

УДК 538.69 : 539.124

ТЕМПЕРАТУРНАЯ И КОНЦЕНТРАЦИОННАЯ ЗАВИСИМОСТЬ ПЛОТНОСТИ СОЛИТОНОВ В КРИСТАЛЛАХ (Rb_{1-x}K_x)₂ZnCl₄ : Mn²⁺

Т. М. Бочкова, М. П. Трубицын, О. Е. Бочков

Методами ЭПР и диэлектрических измерений проведено исследование температурных зависимостей плотности солитонов в кристаллах (Rb_{1-x}K_x)₂ZnCl₄ : Mn²⁺. Результаты интерпретируются в рамках модели метастабильного хаотического состояния, промежуточного между несоизмерной и полярной фазами.

Структурные несоизмерные фазы (НФ) характеризуются кристаллической структурой, модулированной с периодом, иррациональным по отношению к параметру исходной ячейки. Вблизи T_i — температуры фазового перехода (ФП) из высокотемпературной параэлектрической фазы (ПФ) в НФ — модуляция может быть описана плоской волной. С понижением температуры модуляционная волна искажается, и при приближении к точке ФП из НФ в сегнетофазу (СФ) T_c приобретает пространственную конфигурацию, в которой почти соизмерные области со структурой СФ разделены квазидоменными стенками (солитонами) [1, 2]. При переходе из НФ в СФ параметром порядка может служить плотность солитонов, которая определяет относительный объем кристалла, занимаемый солитонами.

Особенностью фазового перехода НФ \rightleftharpoons СФ является аномальный термический гистерезис, проявляемый физическими свойствами кристалла в окрестности T_c [3-5]. Основной причиной гистерезиса считается возникновение метастабильного состояния в окрестности ФП, обусловленное «зацеплением» (пиннингом) несоизмерной волны за неоднородности кристалла и, возможно, активационным характером зарождения (либо аннигиляции) солитонов. В обоих случаях соотношение эффектов, обусловленных дискретностью кристаллической решетки и примесями, остается неустановленным [3]. В этом смысле представляет интерес сопоставить экспериментальные данные по плотности солитонов, полученные различными методами (в частности, ЭПР и диэлектрические измерения), для кристаллов твердых растворов (Rb_{1-x}K_x)₂ZnCl₄. Важно подчеркнуть, что необходимым условием такого сопоставления является проведение измерений на одних и тех же кристаллах [6].

Изоморфные соединения Rb₂ZnCl₄ и K₂ZnCl₄ претерпевают аналогичную последовательность ФП: из ПФ (пространственная группа $R\bar{3}m$) в НФ при T_i (301 и 550 К соответственно) и из НФ в СФ (пространственная группа $R\bar{2}_1cn$) при T_c (190 и 403 К) с утроением элементарной ячейки вдоль a и возникновением спонтанной поляризации вдоль c .

Монокристаллы (Rb_{1-x}K_x)₂Zn_{1-y}Mn_yCl₄ ($x=0, 0.01, 0.02, 0.04, 0.1; y=0.001$) были выращены по методу Чохральского. Концентрация ионов K⁺ контролировалась с помощью химического анализа. Концентрация ионов Mn²⁺, по данным ЭПР изоморфно и изовалентно замещающих ионы Zn²⁺ в кристаллической решетке [7], практически одинакова для всех кристаллов.

При определении плотности солитонов n_s методами магнитного резонанса могут быть использованы различные способы. В работе [8] на основании анализа температурной зависимости формы ЯМР линии в несоизмеримых системах n_s определяется из сравнения экспериментального спектра с расчетным. Под плотностью солитонов в этом случае подразумевается отношение ширины солитона к межсолитонному расстоянию. Тогда $n_s = 1$ в окрестности T_i , на протяжении всей НФ n_s спадает по величине и вблизи T_c $n_s \sim 0.5$.

