

УДК 537.226.33+538.27

© 1991

## О ПОСЛЕДОВАТЕЛЬНОСТИ ФАЗОВЫХ ПЕРЕХОДОВ В МОНОКЛИННОМ ДИГИДРОФOSFATE РУБИДИЯ

*И. П. Александрова, Ю. Г. Елизарьев, Ю. Н. Москвич, И. С. Кабанов,  
Л. А. Шувалов*

Проведены измерения ЯМР  $^{87}\text{Rb}$  в широком интервале температур. В области температуры предполагаемого фазового перехода  $T_{c3} = T_{c2} - 4$  К исследована температурная зависимость тензора градиента электрического поля на ядрах Rb и измерена генерация второй оптической гармоники.

Фазовые переходы в моноклинной модификации  $\text{RbD}_2\text{PO}_4$  (DRDP) были обнаружены в работе [1]. При 377 К ( $T_{c1}$ ) наблюдается излом на температурной зависимости диэлектрической проницаемости вдоль оси  $b$ , а при 317 К ( $T_{c2}$ ) — пик. Так как ниже  $T_{c2}$  наблюдались двойные петли диэлектрического гистерезиса (поляризация подрешеток  $1.8$  мс/см $^2$  при 303 К), низкотемпературная фаза предполагалась антисегнетоэлектрической. Однако позднее в этой фазе была найдена очень малая ( $\sim 0.012$  мс/см $^2$ ) суммарная спонтанная поляризация и структуре приписана полярная пространственная группа  $P2_1$  [2].

Структура кристалла определена только в промежуточной фазе II [3]: пространственная группа  $P2_1/c$ , параметр элементарной ячейки  $c$  удвоен по отношению к параметру высокотемпературной фазы. В этой фазе имеются три типа водородных связей: цепочка Н-связей вдоль оси  $c$  ( $c$ -связи) упорядочена по положению дейтериевых; в двух структурно-неэквивалентных цепочках, вытянутых вдоль оси  $b$  ( $b$ -связи), дейтероны динамически разупорядочены по эквивалентным позициям двухминимумного потенциала. Этот вывод сделан на основании анализа эллипсоидов тепловых колебаний атомов дейтерия и групп  $\text{PO}_4$ . Данные [3] свидетельствуют в пользу того, что ниже  $T_{c2}$   $b$ -связи упорядочены по положению протона.

Изменение симметрии в последовательности фазовых переходов, согласно [3, 4],

$$P2_1/m(a_0, b_0, c_0) \xleftrightarrow{377\text{ K}} P2_1/c(a_0, b_0, 2c_0) \xleftrightarrow{317\text{ K}} P2_1(2a_0, b_0, 2c_0).$$

Выбор нецентросимметричной группы для низкотемпературной фазы сделан со ссылкой на данные диэлектрических измерений [2] и на улучшение  $R$ -фактора для структуры  $P2_1$  относительно другой допустимой дифракционной картинной структуры  $P2_1/n$  [3]. Однако определенная структура  $P2_1/n$  при комнатной температуре оказалась ошибочной, как это было впоследствии указано в [4].

Сравнительно недавно авторы [5] сообщили, что третья диэлектрическая гармоника испытывает аномалию не только при 317 К, но и при некоторой  $T_{c3} = T_{c2} - 4$  К. Очень малая спонтанная поляризация, наблюдаемая по петле диэлектрического гистерезиса в низком электрическом поле, обращается в нуль скорее в  $T_{c3}$ , чем в  $T_{c2}$ . Было высказано предположение, что между  $T_{c2}$  и  $T_{c3}$  существует антисегнетоэлектрическая фаза. Попытки обнаружить аномалию в  $T_{c3}$  несколькими стандартными методами дали отрицательный результат.

