

между фазами  $\Phi_{[111]}$  и  $\Phi_{[\bar{1}\bar{1}\bar{1}]}$  в интервале значений параметра  $\gamma_1 \in [-0, 5; 1]$  является переходом первого рода с линией фазового равновесия  $\gamma_2 = 0$ , вне этого интервала — переходом второго рода, происходящим на линии  $\gamma_2 = 0$ . Точки  $(-0,5; 0)$  и  $(1; 0)$  являются критическими точками переходов первого и второго родов. Переход между фазами  $\Phi_{[\bar{1}11]}$  и  $\Phi_{[1\bar{1}\bar{1}]}$  и симметричной фазой  $\Phi_{[110]}$  является переходом второго рода и происходит на линии  $1 + 2\gamma_1 - 4/3 \cdot \gamma_1 \gamma_2 = 0$ . СПФП между фазой  $\Phi_{[110]}$  и фазами, описываемыми условиями (13), является переходом первого рода с линией фазового равновесия  $\gamma_2 = 0$ . Переходы между фазами  $\Phi_{[111]}$  и  $\Phi_{[\bar{1}\bar{1}\bar{1}]}$ , а также  $\Phi_{[11\bar{1}]}$  и  $\Phi_{[\bar{1}\bar{1}1]}$ ,  $[\bar{1}\bar{1}\bar{1}]$  являются переходами первого рода с линиями фазового равновесия  $\gamma_2 = 0$  и  $\gamma_1 = 0$  соответственно.

Таким образом, в отличие от кубического магнетика при рассмотренной сложной анизотропии СПФП могут быть как первого, так и второго рода. Понижение симметрии кубического кристалла, вызванное КНА, приводит к доминированию угловых фаз. Кроме того, КНА делает возможным фазовые переходы, нехарактерные для кристаллов с кубической и одноосной анизотропиями [1] (например, в случае «б» переход между фазами  $\Phi_{[1\bar{1}0]}$  и  $\Phi_{[\bar{1}\bar{1}1]}$ ,  $[\bar{1}\bar{1}\bar{1}]$ ).

#### С п и с о к л и т е р а т у р ы

- [1] Tomas I., Murtinova L., Kaczer J. // Phys. Stat. Sol. (a). 1983. V. 75. P. 121—127.

Башкирский научный центр  
УрО АН СССР  
Уфа

Поступило в Редакцию  
6 мая 1991 г.

УДК 538.69 : 539.124

© Физика твердого тела, том 33, № 11, 1991  
Solid State Physics, vol. 33, N 11, 1991

## ФЛУКТУАЦИИ НЕСОРАЗМЕРНОЙ ВОЛНЫ В КРИСТАЛЛАХ $Rb_2ZnCl_4$

*М. П. Трубицын, В. В. Савченко*

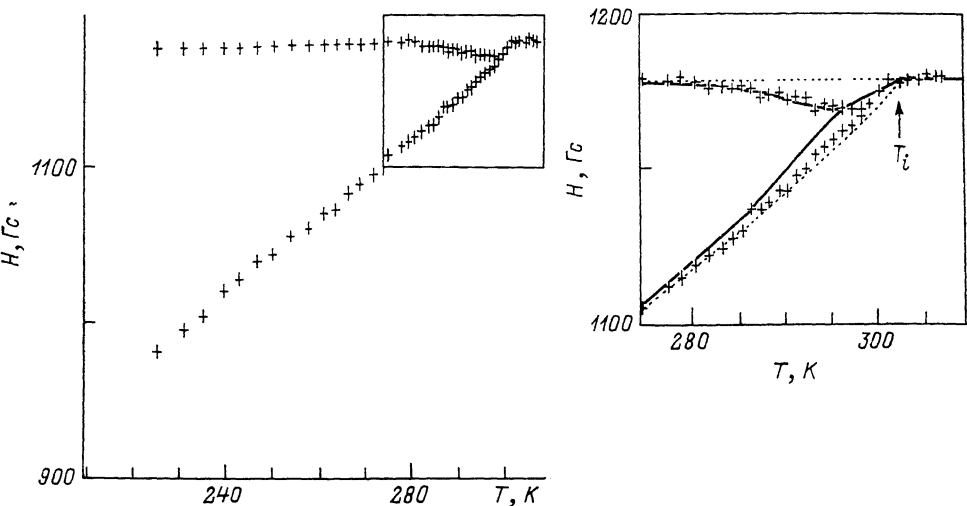
Возникновение волны атомных смещений  $U = A \cos \varphi(z)$  ниже точки  $T_c$  перехода параэлектрическая — модулированная фаза приводит к наличию в колебательном спектре несоразмерных кристаллов дополнительных мод, соответствующих осцилляциям амплитуды  $A$  и фазы  $\varphi$  несоразмерной дисторсии. К настоящему времени опубликован ряд работ, посвященных изучению флуктуаций  $A$  и  $\varphi$  методами радиоспектроскопии [1–3]. Ранее было показано, что вблизи  $T_c$  фазовые флуктуации могут приводить к полному (ЯМР в  $Rb_2ZnBr_4$  [4], ЭПР в  $ThBr_4$ ,  $ThCl_4$  [5, 6]) либо частичному (ЯМР и ЯКР в  $Rb_2ZnCl_4$  [7, 8]) динамическому сужению линий магнитного резонанса.