В случае ЭПР ионов Mn^{2+} в кристаллах Rb_2ZnCl_4 этот метод неприемлем вследствие многоцентровости, наличия тонкой и сверхтонкой структуры спектра. Нами был использован метод определения плотности соли-

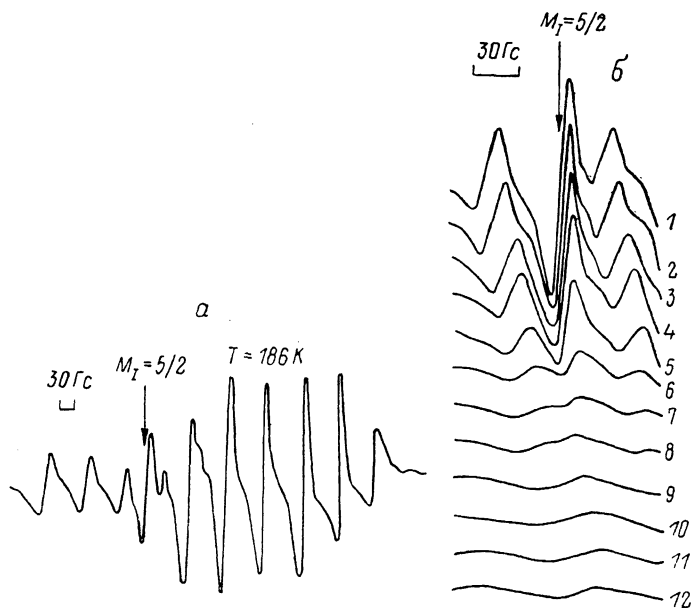


Рис. 1. Фрагменты ЭПР спектра кристаллов $Rb_2ZnCl_4 : Mn^{2+}$ при ориентации $H \parallel a$. *a* — характерный вид группы линий $\Delta M_S = 3/2 \rightarrow 5/2$. Наблюдаются три перекрывающихся сверхтонких секстета; *б* — температурная зависимость низкополевой линии $M_I = 5/2$ центрального секстета в окрестности $T_c = 190$ К. 1 — $T = 185.5$, 2 — 188.1, 3 — 190.5, 4 — 192, 5 — 193, 6 — 194, 7 — 196, 8 — 198, 9 — 200, 10 — 203, 11 — 205, 12 — 207 К.

тонов из интенсивности линий, появление которых обусловлено зарождением доменоподобных областей. Вклад в интенсивность «соизмерных» линий дают только те парамагнитные центры, для которых пространственная производная фазы модуляционной волны меньше некоторого предельного значения [9]. Слабые искажения модуляционной волны не приводят к появлению линий сегнетофазы. «Соизмерные» линии регистрируются в низкотемпературной области НФ при температурах ниже $T_c + 15$ К. Однако данный метод надежно отражает трансформацию несоизмеримой волны при переходе кристалла в полярную фазу.

Изучение ЭПР проводилось в 3-см диапазоне на радиоспектрометре РЭ-1301. Рассматривались температурные зависимости низкополевой группы сверхтонких линий, соответствующей электронному переходу $\Delta M_S = 3/2 \rightarrow 5/2$ при ориентации $H \parallel a$. В ПФ этому переходу соответствует обычный секстет, который при охлаждении ниже T_i уширяется и расщепляется в характерный сингулярный спектр. В СФ в соответствии с утроением элементарной ячейки форма резонансной линии определяется наложением трех сверхтонких секстетов (рис. 1, *a*). В качестве меры плотности квазидоменов $n_s = 1 - n_s$ была выбрана интенсивность низкополевой сверхтонкой линии $M_I = 5/2$ центрального секстета (рис. 1, *a, б*).

Температурные условия проведения эксперимента были выбраны с учетом метастабильности состояния системы вблизи T_c . Температура образца

изменялась ступенчатым образом и стабилизировалась перед очередной записью спектра на 5 мин. Точность термостабилизации была не хуже 0.2—0.3 К. При переходе от режима охлаждения к режиму нагрева для достижения равновесного состояния образец выдерживался 1 ч при постоянной температуре, соответствующей глубокой сегнетофазе. Пред-