Наша работа планировалась с целью выяснения вопроса о существовании  $T_{c3}$  и исследования промежуточной фазы между  $T_{c2}$  и  $T_{c3}$ . Последовательность фазовых переходов в DRDP ранее уже изучалась методом ЯМР  $^{87}\text{Rb}$  [6], однако тогда не было известно о предполагаемом в  $T_{c3}$  переходе. Возникла необходимость исследовать более подробно соответствующую область температур.

## 1. Эксперимент

Измерения ЯМР  $^{87}\text{Rb}$  были проведены методом Фурье преобразования спада свободной индукции на частоте  $\nu_0 = 27$  МГц в интервале температур 290—500 К. Наиболее подробно был исследован район 310—326 К. Температуры переходов, зависящие от степени дейтерирования данного кри-

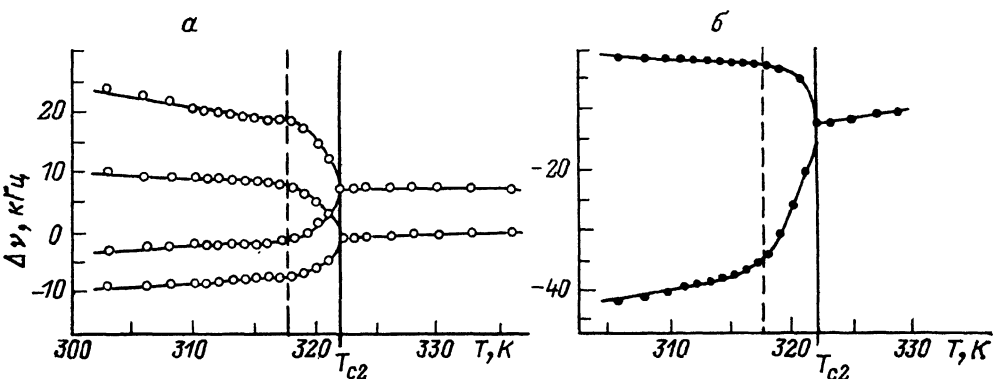


Рис. 1. Температурные зависимости положений линий в спектре ЯМР  $^{87}\text{Rb}$  (центральная компонента) для нескольких ориентаций кристаллов в магнитном поле:  $\varphi = 80^\circ$  от  $X$ ,  $Z \perp H_0$  (а);  $\varphi = 15^\circ$  от  $X$ ,  $Y \perp H_0$  (б).

сталла, определялись из температурной зависимости частоты центральной компоненты спектра ЯМР  $^{87}\text{Rb}$ :  $T_{c1} = 377$  К,  $T_{c2} = 322$  К. Температурные зависимости частоты ЯМР с шагом 1 К были получены при нескольких

Константы квадрупольной связи  $\gamma = e^2qQ/h$  (МГц), параметры асимметрии  $\eta$ , направляющие косинусы главных осей тензора ГЭИ  $^{87}\text{Rb}$  относительно  $X$ ,  $Y$ ,  $Z$  при 321, 323, 390, 500 К.  $X \parallel a$ ,  $Y \parallel b$ ,  $Z$  ортогональна плоскости  $ab$

Т, К	$\gamma, \eta$	Направляющие косинусы главных осей тензора ГЭИ относительно осей		
		X	Y	Z
321	$\gamma = 2.682$	-0.3349	0.5133	-0.7902
	$\eta = 0.311$	0.9398	0.2418	-0.2413
		-0.0673	0.8235	0.5634
323	$\gamma = 1.603$	-0.6603	-0.1141	-0.7423
	$\eta = 0.472$	-0.5427	0.7557	0.3666
		-0.5191	-0.6449	0.5609
390	$\gamma = 1.994$	0.4331	-0.3731	-0.8205
	$\eta = 0.515$	-0.8697	-0.4121	-0.2717
		0.2368	-0.8312	0.5030
500	$\gamma = 1.372$	-0.0021	-0.1989	-0.9800
	$\eta = 0.373$	-1.0000	-0.0017	0.0024
		0.0022	-0.9800	0.1989
500	$\gamma = 2.696$	0.0012	0.8126	-0.5829
	$\eta = 0.120$	-1.0000	-0.0012	-0.0003
		-0.0005	-0.5829	-0.8126

