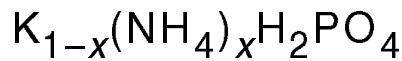


Комбинационное рассеяние света и фазовые переходы в смешанных кристаллах



Ю. А. Попков, А. В. Ванькевич, И. А. Таранова, Е. М. Савченко

Харьковский государственный университет, Украина, 310077, г. Харьков, пл. Свободы, 4
E-mail: yury.a.popkov@univer.kharkov.ua

Л. А. Шувалов

Институт кристаллографии им. Л. В. Шубникова, РАН, Россия, 117333, г. Москва, Ленинский пр., 59

Статья поступила в редакцию 24 февраля 1999 г.

В интервале температур 4,2–300 К проведены исследования спектральных характеристик линии комбинационного рассеяния света внутреннего колебания $\nu_2(A_1)$ тетраэдра PO_4 в смешанных кристаллах $K_{1-x}A_xDP$ с различным содержанием аммония. При переходах в упорядоченные сегнетоэлектрическую ($x = 0,00; 0,02; 0,04; 0,8$) или антисегнетоэлектрическую ($x = 0,74; 0,82$) фазы обнаружены резкие изменения частоты и полуширины исследуемой линии. Уменьшение полуширины линии при упорядочении указывает на участие в релаксационных процессах возбуждений, ответственных за соответствующие состояния. Переход в фазу структурного стекла ($x = 0,22; 0,32; 0,53$) не сопровождается резким изменением параметров линии, однако величина ее полуширины при низких температурах меньше, чем следует ожидать для полностью разупорядоченной параэлектрической фазы.

В інтервалі температур 4,2–300 К проведено дослідження спектральних характеристик лінії комбінаційного розсіяння світла внутрішнього коливання $\nu_2(A_1)$ тетраедра PO_4 у змішаних кристалах $K_{1-x}A_xDP$ з різним вмістом амонію. При переходах до впорядкованих сегнетоелектричної ($x = 0,00; 0,02; 0,04; 0,08$) або антисегнетоелектричної ($x = 0,74; 0,82$) фаз виявлено різкі зміни частоти та напівширини досліджуваної лінії. Зменшення напівширини лінії при впорядкуванні вказує на участь у релаксаційних процесах збуджень, які відповідають за стани, що реалізуються. Перехід до фази структурного скла ($x = 0,22; 0,32; 0,53$) не супроводжується різкою зміною параметрів лінії, однак величина її напівширини при низьких температурах менша, ніж слід чекати для повністю розупорядкованої параелектричної фази.

PACS: 77.80.Bh, 78.30.-j

Введение

Кристаллы семейства KDP являются классическими объектами для изучения фазовых переходов в сегнетоэлектрическое (СЭ) и антисегнетоэлектрическое (АСЭ) состояния [1]. Реально это большой класс кристаллов с общей формулой AN_2BO_4 (и их дейтерированные аналоги), где $A = K, Rb, Cs, Tl, NH_4$, а $B = P, As$. Лишь аммониевые кристаллы являются антисегнетоэлектриками, а остальные соединения с понижением температуры претерпевают переходы в СЭ состояние.

Симметрия большинства соединений при комнатной температуре одинакова — тетрагональная D_{2d}^{12} с двумя формульными единицами в элементарной ячейке, параметры решеток у разных соединений близки. Поэтому возможно получение смешанных кристаллов, в том числе и СЭ–АСЭ, во всем диапазоне концентраций. При низких температурах различный тип упорядочения исходных чистых веществ приводит к фрустрации для смешанных кристаллов. Таким образом, имеются все предпосылки для возникновения новой «фазы», которую называют либо дипольным, либо

структурным, либо протонным (дейтронным) стеклом. Слово «фаза» взято в кавычки, так как соответствующее состояние является неэргодическим, и для него не выполняются законы равновесной термодинамики.

Однако и для состояния стекла может быть введен параметр порядка, например, Эдвардса — Андерсона $q_{EA} = \langle \langle S_i^2 \rangle \rangle_C$ [2], где первое усреднение — термодинамическое, а второе — конфигурационное, а роль спина S_i на узле в случае смешанных кристаллов семейства KDP может играть смещение протонов «вверх» или «вниз» из центрального положения. Состояние стекла лучше всего изучено для магнитных систем (см., например, обзор [3] и ссылки в нем), но даже для спиновых стекол до настоящего времени нет однозначного мнения о том, является ли это состояние фазой в привычном понимании и имеется ли фазовый переход в это состояние. Поэтому любые новые результаты для фазы стекла представляют значительный интерес.

