

УДК 548.0 : 539.143.43

© 1990

ЯМР ^{87}Rb В Rb_2CdCl_4

К. С. Александров, О. А. Агеев

Проведено исследование симметрии низкотемпературной фазы кристалла Rb_2CdCl_4 . Обнаружено дополнительное разупорядочение в 90° доменах этой фазы.

В последние годы значительное внимание уделяется исследованию структурных фазовых переходов (ФП) в слоистых перовскитоподобных кристаллах [1-7]. Одним из модельных объектов для изучения структурных ФП рассматриваемого типа является кристалл Rb_2CdCl_4 , принадлежащий к структурному типу K_2NiF_4 , в котором был обнаружен один ФП $G_0 \rightarrow G_1$ при 142.8 К [4].

Для структуры низкотемпературной фазы G_1 были предложены две пространственные группы $G_1 = Abma$ [4-6] или $G_1 = Pccn$ [7]. Обе группы содержат по 4 формульные единицы и имеют близкие параметры ячейки $a \approx b \approx \sqrt{2}a_z, c \approx c_z$, где a_z, c_z — параметры ячейки исходной фазы $G_0 = 14/mmm$ ($Z=2$).

Проведенная расшифровка структуры при 105 К [7], казалось бы, не оставляет сомнений в симметрии фазы G_1 . Однако ФП $G_0 \rightarrow G_1 = Pccn$, связанный с появлением двух неравных компонент параметра порядка, является крайне редким случаем и неизбежно должен быть ярко выраженным ФП I рода, что не соответствует экспериментальным данным [5].

Кроме различных законов погасания структурных рефлексов, две указанные группы различаются и симметрией положения атомов рубидия. Это позволяет использовать метод ЯМР ^{87}Rb для решения вопроса о пространственной группе фазы G_1 .

В объемно-центрированной ячейке фазы G_0 атомы рубидия лежат на осях 4-го порядка и имеют симметрию положения $4mm$, что однозначно определяет тензор ГЭП на ядре ^{87}Rb .

В группе $Abma$ все атомы рубидия структурно-эквивалентны и находятся в частном положении — в плоскости m . Как известно, в этом случае одна из главных осей тензора ГЭП ортогональна этой плоскости. Наконец, в группе $Pccn$ восемь структурно-эквивалентных атомов рубидия находятся в общих положениях, что означает произвольную ориентацию главных осей тензора ГЭП относительно элементов симметрии и в общем случае большее, чем для группы $Abma$, число линий в спектре ЯМР.

Спектры ЯМР ^{87}Rb в монокристалле Rb_2CdCl_4 записывались в режиме одноимпульсной последовательности с последующим Фурье-преобразованием спада свободной индукции при $\nu_L = 27$ МГц. Ориентационные зависимости сдвига центральной компоненты спектра были получены при вращении кристалла в магнитном поле H_0 относительно осей $X \parallel a_z, Z \parallel c_z$.

Вид ориентационных зависимостей (рис. 1) иллюстрирует высоко-симметричное окружение ядра ^{87}Rb в исходной фазе. Главная ось аксиально-симметричного тензора ГЭП на ядре ^{87}Rb направлена вдоль оси c_z , константа квадрупольной связи $eQ\Phi_{ZZ}/h = 3.20$ МГц.

Для случая пространственной группы $Abma$ возможны две различные ориентации главных осей тензора ГЭП на ядрах ^{87}Rb , причем одна из осей ортогональна относительно плоскости m в обоих случаях. Ниже точки перехода система координат в элементарной ячейке развернута на 45°

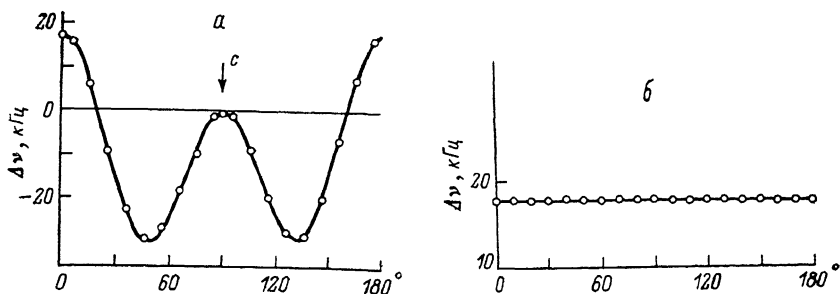


Рис. 1. Ориентационные зависимости частот ЯМР ^{87}Rb в высокотемпературной фазе (290 К) монокристалла Rb_2CdCl_4 при $\text{H}_0 \perp \text{X}$ (а) и $\text{H}_0 \perp \text{Z}$ (б).

Точки — экспериментальные значения сдвига второго порядка центральной линии относительно ларморовой частоты.

вокруг оси \mathbf{c}_z относительно ее ориентации в исходной фазе. В результате этого при вращении вокруг оси X , которая теперь неортогональна плоскостям симметрии, будут наблюдаться две симметричные относительно положения $\text{H}_0 \parallel \mathbf{c}$ ориентационные зависимости. В случае Z -вращения, когда магнитное поле лежит в плоскости скользящего отражения, связывающей ядра ^{87}Rb с различной ориентацией главных осей тензора ГЭП, спектр имеет только одну линию.