ориентации кристалла в магнитном поле в области 310—326 К, однако каких-либо аномалий частот и ширин линий, типичных для фазовых переходов, ниже  $T_{c,2}$  мы не обнаружили (рис. 1). Чтобы повысить надежность поиска предполагаемого фазового перехода в  $T_{c,3}$ , в нескольких точках

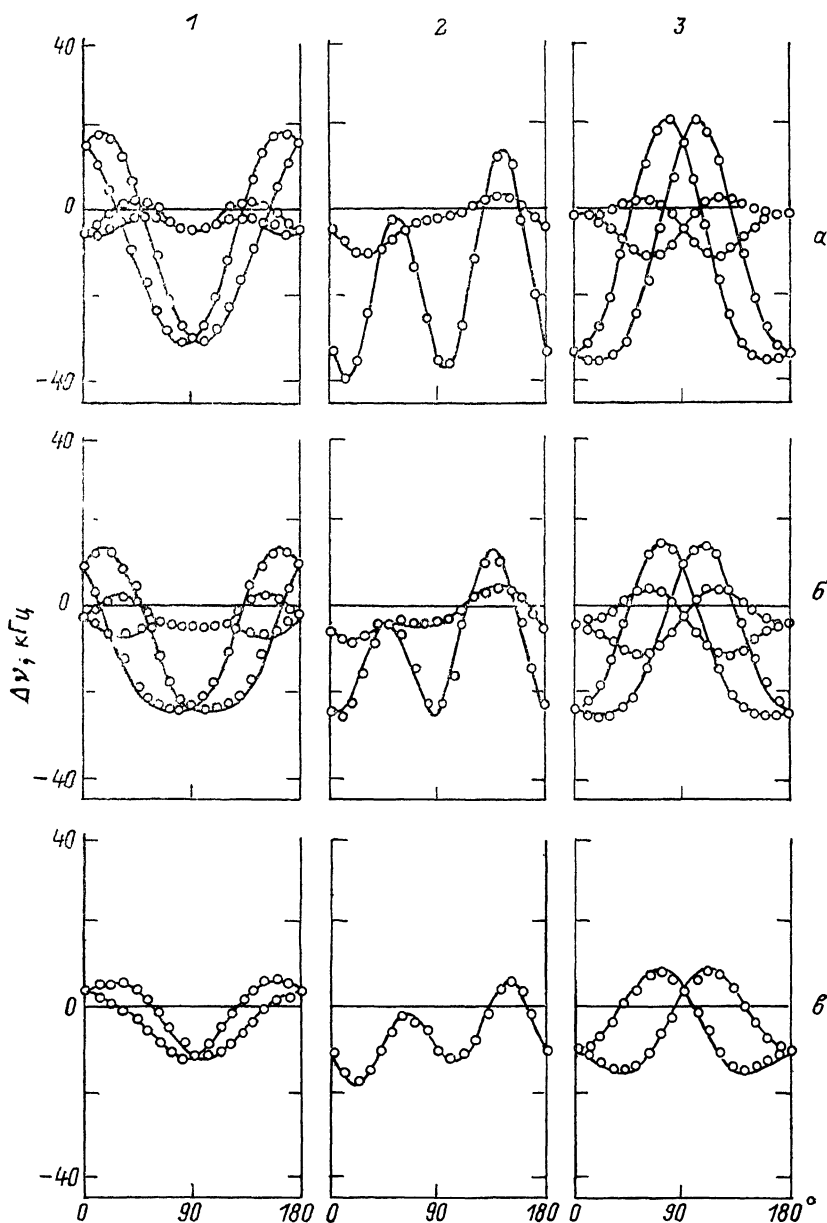


Рис. 2. Ориентационные зависимости сдвига центральной компоненты спектра ЯМР  $^{87}\text{Rb}$  при  $T=316$  (а), 321 (б), 323 К (в).