В случае смешанных кристаллов семейства KDP состояние стекла фиксировалось в нескольких системах*. Наиболее интенсивно в последнее время изучается система $K_{1-x}(NH_4)_xH_2PO_4$ (KADP) [10–12]. Фазовая диаграмма этой системы включает в себя сегнетоэлектрическую фазу, существующую в диапазоне концентраций аммония $x = 0–0,2$, антисегнетоэлектрическую ($x = 0,72–1,00$) и фазу стекла, реализующуюся в промежуточном диапазоне концентраций. По спектрам комбинационного рассеяния света установлено, что переход в состояние стекла происходит в два этапа: сначала при $T_m \approx 120$ К фиксируется положение ионов аммония, а затем при $T_g \approx 70$ К завершается формирование этой фазы упорядочением протонов [12–15].

В настоящей работе представлены новые данные для системы $K_{1-x}(NH_4)_xH_2PO_4$, наглядно иллюстрирующие наличие переходов в СЭ и АСЭ фазы и в фазу структурного стекла (СС).

Экспериментальные результаты и их обсуждение

Методика эксперимента

Исследования проведены методом комбинационного рассеяния света (КРС) при возбуждении линией 4880 Å аргонового лазера мощностью 100 мВт в 90°-геометрии рассеяния. Использованы модернизированный спектрометр

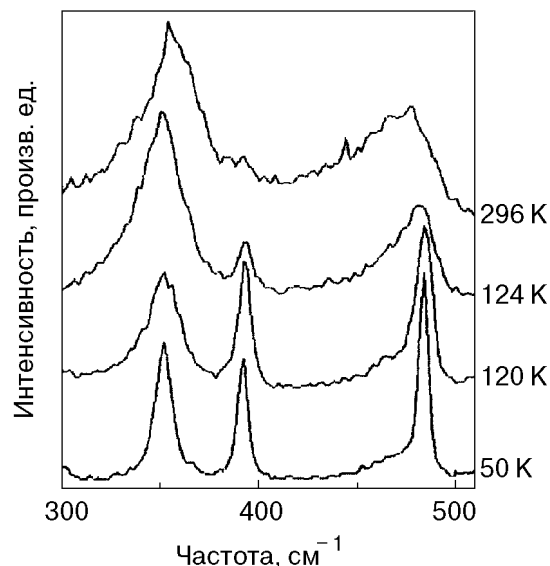


Рис. 1. Спектры КРС чистого кристалла KDP в поляризации $y(xx)z$ при нескольких температурах. $T_C = 122$ К. Спектральное разрешение $2,5$ cm^{-1} .

ДФС-24, схема счета фотонов и автоматизированная система управления, сбора и обработки информации. Детали приготовления и классификация образцов, а также особенности экспериментальной установки опубликованы ранее [12]. Исследования проведены в интервале температур 4,2–300 К.

Экспериментально подробно изучено поведение $\nu_2(A_1)$ моды колебаний группы PO_4 (по классификации Шура [16]), расположенной в области частот порядка 350 cm^{-1} . Соответствующая линия достаточно интенсивна и наблюдается, согласно правилам отбора, в поляризациях xx , yy , zz . В работе будут представлены результаты, полученные в геометрии $y(xx)z$.

Переход в сегнетоэлектрическую фазу

При переходе в сегнетоэлектрическую фазу симметрия кристалла понижается от тетрагональной D_{2d}^{12} до орторомбической C_{2v}^{19} и происходит разворот осей x и y приблизительно на 45° . В данной работе исследовались образцы четырех концентраций ($x = 0,00; 0,02; 0,04$ и $0,08$), в которых реализуется переход в СЭ состояние. Для всех образцов результаты идентичны с той лишь разницей, что с ростом концентрации аммония понижается температура T_C перехода в СЭ фазу, а область температур, в которой происходят резкие изменения

* $Rb_{1-x}(NH_4)_xH_2PO_4$ (RADP) [4], $Rb_{1-x}(ND_4)_xD_2PO_4$ (DRADP) [5], $Rb_{1-x}(NH_4)_xH_2AsO_4$ (RADA) [6], $Rb_{1-x}(ND_4)_xD_2AsO_4$ (DRADA) [7], $K_{1-x}(NH_4)_xH_2AsO_4$ (KADA) [8], $Cs_{1-x}(NH_4)_xH_2AsO_4$ (CADA) [9] и ряде других.

