

УДК 537.226

©1994

О ТЕРМИЧЕСКОМ РАСШИРЕНИИ КРИСТАЛЛОВ RbD₂PO₄, CsH₂PO₄ И CsD₂PO₄

О.Г.Влох, Я.И.Шур, И.С.Гирнык, И.М.Кльмив

Исследовано термическое расширение кристаллов RbD₂PO₄, CsH₂PO₄, CsD₂PO₄ в широком интервале температур, охватывающем точки фазовых переходов. Предложено объяснение аномального поведения коэффициента термического расширения вдоль направлений *b* и *c* при переходе в промежуточную фазу кристалла RbD₂PO₄.

Кристаллы RbD₂PO₄ (DRDP), CsH₂PO₄ (CDP), CsD₂PO₄ (DCDP) являются низкосимметричными представителями сегнетоактивных соединений группы KN₂PO₄. В высокотемпературной параэлектрической фазе (ПЭФ) кристаллы DRDP, CDP, DCDP принадлежат к моноклинной сингонии (пространственная группа $P2_1/m$, $Z = 2$, a_0 , b_0 , c_0) [1-3]. При $T = 152$ К (263 К) кристаллы CDP (DCDP) претерпевают фазовый переход (ФП) в сегнетоэлектрическую фазу (СЭФ) (пространственная группа $P2_1$, $Z = 2$, a_0 , b_0 , c_0) [2,4]. В кристаллах DRDP происходят два сверхструктурных ФП: при $T_1 = 377$ К в неполярную промежуточную фазу (ПРФ) (пространственная группа $P2_1/c$, $Z = 4$, a_0 , b_0 , $2c_0$) [5] и далее, при $T_2 = 317$ К — в полярную сегнетоэлектрическую фазу (СИФ) (пространственная группа $P2_1$, $Z = 8$, $2a_0$, d_0 , $2c_0$) [3] со слабой нескомпенсированной спонтанной поляризацией вдоль оси *b*: $\Delta P_s = P_{sa} - P_{sb} = 0.02 \cdot 10^{-2}$ С/м² и значительной подрешеточной поляризацией $P_{sb} = 1.8 \cdot 10^{-2}$ С/м² ($T = 303$ К) [6]. Характерной особенностью данных кристаллов является существование двух типов водородных связей. Более короткие водородные связи соединяют группы PO₄ в зигзагообразные цепочки, тянущиеся вдоль оси *b*. При $T > T_c$ в случае CDP (DCDP) и при $T > T_2$ в случае DRDP протоны (дейтроны) на этих связях распределены статистически равномерно по двум возможным положениям равновесия. При переходе в низкотемпературную полярную фазу (ПФ) происходит локализация протонов в одном из двух возможных положений на водородной связи [7,8]. Более длинные водородные связи соединяют тетраэдры PO₄ вдоль оси *c*, причем протоны (дейтроны) на этих связях упорядочены при всех температурах. Таким образом формируются слои (*b*, *c*), между которыми размещаются ионы Cs⁺ (Rb⁺). Это означает, что взаимодействие между ионами, лежащими в пределах одного слоя, существенно превышает взаимодействие между ионами разных слоев. Подтверждением относительной слабости межслойных взаимодействий является

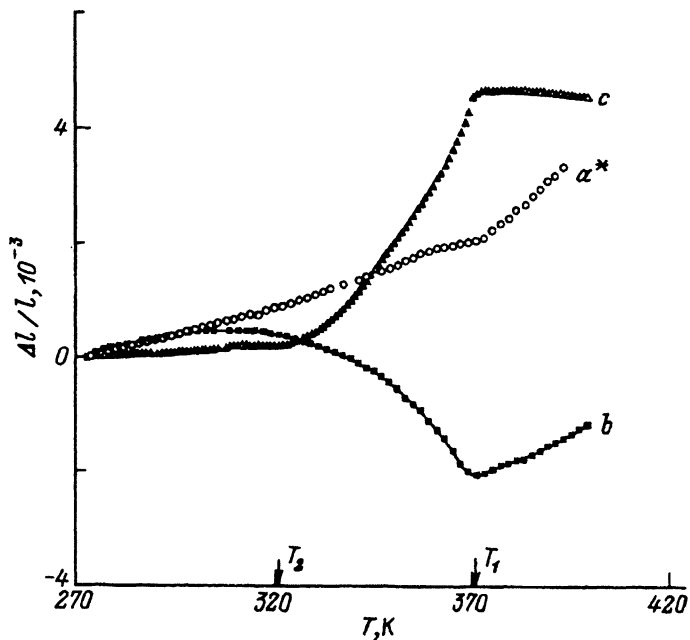


Рис. 1. Температурная зависимость относительного удлинения $\Delta l/l$ кристалла DRDP вдоль направлений a^* , b , c .

