

Ф
объединенный
институт
ядерных
исследований
дубна

Д 40

P17-89-373

Н. А. Джавадов¹, В. Салейда²

ФАЗОВЫЙ ПЕРЕХОД В КРИСТАЛЛАХ

ТИПА $Rb_3H(SeO_4)_2$

Симметричный анализ упорядочения
протонов

Направлено в журнал "physica status solidi"

¹Институт космических исследований природных ресурсов, Научно-производственное объединение космических исследований АзССР, Баку, СССР

²Институт физики Технического университета, Вроцлав, ПНР

I. Введение

В последние годы обнаружен новый класс изоструктурных суперионных проводников с общей формулой $Me_3H(AO_4)_2$ /1-9/, где $Me = Cs, Rb, K, NH_4, A = S, Se$, которые в дальнейшем будем называть кристаллами типа $Rb_3H(SeO_4)_2$. В этих кристаллах структурные фазовые переходы (ФП) сопровождаются скачком протонной проводимости (при $T \sim T_c$) и являются сегнетоэластиками со спонтанной деформацией порядка 10^{-3} в низкотемпературной фазе /7,8/. Большая энтропия ФП $\Delta S/R \approx 1,26$ /3/ указывает на значительное разупорядочение при фазовом переходе (ФП). При $T < T_c$ кристаллы имеют моноклинную решетку (пространственная группа (пр. гр.) C_{2h}^6), а при $T > T_c$ - ромбоэдрическую (пр. гр. D_{3d}^5) /7,8/. ФП $D_{3d}^5 \rightarrow C_{2h}^6$ является несобственным сегнетоэластическим, который идет с удвоением объема элементарной ячейки по одному лучу волнового вектора звезды $\{K_4\}$ (здесь и в дальнейшем обозначении по Ковалеву /10/). Феноменологическая теория ФП в кристаллах типа $Rb_3H(SeO_4)_2$ была предложена в /11/, где рассчитаны температурные зависимости компонент тензоров спонтанных деформаций ионной проводимости и упругих постоянных. Анализ упорядочения протонов при ФП, идущем по лучу $\vec{b}_3/2$ звезды $\{K_4\}$, показывает, что из 6-ти эквивалентных позиций выше T_c (см. рис. 2) при ФП две позиции заполняются (черные), две позиции опустошаются (белые), две позиции серые.

Для избавления от серых позиций в настоящей работе проводится анализ упорядочения протонов в кристаллах типа $Rb_3H(SeO_4)_2$ при ФП, который идет по двум волновым векторам (ВВ): $\vec{K}_4 = \vec{b}_3/2$ (точка L зоны Бриллюэна (ЗБ)) и $\vec{K}_6 = 0$ (точка Γ (ЗБ)) /12, 13/. Теория строится в приближении среднего поля, как в теории упорядочения сплавов /14/. Для определенности в работе рассматривается кристалл $Rb_3H(SeO_4)_2$.

2. Экспериментальные данные

В низкотемпературной фазе кристалл $Rb_3H(SeO_4)_2$ имеет моноклинную решетку с параметрами элементарной ячейки: $a_m = 1,0475$ нм, $b_m = 0,6090$ нм, $c_m = 1,5418$ нм, $\beta = 102,91^\circ, z = 4$, пр. гр. $B2/b (C_{2h}^6)$ (в примитивной ячейке $z = 2$ /7/). Атомы кислорода $O(2)$ и $O(2')$ (рис. 1) групп SeO_4 связаны с атомами кислорода соседних тетраэдров водородными связями. Ниже $T_c = 447$ К протоны образуют упорядоченную статическую структуру [9]. Выше T_c кристалл имеет ромбоэдрическую решетку (Γ_{rh}) с парамет-

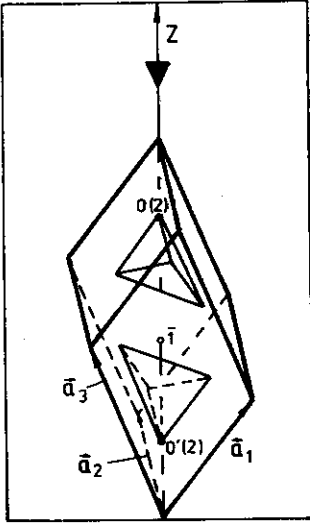


Рис. 1. Прimitивная ячейка высокотемпературной фазы в ромбоэдрической установке. \bar{I} означает центр инверсии.