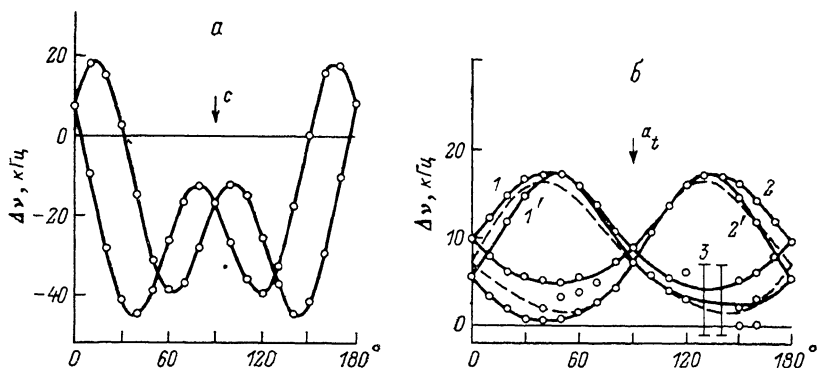


Рис. 2. Ориентационные зависимости частот ЯМР ^{87}Rb в низкотемпературной фазе (115 К) монокристалла Rb_2CdCl_4 при $\text{H}_0 \perp \text{X}$ (а) и $\text{H}_0 \perp \text{Z}$ (б).

3 — распределение спектральной плотности. Штриховые линии — расчетные ориентационные зависимости.

Если кристалл имеет пространственную группу $Pscn$, в случае X -вращения должны наблюдаться четыре магнитонееквивалентных ядра, т. е. четыре попарно симметричные относительно положения $\text{H}_0 \parallel \mathbf{c}$ ориентационные зависимости. Для Z -вращения, когда магнитное поле ортогонально оси 2-го порядка, должны наблюдаться только два ядра ^{87}Rb , не связанные этой осью, т. е. две ориентационные зависимости, симметричные относительно положения $\text{H}_0 \parallel \mathbf{a}, \mathbf{b}$ (\mathbf{a}, \mathbf{b} — оси ячейки низкотемпературной фазы).

Как видно из рис. 2, экспериментальные данные для X -вращения соответствуют пространственной группе $Abma$. Для Z -вращения наблюдаются дополнительные расщепления линий спектра, и при некоторых ориентациях вместо узких линий наблюдаются частотные распределения, пики которых показаны точками на рис. 2, б. Кривые 1, 2, взятые по отдельности, соответствуют ожидаемым для группы $Abma$. Согласно оптическим ис-

следованиям [4, 5], ниже точки перехода кристалл разбивается на 90° двойники в плоскости (001). Поэтому кривые 2, 2' на рис. 2, б можно объяснить как трансляцию на 90° кривых 1, 1'. Сравнение рассчитанных по методу [8] ориентационных зависимостей с экспериментальными, а также тензоров ГЭП, полученных при использовании в расчете различных кривых (рис. 2, б), свидетельствует в пользу того, что в массивных образцах существует дополнительная разориентация 90° двойников в плоскости (001).

Попытки избавиться от этого ростового дефекта в достаточно крупных образцах не удались. Очевидно, что указанная особенность строения образцов понижает точность определения ориентации главных осей тензора ГЭП в фазе G_1 . Однако константа квадрупольной связи и параметр асимметрии определяются достаточно надежно: $eQ\Phi_{22}/h=3.3$ МГц, $\eta=0.2$.

Понижение точности эксперимента по отношению к обычной для качественных монокристаллов уменьшает надежность результата по определению пространственной группы $Abma$ для фазы G_1 в частном случае, когда ориентация одной из главных осей тензора ГЭП на ядре Rb, находящегося в общем положении (группа $Pscn$), может оказаться близкой к ориентации выделенной главной оси для ядра, лежащего в плоскости m (группа $Abma$). Отметим, однако, что структура Rb_2CdCl_4 не предполагает такой ситуации.

Авторы благодарят А. И. Круглика и И. П. Александрову за обсуждение результатов.

Список литературы

- [1] Aleksandrov K. S., Beznosikov B. V., Misyul S. V. // *Ferroelectrics*. 1987. V. 73. N 1—2. P. 201—220.
- [2] Aleksandrov K. S., Beznosikov B. V., Misyul S. V. // *Phys. St. Sol. (a)*. 1987. V. 104. P. 529—543.
- [3] Hatch D. M., Stokes H. T., Aleksandrov K. S., Misyul S. V. // *Phys. Rev.* 1989. V. B 39. N 13. P. 9282—9288.
- [4] Aleksandrov K. S., Emelyanova L. S., Misyul S. V., Kokov I. T. // *Sol. St. Comm.* 1985. V. 53. P. 835—839.
- [5] Aleksandrov K. S., Emelyanova L. S., Misyul S. V., Melnikova S. V., Gorev M. V., Kokov I. T., Schäfer A. D. // *Jap. J. Appl. Phys.* 1985. V. 24. Suppl. 24—2. P. 699—701.
- [6] Шефер А. Д., Шабанов В. Ф., Александров К. С. // *Письма в ЖЭТФ*. 1986. Т. 43. № 10. С. 491—494.
- [7] Kruglik A. I., Vasilyev A. D., Aleksandrov K. S. // *Phase Transitions B.*, 1988. V. 11. N 10. P. 64—76.
- [8] Volkoff G. M. // *Can. J. Phys.* 1953. V. 31. P. 820—845.

Институт физики им. Л. В. Киренского
СО АН СССР
Красноярск

Поступило в Редакцию
26 января 1990 г.