возможность получения совершенных плоскостей скола по плоскости (b, c) .

С целью получения дополнительных экспериментальных данных для выяснения природы ФП в кристаллах DRDP, CDP, DCDP мы исследовали термическое расширение этих монокристаллов в широком температурном интервале. Исследования проводились с помощью емкостного кварцевого дилатометра [9]. Для измерений использовались образцы, ориентированные вдоль направлений a^* , b , c ($a^* \perp (b, c)$) рентгеновским методом со следующими размерами: DRDP — $4.87 \times 3.34 \times 4.80$ mm, CDP — $4.10 \times 9.02 \times 3.22$ mm, DCDP — $7.82 \times 6.91 \times 8.43$ mm. Степень дегидрирования кристаллов DCDP составляла не менее 98%. Температура изменялась со скоростью 1 K/min.

На рис. 1,2 представлены результаты исследования температурной зависимости относительного удлинения $\Delta l/l$ и коэффициента температурного расширения α соответственно монокристалла DRDP. Из этих рисунков видно, что термическому расширению DRDP в области структурного ФП при $T_1 = 371$ K свойственна четкая аномалия вдоль направлений a^* , b , c , причем коэффициент α вдоль всех трех направлений испытывает скачкообразное изменение значения при T_1 , что хорошо согласуется с феноменологической теорией ФП II рода. Привлекают внимание величина скачка и изменение знака на противоположный коэффициент α вдоль осей b и c вблизи точки перехода. Вероятно, это вызвано тем, что переход в ПРФ связан с конденсацией на границе зоны Бриллюэна в точке $k_1 = 1/2b_3$ (где b_3 — вектор обратной решетки) фоновной моды, преобразующейся по неприводимому представлению A_u .

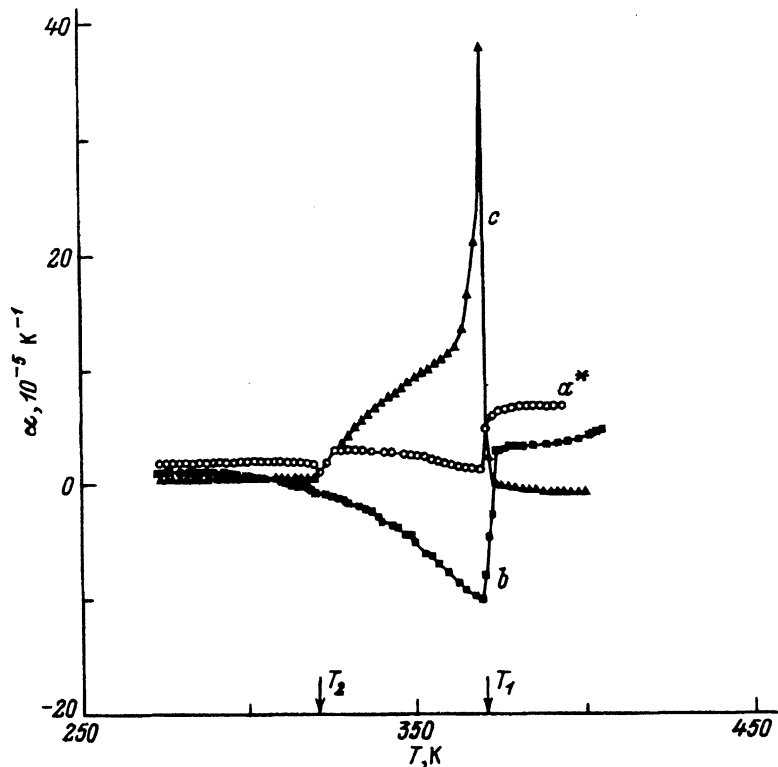


Рис. 2. Температурная зависимость коэффициента термического расширения α кристалла DRDP вдоль направлений a^* , b , c .

Из вида собственного вектора $e(\mathbf{k}_1)$ активной фононной моды

$$e(\mathbf{k}_1) = z(1) + z(2) - z(3) - z(4) + \theta_x(3) - \theta_x(4) + \theta_y(3) - \theta_y(4) \quad (1)$$