$x \perp H_0$  (1),  $y \perp H_0$  (2),  $z \perp H_0$  (3).  $X \parallel a$ ,  $Y \parallel b$ ,  $Z$  ортогональна плоскости  $ab$ .

выше и ниже  $T_{c,2}$  были отсняты ориентационные зависимости сдвига центральной компоненты  $\nu$  относительно метки Rb в растворе RbCl (при  $T=311, 316, 318, 319, 321, 323$  К). Некоторые из этих зависимостей приведены на рис. 2. На рис. 3 приведены ориентационные зависимости при 390 и 500 К (фаза I). Из ориентационных зависимостей были определены тензоры ГЭП в месте локализации ядер Rb (см. таблицу). На рис. 4 приведены температурные зависимости главных значений тензоров ГЭП. Хо-

рошо виден фазовый переход в  $T_{c2}$ , сопровождающийся появлением двух структурно-неэквивалентных позиций атома Rb, и характерные для фазового перехода второго рода изменения главных значений тензора ГЭП, обусловленные температурной зависимостью параметра порядка вблизи  $T_{c2}$ . При дальнейшем понижении температуры главные компоненты тензора ГЭП меняются медленно и монотонно, как это обычно наблюдается вдали от области перехода второго рода ( $T_{c2}$ ). Температурная зависимость углов, определяющая ориентацию главных осей тензоров ГЭП на ядрах рубидия, также монотонна в области температур, прилежащей к предполагаемому переходу  $T_{c3}$ .

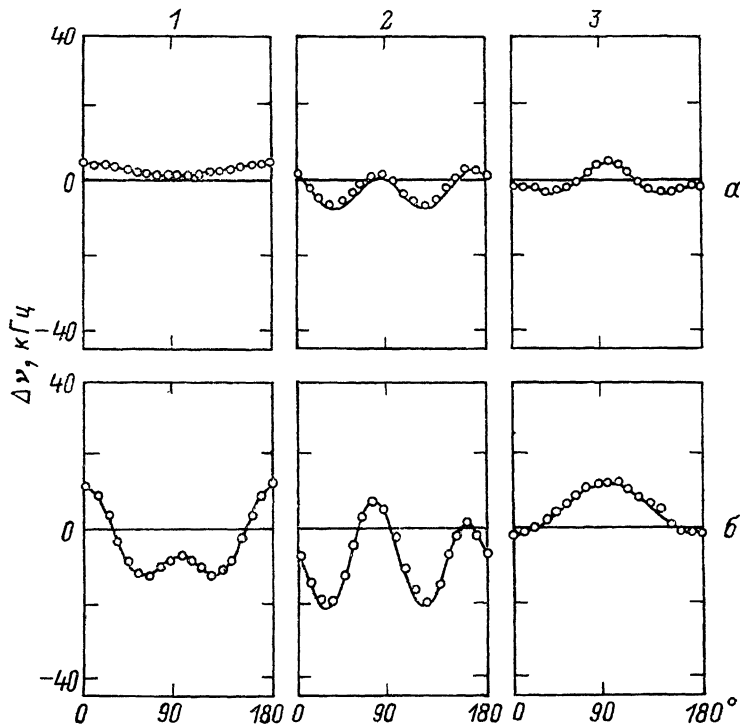


Рис. 3. Ориентационные зависимости сдвига центральной компоненты спектра ЯМР  $^{87}\text{Rb}$  при  $T=390$  (а) и  $500$  К (б).

Обозначения те же, что и на рис. 2.

Число линий в спектре ЯМР Rb и характер ориентационных зависимостей в фазах I и III соответствуют приведенным в работе [6], но главные значения и направляющие косинусы главных компонентов тензоров ГЭП, приведенные к температурам, указанным в [6], с использованием температурных зависимостей  $V_{ij}$ , несколько отличаются от полученных в данной работе.