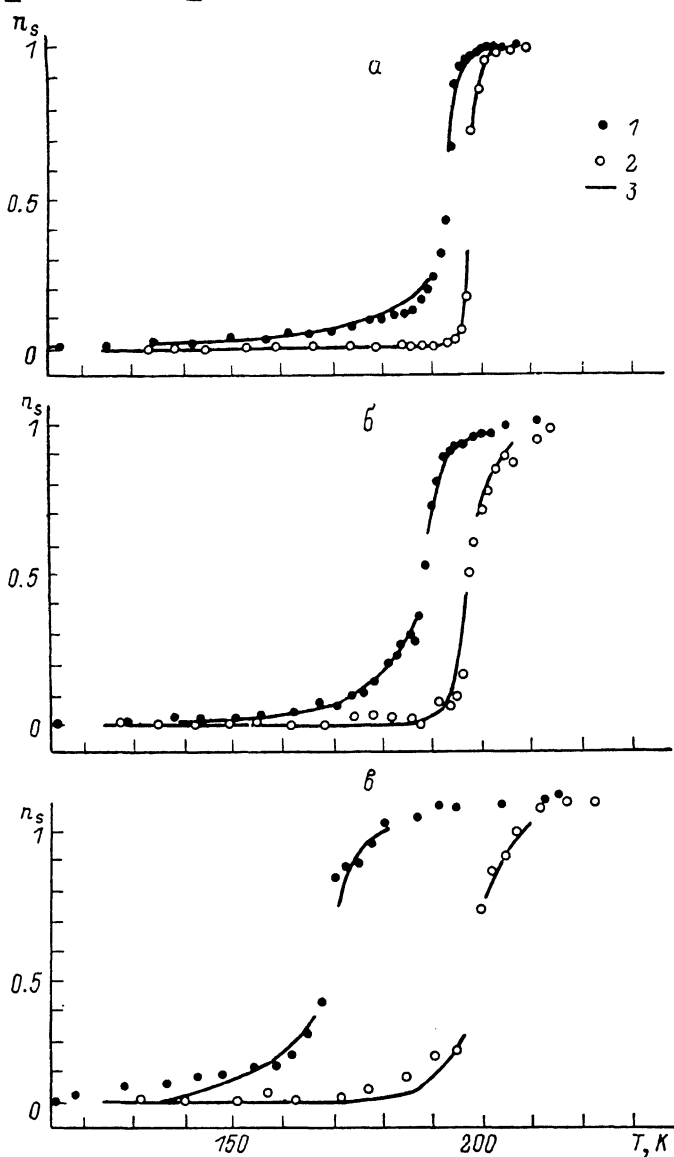


Рис. 2. Температурные зависимости плотности солитонов для кристаллов $(\text{Rb}_{1-x}\text{K}_x)_2\text{ZnCl}_4 : \text{Mn}^{2+}$, рассчитанные из ЭПР данных (1 — охлаждение, 2 — нагрев) и диэлектрических измерений (3).

$a - x=0, \Delta T_c=6.5 \text{ К}; б - 0.01, 10.5; в - 0.04, 28.$

полагалось, что в дальнейшем при нагреве вплоть до T_c структура кристалла соответствует СФ. Плотность солитонов $n_s(T)$ рассчитывалась при помощи соотношения [9, 10] $n_s(T) = 1 - I(T)/I_c(T)$, где $I(T)$ — интенсивность рассматриваемой линии при температуре T , $I_c(T)$ — интенсивность той же линии в сегнетофазе с учетом ее естественной температурной зависимости.

Зависимости $n_s(T)$ для кристаллов $(\text{Rb}_{1-x}\text{K}_x)_2\text{ZnCl}_4 : \text{Mn}^{2+}$ ($x=0, 0.01, 0.04$) представлены на рис. 2. Для образцов $(\text{Rb}_{0.9}\text{K}_{0.1})_2\text{ZnCl}_4 : \text{Mn}^{2+}$ появление «соразмерных» линий не было зафиксировано вплоть до тем-

пературы жидкого азота. Полученные результаты обладают следующими основными особенностями.

В окрестности T_c плотность солитонов обнаруживает резкую, но непрерывную зависимость от температуры. Для $\text{Rb}_2\text{ZnCl}_4:\text{Mn}^{2+}$, изменяется от 0.9 до 0.2 в интервале 3 К. Наклон кривой охлаждения меньше, чем кривой нагрева.