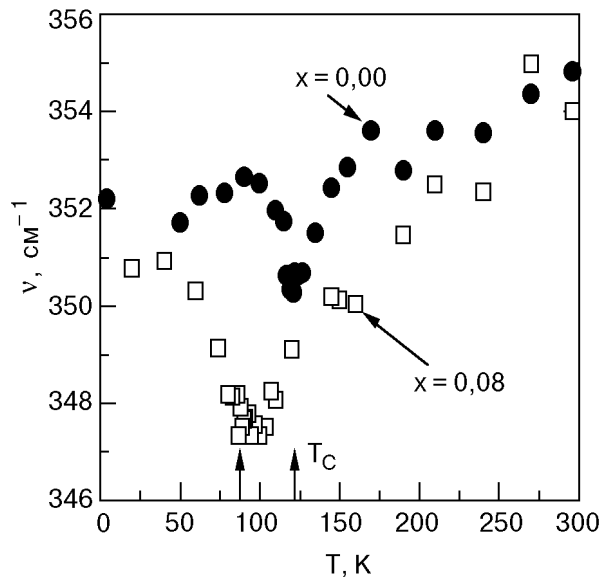


Рис. 2. Температурная зависимость частоты (положение максимума) полосы $\nu_2(A_1)$ КРС для образцов, претерпевающих фазовый переход в сегнетоэлектрическое состояние. Стрелками указаны соответствующие температуры Кюри.

спектральных характеристик исследуемой линии, становится более протяженной.

На рис. 1 представлены спектры КРС для чистого кристалла KDP в области низкочастотных мод колебаний группы PO_4 при нескольких температурах. Температура T_C для KDP равна 122 К. Линии с частотами вблизи 350, 385 и 480 cm^{-1} соответствуют модам $\nu_2(A_1)$, $\nu_2(B_2)$ и $\nu_4(B_1)$ колебаний тетраэдра PO_4 [16,17]. Появление моды $\nu_2(B_2)$ (которая должна наблюдаться в спектрах xy поляризации) с понижением температуры и усиление ее ниже T_C связано с разворотом осей x и y , как отмечалось выше.

Весьма интересна и необычна зависимость от температуры спектрального положения линии $\nu_2(A_1)$, которая для образцов двух концентраций приведена на рис. 2. Аналогичная λ -образная зависимость получена и для образцов с другими концентрациями, причем во всех случаях температуре T_C соответствует минимум этих кривых. Подобных зависимостей в кристаллах семейства KDP ни для одной линии спектров КРС, насколько нам известно, ранее обнаружено не было, хотя для других соединений наблюдалось аналогичное поведение. Так, например, спектральное положение ряда низкочастотных линий спектра КРС кристалла фторбериллата аммония $(NH_4)_2BeF_4$ также имеет минимум при сегнетоэлектрическом фазовом переходе [18].

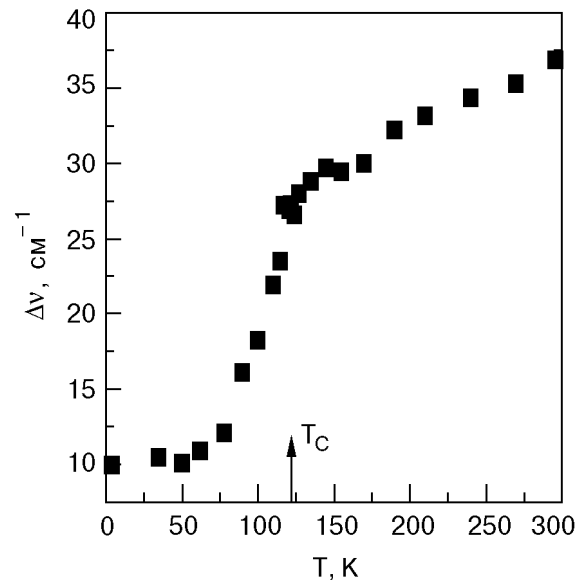


Рис. 3. Температурная зависимость полуширины (ширины на полувисоте) линии $\nu_2(A_1)$ для чистого кристалла KDP.

Обнаруженное в настоящей работе «смягчение» моды $\nu_2(A_1)$ при СЭ переходе не может быть связано с электрострикцией, так как тогда такую же зависимость должны были бы проявлять и другие моды, например, $\nu_1(A_1)$, а изменение ее частоты при переходе имеет ступенчатый характер [12, рис. 4].

