯКР при исследовании несоизмерных сверхструктур на примере фазовых переходов в Rb_2ZnCl_4 , ФТТ, Т.20, 1978, стр. 3288-93..
37. Milia F., Kind R., Slak J., Phys Rev., 1983, B27, p.6622-6668, The Phase Transitions in K_2ZnCl_4 .
38. Belobrova I.A., Aleksandrova I.P. .Moskalev A.K., Br NQR in the incommensurate phase of Rb_2ZnBr_4 , Phys Stat.Sol.(a), 1981, v.66, P.K17-20.
39. Aleksandrova I.P., Moskalev A.K., Belobrova I.A., NQR Investigation of the commensurate-incommensurate phase transitions in $RbZnCu$ and $(NH_4)_2ZnCl_4$, J.Phys. Soc. Japan, 198S, v.49, Suppl.B, p.86-89.
40. Безносиков Б.В..Александров К.С. .Кристаллохимия и прогноз структур соединений A_2BX_4 , Красноярск,1983, Институт физики, препринт N 243.
41. Iton K., Hinasada A., Matsunaga M., Nakamura E., Disordered Structure of Rb_2ZnCl_4 in the Normal Phase, J.Phys. Soc. Jap., V.52, 4, p.664-70.
42. Втюрин А.Н., Шкуряев П.Г., Особенности динамики решетки несоизмерных сегнетоэлектриков типа A_2BX_4 , Изв. АН СССР, Сер.физ., 1983, 47, 4.
43. Семин Г.К. .Бабушкина Т.А..Якобсон Г.Г., Применение ЯКР в химии, Л., Изд.Химия, 1972.
44. Scaife D.E., Halogen NQR in Tetrahedral Halogen Complexes of Zinc, Aust.J.Chem., 1971, v.24, p:1315-23.
45. Asker W.J., Scaife D.E., Watts J.A., Halogen NQR and Structural Relationships in

some complex halides of zink and cooper, Aust. J.Chem., 1972, v.25, p.2301-9.

46. Сёмин Г.К., Алымов И.М., Бурбело И.М., Пахомов В.И., Федоров П.М., Изучение методом ЯКР фазовых переходов и особенности структуры кристаллов Cs_2HgBr_4 . Изв. АН СССР, Сер. физ., 1978, т.42, 10, стр.2095.

47. Makita Y., Sato T., Ichikawa M., Osaka T. J.Phys.Soc.Jap., 1982, v.51, p.3409; J.Phys.Soc.Jap., 1983, v.52, p.3297; Jc-Com Phase Transition in $(NH_4)_2ZnY_4$ (Y=Cl,Br). {X-ray}

48. Plesko S., Kind R., Arend H., A new structural phase sequence with incommensurate phases in A_2BX_4 Halides, Phys. St. Sol. (a), 1980, v.61, p.87.

49. Moskalev A.K., Belobrova I.A., Zherebtsova L. I., Aleksandrova I.P., Ferroelectric Phase Transition in $(NH_4)_2ZnBr_4$, IPhys. stat.sol.(a), 1980, v.72, p.K19-21.

50. Toshio O., Masuru K., Yasukary; J.Phys.Soc.Jap., 1982, v.55, 11, p.3409-12, Phase Transitions In $(NH_4)_2ZnCl_4$ and $(NH_4)_2ZnBr_4$.

51. Veda T., Iida S., Terauchi H., X-ray study on the successive phase transition in Rb_2ZnBr_4 , J. of Phys Jap., 1982, v. 61,12, p.3953-57.

52. Blinc R., Dolinsek J., Prelovsek P., Hamano K., Phason Qap in Substitutionaly Disordered Incommensurate Systems, 1982 (preprint).

53. Denoyer F., Moudde A.M., Currat R., Vettier C, Bellamy A., Lambert M., Effect of hydrostatic pressure on modulated structures in thiourea, Phys.Rev., 1982, B25, 3, p.1697-1702.

54. Hornreich R.M., Luban, Stritman S., Phys.Rev. Lett., 1975, v. 35, p.1678.

, 55. Marion G., Almailrac., Ribet M., Steigcnberger V., Vettier C, Temperature-pressure phase diagram of deuterated tetramethylammonium tetrachlorozincate, J.Physique, 1984, v.45, p.929-938.

56. Baisa D., Bondar A., Gordon A., Maltsev S., Phys.Stat.Sol., 1979, v.93. p.805, Phase Diagram of Ar_3AsSe_3 by NQR Method.