В настоящей работе представлены результаты изучения ЭПР ионов  $Mn^{2+}$  в кристаллах  $Rb_2ZnCl_4$ , выращенных по методу Чохральского. В процессе измерений регистрировалась низкополевая группа сверхтонких линий  $|M_s| = 3/2 \leftrightarrow 5/2$  для ориентации поля  $H$ , параллельной оси несоразмерной модуляции  $a$  (пространственная группа симметрии парафазы  $R\bar{3}m$ ). При охлаждении ниже  $T_c = 302,5$  К зафиксирована трансформация резонансных линий в характерный для одногармонической модуляции квазинепрерывный спектр, ограниченный высокополевой  $H_\phi$  и низкополевой  $H_s$  сингулярностями [1]. Температурная зависимость резонансных полей сингулярного спектра представлена на рисунке.

Известно, что для позиций, в которых локализованы центры  $Mn^{2+}$  в структуре  $Rb_2ZnCl_4$  [9], плоскость  $(a, b)$  является плоскостью зеркального отражения. Поэтому при  $H \parallel a$  разложение резонансных полей  $H$  по степеням параметра порядка  $U$  будет содержать лишь четные члены, наиминимум из которых будет квадратичный. Для описания экспериментальных результатов было использовано разложение  $H(U)$ , полученное авторами работ [7, 8] с учетом эффектов динамического сужения сингулярного спектра вследствие фазовых флуктуаций

$$H = H_0 + \frac{1}{4} h_2 A^2 [1 + \cos(2\varphi) \exp(-2\sigma^2)]. \quad (1)$$

Здесь  $H_0$  описывает положение резонансной линии в парафазе;  $h_2$  — коэффициент разложения, зависящий от ориентации магнитного поля и по-



Температурная зависимость резонансных полей для перехода  $|M_s| = 3/2 \leftrightarrow 5/2$  при  $H \parallel a$ .

На вставке — расчетные зависимости  $H_\phi(T)$ ,  $H_a(T)$ . Сплошные линии получены на основе выражения (1) с учетом влияния фазовых флуктуаций; точки соответствуют статическому случаю ( $\sigma=0$ ).

зиции парамагнитного центра в решетке;  $\sigma^2 \sim (T_i - T)^{-2\beta}$  — средний квадрат фазовых флуктуаций. Согласно (1), поведение сингулярностей вдали от  $T_i$  ( $\sigma=0$ ) соответствует статическому случаю:  $H_\phi(\varphi = \pm \pi/2) = H_0$  не зависит от температуры, смещение  $H_a(\varphi=0, \pi) = H_0 + 1/2 h_2 A^2$  отражает рост амплитуды  $A = a(T_i - T)^\beta$  по мере охлаждения. При стремлении  $T \rightarrow T_i^-$  ( $\sigma \rightarrow \infty$ ) положения сингулярностей стягиваются к центру сингулярного спектра  $H_\phi, H_a \rightarrow H_0 + 1/4 h_2 A^2$ .

Как видно из рисунка, положение высокополевой сингулярности  $H_\phi$ , за исключением интервала от  $T_i$  до  $T_i - 15$  К, от температуры практически не зависит. Следовательно, роль нелокальных эффектов [10] незначительна и локальное приближение (1) справедливо. Ниже  $T_i - 15$  К экспериментальные данные могут быть описаны статическим вариантом ( $\sigma=0$ ) разложения (1) со значениями параметров:  $T_i = 302.5$  К,  $\beta = 0.37$ ,  $a^2 h_2 = -8.3$  Гс/К<sup>3</sup>.

Вблизи  $T_i^-$  в эксперименте наблюдается значительное смещение  $H_\phi$  от стационарного положения  $H_0$  (см. вставку к рисунку), что в соответствии с используемой моделью может быть приписано возрастанию фазовых флуктуаций  $\sigma^2$ . В то же время  $H_a$  не испытывает заметных аномалий и отклоняется от сплошной линии, рассчитанной на основе (1).