В работе [19], где исследовалась также линия $\nu_2(A_1)$ в поляризации $x(zz)y$ в системе RADP (очень похожей на систему KADP), наблюдалось сложное изменение формы линии в области фазовых переходов. Авторы объяснили ряд результатов сосуществованием СЭ, АСЭ и параэлектрической мод с различным спектральным положением и различной температурной зависимостью. С привлечением такого разложения линии $\nu_2(A_1)$ можно объяснить возникновение дублета при АСЭ фазовом переходе, который наблюдался в настоящей работе (см. ниже). Однако никаких изменений формы линии в кристаллах, претерпевающих переход в СЭ фазу, не наблюдалось. При анализе спектров считалось, что линия имеет симметричную лоренцевскую форму (рис. 1).

Поведение полуширины исследуемой линии для чистого кристалла KDP в зависимости от температуры приведено на рис. 3. Аналогичные температурные зависимости наблюдались и в образцах с концентрацией аммония $x = 0,02; 0,04$ и $0,08$ — при переходе в сегнетоэлектрическую фазу полуширина линии резко уменьшается. Это указывает на вклад в ширину линии возбуждений, ответственных за упорядоченное СЭ состояние. В данном случае это мягкие

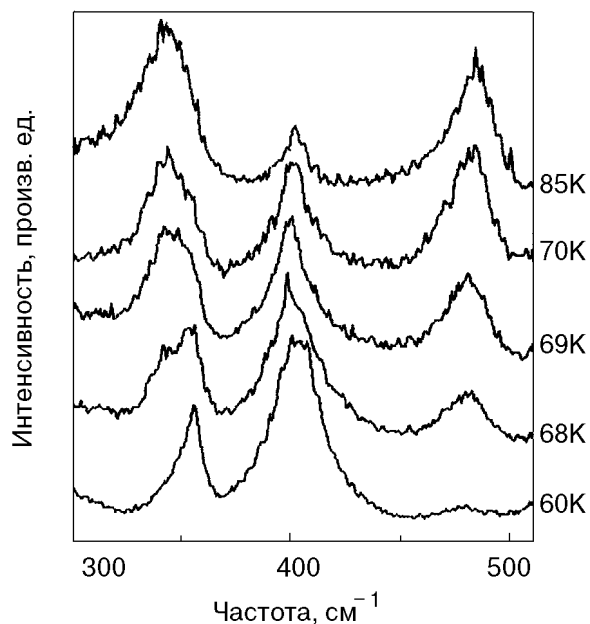


Рис. 4. Спектры КРС кристалла $K_{0,26}A_{0,74}DP$ в поляризации $y(xx)z$ при нескольких температурах. $T_N = 68,5$ К. Спектральное разрешение $2,5$ cm^{-1} .

фононные моды. Отметим, что такое же резкое увеличение полуширины ряда линий оптических спектров поглощения наблюдалось, например, в антиферромагнитных соединениях при упорядочении [20, рис. 36] и послужило одним из доказательств участия магнонов в формировании спектров. В магнитоупорядоченных кристаллах именно магноны являются «мягкими» возбуждениями, конденсирующимися при переходе.

Переход в антисегнетоэлектрическую фазу

Переход в АСЭ состояние в чистых кристаллах $NH_4H_2PO_4$ (ADP) происходит при $T_N = 148$ К. Этот фазовый переход 1-го рода сопровождается сильной электрострикцией, и ниже T_N монокристаллические образцы рассыпаются в порошок, что исключает возможность проведения высококачественных поляризационных исследований спектров КРС в АСЭ фазе. При добавлении 15–25% калия АСЭ переход сохраняется, электрострикция значительно уменьшается и образцы не разрушаются вплоть до гелиевых температур. В данной работе мы исследовали два таких образца с концентрацией аммония 0,74 и 0,82.

На рис. 4 приведены спектры КРС кристалла с $x = 0,74$ в области колебательной моды ν_2 тетраэдра PO_4 . Видно, что в непосредственной близости от перехода (в этом образце $T_N = 68,5$ К) линия $\nu_2(A_1)$ имеет дублетную