57. Мальцев С.В. .Исследование динамики решетки и структурных фазовых переходов в кристаллах галогенатов и халькогенатов методом ЯКР, 1979, Львов, кандидатская диссертация.

58. Kudo S., Ikeda T.; J.Phys.Soc.Jap., 1981, v.50, 3, 733-4; Hydrostatic Pressure Effect on the dielectric properties of K_2SeO_4 ; 58a. Press W., Phys.Rev., 1980, B22, p.332-334.

59. Gesi K., Effect of hydrostatic pressure on the normal-incommensurate-ferroelectric transitions in Rb_2ZnCl_4 , Rb_2ZnBr_4 , K_2ZnCl_4 , Ferroelectrics, 1985, v.63, p.413-421.

60. Unruh H.-G., Pinning effects in incommensurately modulated structures, J.Phys.dSol.St.Phys., 1983, v.16. p.3245-3255.

61. Jamet J.P. and Lederer P., Observation of new memory effect in a modulated structure, J.Physique letters, 1983, V.44, p.L257-64.

62. Nattermann T., Nucleating, pinning and hysteresis effects at the I-C transitions, j.Phys.C: Solid Stat.Phys., 1985, 18, p.5683-5696.

63. Prelovsek D., Rice T.M., Nucleation processes in the .charge density wave state of $2H-TaSe_2$, J.Sol id Stat.Phys., 1983, v.16, p.6513-6530.

64. Фаррар Т., Беккер Э., Импульсная фурье спектроскопия ЯМР, М., Мир, 1973.

65. Батыгин В.В., Топтыгин И.М., Сборник задач по электродинамике, М. Наука, 1970.

66. Немцов М.В. Шамаев Ю.М., Справочник по расчету катушек индуктивности, М., Энергоиздат, 1981, стр.106.

67. Цейтлин Л.А., Индуктивность проводов и контуров, Л.-М., 1950
68. Каден Г., Электромагнитные экраны в высокочастотной технике связи, М.-Л. Гооэнергоиздат, 1957.
69. Quilichini M. Compared Raman study of phase transitions in Rb_2ZnCl_4 , Rb_2ZnBr_4 and K_2SeO_4 J.Physique, 1982, v.43, p.787-793.
70. Sekine T., Takayma M., Raman-scattering study of Successive Phase Transitions in K_2ZnCl_4 , J.Phys.Soc.Jap., 1986, V.II, p.3903-3917.
71. International tables for X-ray Crystallography, edited by N.F.M. Henry and K.Lonsdal, Birmingham, 1969, Kynoch Press.
72. Hamano K., Ema K., Hirotsu S., Ferroelectrics, 1981, v.36, p.343.
73. Sawada S. Yamaguchi T., Syiroishi Y. Yamamoto; J.Phys. Soc. Jap., 1981, v.50, p.3677, The dependence of phase transition temperature from quality of crystal Rb_2ZnBr_4 .
74. Структурные фазовые переходы в кристаллах при воздействии высокого давления, Новосибирск, Наука, 1982, под ред. Александрова К.С.
75. Серебренников В. Л., Москалев А.К. Камера высокого давления для измерений ЯКР на спектрометре ИСШ-1, ПТЭ, 1977, N4, стр.183-185
76. Скрипичникова В.В., Поиск и исследование фазовых переходов в кристаллах типа $\text{b-K}_2\text{SO}_4$, Красноярск, 1984, дипломная работа
77. Флёров И.Н., Горев , Кот Л., Гранкина В.А. Калориметрические исследования фазовых переходов в ромбическом и моноклинном CS_2CdJ_4 , ФТТ, 1988, т.30, 7, стр.1948-51.
78. Aleksandrov K.S., Flerov I.N., Kokov I.T., Kruglik A.I., Melnikova S.V., Shemetov E.V., Successive phase transitions in CS_2CCl_4 crystal, Ferroelectrics, 1988, v.79, p. 137-140.
79. Shemetov E.V., Aleksandrov K.S., Aleksandrova I.P., Primak S.V. ^{127}J NQR study of the phase transition sequence In CS_2CdJ_4 , Phys.Stat.Sol.(a), 1987, v.104, p.K89-92.
80. Aleksandrova I.P., Primak S.V., Shemetov E.V., Krugiik A.I., Eli2aryev Yu. G., Successive phase transitions in CS_2CdJ_4 and CS_2ZnJ_4 . Ferroelectrics, 1990, v.105, p.177-181.
81. Shemetov E.V., Aleksandrov K.S., Aleksandrova I.P., Primak S.V., The ^{127}J NQR study of the phase transition in CS_2CdJ_4 , Xth Ampere summer school, Abstracts, Novosibirsk, 1987, p.247.
82. Shemetov E.V., Aleksandrova I.P., Primak S.V., J-127 NQR Study of Phase Transition in Cs_2CdJ_4 and Cs_2ZnJ_4 ; Xth International Symposium on NQR, Takayma, Japan, 1989, Abstracts.
83. Aleksandrova I.P., Shemetov E.V., Primak S.V., Krugiik A.I., Sucoesive phase transitions in CS_2CdJ_4 and Cs_2ZnJ_4 , 12th European Crystallographies meeting, Moscow, 1989, v.1, p.526.
84. Александрова И.П., Шеметов Е.В., Примак С.В., Круглик А.И., Исследование фазовых переходов в CS_2ZnJ_4 и Cs_2CdJ_4 , XII Всесоюзная конференция по физике сегнетоэлектриков, Ростов/Дон, 1989, т.1, стр.122.
85. Александрова И.П., Примак С.В., Шеметов Е.В., Круглик А.И., Последовательность фазовых переходов в Cs_2ZnJ_4 , ФТТ, 1991, т.33, 5, стр.1344-1349.
86. Arend H., Muralt, Plesko S., Altermatt, Halide Ferroelectrics, Ferroelectric, 1980, v.24, p. 297-3037.