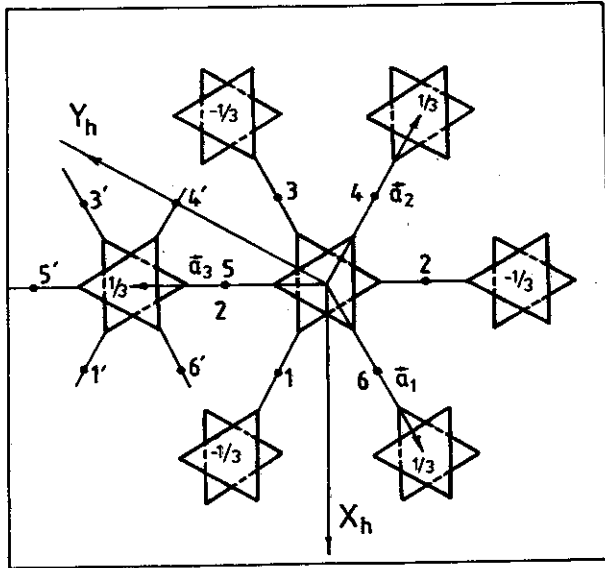


Рис. 2. Проекция протонных позиций выше T_c на $X_h Y_h$ -плоскость. Вершины треугольников представляют эквивалентные положения атомов кислорода $O(2)$ и $O'(2)$.

рами примитивной ячейки (ПЯ): $a_1 = a_2 = a_3 = 0,832$ нм, $z = 1$, пр. гр. $R\bar{3}m(23^2)$ / 8/. Структура образована тетраэдрами SeO_4 . В ПЯ содержится два тетраэдра. Центр инверсии выбираем на оси OZ посередине между тетраэдрами (см. рис. 1). Вблизи одной ПЯ находится два протона. На рис. 2 показана проекция сетки водородных связей на плоскость xy в гексагональной установке. Вершины треугольников условно изображают эквивалентные положения атомов кислорода $O(2)$ и $O^*(2)$ выше T_c [8] (см. рис. 1). Внутри треугольников указаны значения проекции центра ПЯ на ось OZ (z/c_n). Точками показаны структурно-эквивалентные положения протонов в суперионной фазе. На рис. 2 они обозначены $1 \div 6$, $1' \div 6'$. (Позиции $1 \div 3$ связаны с $O^*(2)$, а $4 \div 6$ - с $O(2)$).

3. Модель

Для описания ФП типа порядок-беспорядок в протонной подсистеме будем рассматривать упорядочение протонов в одной ПЯ высокотемпературной фазы, учитывая их взаимодействие с протонами в других ячейках. Распределение протонов в кристалле описываем с помощью функции $n(\vec{r})$, равной 1, если протон находится в узле \vec{r} , и нулю, если узел пустой. Взаимодействие протонов запишем в билинейном по переменным $n(\vec{r})$ виде [14]:

$$H = \frac{1}{2} \sum_{\vec{R}, \vec{R}', ij} \Phi_{ij}(\vec{R}-\vec{R}') n_i(\vec{R}) n_j(\vec{R}'), \quad (I)$$

где $n_i(\vec{R})$ - одночастичная функция заполнения i -го узла ($i = 1, \dots, 6$) в ПЯ (см. рис. 2) с координатой \vec{R} , а $\Phi_{ij}(\vec{R}-\vec{R}')$ - энергии взаимодействия.

