

УДК 537.94

©1994

## О ВЛИЯНИИ ГИДРОСТАТИЧЕСКОГО ДАВЛЕНИЯ НА УПРУГИЕ СВОЙСТВА МОНОКЛИННЫХ КРИСТАЛЛОВ $\text{RbD}_2\text{PO}_4$

*А.В.Кутык, Я.И.Шур, О.Г.Влох, И.М.Клямив*

Изучено влияние гидростатического давления на температурные зависимости скоростей продольных и поперечных ультразвуковых волн моноклинного кристалла  $\text{RbD}_2\text{PO}_4$  в области фазовых переходов. Получена фазовая  $P, T$  диаграмма. Результаты эксперимента обсуждаются в рамках феноменологической теории.

Моноклинные кристаллы  $\text{RbD}_2\text{PO}_4$  (DRDP) претерпевают два сверхструктурных фазовых перехода (ФП): при  $T_1 = 377$  К из исходной параэлектрической фазы (пространственная группа  $P2_1/m, Z = 2, a_0, b_0, c_0$ ) в неполярную промежуточную фазу (пространственная группа  $P2_1/c, z = 4, a_0, b_0, 2c_0$  [1,2]) и далее при  $T_2 = 317$  К в сегнетоэлектрическую фазу (пространственная группа  $P2_1, Z = 8, 2a_0, b_0, 2c_0$  [2]) со слабой нескомпенсированной спонтанной поляризацией  $\Delta P_s$  вдоль оси  $b$ , равной  $P_{sa} - P_{sb} = 0.02 \cdot 10^{-2}$  С/м<sup>2</sup> и значительной подрешеточной поляризацией  $P_{sb} = 1.8 \cdot 10^{-2}$  С/м<sup>2</sup> ( $T = 303$  К) [3]. В кристаллической структуре моноклинного DRDP [1] имеются два типа водородных связей, соединяющих тетраэдры  $\text{PO}_4$  [1]. Более короткие связи соединяют группы  $\text{PO}_4$  в зигзагообразные цепочки, тянущиеся вдоль оси  $b$ . Дейтроны на этих связях распределены статистически равномерно по двум возможным положенным равновесия при  $T > T_2$ , а при  $T > T_2$  возникает спонтанная асимметрия заселенности. Более длинные водородные связи соединяют тетрады  $\text{PO}_4$  вдоль оси  $c$ , причем дейтроны на этих связях упорядочены при всех температурах.

Несмотря на довольно своеобразные структурные изменения, сопровождающие ФП в кристаллах DRDP, в литературе можно найти сравнительно небольшое количество работ, посвященных их изучению. В частности, в [4-6] приводились результаты измерения действительной и мнимой частей диэлектрической проницаемости вдоль полярной оси  $b$ , а в [7] исследовались температурные зависимости скоростей и затухания ультразвуковых волн (УЗВ). Описание динамических и термодинамических характеристик в области ФП проводилось в работе [8]. В результате диэлектрических измерений авторами работ [9,10] были получены фазовые  $P, T$  диаграммы моноклинных кристаллов DRDP, являющиеся в значительной мере противоречивыми. Так,

в работе [10] в отличие от работы [9] обнаружено на фазовой  $P, T$  диаграмме кристалла DRDP две тройные точки с образованием новой фазы при  $P \geq 200$  МПа. Вышеупомянутые исследования находят свое логическое продолжение в настоящей работе, где проводится изучение фазовой  $P, T$  диаграммы кристаллов DRDP ультразвуковым методом. Полученные результаты обсуждаются в рамках феноменологической теории.

Степень дейтерирования кристаллов 98% составляла более 98%. Их установка в кристаллографической системе координат ( $a, b, c$ ) проводилась рентгеновским методом. В процессе исследований мы использовали кристаллофизическую декартовую систему координат  $x, y, z$  ( $y \parallel b, z \parallel c, x \perp (bc)$ ). Скорости продольных и поперечных УЗВ определялись путем наложения эхо-импульсов по методу Пападакиса [11]. Частота УЗВ составляла 10 МГц. Для измерений использовались образцы размерами  $\sim 4 \times 4 \times 4$  мм. Исследования проводились в процессе их медленного охлаждения со скоростью 0.1 К/мин при постоянной величине приложенного гидростатического давления.