Возрастание концентрации примеси x приводит к увеличению температурного интервала существования «соразмерных» линий в НФ.

В точке ФП T_c плотность солитонов имеет ненулевое значение, которое несколько возрастает с повышением концентрации ионов K^+ .

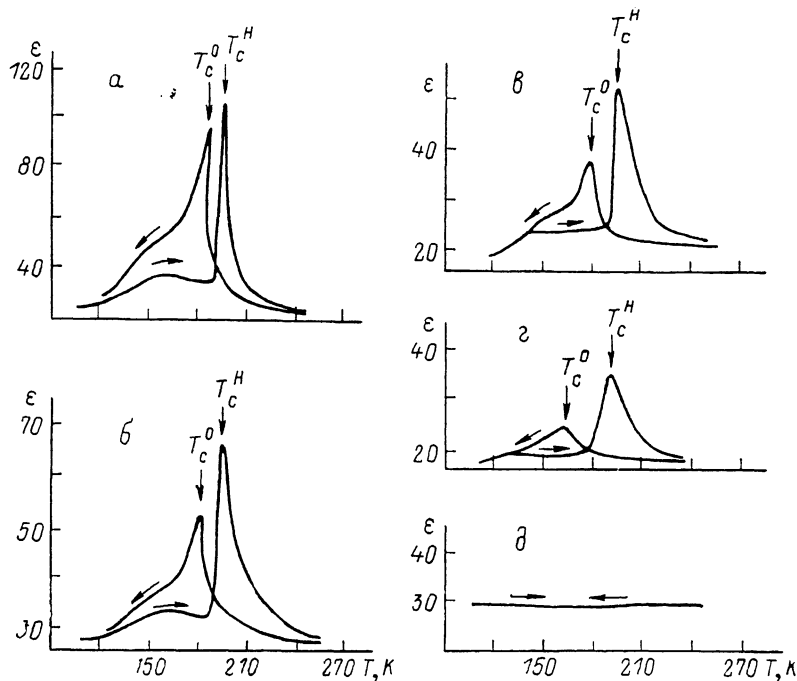


Рис. 3. Температурные зависимости диэлектрической проницаемости в области ФП из НФ в СФ для $(\text{Rb}_{1-x}\text{K}_x)_2\text{ZnCl}_4:\text{Mn}^{2+}$.

$a - x=0, \Delta T_c=6.8$ К; $б - 0.01, 11.5$; $в - 0.02, 17$; $г - 0.04, 29.4$; $д - 0.1$.

Для всех изученных кристаллов наблюдается значительный термический гистерезис плотности солитонов. Его величина $\Delta T_c = T_c^H - T_c^0$ повышается с ростом x .

Для зависимостей, полученных в процессе охлаждения, характерно наличие «хвоста» плотности солитонов при $T < T_c$. Его температурная протяженность для $x=0.04$ больше, чем для кристаллов с концентрацией $x=0$ и 0.01 .

Нами было проведено изучение температурных зависимостей диэлектрической проницаемости кристаллов $(\text{Rb}_{1-x}\text{K}_x)_2\text{ZnCl}_4:\text{Mn}^{2+}$ ($x=0, 0.01, 0.02, 0.04, 0.1$) в области ФП из НФ в СФ. Скорость линейного охлаждения и нагрева выбиралась близкой к средней скорости квазинепрерывного изменения температуры в ЭПР эксперименте. Результаты (рис. 3) подробно обсуждались в работе [11].

Сравнение результатов ЭПР и диэлектрических измерений (рис. 2, 3) показывает хорошее количественное соответствие величин температурного гистерезиса ΔT_c .