87. Boguslavsky A.A., Zagorsky D.L., Semin S.K., ^{127}J NQR Phase Transition Study in CS_2ZnJ_4 and Rb_2ZnJ_4 , Xth International Symposium on NQR Spectroscopy, Tokayama, Japan, 1989, Abstracts, ПП4,
88. Богуславский А. А. Загорский Д.Л., Лотфулин Р.Ш., Пахомов В.И., Кириленко В.В., Семин Г.К. Исследование Cs_2HgJ_4 методом ЯКР ^{127}J , Ж.Неорганической Химии, 1989, т.34, 7, С.108Б-1087.
89. Lamba O.P., Patel M.V., Ram S., Chand P., Bist H.D., Raman scattering study of the phase sequence in A_2BX_4 halides., Solid State Commun., 1984, v.60, 11, p. 3535-36.
90. Gesi K., J.Phys.Soc. Jap., 1981, v.50, 11, p.3535-36, Dielectric Study on the Phase Transition in Cs_2ZnJ_4 .
91. Александрова И.П., Примак СВ., Елизарьев Ю.Г., Деновье Ф., Круглик А.И., Шеметов Е.В., Несоразмерная фаза в кристалле CS_2ZnJ_4 , Советско-польский семинар по сегнетоэлектричеству, Львов, 1990, Тезисы, стр. 219-220.
92. Semin G.K., Shemetov E.V., Moskalev A.K., ^{127}J NQR Study of phase Transitions in $(\text{NH}_4)\text{aZnJ}_4$, XII th International Symposium on NQR Spectroscopy, Zurich, Switzerland, 1993, Abstracts.
93. Perez-Mato J.M., Gaztelua F., Madariga G., Tello M.J., J.Phys.C: Solid Stat.Phys., 1986, v.19, p.1923-35, Symmetry-mode analysis of the ferroelectric phase in K_2SeO_4 .
94. Heine V., McConnell J.D.C., J.Phys.C: Solid Stat.Phys., 1984, v.17, p.1199-220, The origin of incommensurate structures in insulator.
95. Pfeffer L., Walstedt R.E., Bell, Temperature dependence of orthorhombic CDW parameters in 2M-TaSe_2 by ^{77}Se NMR, Phys. Rev Lett., 1982, v. 49, p. 1162-65.
96. McWhan D.B., Fleming R.M., in "Physics of solids under High Pressure", ed. J.S.Schilling and R.N.Shelton, (Amsterdam: North Holland), p.219-24, The evolution of the charge density wave CDW state of Zr-TaSe_2 under pressure, {p-t diagram, x-ray, neutrons}
97. Kadaba P.K., O'Reilly D.E., J.Chem.Phys., 1971, v.55, 12, p.5833; NQR frequencies and critical broadening of iodine in thermochromic Ag_2HgJ_4 and Cu_2HgJ_4 .
98. Nechtschein M., Devreux F., One Dimensional Spin diffusion in polyethylene $(\text{CH})_x$, Phys.Rev.Lett., 1980, v.44, 5, p.356.
99. Heritier M., Lederer P., Spin Polarons in g-Dimensional Quantum Crystals of fermions (^3He), Phys.Rev.Lett., 1979, v.41, p.1068.
100. Rong¹ A.O., Gernot Lingg, Schaack G., Zoller M., Ferroelectrics, 1990, v.105, p.391, p-T phase diagram of partially brominated betaine calciumchloride dihydrate $\{(\text{CH}_3)_3\text{NCH}_2\text{OOCaCl}_2\text{H}_2\text{O} - \text{BCCD}\}$.
101. Tentrup T., Siems R., Ferroelectrics, 1990, V.105, p.379, Interpretation of the DCCD-phase diagram within the frame of an ANNNI model with pseudo-spin-phonon-coupling.
102. Reynolds R.W., Boath L.A., Dynamic, intermediate and static Jahn-Teller effect in the spectra of E^g orbital states, Phys.Rev., 1976, B17, p. 473B-4754
103. Бондарь А.В., Рябченко СМ., Хахлан Л.Б., Релаксационные исследования ЯКР в Jo фазах Rb_2ZnBr_4 и CS_2HgBr_4 , <ИТ, 1988, т.30,8, стр.79-85
104. Janssen T., Tjon J.A., Bifurcation of Lattice structures, J.Phys. A: Math. Gen., 1983, v.16, p.673-696.
105. Rutar V., Milia F., Topic B., Rasing, ^{87}Rb Nuclear Magnetic Resonance evidence for solitons and polarons in RbOZnBr_2 , Phys.Rev., 1982, B24, 1, p.281