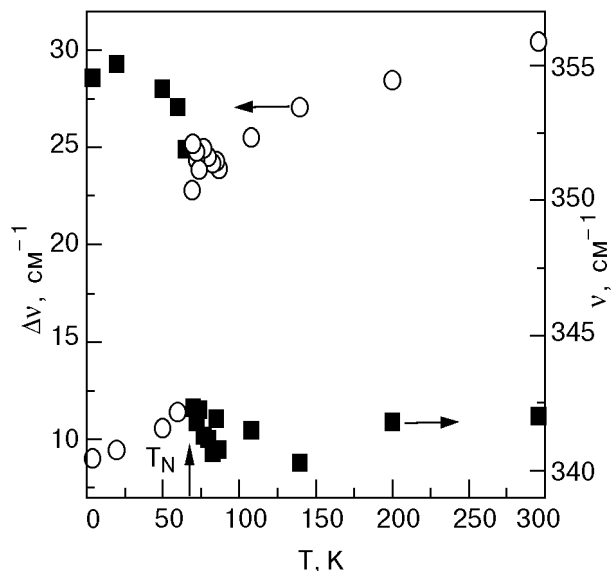


Рис. 5. Температурная зависимость частоты (■) и полуширины (○) линии $\nu_2(A_1)$ для кристалла $K_{0,26}A_{0,74}DP$.

структуру, хотя вдали от перехода (и со стороны высоких и со стороны низких температур) она хорошо описывается одиночной линией лоренцевской формы. Как уже указывалось выше, дублетная структура, возможно, связана с сосуществованием в узком интервале температур (3–4 К) в области перехода двух мод — параэлектрической и антисегнетоэлектрической — с несколько отличающимися частотами. Температурная зависимость частоты и полуширины этой моды приведена на рис. 5. Видно, что при переходе происходит скачкообразное изменение параметров линии. Как и в случае перехода в СЭ состояние, в узком интервале температур при переходе в АСЭ фазу также наблюдается резкое уменьшение полуширины линии от 25 cm^{-1} до 10 cm^{-1} .

Переход в фазу структурного стекла

В промежуточном диапазоне концентраций (для KADP это $0,2 < x < 0,72$), где реализуется фаза структурного стекла, симметрия решетки, по-видимому, остается тетрагональной D_{2d}^{12} даже при гелиевых температурах. Достаточно надежные рентгеноструктурные данные для таких кристаллов получены для системы RADP [21]. Для KADP имеются отрывочные данные, указывающие лишь на наличие аномалий в поведении параметров решетки [22].

Исследования спектров КРС (изучены образцы трех концентраций промежуточного диапазона $x = 0,22; 0,32; 0,53$) показывают, что общий вид спектров в интервале температур 300–

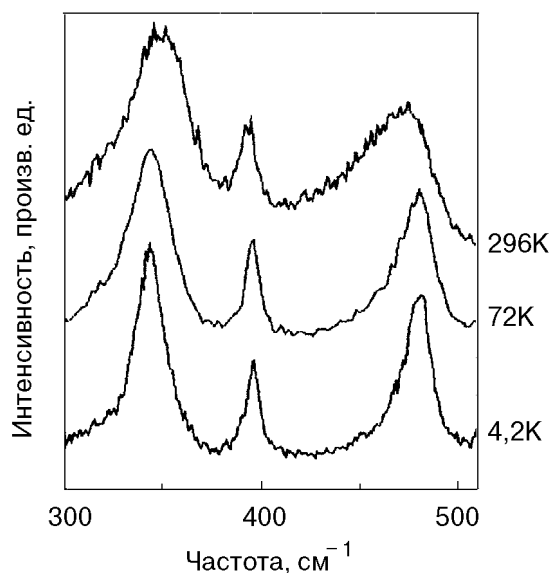


Рис. 6. Спектры КРС кристалла $K_{0,68}A_{0,32}DP$ в поляризации $y(xx)z$ при нескольких температурах. $T_m = 120$ К. $T_g = 70$ К. Спектральное разрешение $2,5$ cm^{-1} .

4,2 К не изменяется. В исследуемой области частот уже при комнатной температуре видны три линии с частотами порядка 350 , 395 и 480 cm^{-1} , которые сохраняются до $4,2$ К (рис. 6). При этом соотношение интенсивностей между ними при понижении температуры не изменяется. Появление линии $\nu_2(A_2)$ с частотой 395 cm^{-1} , вероятно, связано с нарушением трансляционной инвариантности в примесных кристаллах.