Из данных диэлектрического эксперимента были рассчитаны температурные зависимости плотности солитонов (сплошные линии на рис. 2). Для температур выше T_c использована зависимость

$$\chi - \chi_0 \sim n_s e^{\pi/n_s}, \quad T \geq T_c, \quad (1)$$

приведенная в работе [12] для беспримесных кристаллов. Для описания $n_s(T)$ ниже точки перехода известны формулы, предложенные Блинцем и др. [12] и Наттерманном [13]. Соотношение, полученное в работе [13], представляется более обоснованным. Общий для обеих работ вывод о линейной связи «хвоста» $\Delta\chi$ и плотности солитонов

$$\chi - \chi_0 \sim n_s, \quad T < T_c \quad (2)$$

был использован нами при расчете $n_s(T)$. Значения коэффициентов пропорциональности для (1), (2) определены из соответствующих значений n_s , полученных в ЭПР эксперименте.

Поведение $n_s(T)$ в некоторой окрестности ФП удовлетворительно описывается соотношениями (1), (2), полученными в рамках модели метастабильного хаотического состояния. При более низких температурах $T < T_c$ наблюдается отклонение диэлектрических данных от результатов ЭПР. Экспериментальные зависимости $n_s(T)$, непосредственно получаемые из ЭПР, свидетельствуют, что возрастание x приводит к увеличению температурной протяженности «хвоста» плотности солитонов и соответственно хаотического состояния. Наоборот, протяженность «хвоста» диэлектрической проницаемости уменьшается с ростом x . Несоответствие можно объяснить тем, что пиннинг солитонов примесью затрудняет их отклик на внешнее переменное электрическое поле и обуславливает уменьшение вклада в диэлектрическую проницаемость. Следовательно, для описания остаточной плотности солитонов при $T < T_c$ в изученных кристаллах соотношение (2) непригодно.

Увеличение термического гистерезиса в окрестности T_c и протяженности «хвоста» n_s ниже T_c в примесных кристаллах может быть объяснено «зацеплением» солитонов за ионы K^+ . С учетом того что в Rb_2ZnCl_4 вблизи T_c реализуется режим широких солитонов [8], полученные результаты можно интерпретировать в пользу гипотезы о внешней (т. е. связанной с несовершенством кристаллической решетки) природе метастабильного состояния в исследуемых соединениях.

Авторы выражают признательность А. П. Леванюку и Е. Б. Коломийскому за критическое обсуждение результатов и интерес к работе.

Л и т е р а т у р а

- [1] Dvořák V. Mod. Trends. Theory Condens. Matter Proc. 16 Karpacz Winter School Theor. Phys. Karpacz, 1979—1980, vol. 115, p. 447—477.
- [2] Blinc R. Physics Reports, 1981, vol. 79, N 5, p. 331—398.
- [3] Струков Б. А. Изв. АН СССР. Сер. физ., 1987, т. 51, № 10, с. 1717—1725.
- [4] Hamano K., Ema K., Hiotsu S. Ferroelectrics, 1981, vol. 36, N 1—4, p. 343—346.
- [5] Unruh H.-G. J. Phys. C: Sol. St. Phys., 1983, vol. 16, N 17, p. 3245—3255.
- [6] Fahlí M., Godefroy G., Jannin M. et al. Ferroelectrics, 1984, vol. 53, N 1—4, p. 251—254.
- [7] Pezeril M., Emery J., Fayet J. C. J. Phys. Lett. (France), 1980, vol. 41, N 21, p. L499—L502.
- [8] Blinc R., Rutar V., Topič B. et al. J. Phys. C: Sol. St. Phys., 1986, vol. 19, N 18, p. 3421—3432.
- [9] Petersson J., Schneider E. Z. Phys., 1985, vol. B61, N 1, p. 33—44.
- [10] Pezeril M., Fayet J. C. J. Phys. Lett. (France), 1982, vol. 43, N 8, p. L267—L272.
- [11] Бочкова Т. М., Бочков О. Е., Трубицын М. П. В сб.: Диэлектрические кристаллы сложных окислов. Днепропетровск, 1987, с. 25—31.
- [12] Blinc R., Prelovček P., Levstik A., Filipič C. Phys. Rev. B: Cond. Matter, 1984, vol. 29, N 3, p. 1508—1510.
- [13] Natterman T. Phys. St. Sol., 1986, vol. B133, N 1, p. 65—70.

Днепропетровский
государственный университет
Днепропетровск

Поступило в Редакцию
14 марта 1988 г.
В окончательной редакции
3 июня 1988 г.