(где z соответствует трансляциям вдоль оси z декартовой системы координат x, y, z ($x \perp (a, b)$, $y \parallel a$, $z \parallel b$); θ_x, θ_y — либрациям вокруг осей x, y ; 1, 2 — ионам Rb^+ ; 3, 4 — ионам $(\text{H}_2\text{PO}_4)^-$) следует, что при переходе ПФ–ПРФ ионы $(\text{H}_2\text{PO}_4)^-$ сместятся в одном и том же направлении вдоль оси b в пределах одной подрешетки и в противоположном направлении в пределах соседней по оси c подрешетки. Направление смещения ионов Rb^+ в каждой подрешетке будет противоположным направлению смещения ионов $(\text{H}_2\text{PO}_4)^-$. Такие смещения приведут к растяжению кристалла DRDP в точке перехода T_1 в направлении b . При дальнейшем понижении температуры в ПРФ относительное удлинение $\Delta l/l$ вдоль оси b возрастает, коэффициент α принимает отрицательные значения, причем в диапазоне температур от T_2 до $\sim T_1 - 10$ К наблюдается почти одинаковый, «зеркальный», характер изменения $\Delta l/l$ и α , а значит, расширения и сжатия кристалла вдоль осей b и c . Можно предположить, что аномальное поведение $\Delta l/l(T)$ и $\alpha(T)$ вдоль осей b и c в ПРФ связано с тем, что после удвоения элементарной решетки вдоль оси c при переходе из ПФ в ПРФ ($P2_1/m \rightarrow P2_1/c$) количество внешних фононных мод тоже удваивается и достигает 36, из которых

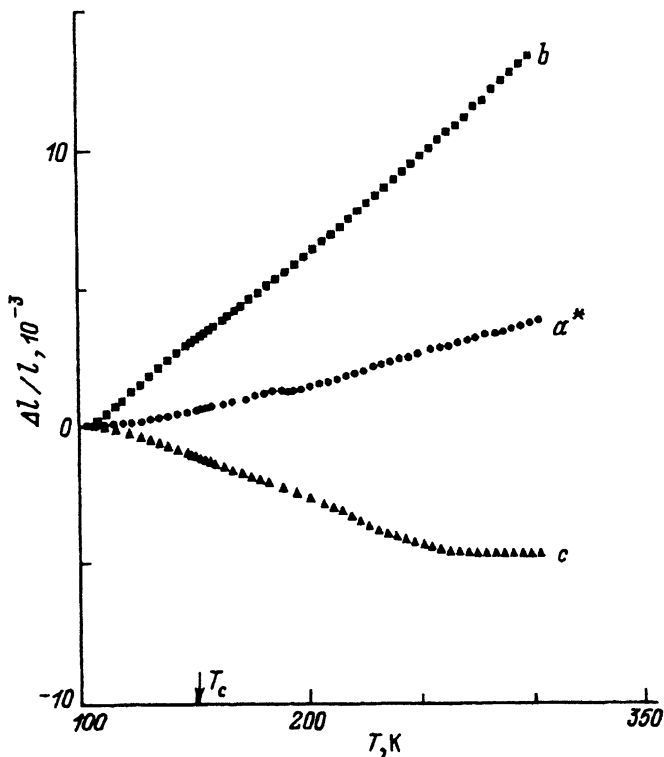


Рис. 3. Температурная зависимость относительного удлинения $\Delta l/l$ кристалла CDP вдоль направлений a^* , b , c .

24 являются трансляционными и 12 ротационными модами. Среди них имеются такие типы колебаний, в которых участвуют ионы, которые в ПФ принадлежали соседним по оси c элементарным ячейкам. Это может вызвать резкое возрастание в пределах слоев (b , c) сил отталкивания между ионами вдоль оси c и возрастание сил притяжения вдоль оси b , что в свою очередь приводит к увеличению средних межатомных расстояний вдоль оси c и к их уменьшению вдоль оси b . Кроме того, в работе [10] было показано, что в приближении невзаимодействующих, моноатомных, изотропных слоев коэффициент теплового расширения в плоскости слоя при достаточно низких температурах будет отрицательным вследствие специфического «мембранного эффекта» (увеличение жесткости колебаний изгиба при растяжении мембраны). Поскольку слои (b , c) кристалла DRDP не являются моноатомными и невзаимодействующими, а в действительности анизотропны, то можно предположить, что «мембранный эффект» проявляется лишь вдоль одного направления b .

В направлении $a^* \perp (bc)$ поведение $\Delta l/l(T)$, $\alpha(T)$ в окрестности T_1 не столь аномально, как в направлениях b и c , что связано с относительной слабостью межслойных взаимодействий. Поскольку $\alpha \sim b$, где b — коэффициент при кубическом по смещению члене разложения потенциальной энергии межатомного взаимодействия, то резкость аномалии α вблизи T_1 указывает на существенное проявление ангармонизма в