Температурные зависимости скоростей продольной  $V_2$  ( $g \parallel y, E \parallel y : q$  — волновой вектор,  $E$  — поляризация УЗВ), поперечной  $V_4$  ( $q \parallel y, E \parallel z$ ), квазипродольной  $V_1$  ( $q \parallel x, E \parallel x$ ) и квазипоперечной  $V_5$  ( $q \parallel x, E \parallel z$ ) УЗВ при различных величинах гидростатического давления  $P$  приведены на рис. 1–4 соответственно. В случае скорости продольной УЗВ  $V_2$  наблюдается резкое ее уменьшение в области ФП при температурах  $T_1$  и  $T_2$ . При этом значительное уменьшение скорости этой УЗВ имеет место также в исходной фазе задолго до тем-

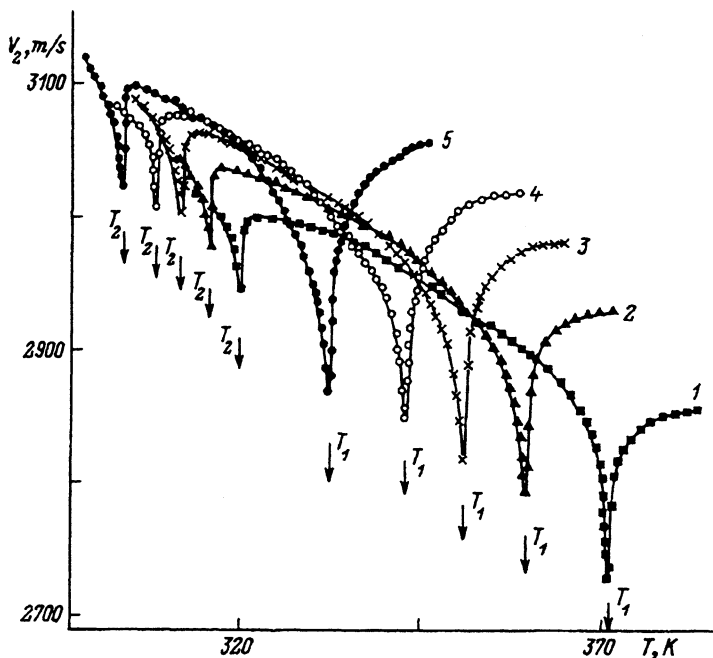


Рис. 1. Температурные зависимости скорости продольной УЗВ  $V_2$ .  $P$ , МПа: 1 — 0.1, 2 — 175, 3 — 295, 4 — 385, 5 — 495.

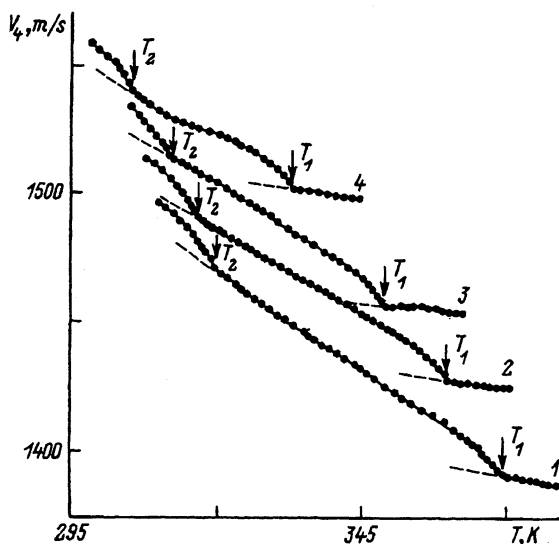


Рис. 2. Температурные зависимости скорости поперечной УЗВ  $V_4$ .  
 $P$ , МПа: 1 — 0.1, 2 — 155, 3 — 295, 4 — 495.

пературы ФП  $T_1$ . В целом же температурная зависимость  $V_2$  при атмосферном давлении хорошо согласуется с результатами предыдущих акустических исследований [7]. Под влиянием гидростатического давления аномалии скорости  $V_2$  смещаются в область низких температур, а температурный интервал промежуточной фазы сужается. При этом характер аномалий  $V_2(T)$  в области  $T_1$  и  $T_2$  сохраняется. Практически скачкообразное аномальное уменьшение в области температур  $T_1$  и  $T_2$  испытывает также скорость квазипродольной УЗВ  $V_1$  (рис. 3), однако величина аномалий при этих температурах существенно возрастает с увеличением прилагаемого гидростатического давления. Сравнительно более слабые скачки величины скорости вблизи температур  $T_1$  и  $T_2$  имеют место в случае квазипоперечной УЗВ  $V_5$  (рис. 4), тогда как для скорости поперечной волны  $V_4$  (рис. 2) они вовсе отсутствуют и в области температур обоих ФП наблюдается лишь отчетливые изломы