106. Чекмарев В.П., Петров М.П., Нерезонансное возбуждение системы ядерных спинов в кристаллах с большим динамическим сдвигом частоты ЯМР, ЖЭТФ, 1976, т.71, 1, стр.377.
107. Соколов А.И., Ренормализационная группа, критические явления и диаграммы состояния анизотропных систем, Москва, 1983, докторская диссертация
108. Александрова И.П., Шеметов Е.В., Серебренников В.Л., Исследование соразмерных и несоизмерных фаз Rb_2ZnBr_4 методом ЯКР под давлением, XII Всесоюзная конференция по физике сегнетоэлектриков, Ростов-Дон, 1989, т.1, стр.122.
109. Шеметов Е.В. Измерения спин-спиновой релаксации ядер ^{81}Br Rb_2ZnBr_4 в несоизмерной фазе, 1985, не опубликовано
110. Iizumi M., Gesi K., Incommensurate-commensurate phase transition in Rb_2ZnBr_4 , J.Phys.Soc. Jap., 1983, v.52,7, p.2526-2533
111. Shemetov E.V., Moskalev A.K., Semln G.K., Pressure-Temperature Phase Diagram of Rb_2ZnBr_4 by $^{79,81}Br$ NQR Method, XIIIth International Symposium in Nuclear Quadrupole Resonance Spectroscopy, Zurich, Switzerland, 1993, Abstracts
112. Aleksandrova I.P., Ith American-Soviet Symposium on Ferroelectricity, LISA, 1990, (printed in Ferroelectrics)
113. Александрова И.П., Преобразование структуры несоизмерной фазы в Kb_2PbBr_4 под давлением, 23 конгресс АМПЕРЕ, летняя школа Новосибирск-Шушенское, 1987
114. Aleksandrova I.P., in Magnetic Resonance and Related Phenomena, 24th Ampere congress, Poznan, Poland, 1988, p.21-33, NMR and NQR of Modulated systems Incommensurate phase? in the real crystals.
115. Александрова И.П., Шеметов Е.В., Серебренников В.Л., Исследование окрестности сегнетоэлектрического фазового перехода в Rb_2ZnBr_4 методом ЯКР под воздействием высокого давления, ФТТ, 1987, т.29,9, 2661-57.
116. Aleksandrova I.P., Shemetov E.V., Br-79,81 NQR Study of the Pressure-Temperature phase diagram of Rb_2ZnBr_4 , Xth International symposium on NQR spectroscopy, Такаума, Japan, 1989, Abstracts, III2.
117. Aleksandrova I.P., Shemetov E.V., Serebrennikov V.L., Pressure-Temperature Phase Diagram of Incommensurate Rb_2ZnBr_4 , XII-th European Crystallographic Meeting, Moscow, 1989, Abstracts.
118. Aleksandrova I.P., Shemetov E.V., Serebrennikov V.L., High Pressure Science and Technology, Proceedings XI AIRAPT International Conference, Kiev, Naukovs Dumka, 1989, v.i, A Study of Phase P-T Diagram of Rb_2ZnBr_4 by NQR Method.
119. Parlinski K., Aleksandrova I., Cura R., Neutron diffraction investigation of Rb_2ZnBr_4 in around T_c under pressure.
120. Janssen T., Jap.J.of Appl.Phys., 1985, v.Z4, Suppl. 24-g, p.747-49: Application of a Simple Model with Frustration to Incommensurate Crystal Phases in TMA-Compound and Biphenyl.
121. Selke W., Ising model with competing¹ interactions, Jap. J. of Appl. Physics, 1986, v. 24. Supplement, p.24-2
122. Bak P. and Pokrovsky V.L., Phys. Rev.Lett., 1981, v.47, p.958 Excitations in a discrete anharmonic lattice model.
123. Kosterlitz J.M., Nelsen D.R., Fisher M.E., Bicritical and tetra-critical points in anisotropic systems, Phys.Rev.B, 1976, v.13, N24 p.412-432.

