

Cluster dynamics in the solid solution D-RADP-x investigated by ^{87}Rb NMR

Doctoral Thesis

Author(s):

König, Thomas Jürgen

Publication date:

1997

Permanent link:

<https://doi.org/10.3929/ethz-a-001805877>

Rights / license:

[In Copyright - Non-Commercial Use Permitted](#)

Diss. ETH No. 12027

**CLUSTER DYNAMICS IN THE SOLID
SOLUTION D-RADP-x INVESTIGATED BY
⁸⁷Rb NMR**

A dissertation submitted to the
Swiss Federal Institute of Technology
Zürich
for the degree of
Doctor of Natural Sciences

presented by

Thomas Jürgen König

Dipl. Phys. (University of Konstanz)
born October 20, 1965
citizen of Schramberg (Germany)

accepted on the recommendation of
Prof. Dr. R. Kind, examiner
Prof. Dr. P. Günter, co-examiner
Dr. J. Roos, co-examiner

1997

Abstract

In the solid solution $\text{Rb}_{1-x}(\text{ND}_4)_x\text{D}_2\text{PO}_4$ the substitutional disorder of Rb atoms and ND_4 groups induces competing ferroelectric (FE) and antiferroelectric (AFE) interactions. This kind of pseudo spin glasses undergo structural phase transitions of the disorder-order type from a dynamically disordered high temperature paraelectric (PE) phase to an ordered phase state which can be of short or long range ordered ferroelectric or antiferroelectric nature. The phase transition is characterized by the ordering of the deuterons within the double well potential of the O-D...O bonds. Ferroelectric ordering is observable in the range of ammonium content $0 \leq x \leq 0.3$ whereas the antiferroelectric phase state is found on the other side of the phase diagram with an ND_4 content from $0.7 \leq x \leq 1$. Between these two regions, i.e. for $0.3 \leq x \leq 0.7$, the competing FE and AFE interactions lead to a frustration which allows only short range ordering. Since this short range order is different from a random freeze-out one can speak of a glass phase state.

For the investigation of static and dynamic effects in the spin glass system we have used the powerful and sensitive quadrupole perturbed nuclear magnetic resonance (NMR – NQR) technique in one and two dimensions. The measurements were performed on the ionically bonded rubidium nuclei (^{87}Rb) in an external magnetic field of 7 tesla. The ^{87}Rb is an ideal probe, because its spatial observation range extends over ± 2 lattice constants and it is therefore capable to distinguish between different spatial correlations of deuteron order. The Rb spectra allow an unambiguous identification of the various phase states in $\text{Rb}_{1-x}(\text{ND}_4)_x\text{D}_2\text{PO}_4$ which makes it possible to explore the $(x-T)$ phase diagram by means of ^{87}Rb NMR-NQR.

For a certain ammonium content we have found that FE domains coexist with the glass order. This phase segregation properties of the system are investigated by means of NMR-NQR spin-spin relaxation of the ^{87}Rb spins. The growth of the FE clusters could be investigated, because the electric field gradient (EFG) tensor in the long range ordered FE phase differs from the EFG tensor of the short range ordered glassy phase.

Classical 2D NMR techniques as spin diffusion or exchange experiments are promising tools for the investigation of the cluster arrangement and cluster dynamics, respectively. Spin diffusion between two physically inequivalent ^{87}Rb sites in the ferroelectric unit cell of RDP was studied by means of 2D spin diffusion experiments. The characteristic spin diffusion time T_{SD} was determined at $T = 85$ K. Investigating the cluster dynamics in the glassy ordered phase, we deal with a strongly inhomogeneously broadened ^{87}Rb NMR-NQR resonance line, and had therefore to extend our experiment by a 2D exchange difference NMR technique. With this technique we could extract a

2D spectrum, which contains only informations about the dynamic. At $T = 45$ K the observed cross-peaks in D-RADP-0.5 are due to individual deuteron jumps on the O-D...O bonds whereas at higher temperatures they can be explained by a time dependence of the local polarization, which is equivalent to a time dependence of the bias energy E_b of the O-D...O double well potential.

The noncentro-symmetric monomer glass 2-cyclooctylamino-5-nitropyridine henceforth designated as COANP has interesting properties concerning the intramolecular interactions of the protons and the reorientational motion of the whole COANP molecule. Spin-lattice relaxation measurements were performed on the ^1H in a external magnetic field of 2 tesla over a wide range of temperature. The microscopic dynamical behavior could be determined and is described by a combination of two thermally activated mechanisms one following an Arrhenius law the other the Vogel-Fulcher modification of it.