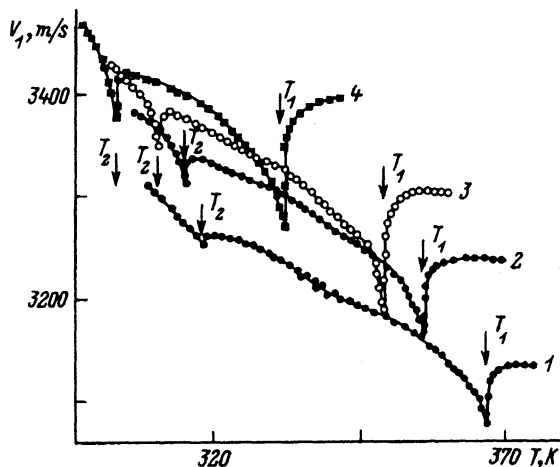


Рис. 3. Температурные зависимости скорости квазипродольной УЗВ  $V_1$ .  
 $P$ , МПа: 1 — 45, 2 — 205, 3 — 315, 4 — 495.

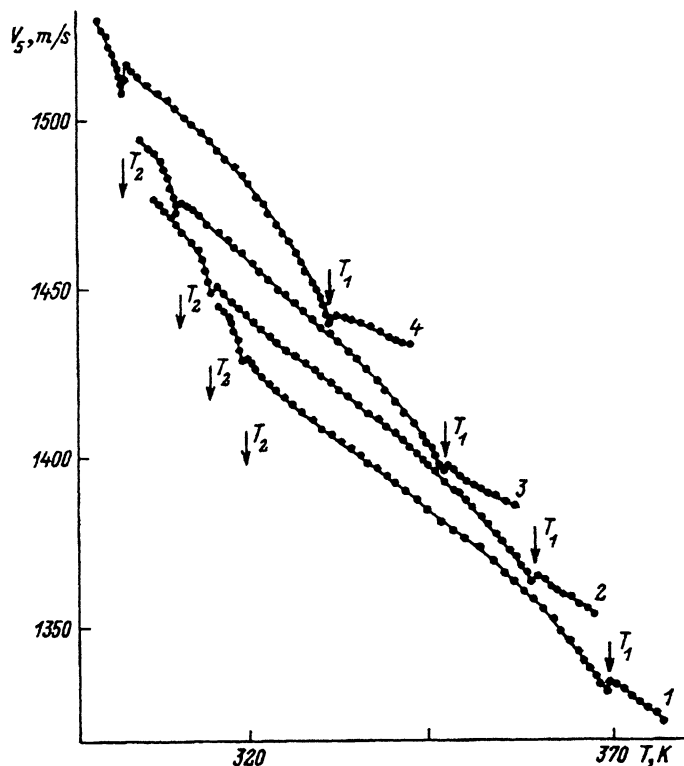


Рис. 4. Температурные зависимости скорости квазиперечной УЗВ  $V_5$ .  
 $P$ , МПа: 1 — 0.1, 2 — 165, 3 — 315, 4 — 495.

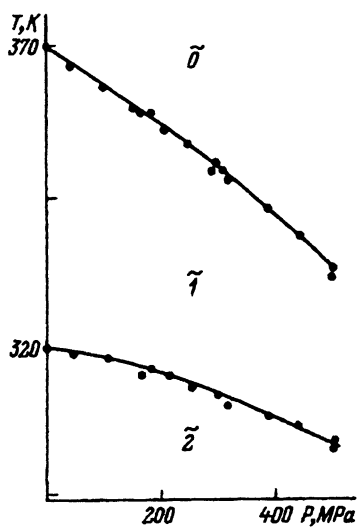


Рис. 5. Фазовая  $P, T$  диаграмма кристалла  $\text{RbD}_2\text{PO}_4$ .

$\tilde{0}$  — исходная фаза ( $P2_1/m$ ),  $\tilde{1}$  — промежуточная структурно-модулированная фаза ( $P2_1/c$ ),  $\tilde{2}$  — низкотемпературная сегнетоэлектрическая фаза ( $P2_1$ ).