В произвольной ориентации кристалла в магнитном поле наблюдаются 4 линии ЯМР. Как далее будет отмечено, число линий, наблюдаемых в спектре ЯМР в низкотемпературной фазе, вновь ставит вопрос о симметрии этой фазы.

Генерация второй оптической гармоники в монокристалле в принципе может быть использована для отбора одной из пространственных групп, указанных нами при обсуждении результатов. Однако очень малая спонтанная поляризация антиферроэлектрической структуры может дать генерацию на уровне, сравнимом с генерацией, обусловленной несовершенством кристалла. Тем не менее мы произвели измерения ГВГ на монокристалле, сопоставляя результаты измерений для различных областей достаточно крупного образца.

Эксперимент по генерации второй оптической гармоники проводился на автоматизированном лазерном комплексе. В качестве источника возбуждения генерации второй оптической гармоники использовался лазер на алюмоиттриевом гранате с модулированной добротностью, мощностью до 1 МВт.

Монокристаллическая пластинка  $b$ -среза достаточных размеров позволяла перемещать лазерный луч по поверхности кристалла и сопоставлять температурные зависимости от отдельных его участков в различной геометрии.

Температурные зависимости компоненты  $d_{21}$  не обнаруживают каких-либо аномалий в интервале от 60 до 20 °С. Температурные зависимости

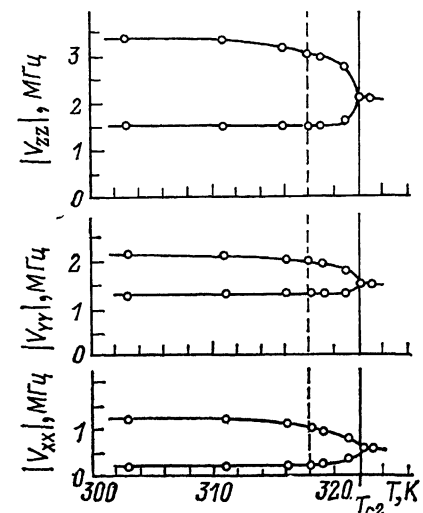


Рис. 4. Температурные зависимости главных значений тензоров ГЭП  $^{87}\text{Rb}$  в DRDP.

Штриховой линией показана температура предполагаемого перехода  $T_{c1}$ .

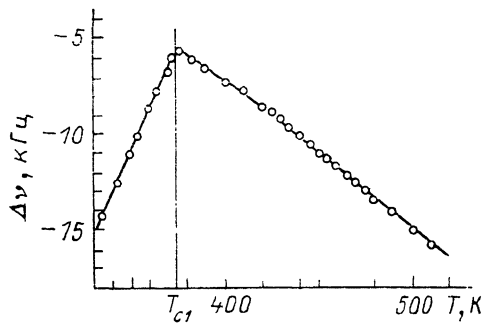


Рис. 5. Температурная зависимость частоты ЯМР  $^{87}\text{Rb}$  в области температур 330—510 К для ориентации кристаллов в магнитном поле  $\varphi=30^\circ$  от  $Z$ ,  $Y \perp H_0$ .

компоненты  $d_{22}$  заметно различаются для различных участков кристалла. Если для одних участков не наблюдалось сколько-нибудь заметного роста уровня генерации в области  $T_{c2}$ , то для других наблюдалось растянутое по температуре небольшое (до 10 %) возрастание генерации. Причем ширина области температуры, где наблюдается возрастание уровня генерации в районе  $T_{c2}$ , изменяется от 20 до 3 К, а точка максимума производной уровня генерации по температуре имеет разброс около 10 К относительно  $T_{c2}$ .

Заканчивая рассмотрение экспериментальных данных, обратим внимание на приведенный в таблице тензор ГЭП для  $T=500$  К. Он значительно отличается от тензора ГЭП, полученного в этой же фазе для 390 К, что хорошо видно и на ориентационных зависимостях частоты ЯМР (рис. 3). На рис. 5 приведена температурная зависимость частоты центральной компоненты спектра ЯМР  $^{87}\text{Rb}$  в области высоких температур.