Температурные зависимости частоты и полуширины линии $\nu_2(A_1)$ для кристалла $K_{0,68}A_{0,32}DP$ приведены на рис. 7. Видно, что нет

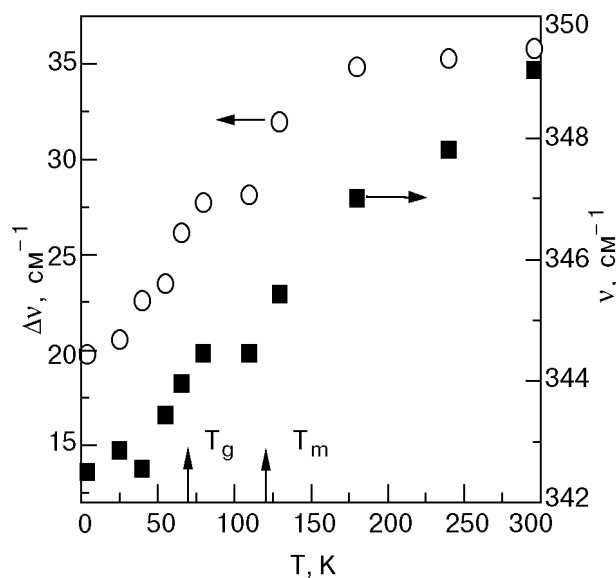


Рис. 7. Температурная зависимость частоты (■) и полуширины (○) линии $\nu_2(A_1)$ для кристалла $K_{0,68}A_{0,32}DP$.

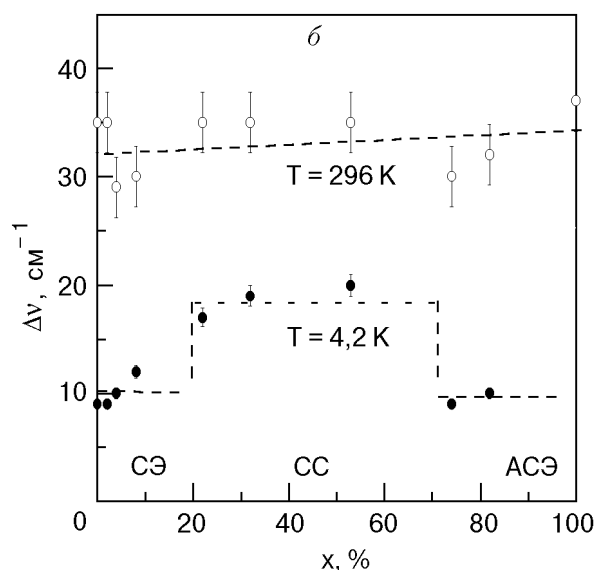
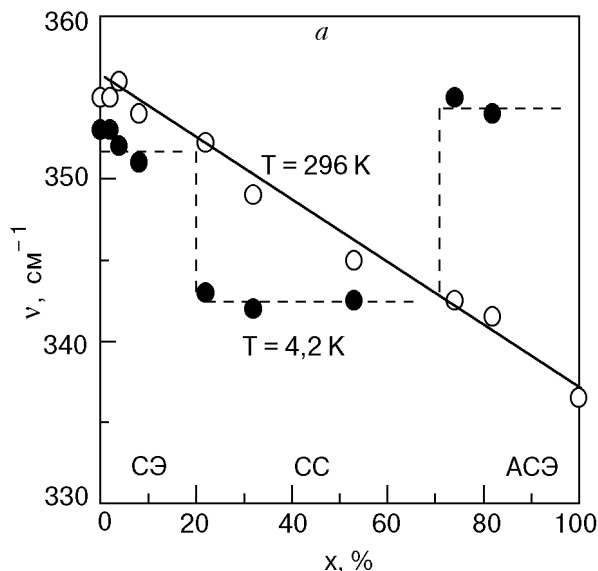


Рис. 8. Концентрационные зависимости частоты (а) и полуширины (б) линии $\nu_2(A_1)$ смешанных кристаллов $K_{0,68}A_{0,32}DP$ при двух температурах.

четких признаков фазового перехода ни при T_m , ни при T_g , хотя и наблюдается довольно значительное уменьшение полуширины линии при понижении температуры.

Наличие фазы стекла хорошо иллюстрирует рис. 8, на котором приведены концентрационные зависимости частоты и полуширины линии $\nu_2(A_1)$ при комнатной температуре и температуре жидкого геля. При $T = 296$ К четко прослеживается линейное изменение спектрального положения линии, которое может служить своеобразным тестом для контроля концентрации компонентов в кристалле (аналогичное поведение и у линии $\nu_1(A_1)$ с частотой в районе 920 cm^{-1} [12, рис. 3]). Полуширина линии

при комнатной температуре практически не зависит от концентрации и составляет примерно $30\text{--}35\text{ см}^{-1}$.