4. Приближение среднего поля (ПСП)

Полагаем в гамильтониане (I)

$$n_i(\vec{R}) = \bar{n}_i(\vec{R}) + \delta n_i(\vec{R}), \quad (2)$$

где $\bar{n}_i(\vec{R})$ - среднее число заполнения i -го узла ПЯ. Тогда в ПСП, учитывая вклад химпотенциала μ , получаем

$$H_{ПСП} = \frac{1}{2} \sum_{\vec{R}, \vec{R}', ij} \Phi_{ij}(\vec{R}-\vec{R}') \bar{n}_i(\vec{R}) \bar{n}_j(\vec{R}') + \sum_{\vec{R}, i} (\epsilon_i(\vec{R}) - \mu) n_i(\vec{R}), \quad (3)$$

где $\epsilon_i(\vec{R}) = \sum_{\vec{R}', j} \Phi_{ij}(\vec{R}-\vec{R}') \bar{n}_j(\vec{R}')$ - энергия протона, занимающего i -й узел в поле окружающих протонов. Из условия $\partial F / \partial \bar{n}_i(\vec{R}) = 0$ ($i = 1, \dots, 6$), где F - свободная энергия, получаем систему самосогласованных уравнений для

чисел заполнения

$$\bar{n}_i(\vec{R}) = [1 + \exp(\beta(\mu - \varepsilon_i(\vec{R})))]^{-1},$$

$$\beta = 1/T, \quad i = 1, \dots, 6. \quad (4)$$

Для решения системы (4) используем метод концентрационных волн^{/14/}, в рамках которого решение ищется в виде

$$\bar{n}_i(\vec{R}) = C + \chi_i(\vec{K}_4, \vec{R}) + \chi_i(\vec{K}_0, \vec{R}), \quad (5)$$

здесь \vec{K}_4' — луч звезды $\{\vec{K}_4'\} = (\frac{1}{2}\vec{k}_1, \frac{1}{2}\vec{k}_2, \frac{1}{2}\vec{k}_3)$, который в дальнейшем полагаем равным $\frac{1}{2}\vec{k}_3$, $\vec{K}_0 = 0$, и

$$\chi_i(\vec{K}_s, \vec{R}) = \eta_i(\vec{K}_s) \exp(i\vec{K}_s \cdot \vec{R}), \quad \vec{K}_s = \vec{K}_4', \vec{K}_0, \quad (6)$$

описывает отклонение от среднего распределения протонов $n_i = C = 1/3$ при $T > T_c$. $\eta_i(\vec{K}_s)$ в (6) — параметры порядка. Исключая из (4) значение химпотенциала, используя условия, что при $T > T_c$ $n_i = C$ относительно $\chi_i(\vec{K}_4', \vec{R})$ и $\chi_i(\vec{K}_0, \vec{R})$, получим линейаризованные уравнения

$$\chi_i(\vec{K}_s, \vec{R}) = c(c-1)/T \sum_{\vec{R}'_j} \phi_{ij}(\vec{R}-\vec{R}'_j) \chi_j(\vec{K}_s, \vec{R}'_j). \quad (7)$$

Подставляя (6) в (7), получим

$$\eta_i(\vec{K}_s) = c(c-1)/T \sum_j \phi_{ij}(\vec{K}_s) \eta_j(\vec{K}_s), \quad \vec{K}_s = \vec{K}_4', \vec{K}_0, \quad (8)$$

где $\phi_{ij}(\vec{K}_s)$ — фурье-представление матрицы $\phi_{ij}(\vec{R}-\vec{R}'_j)$. Таким образом, задача сводится к нахождению собственных векторов матрицы взаимодействия $\phi_{ij}(\vec{K}_s)$. Перейдем от $\eta_i(\vec{K}_s)$ к новым переменным

$$Y_i(\vec{K}_s) = \sum_j U_{ij}(\vec{K}_s) \eta_j(\vec{K}_s), \quad (9)$$

где $U_{ij}(\vec{K}_s)$ — матрица, диагонализующая матрицу $\phi_{ij}(\vec{K}_s)$.