Полные неприводимые представления пространственной группы симметрии  $P2_1/m$  на границе зоны Бриллюэна в точке  $k_{12} = b_3/2$  и пространственной группы симметрии  $P2_1/c$  на границе зоны Бриллюэна в точке  $k_{13} = b_1/2$

	$\{E 000\}$	$\{C_{2y} 0\frac{1}{2}0\}$	$\{\sigma_y 0\frac{1}{2}0\}$	$\{I 000\}$
$A_g$	1	1	1	1
$B_g$	1	-1	-1	1
$A_u$	1	1	-1	-1
$B_u$	1	-1	1	-1

зависимостей  $V_4(T)$ . Полученная на основе акустических исследований фазовая  $P, T$  диаграмма кристалла DRDP показана на рис. 5.

Из данных, приведенных на рис. 1-4, следует, что никакие дополнительные температурные аномалии скоростей УЗВ  $V_1, V_2, V_5$  и  $V_4$  не возникают между температурами ФП  $T_1$  и  $T_2$  в области гидростатических давлений до 520 МПа. В этом смысле полученная в настоящей работе  $P, T$  диаграмма находится в хорошем согласии лишь с результатами работы [9].

Проведем рассмотрение полученных результатов в рамках феноменологической теории Ландау. ФП в промежуточную и низкотемпературную сверхструктурные фазы связаны с конденсацией мягких фоновых мод на границе зоны Бриллюэна в точках, отвечающих волновым векторам  $k_{12} = b_3/2$  и  $k_{13} = b_1/2$  ( $b_1, b_3$  — векторы обратной решетки) в рамках обозначений [12] соответственно. Для анализа температурного поведения скоростей УЗВ в области обоих ФП рассмотрим выражение свободной энергии, состоящее из членов разложения по степеням параметров порядка, а также из перекрестных членов взаимодействия параметров порядка с компонентами тензора деформации  $U_i$ . В качестве параметра порядка для ФП в промежуточную фазу выберем фоновую координату  $Q(k_{12} = b_3/2)$ , преобразующуюся по неприводимому представлению  $A_u$  группы симметрии высокотемпературной парафазы  $P2_1/m$  (см. таблицу), которое ответственно за этот ФП. Свободную энергию запишем в виде

$$F = F_Q + F_{Q,U},$$

$$F_Q = \omega_Q^2(k_{12})Q^2 + \beta_Q Q^4 + \dots,$$

$$F_{Q,U} = \sum_{i=1}^3 a_{Qi} Q^2 U_i + \frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^3 b_{Qij} Q^2 U_i U_j +$$

$$+ \frac{1}{2} \sum_{j=4}^6 b_{Qjj} Q^2 U_j^2 + a_{R5} Q^2 U_5 + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^3 b_{Qis} Q^2 U_i U_5 + \frac{1}{2} b_{Q46} Q^2 U_4 U_6, \quad (1)$$

где  $\omega_Q^2(k_{12}) = A_Q(T - T_Q)$  — квадрат частоты мягкой фоновой моды,  $T_Q = T_1$ ;  $1 \equiv XX$ ,  $2 \equiv YY$ ,  $3 \equiv ZZ$ ,  $4 \equiv YZ$ ,  $5 \equiv XZ$ ,  $6 \equiv XY$ ;  $A_Q, \beta_Q > 0$ .

Более сложным является описание ФП из промежуточной в сегнетоэлектрическую фазу. Невозможно объяснить возникновение ниже температуры  $T_2$  однородной нескомпенсированной поляризации  $\Delta P_s$  помощью конденсации на границе зоны Бриллюэна в точке  $k_{13} = b_1/2$  только одной мягкой фононной моды. Отметим, что рассматриваемый ФП имеет четко выраженный характер второго рода. Принимая во внимание неприводимые представления группы  $P2_1/c$  в точке  $k_{13}$  (см. таблицу), видим, что ФП в сегнетоэлектрическую фазу возможен только при одновременной конденсации в точке  $k_{13} = b_1/2$  вблизи  $T = T_2$  двух фононных мод  $R(k_{13}) \in B_g$  и  $S(k_{13}) \in B_u$ . Такое предположение адекватно описывает изменения симметрии при ФП и возникновение незначительной однородной спонтанной поляризации  $P$  вдоль  $b$ -оси.