## 2. Обсуждение результатов

Из приведенных выше данных следует, что ЯМР  $^{87}\text{Rb}$  не подтверждает существования фазового перехода в  $T_{c3}$ . Это видно как из данных прямых измерений (рис. 1, 2), так и из расчета тензора ГЭП в местах локализации ядер Rb (рис. 4). Определив тензоры ГЭП с малым шагом по температуре ниже  $T_{c2}$ , мы не обнаружили, что какие-либо главные значения или углы ориентации главных осей тензора ГЭП в системе координат ячейки имеют температурную зависимость, характерную для локального параметра по-

ядра, возникшего в  $T_{c3}$ . Отсутствует и малый скачок этих величин ниже  $T_{c2}$ .

Симметрия, принятая в настоящее время для низкотемпературной фазы (согласно цитированным здесь работам),  $P2_1$  при удвоении параметров ячейки вдоль осей  $a$  и  $c$ . Этому же мнению придерживались и авторы работы [6], однако они не обратили внимания на явное несоответствие экспериментально наблюдаемого числа линий спектра ЯМР  $^{87}\text{Rb}$  ниже  $T_{c2}$  и указанной выше симметрии низкотемпературной фазы. Симметрии  $P2_1$  при удвоении параметра  $a$  в  $T_{c2}$  соответствуют четыре структурно-неэквивалентных позиции иона Rb. Для каждой из этих позиций в ячейке имеется магнитно-неэквивалентное (т. е. связанное двойной винтовой осью) ядро. Таким образом, в произвольной ориентации кристалла в магнитном поле должно наблюдаться 8 линий ЯМР. Экспериментально наблюдаются, как уже отмечалось, лишь 4 линии. Уменьшение числа линий против ожидаемого в данном эксперименте не может быть связано с недостаточным разрешением спектра или другими причинами методического характера.

Отметим, что пространственная группа  $P2_1$  может соответствовать данным ЯМР при условии  $z=4$ , т. е. при удвоении параметра ячейки лишь вдоль одного из направлений. Эксперименту соответствует также centrosимметричная пространственная группа  $P2_1/c$  при удвоенных параметрах ячейки  $a=2a_0$  и  $c=2c_0$ . Этот вариант возвращает нас к первоначальному предположению, высказанному в [1] об антисегнетоэлектрическом характере низкотемпературной фазы.

Уровень генерации второй оптической гармоники при комнатной температуре в centrosимметричной фазе II для каждого участка образца можно рассматривать как уровень отсчета, обусловленный различного рода дефектами. Этот уровень для одних участков кристалла, как уже отмечалось, не менялся при прохождении области  $T_{c2}$ , что соответствует переходу между двумя неполярными фазами. Для других участков наблюдалось небольшое возрастание уровня генерации, однако температурная область, где наблюдался этот эффект, чаще всего очень размыта и смещается в шкале температур при перемещении лазерного пучка по поверхности кристалла. С нашей точки зрения, данные по генерации второй оптической гармоники более всего понятны, если предположить, что как очень малая спонтанная поляризация, наблюдаемая авторами [2, 5] ниже  $T_{c2}$ , так и некоторое возрастание уровня генерации второй гармоники обусловлены мобильными примесями в окрестности перехода. Отметим достаточно высокую проводимость кристалла при комнатной температуре [7]. Небольшая спонтанная поляризация, связанная с дефектами, наблюдалась, например, в антисегнетоэлектрике  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$  [8].