5. Упорядочение протонов

В таблице I показано преобразование протонных позиций ($I=6$)

относительно элементов симметрии группы волнового вектора (ГВВ)
 $G_{\vec{k}_i} \{ h_{11}, h_{10}, h_{13}, h_{22} \}$ (в ромбоэдрической,
 H - установке). Как видно, 6 протонных позиций разбиваются
на две орбиты: 1, 3, 4, 6 и 2, 5. В таблице 2 приведены базисные функции
(БФ) ГВВ $G_{\vec{k}_i}$. Отметим, что собственные векторы матрицы $\Phi_{ij}(\vec{k}_i)$
(столбцы матрицы $U^{-1}(\vec{k}_i)$) эквивалентны БФ ГВВ, указанным в табл. 2.

БФ группы $D_{3d}^5(\vec{k}_0=0)$ представлены в таблице 3. Неприводи-
мым представлениям $(H \Pi) E_g$ и E_u соответствуют по три БФ, из
которых две независимы, так как $\varphi_1 + \varphi_2 + \varphi_3 = 0$ и $\varphi_1' + \varphi_2' + \varphi_3' = 0$. В
таблице 4 приведена унитарная матрица $U^{-1}(\vec{k}_0)$; внизу указаны
НП, соответствующие собственным векторам. Можно показать, что выбор
двух независимых БФ двумерных НП (E_g, E_u) не влияет на конеч-
ные результаты.

Согласно феноменологической теории ФП $D_{3d}^5 \rightarrow C_{2h}^6$ может
идти по двум НП ГВВ: $G_{\vec{k}_i} \tau_2$ или $\tau_3 / 15/$.
Проведенный нами анализ возможных упорядоченных протонов на водород-
ных связях с учетом условия

$$\sum_{i=1}^6 \bar{n}_i(\vec{R}) = 2 \quad (10)$$

показывает, что ФП может идти по $\tau_2(G_{\vec{k}_i})$ и $E_u(G_{\vec{k}_0})$ или
по $\tau_3(G_{\vec{k}_i})$ и $E_g(G_{\vec{k}_0}) / 10/$. Согласно эксперименту реал-
изуется вторая возможность [7, 8]. Выражения для среднего запол-
нения протонных позиций получаем в виде

$$\bar{n}_i(\vec{R}) = \frac{1}{3} + \eta_i^{(3)}(\vec{k}_0) + \eta_i^{(4)}(\vec{k}_0) + \eta_i^{(3)}(\vec{k}_i) e^{i\vec{k}_i \cdot \vec{R}}; \quad (11)$$

где параметр $\eta_i^{(2)}(\vec{k}_s)$ соответствует i -му элемен-
ту λ -го столбца унитарной матрицы $U^{-1}(\vec{k}_s)$
(см. табл. 2 и 4). $\eta_i^{(3)}(\vec{k}_0)$ и $\eta_i^{(4)}(\vec{k}_0)$ принадлежат
одному НП E_g . При данном выборе собственных векторов (см.
табл. 4) $\eta_i^{(4)}(\vec{k}_0) = 0$. Можно показать, что при другом выборе
собственных векторов $\eta_i^{(4)}(\vec{k}_0) \neq 0$, но это не приведет к
изменению конечных результатов. Таким образом, получаем

$$n_i(\vec{R}) = \frac{1}{3} + \eta_i^{(3)}(\vec{k}_0) + \eta_i^{(3)}(\vec{k}_i) e^{i\vec{k}_i \cdot \vec{R}}, \quad i=1, \dots, 6, \quad (11')$$

где

Таблица 1. Перестановка протонных позиций /см.рис.2/ под действием элементов группы $G_{K_4}^*$ в $Rb_3H(SeO_4)_2$ (обозначения элементов h_i даны в гексагональной установке [10]), $\vec{K}_4 = \vec{b}_3/2$

	h_1	h_{10}	h_{13}	h_{22}
орбита 1	1	6	4	3
	3	4	6	1
	4	3	1	6
	6	1	3	4
орбита 2	2	5	5	2
	5	2	2	5

Таблица 2. Базисные функции ГВВ $G_{K_4}^*$; $\vec{K}_4 = \vec{b}_3/2$.