Совершенно иная ситуация при $T = 4,2\text{ К}$. Видно, что частоты линий и полуширина их имеют «скачки» на границах фаз сегнетоэлектрик — структурное стекло и антисегнетоэлектрик — структурное стекло. То, что в промежуточном диапазоне концентраций реализуется фаза, отличная от параэлектрической, следует из величины полуширин линий. В самом деле, для полностью разупорядоченной фазы, каковой является параэлектрическая, следовало бы ожидать величину, которая получится экстраполяцией полуширин линий из высокотемпературной области для образцов, претерпевающих СЭ и АСЭ фазовые переходы. На рис. 3 и 5 (светлые точки) видно, что при такой экстраполяции $\Delta\nu \approx (24 \pm 1,5)\text{ см}^{-1}$ (такой же результат получен и для образцов с другими концентрациями аммония: СЭ — $x = 0,02; 0,04; 0,08$; АСЭ — $x = 0,82$), а в исследованных нами образцах промежуточного диапазона ($x = 0,22; 0,32$ и $0,53$) величина полуширины при $T = 4,2\text{ К}$ не более 20 см^{-1} . Эта разница значительно превышает ошибку в определении полуширины линии (при $4,2\text{ К}$ эта ошибка $\sim 1\text{ см}^{-1}$), что указывает на наличие упорядочения в фазе стекла.

Заключение

Проведены исследования температурной зависимости спектрального положения и полуширины линии комбинационного рассеяния, соответствующей моде $\nu_2(A_1)$ колебаний тетраэдра PO_4 , с частотой в районе 350 см^{-1} в геометрии рассеяния $y(xx)z$. Изучены образцы системы $\text{K}_{1-x}(\text{NH}_4)_x\text{H}_2\text{PO}_4$ с концентрациями аммония $x = 0,00; 0,02; 0,04; 0,08$, в которых при низких температурах реализуется сегнетоэлектрическая фаза, $x = 0,74; 0,82$ — с антисегнетоэлектрическим фазовым переходом и три образца промежуточного диапазона концентраций $x = 0,22; 0,32$ и $0,53$, в которых возникает фаза структурного стекла. При переходах в СЭ и АСЭ фазы обнаружены резкие изменения и частот и полуширин линий. При подходе к температурам фазовых переходов снизу наблюдается резкое уширение линий на $15\text{--}20\text{ см}^{-1}$, что свидетельствует о появлении добавочных механизмов рассеяния, связанных именно с разупорядочением структуры. За ФП в сегнетоэлектрических кристаллах ответственна «мягкая» фонная мода, частота которой

стремится к нулю в области перехода. Таким образом, мягкая фонная мода является параметром перехода и в низкотемпературной фазе должна быть полносимметричной [23]. Поэтому взаимодействие ее с исследуемой в данной работе модой A_1 симметрии вполне закономерно. Аналогичная температурная зависимость полуширины линии наблюдалась также для линии $\nu_1(A_1)$ с частотой в районе 920 см^{-1} в спектре кристаллов KADP при сегнетоэлектрическом фазовом переходе ([12] см. кривые 1 и 2 на рис. 7). Отметим, что сильно передемпфированная мягкая мода присутствует в образцах всего диапазона концентраций смешанных кристаллов KADP [13], частота ее имеет минимальное значение в области температур переходов в низкотемпературные фазы.

Для образцов с концентрациями в промежуточной области не наблюдается резких аномалий спектральных характеристик как линии $\nu_2(A_1)$, так и всего спектра КРС, что подтверждает неизменность тетрагональной симметрии смешанных кристаллов до гелиевых температур. Однако из температурных зависимостей частоты и особенно полуширины линии $\nu_2(A_1)$ следует, что реализующаяся при низких температурах фаза отличается от параэлектрической. Об этом говорит полуширина линии при $4,2\text{ К}$, которая меньше, чем следовало бы ожидать из экстраполяции к нулевой температуре соответствующих кривых для образцов практически всего диапазона концентраций. Проведенные ранее исследования [13–15] показали, что фаза структурного стекла является неоднородной и включает в себя СЭ и АСЭ кластеры. По результатам настоящей работы можно сделать вывод, что размеры этих кластеров невелики, иначе полуширина исследуемой линии, особенно в промежуточном диапазоне концентраций, была бы даже при низких температурах значительно больше, чем наблюдается экспериментально. Последнее утверждение следует из концентрационных зависимостей спектрального положения линии.