В период завершения этой работы в печати появилось исследование резонанса  $^2\text{D}$  в моноклинном  $\text{RbD}_2\text{PO}_4$  [9]. Так же как и в нашем случае, никаких аномалий в спектре  $^2\text{D}$  в области предполагаемого перехода  $T_{c3}$  не наблюдалось, а число линий спектра  $^2\text{D}$  ниже  $T_{c2}$  также не соответствует пространственной группе  $P2_1$  при  $a=2a_0$ ,  $c=2c_0$ . Этот факт авторы использовали как аргумент в пользу существования непосредственно ниже  $T_{c2}$  фазы более высокой симметрии, чем указанная выше. В таком случае при дальнейшем понижении температуры при прохождении  $T_{c3}$  число линий спектра должно было бы удвоиться в соответствии с симметрией низкотемпературной фазы  $P2_1$ ,  $a=2a_0$ ,  $c=2c_0$ , чего, однако, не происходит. Как уже отмечалось, ниже  $T_{c2}$  как спектр  $^2\text{D}$ , так и исследованный в данной работе спектр  $^{87}\text{Rb}$  не испытывают каких-либо аномалий в широкой области температур. Если в случае спектра  $^2\text{D}$  (согласно [9]) еще можно допустить некоторое разрешение спектра, то для случая спектра Rb, как уже отмечалось, это исключено. С нашей точки зрения, ЯМР как ядер Rb, так и ядер D, во-первых, не фиксирует  $T_{c3}$ , а во-вторых, совершенно однозначно указывает, что вопрос о характере низкотемпературной фазы в исследуемом кристалле остается открытым, несмотря на большое количество публикаций по этому поводу.

Относительно данных, представленных на рис. 3 и в таблице, следует заметить, что попытки обнаружить фазовый переход между 390 и 500 К не привели к успеху. Полученная нами температурная зависимость ширины линии протонного резонанса имеет скачок около 450 К, причем выше 500 К ширина линии определяется только неоднородностью магнитного поля спектрометра, что указывает на наличие активной позиционной подвижности протонов в решетке. В этой же области температур, близкой к температуре разложения образца в DRDP, согласно [9], наблюдается резкое возрастание ионной проводимости.

Таким образом, изменение тензора ГЭП на ядрах Rb, зарегистрированное при 500 К, определяется изменением распределения электрических полей в решетке при тепловой активации процесса позиционной подвижности протонов и дейтериевых Н-связей. Как показывает рис. 5, градиент электрического поля плавно меняется в широком интервале температур по мере возрастания корреляционной частоты перескоков протонов между Н-связями.

#### Список литературы

- [1] Sumita M., Osaka T., Makita Y. // J. Phys. Soc. Jap. 1981. V. 50. P. 154—158.
- [2] Osaka T., Sumita M., Makita Y. // J. Phys. Soc. Jap. 1983. V. 52. P. 1124—1126.
- [3] Nagivara T., Itoh K., Nakamura E., Komukae M., Makita Y. // Acta Cryst. 1984. V. C40. P. 718—720.
- [4] Suzuki S., Arai K., Sumita M., Nakamura Y. // J. Phys. Soc. Jap. 1983. V. 52. P. 2394—2400.
- [5] Baranov A. I., Sandler V. A., Shuvalov L. A., Fedosyuk R. M. // Ferroelectric Letters. 1986. V. 5. P. 119—123.
- [6] Topic B., Blinc R., Shuvalov L. A. // Phys. Stat. Sol. (a). 1984. V. 85. P. 409.
- [7] Baranov A. I., Fedosyuk R. M., Ivanov N. R., Sandler V. A., Shuvalov L. A., Grigias J., Miseris R. // Ferroelectrics. 1987. V. 72. P. 59—66.
- [8] Гладкий В. В., Кириков Б. А. // ФТТ. 1978. Т. 20. С. 1571.
- [9] Jarh O., Dolinsek J., Topic B., Zeks B., Blink R., Schmidt V. H., Shuvalov L. A., Baranov A. // Phys. Rev. 1989. V. B39. P. 2004—2010.

Институт физики  
им. Л. В. Киренского СО АН СССР  
Красноярск

Поступило в Редакцию  
5 мая 1991 г.