Вверху указаны номера протонных позиций

	1	3	4	6	2	5
τ_1	1	1	1	1	0	0
τ_2	1	-1	-1	1	0	0
τ_3	1	-1	1	-1	0	0
τ_4	1	1	-1	-1	0	0
τ_1	0	0	0	0	1	1
τ_2	0	0	0	0	1	-1

Таблица 3. Базисные функции группы $D_{3d}^5 (\vec{K}_0=0)$. Отметим, что $\varphi_1 + \varphi_2 + \varphi_3 = 0$ и $\varphi'_1 + \varphi'_2 + \varphi'_3 = 0$; в первом столбце указаны номера протонных позиций

	A_{1g}	A_{2u}	E_g			E_u		
1	1	1	-2	1	1	-2	1	1
2	1	1	1	-2	1	1	-2	1
3	1	1	1	1	-2	1	1	-2
4	1	-1	-2	1	1	2	-1	-1
5	1	-1	1	-2	1	-1	2	-1
6	1	-1	1	1	-2	-1	-1	2
			φ_1	φ_2	φ_3	φ'_1	φ'_2	φ'_3

Таблица 4. Матрица $U^{-1}(\vec{K}_0=0)$, диагонализирующая матрицу взаимодействия $\hat{\epsilon}(\vec{K}_0=0)$; $a=1/\sqrt{2}$, $b=\sqrt{6}/2$

$$U^{-1}(\vec{K}_0) = 1/2b \begin{pmatrix} 1 & 1 & a & b & a & b \\ 1 & 1 & -2a & 0 & -2a & 0 \\ 1 & 1 & a & -b & a & -b \\ 1 & -1 & a & b & -a & -b \\ 1 & -1 & -2a & 0 & 2a & 0 \\ 1 & -1 & a & -b & -a & b \end{pmatrix}$$

A_{1g} A_{2u} E_g E_u

$$\eta_i^{(3)}(\vec{K}_0) = \frac{1}{3} S \sigma_i(\vec{K}_0),$$

$$\eta_i^{(4)}(\vec{K}_4) = \frac{1}{2} \sigma \sigma_i(\vec{K}_4'),$$
(I2)

$\sigma_i(\vec{K}_s)$ ($\vec{K}_s = \vec{K}_0, \vec{K}_4'$) -й элемент третьего столбца матрицы $U^{-1}(\vec{K}_s)$; σ и S , зависящие от температуры значения параметров порядка для соответственного волнового вектора. Отметим, что

$S < 0$ не имеет физического смысла, так как должно выполняться условие $\vec{n}_i(\vec{R}) \geq 0$.

Из формулы (17) следует, что при $\sigma = +1$ (-1) в элементарных ячейках, удовлетворяющих условию $\exp(i\vec{k}'_4 \vec{R}) = 1$, заполняются позиции 1 и 4 (2 и 6); а при $\exp(i\vec{k}'_4 \vec{R}) = -1$ заполняются позиции 2 и 6 (1 и 4). При этом $|\vec{a}_m| = |\vec{a}_1 + \vec{a}_2| = 1,594 \text{ нм} (1,5418 \text{ нм}),$

$$|\vec{b}_m| = |\vec{b}_h| = 0,6118 \text{ нм} \quad (0,6090 \text{ нм}),$$

$$|\vec{c}_m| = |2\vec{a}_1 - \vec{a}_2 - \vec{a}_3| = 1,0596 \text{ нм} \quad (1,0475 \text{ нм}), \quad \beta = 103,177^\circ (102,91^\circ).$$