Учитывая только низшие порядки разложения по  $P$ ,  $R$  и  $S$ , запишем выражение для части свободной энергии, с которой следует равновесное значение спонтанной поляризации в сегнетоэлектрической фазе

$$F_{P,R,S} = \gamma_0 P_y S R + \gamma_1 P_y^2 + \gamma_2 P_y^2 S^2 + \gamma_3 P_y^2 R^2 - P_y E_y. \quad (2)$$

После минимизации по  $P_y$  уравнения (2) в случае отсутствия внешнего электрического поля ( $E_y = 0$ ) получим следующее выражение для  $P_{y0} = \Delta P_s$ :

$$P_{y0} = -\frac{\gamma_0 S R}{2(\gamma_1 + \gamma_2 S^2 + \gamma_3 R^2)}. \quad (3)$$

Из (3) следует, что макроскопическая спонтанная поляризация  $P_{y0}$  возникает только в результате одновременной конденсации двух мягких мод, когда равновесные значения параметров порядка  $S$  и  $R$  отличны от нуля. Отметим, что подобная по духу идея об одновременной конденсации двух мод вблизи температуры ФП была использована ранее в работе [13] для объяснения возникновения одной из компонент спонтанной деформации в несоразмерной фазе кристаллов ВССД.

Рассмотрим теперь ту часть свободной энергии, которая включает в себя нормальные фононные координаты  $S$ ,  $R$  и компоненты деформации  $U_i$ :

$$\begin{aligned} F &= F_R + F_S + F_{R,S} + F_{R,S,U}, \\ F_R &= \omega_R^2(k_{13}) R^2 + \beta_R R^4 + \dots, \\ F_S &= \omega_S^2(k_{13}) S^2 + \beta_S S^4 + \dots, \\ F_{R,S} &= \varepsilon S^2 R^2, \\ F_{R,S,U} &= \sum_{i=1}^3 (a_{Ri} R^2 + a_{Si} S^2) U_i + \frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^3 (b_{Rij} R^2 + b_{Sij} S^2) U_i U_j + \\ &+ \frac{1}{2} \sum_{j=4}^6 (b_{Rjj} R^2 + b_{Sjj} S^2) U_j^2 + (a_{RS} R^2 + a_{SS} S^2) U_5 + \\ &+ \frac{1}{2} \sum_{i=1}^3 (b_{Ri5} R^2 + b_{Si5} S^2) U_i U_5 + \frac{1}{2} (b_{R46} R^2 + b_{S46} S^2) U_4 U_6, \end{aligned} \quad (4)$$

где

$$\omega_R^2(k_{13}) = A_R(T - T_R), \quad \omega_S^2(k_{13}) = A_S(T - T_S)$$

и мы допускаем, что  $T_R \approx T_S \approx T_2$ . Аномальные вклады в комплексные модули упругости в области температур последовательных фазовых переходов  $T_1$  и  $T_2$  получаем обычным путем (см., например, [14]), используя разложение (1) и (4) и соотношение

$$\Delta C_{ik}^* = \frac{\partial^2 F}{\partial u_i \partial U_k} - \frac{1}{1 + i\omega\tau_\eta} \frac{\partial^2 F}{\partial U_i \partial \eta} \left| \frac{\partial^2 F}{\partial \eta^2} \right|^{-1} \frac{\partial^2 F}{\partial U_k \partial \eta}, \quad (5)$$

где  $\eta$  — нормальная фононная координата мягкой моды,  $\tau_\eta$  — время ее релаксации,  $\omega$  — частота УЗВ. В данном случае под  $\eta$  мы подразумеваем одну из фононных координат  $Q$ ,  $R$  или  $S$ . Второй член в (5) представляет собой вклад релаксационного механизма Ландау-Халатникова. В результате для действительной части  $\Delta C_{ik}^*$  имеем

$$\Delta C_{ii} = b_{\eta ii} \eta_0^2 - \frac{a_{\eta i}^2 \eta_0^2}{\omega_\eta^2 (1 + \omega^2 \eta_\eta^2)}, \quad i = 1, 2, 3, 5, \quad (6a)$$

$$\Delta C_{44} = b_{\eta 44} \eta_0^2, \quad \Delta C_{66} = b_{\eta 66} \eta_0^2, \quad (6b)$$

$$\Delta C_{15} = \frac{1}{2} b_{\eta 15} \eta_0^2, \quad \Delta C_{46} = \frac{1}{2} b_{\eta 46} \eta_0^2, \quad (6c)$$

где  $\eta_0^2 = (A_\eta/2\beta)(T_\eta - T)$  — равновесное значение параметра порядка, причем  $\eta_0 = 0$  только при  $T > T_\eta$ .

Решения уравнений Кристофеля для скоростей исследуемых в данной работе УЗВ имеют следующий вид:

$$\rho V_2^2 = C_{22}, \quad \rho V_4^2 = C_{44} + C_{66} - \sqrt{(C_{44} - C_{66})^2 + 4C_{46}^2},$$

$$\rho V_1^2 = C_{11} + C_{55} + \sqrt{(C_{11} - C_{55})^2 + 4C_{15}^2},$$

$$\rho V_5^2 = C_{11} + C_{55} - \sqrt{(C_{11} - C_{55})^2 + 4C_{15}^2}, \quad (7)$$

где  $\rho$  — плотность кристалла.