Полученное несоответствие теории с экспериментом может быть устранено при учете амплитудных флуктуаций несоразмерной волны. Рассматривая квадратичное разложение резонансных полей

$$H(t) = H_0 + \frac{1}{2} h_2 A(t)^2 \cos^2 \varphi(t), \quad (2)$$

представим амплитуду и фазу в виде суммы статической и динамической частей

$$A(t) = A_0 + \delta A(t), \quad \varphi(t) = \varphi_0 + \delta \varphi(t).$$

Подставив эти выражения в (2), усредним  $H(t)$  по времени и ограничимся квадратичными по  $\delta A$  и  $\delta \varphi$  членами

$$H = \langle H(t) \rangle = H_0 + \frac{1}{2} h_2 \langle \delta A^2 \rangle \cos^2 \varphi_0 + \\ + \frac{1}{2} h_2 A_0^2 \{ (1 - \langle \delta \varphi^2 \rangle) \cos^2 \varphi_0 + \langle \delta \varphi^2 \rangle \sin^2 \varphi_0 \}.$$

Следуя работе [7], заменим усреднение по времени статическим гауссовым распределением фазовых и амплитудных флуктуаций

$$H = H_0 + \frac{1}{2} h_2 \Delta^2 \cos^2 \varphi_0 + \frac{1}{4} h_2 A_0^2 \{ 1 + \cos(2\varphi_0) \exp(-2\sigma^2) \}, \quad (3)$$

где предполагается  $\Delta^2 = \langle \delta A^2 \rangle$ ,  $\sigma^2 = \langle \delta \varphi^2 \rangle$ . С учетом значений фазы для  $H_\phi$  и  $H_a$  получим

$$H_\phi = [H_0] + \left[ \frac{1}{4} h_2 A_0^2 \{ 1 - \exp(-2\sigma^2) \} \right], \quad (4a)$$

$$H_a = \left[ H_0 + \frac{1}{2} h_2 A_0^2 \right] + \left[ \frac{1}{2} h_2 \Delta^2 - \frac{1}{4} h_2 A_0^2 \{ 1 - \exp(-2\sigma^2) \} \right]. \quad (4б)$$

Квадратными скобками выделены слагаемые, которые определяются статическими и флуктуационными вкладами. Сравнение (3), (4) с выражением (1) показывает, что учет амплитудных флуктуаций приводит к появлению нового члена  $1/2 h_2 \Delta^2$  в выражении для  $H_a$  и оставляет неизменной величину  $H_\phi$ . Для малых флуктуаций второе слагаемое в (4б) приближенно равно  $1/2 h_2 (\Delta^2 - A_0^2 \sigma^2)$ , т. е. амплитудный и фазовый вклады в  $H_a$  частично компенсируют друг друга. Можно заключить, что экспериментальное поведение  $H_a(T)$  отклоняется от сплошной линии, полученной с учетом влияния фазовых флуктуаций, и приближается к статической ( $\sigma=0$ ) зависимости (см. вставку к рисунку) в результате возрастания амплитудных флуктуаций при  $T \rightarrow T_i^-$ .

Как известно, в случае кристаллов  $\text{Rb}_2\text{ZnCl}_4 : \text{Mn}^{2+}$  спектры ЭПР чувствительны к повороту структурных тетраэдров  $\text{ZnCl}_4^{2-}$  вокруг оси  $b$  и несоразмерному параметру  $U$  может быть сопоставлен угол поворота  $\alpha = \alpha_b \cos \varphi$  [9]. Определив амплитудные значения угла  $\alpha_b$  по температурным зависимостям интенсивности квадрупольных «запрещенных» дублетов [9], можно оценить характерные значения флуктуаций  $\langle \delta \alpha_b^2 \rangle^{1/2}$  в окрестности  $T_i^-$ . Оценки показывают, что флуктуации угла поворота комплексов  $\text{ZnCl}_4^{2-}$  в интервале от  $T_i - 3$  К до  $T_i - 10$  К изменяются в пределах от 1.2 до  $0.7^\circ$ .

В заключение отметим, что в опубликованных ранее работах [3, 7, 8, 11] фазовые флуктуации в  $\text{Rb}_2\text{ZnCl}_4$  определялись на основе температурных зависимостей сингулярного расщепления. Проведенный анализ показывает, что для линейной связи резонансных полей с волной несоразмерной дисторсии амплитудные флуктуации не влияют на взаимное расположение сингулярностей и упомянутый подход представляется правомерным. Результаты, полученные для случая квадратичной связи (2) [3, 11], должны быть скорректированы с учетом особенностей температурного поведения каждой из сингулярностей  $H_a(T)$ ,  $H_\phi(T)$  вблизи  $T_i^-$ .