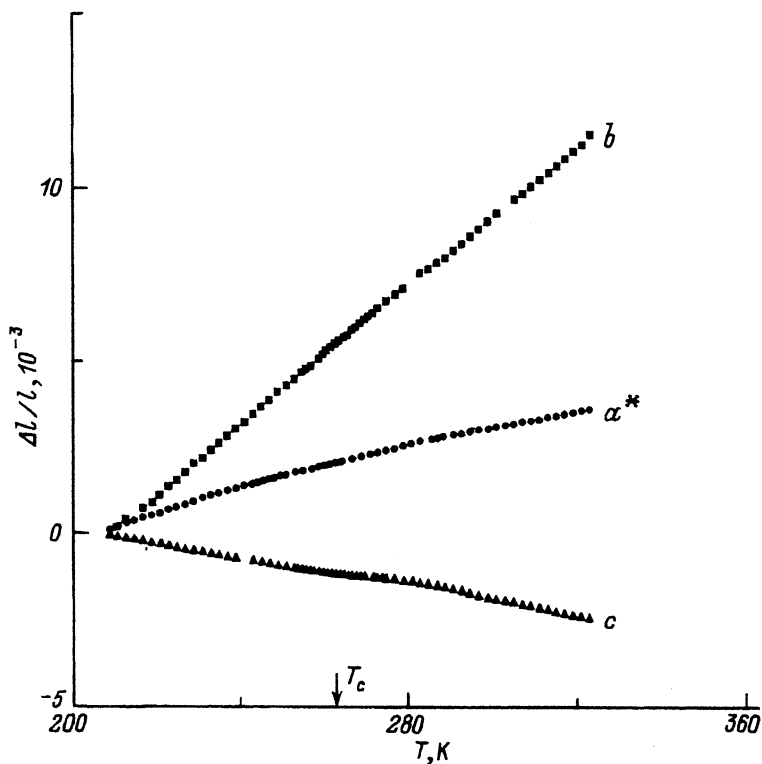


Рис. 4. Температурная зависимость относительного удлинения $\Delta l/l$ кристалла DCDP вдоль направлений a^* , b , c .

решеточных колебаниях вдоль осей b и c около T_1 и в значительной области ПРФ. Отметим, что отклонение от линейной зависимости коэффициента α вдоль всех трех направлений в ПФ задолго (7–13 K) до перехода в ПРФ может быть обусловлено проявлением флуктуаций параметра порядка.

При приближении к переходу ПРФ–СИФ абсолютное значение α вдоль направлений b и c уменьшается, принимая в низкотемпературной фазе небольшие значения ($0.1 - 1.6 \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1}$), которые слабо зависят от температуры. Отметим, что коэффициент α вдоль направления a^* имеет почти постоянное значение как в полярной, так и в промежуточной фазах, претерпевая лишь незначительный скачок около T_1 .

На рис. 3, 4 представлены результаты исследования термического расширения в кристаллах CDP, DCDP соответственно. Как видно из этих рисунков, дейтерирование кристалла CDP слабо влияет на его термические свойства, поэтому характер зависимости $\Delta l/l(T)$ аналогичен для обоих кристаллов. При понижении температуры относительное удлинение $\Delta l/l$ вдоль оси c возрастает как в ПФ, так и в СЭФ. При этом коэффициент α вдоль оси c имеет отрицательные значения. Отметим, что в случае CDP, DCDP в области ФП не наблюдалось настолько заметных аномальных изменений $\Delta l/l$ и α , как в случае кристалла DRDP. Вероятно, это связано с тем, что ФП в CDP, DCDP не являются сверхструктурными.

Список литературы

- [1] Matsunaga H., Itoh K., Nakamura E. // J. Phys. Soc. Jpn. 1980. V. 48. N 6. P. 2011-2014.
- [2] Itoh K., Hagiwara T., Nakamura E. // J. Phys. Soc. Jpn. 1983. V. 52. N 8. P. 2626-2629.
- [3] Suzuki S., Arai K., Sumita M., Makita Y. // J. Phys. Soc. Jpn. 1983. V. 52. N 7. P. 2394-2400.
- [4] Iwata I., Koyano N., Shibuya I. // J. Phys. Soc. Jpn. 1980. V. 48. N 1. P. 304-307.
- [5] Hagiwara T., Itoh K., Nakamura et al. // Acta Cryst. 1984. V. C40. P. 718-720.
- [6] Sumita M., Osaka T., Makita Y. // J. Phys. Soc. Jpn. 1981. V. 50. N 1. P. 154-158.
- [7] Frazer B.C., Semmingsen D., Ellenson W.D., Shirane G. // Phys. Rev. B. 1979. V. 20. N 7. P. 2745-2754.
- [8] Topic B., Blinc R., Shuvalov L.A. // Phys. Stat. Sol. (a). 1984. V. 85. P. 409-415.
- [9] Гирнык И.С. // Юбилейная научная конф., посвященная 40-летию физического факультета: Тез. докл. Львов, 1993. С. 85.
- [10] Лифшиц И.М. // ЖЭТФ. 1952. Т. 22. № 4. С. 475-486.

Институт физической оптики
Львов

Поступило в Редакцию
23 декабря 1993 г.