Из соотношений (6), (7) следует, что скорость продольной УЗВ  $V_2$  должна испытывать скачкообразные уменьшения на величину  $a_{Q2}^2/2\beta_0$  и  $a_{R2}^2/2\beta_R + a_{S2}^2/2\beta_S$  при температурах  $T_1$  и  $T_2$  соответственно. В действительности такая ситуация наблюдается на эксперименте (рис. 1). При этом существенное уменьшение скорости этой УЗВ выше  $T_1$  и  $T_2$ , видимо, связано с флуктуационными эффектами и естественно не описывается в рамках приведенных соотношений. Температурные зависимости скорости  $V_2$  внутри промежуточной и низкотемпературной фаз обусловлены вкладом первого члена соотношения (6a), приводящего к возрастанию скорости пропорционально квадратам параметров порядка. Подобный характер температурных аномалий в области  $T_1$  и

$T_2$  сохраняется и в случае скоростей квазипродольной УЗВ  $V_1$  и квазипоперечной УЗВ  $V_5$ . Здесь упругие модули  $C_{11}$  и  $C_{55}$  содержат как вклад релаксационного механизма Ландау-Халатникова, так и вклад, пропорциональный квадратам параметров порядка. Для скорости чисто поперечной волны  $V_4$  ситуация существенным образом отличается от всех рассмотренных выше случаев. Соответствующие упругие модули  $C_{44}$ ,  $C_{66}$  и  $C_{46}$ , согласно (6b) и (6c), содержат лишь вклады, пропорциональные квадрату параметров порядка  $Q^2(T_2 < T < T_1)$  и  $Q^2 + R^2 + S^2(T < T_2)$ , что должно приводить к появлению изломов на температурных зависимостях  $V_4(T)$  в области  $T_1$  и  $T_2$ . Последнее найдется в хорошем согласии с экспериментом.

Авторы выражают благодарность И.В.Стасюку, Р.Р.Левицкому и А.М.Швайке за полезное обсуждение результатов работы.

#### Список литературы

- [1] Hagiwara B.T., Itoh K., Nakamura E. et al. // *Acta Cryst.* 1984. V. C40. P. 718-720.
- [2] Suzuki S., Arai K., Sumita M., Makita Y. // *J. Phys. Soc. Jap.* 1983. V. 52. N 7. P. 2394-2400.
- [3] Sumita M., Osaka T., Makita Y. // *J. Phys. Soc. Jap.* 1981. V. 50. N 1. P. 154-158.
- [4] Pykacz B.H., Czaplak Z., Mroz J. // *Acta Phys. Pol.* 1984. V. A66. N 6. P. 639-642.
- [5] Komukae M., Makita Y. // *J. Phys. Soc. Jap.* 1985. V. 54. N 11. P. 4359-4369.
- [6] Mizeris R., Grigas J., Shuvalov Z.A., Baranov A.I. // *Ferroelectrics Letters.* 1987. V. 7. P. 83-87.
- [7] Якушкин Е.Д. // *Кристаллография.* 1986. Т. 31. № 3. С. 606-609.
- [8] Levitsky R.R., Zachek I.R., Kutny I.V. et al. // *Ferroelectrics.* 1990. V. 110. P. 85-98.
- [9] Gesi K., Ozawa K., Makita Y. // *J. Phys. Soc. Jap.* 1983. V. 52. N 7. P. 2538-2543.
- [10] Baranov A.I., Ivanov N.R., Sandler V.A. et al. // *Ferroelectrics.* 1985. V. 63. P. 91-93.
- [11] Papadakis E.P. // *J. Acoust. Soc. Amer.* 1967. V. 42. N 5. P. 1045-1057.
- [12] Ковалев О.В. Неприводимые и индуцированные представления и копредставления федоровских групп. М.: Наука, 1986. 367 с.
- [13] Dvorak V. // *Ferroelectrics.* 1990. V. 104. P. 135-146.
- [14] Смоленский Г.А., Боков В.А., Исупов В.А. и др. *Физика сегнетоэлектрических явлений.* Л.: Наука, 1985. 396 с.

Львовский государственный университет им. И. Франко

Поступило в Редакцию  
31 мая 1993 г.