#### Список литературы

- [1] Blinc R. // Phys. Repts. 1981. V. 79. N 5. P. 331—398.  
 [2] Blinc R., Rutar V., Dolinsek J., Topic B., Milia F., Zumer S. // Ferroelectrics. 1986. V. 66. P. 57—71.

- [3] Kaziba A., Fayet J. C. // J. Physique. 1986. V. 47. P. 239—248.  
 [4] Blinc R., Ailion D. C., Prelovsek P., Rutar V. // Phys. Rev. Lett. 1983. V. 50. N 1. P. 67—70.  
 [5] Emery J., Hubert S., Fayet J. C. // J. Phys. Lett. 1984. V. 45. P. 693—700.  
 [6] Emery J., Yakoub N. A. // Ferroelectrics. 1990. V. 105. P. 141—146.  
 [7] Blinc R., Milia F., Topic B., Zumer S. // Phys. Rev. B. 1984. V. 29. N 7. P. 4173—4175.  
 [8] Rutar V., Milia F. // Ferroelectrics. 1986. V. 66. P. 101—107.  
 [9] Pezeril M., Emery J., Fayet J. C. // J. Physique Lettres. 1980. V. 41. L499—L502.  
 [10] Blinc R., Seliger J., Zumer S. // J. Phys. C: Solid State Phys. 1985. V. 18. P. 2313—2330.  
 [11] Бочкова Т. М., Трубицын М. П. // ФТТ. 1989. Т. 31. № 2. С. 269—271.

Днепропетровский  
государственный университет

Поступило в Редакцию  
6 мая 1991 г.

УДК 537.311.536.7

© Физика твердого тела, том 33, № 11, 1991  
Solid State Physics, vol. 33, N 11, 1991

## ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ В ТЕЛЛУРИДЕ СЕРЕБРА

Е. С. Крупников, Ф. Ю. Алиев, С. А. Алиев

Теллурид серебра ( $\text{Ag}_2\text{Te}$ ) — узкозонный полупроводник, переходящий в суперионное состояние вследствие фазового перехода (ФП) I рода из моноклинной  $\alpha$ -фазы в  $\beta$ -фазу с ГЦК элементарной ячейкой. Ранее при

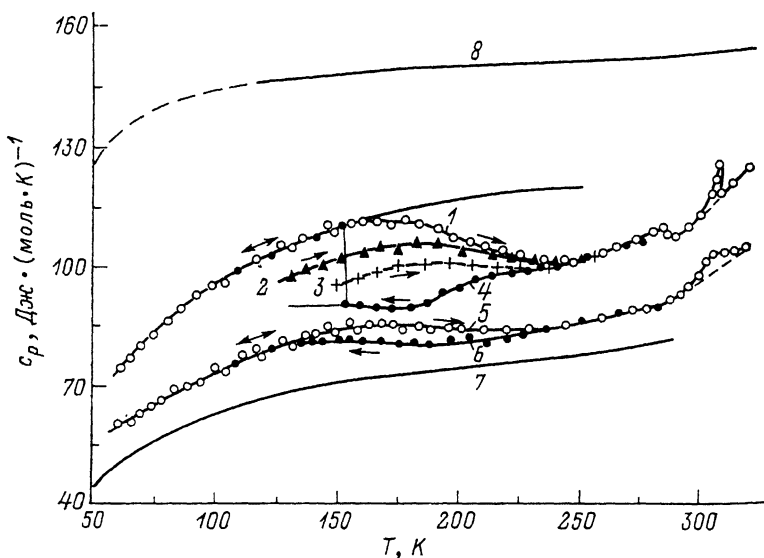


Рис. 1. Температурная зависимость удельной теплоемкости теллурида серебра стехиометрического состава (1—4) и с повышенным содержанием Te (5, 6).

7 — данные [7], 8 — [8].

исследовании температурных зависимостей ионной проводимости и коэффициента теплового расширения  $\alpha$ -фазы пленок  $\text{Ag}_2\text{Te}$  [1] нами в области температур 280—305 К был обнаружен ФП II рода, температура которого зависела от толщины пленки и количества содержавшегося в ней серебра.

В настоящей работе с целью дальнейшего исследования этого ФП измерена удельная теплоемкость  $c_p$  двух образцов теллурида серебра: стехиометрического состава и с избытком Te (0.75 ат. %). Данные [2—4] о теп-