Настоящую статью авторы посвящают светлой памяти Б. И. Веркина, замечательного ученого и организатора науки. Один из нас (Ю. А. Попков) был в числе первых аспирантов Бориса Иеремиевича во ФТИНТе и благодарен судьбе, что первые уроки науки были получены от выдающегося Ученого.

1. Г. А. Смоленский, В. А. Боков, В. А. Исупов, Н. Н. Крайник, Р. Е. Пасынков, М. С. Шур. *Физика сегнетоэлектрических явлений*, Наука, Москва (1985).
2. S. F. Edwards and P. V. Anderson, *J. Phys.* **F5**, 965 (1975).
3. И. Я. Коренблит, Е. Ф. Шендер, *УФН* **157**, 267 (1989).
4. E. Courtens, *J. Phys. Lett.* **43**, 199 (1982).
5. Z. Kutnjak, P. Pirc, A. Levstik, C. Filipic, R. Blinc, and R. Kind, *Phys. Rev.* **B50**, 12421 (1994).
6. F. L. Howell, N. J. Pinto, and V. H. Schmidt, *Phys. Rev.* **B46**, 13762 (1992).
7. Z. Trybula, J. Stankowski, L. Szczepanska, R. Blinc, A. Weiss, and N. S. Dalal, *Physica* **B153**, 143L (1988).
8. Z. Trybula, V. H. Schmidt, and S. E. Drumheller, *Phys. Rev.* **B43**, 1287 (1991).
9. T. K. Song, S. E. Moon, K. H. Noh, and S.I.Kwun, *Phys. Rev.* **B50**, 6637 (1994).
10. Y. Ono, T. Hikita and T. Ikeda, *J. Phys. Soc. Jpn.* **56**, 577 (1987).
11. С. Ф. Гриднев, Л. Н. Коротков, Л. А. Шувалов, Р. М. Федосюк, *Кристаллография* **36**, 931 (1991).
12. Ю. А. Попков, А. В. Ванькевич, Л. А. Шувалов, Р. М. Федосюк, *ФНТ* **19**, 195 (1993).
13. Ю. А. Попков, А. В. Ванькевич, *ФНТ* **21**, 1217 (1995).
14. А. В. Ванькевич, Ю. А. Попков, Е. М. Савченко, И. А. Таранова, *ФНТ* **22**, 1216 (1996).
15. Yu. A. Popkov, I. A. Taranova, A. V. Vankevich, and E. M. Savchenko, *J. Korean Phys. Soc.* **32**, 613 (1998).
16. М. С. Шур, *Кристаллография* **12**, 215 (1967).
17. E. Courtens and H. Vogt, *J. Chim. Phys. (Paris)* **82**, 317 (1985).
18. Ю. А. Попков, В. Ф. Шабанов, В. В. Еременко, К. С. Александров, *ФНТ* **1**, 936 (1975).
19. T. Hattori, H. Araki, S.-J. Nakashima, A. Mitsuishi, and H. Terauchi, *J. Phys. Soc. Jpn.* **57**, 1127 (1988).
20. В. В. Еременко, *Введение в оптическую спектроскопию магнетиков*, Наукова думка, Киев (1975).
21. S. Iida and H. Terauchi, *J. Phys. Soc. Jpn.* **52**, 4044 (1983).
22. Y. Ono, N. Yumada, and T. Hikita, *J. Phys. Soc. Jpn.* **60**, 2673 (1991).
23. Г. З. Камминс, А. П. Леванюк, *Рассеяние света вблизи точек фазовых переходов*, Наука, Москва (1990).

Raman scattering and phase transitions in mixed crystals of $K_{1-x}(NH_4)_xH_2PO_4$

Yu. A. Popkov, A. V. Van'kevich, I. A. Taranova, E. M. Savchenko, and L. A. Shuvalov

The band spectrum characteristics of tetrahedron PO_4 intrinsic vibration $\nu_2(A_1)$ in mixed $K_{1-x}A_xDP$ crystals with various ammonium concentration were investigated in the temperature range 4,2–300 K. At the transition to ordered ferroelectric ($x = 0,00; 0,02; 0,04; 0,08$) or antiferroelectric ($x = 0,74; 0,82$) phases abrupt changes of frequency and half-width of the band studied were observed. The decrease of the band half-width during the ordering points to the involvement of excitations responsible for the appropriate states in the relaxation processes. The transition to the structural glass phase ($x = 0,22; 0,32; 0,53$) is not accompanied by sharp changes of the band parameters but the band half-width at low temperatures is smaller than that expected for completely disordered paraelectric phase.