Zusammenfassung

Die substitutionelle Unordnung von Rb Kernen und ND_4 Gruppen führt im Mischkristallsystem $\text{Rb}_{1-x}(\text{ND}_4)_x\text{D}_2\text{PO}_4$ zu konkurrierenden ferro- (FE) und antiferroelektrischen (AFE) Wechselwirkungen. In diesem Pseudospinglas zeigt sich ein struktureller Phasenübergang vom Ordnungs-Unordnungs-Typ der sich von der dynamisch ungeordneten paraelektrischen Hochtemperaturphase zur einem geordneten Phasenzustand ausbildet. Dieser Phasenzustand ist zusammengesetzt aus Zuständen mit kurzreichweitiger Glas-Ordnung oder langreichweitiger ferroelektrischer oder antiferroelektrischer Ordnung. Der Phasenübergang ist durch das Ordnen der Deuteronen innerhalb eines Doppelmuldenpotentials auf der O-D...O Bindung charakterisiert. Ferroelektrisches Ordnen ist beobachtbar in einem Bereich mit einem Ammoniumgehalt von $0 \leq x \leq 0.3$, wohingegen der antiferroelektrische Phasenzustand auf der anderen Seite des Phasendiagramms gefunden wird, mit einem Ammoniumgehalt von $0.7 \leq x \leq 1$. Zwischen diesen beiden Regionen, z. B. $0.3 \leq x \leq 0.7$, führt die konkurrierende FE- und AFE Wechselwirkung zu Frustrationen die sich nur mit kurzreichweitiger Ordnung beschreiben lässt. Da man die kurzreichweitiger Ordnung von einem zufälligen Einfrieren unterscheiden kann, kann von einem Glaszustand gesprochen werden.

Für die Untersuchung von statischen und dynamischen Effekten im Spin Glas System benützten wir die hervorragend geeignete und empfindliche Methode der quadrupol-gestörten magnetischen Kernspinresonanz (NMR-NQR), welche man in einer und in zwei Dimensionen anwenden kann. Die Messungen wurden am ionisch gebundenen Rubidium Kern (^{87}Rb) in einem Magnetfeld von 7 Tesla durchgeführt. ^{87}Rb ist eine ideale Sonde, da es eine Beobachtungsreichweite von ± 2 Gitterkonstanten besitzt und damit zwischen verschiedenen räumlichen Korrelationen der Deuteronenordnung unterscheiden kann. Die Rb Spektren erlauben eine eindeutige Identifikation der verschiedenen Phasen in $\text{Rb}_{1-x}(\text{ND}_4)_x\text{D}_2\text{PO}_4$. Deshalb kann mit Hilfe von Rb NMR-NQR-Messungen das (x - T) Phasendiagramm bestimmt werden.

Für einen bestimmten Ammoniumgehalt haben wir FE Domänen gefunden die gleichzeitig mit der Glas-Ordnung existieren. Diese Phasensegregation des Systems werden mit Hilfe von Spin-Spin Relaxationsmessungen an den ^{87}Rb Kernen untersucht. Das Wachstumsverhalten dieser FE Domänen kann untersucht werden, da sich der elektrische Feldgradiententensor (EFG) am Ort des Rb bei langreichweitiger FE Ordnung vom EFG-Tensor, bei kurzreichweitiger Glas-Ordnung, unterscheidet.

Klassische zweidimensionale NMR-Techniken, wie z.B. Spindiffusion- oder Austauschexperimente sind vielversprechende Methoden zur Untersuchung der Clusteranordnung und Clusterdynamik. Mit Hilfe 2D Spindiffusionsexperimenten wird der

Austausch von Spinpolarisation zwischen den physikalisch verschiedenen ^{87}Rb -Plätzen in der ferroelektrischen Einheitszelle von RDP untersucht. Bei $T = 85 \text{ K}$ wurde eine charakteristische Spindiffusionszeit T_{SD} bestimmt. Die inhomogene Verbreiterung der ^{87}Rb Resonanzlinie innerhalb der Glasphase verunmöglicht die Untersuchung der Clusterdynamik mit klassischen 2D Austauschexperimenten, d.h. der Übergang zu einem erweiterten 2D Austauschexperiment mit Subtraktionsbildung ist notwendig. Mit dieser Technik ergeben sich Spektren, die nur noch die dynamischen Informationen beinhalten. Die beobachteten Cross-Peaks in D-RADP-0.5 bei $T = 45 \text{ K}$ werden wahrscheinlich von den individuellen Deuteronen-Sprünge auf den O-D...O Bindungen verursacht. Bei höheren Temperaturen kann die Existenz von Cross-Peaks durch die Zeitabhängigkeit der lokalen Polarisation erklärt werden, die ja Äquivalent ist zu der Zeitabhängigkeit der Asymmetrie E_b des O-D...O Doppelmuldenpotentials.

Das nicht zentrosymmetrische Monomer Glas 2-cycloocty-amino-5-nitropyridine (COANP) hat bezüglich den intramolekularen Wechselwirkungen der Protonen und den Reorientierungsbewegungen des gesamten COANP Moleküls sehr interessante Eigenschaften. Es wurden Spin-Gitter Relaxationsmessungen an den Protonen über einen grossen Temperaturbereich in einem Magnetfeld von 2.1 Tesla durchgeführt. Das mikroskopische dynamische Verhalten konnte bestimmt und beschrieben werden durch zwei thermische Aktivierungsmechanismen nämlich mit dem Arrhenius- und mit dem Vogel-Fulcher-Gesetz das eine Modifikation des Arrheniusgesetzes ist.