124. Edwards S.F., Anderson P.W., J.Phys.Rev'Letters, 1975, v.35, p.1972
125. Шеметов Е.В., Полиморфизм в K_2ZnBr_4 и др. (неопубликованные данные), 1991
126. Thieret T.E., McNairy J., Kraft K., J. of Magnetic resonance, 1980, v.39, p.K03-fi; Correction of lineshape distortions from pulsed NMR experiment with lock-In amplifier or boxcar integrator detection.
127. Москалев А.К., Кригер А.И., Серюкова И.В., Пахомов В.И., Исследование тетраброммеркурата цезия методом ЯМР ^{133}Cs в сильном магнитном поле, Журнал Неорганической Химии, 1991, т.36, в.11, с.2860-66.
128. Пахомов В.И., Федоров П.М., Алымов И.М., Иванова-Корфини К.Н., Семин Г.К., ИВВ.АН СССР сер.фив., т.39, N12, стр.2519-2522, 1975, (о йодомеркуратах и искажениях структуры).
129. Богуславский А.А., Лотфулин Р.Ш., Переш Е.Ю., Исследование Cs_2CdBr_4 методом ЯКР $^{79-81}Br$, ФТТ, 1988, в.5, с.1558.
130. Voiko F.A., Equilibrium and metastable phases formed at successive ordering of Jahn-Teller distortions in $Cu(H_2O)_6SiF_6$ crystals., Ferroelectrics, 1987, v.75, p.431-447.
131. Богуславский А.Д., Лотфулин Р.Ш., Симонов М.В., Кириленко В.В., Пахомов В.И., Михайлов А.Я., Температурная зависимость частот ЯКР в Cs_2HfCl_4 , ФТТ, 1985, т. 2, N2, 523-4.
132. Besi K. Phase transitions in monoclinic rubidium tetraiodozinoate Rb_2ZnI_4 , J.of Phys.Soc.Japan, 1984, v.53, N11, pp.3850-54.
133. Пахомов В.И., Фёдоров П.М., Кристаллография, т.17, 1972, в.Б, стр.942-946, структура Cs_2CdI_4 .
134. Fuminao Shimizu, Toshihisa Yamaguohi, H.Suzuki, M.Takashige, S.Sawada, Suppercooling effect in K_2ZnBr_4 and K_2CoBr_4 , J. Phys.Japan, 1992.
135. Бурштейн, Семендяев Е., Физическая кинетика, курс лекций, ч.2, 1976г., издательство КРУ.
136. Aleksandrova I.P., Shemetov E.V., Serebrennikov V.L., Primak S.V., Pressure-Temperature Phase Diagram of Rb_2ZnBr_4 ; IV Japan-Soviet symposium on ferroelectricity, 1988, Abstracts.
137. Серебренников В.Л., Шеметов Е.В., Белоброва И.А., Исследование методом ЯКР несоизмерных и соизмерных фаз в Rb_2ZnCl_4 и Rb_2ZnBr_4 под давлением; Всесоюзная конференция по магнитному резонансу в конденсированных средах, Казань, Тезисы, ч.1, 1984г.
138. Aleksandrova I.P., Primak S.V., Shemetov E.V., Kruslik Successive phase transition in Cs_2CdI_4 and Cs_2ZnI_4 . International Meeting of Ferroelectricity, Saarlouker, Germany, 1989, Abstracts, P139.
139. Aleksandrov K.S., Flerov I.N., Kruglik A. I., Melmkova S., Shemetov E.V., Phase transitions in Cs_2CdI_4 crystal. XI Europress meeting on ferroelectricity, Poland, 1987, Abstracts n-i.p.99.