В скобках указаны экспериментальные данные [7,8]. На рис.3 показаны направления осей моноклинной и ромбоэдрической фазы. Отметим, что $\exp(i\vec{k}'_4 \vec{a}_m) =$

$$= \exp(i\vec{k}'_4 \vec{b}_m) = \exp(i\vec{k}'_4 \vec{c}_m) = 1.$$

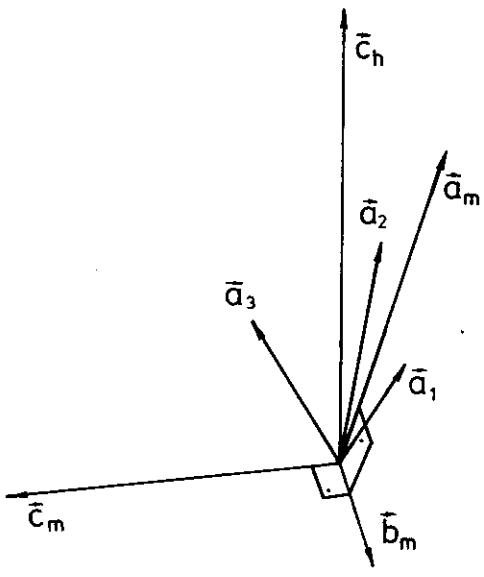


Рис. 3. Направления осей моноклинной и ромбоэдрической фазы.

6. Заключение

Проведенный нами анализ позволяет:

- 1) описать упорядочение протонов при ФП, согласующееся с экспериментом [7,8],
- 2) найти направление осей моноклинной фазы исходя из высокотемпературной структуры,
- 3) однозначно определить НП ГВВ $G_{K_3}^2$, по которым идет ФП.

Вычисленное нами значение скачка энтропии при ФП исходя из (II) согласно ^{/14/} равно $\Delta S/R = 1,27$, что хорошо согласуется с экспериментом $\Delta S/R = 1,26$ ^{/3/}.

В работе был рассмотрен случай, когда $\vec{k}'_4 = \vec{b}_3/2 = \frac{V}{V} [\vec{a}_1 \times \vec{a}_3]$, где V - объем элементарной ячейки ^{/10/}. При этом заполняются позиции 1,4 или 3,6 (см.рис.2), "направленные" вдоль векторов \vec{a}_1 или \vec{a}_2 соответственно. Выбирая другой луч $\vec{k}'_4 = \vec{b}_2/2 = \frac{V}{V} [\vec{a}_3 \times \vec{a}_1]$ (или $\vec{k}'_4 = \vec{b}_1/2 = \frac{V}{V} [\vec{a}_2 \times \vec{a}_3]$) звезды $\{K_i\}$, заполняют позиции 2,5 (1,4) или 3,6 (2,5), "направленные" вдоль осей \vec{a}_3 (\vec{a}_2) или \vec{a}_1 (\vec{a}_3) соответственно. Таким образом, возможно образование трех доменов, что и наблюдается в эксперименте ^{/8/}.

В заключение авторы выражают благодарность Плакиде Н.М. и Бескровному И.А. за полезные обсуждения работы и ценные замечания. Эта работа была частично финансирована Польской академией наук в рамках темы СРБР 01.12.

Литература

1. Suzuki S., Makito Y. Acta cryst., B34, 732 (1978).
2. Ichikawa M. *ibid*, B76, 355 (1978); B47, 681 (1979).
3. Suzuki S. et al. J. Phys. Soc. Japan, 47, 874 (1979).
4. Suzuki S. *ibid*, 47, 1205 (1979).
5. Leclaire P.A. et al. Acta cryst, B41, 209, (1985).
6. Fortiev S., M.E. Frazev, Hejding D.R. *ibid*, C41, II39 (1985).
7. Макарова И.П., Верин И.А., Шагина Н.М. Кристаллография, 31, 178 (1986).
8. Баранов А.И. и другие. Кристаллография, 32, 682 (1987).
9. Баранов А.И. Изв. Акад. наук СССР, физ. серия, 51, 2146 (1987).
10. Ковалев О.В. Неприводимые и индуцированные представления и копредставления федоровских групп. Москва, Наука, 1986.
11. Plakida M.M., Salejda W. phys. st. sol. (b), 148, 473 (1988).
12. Гурин О.В., Найш В.Е., Сыромятников В.Н. Физ.мат. металл., 57, 426 (1984).
13. Изимов Ю.А., Сыромятников В.Н. Фазовые переходы и симметрия кристаллов. Наука, Москва, 1984.
14. Хачатурян А.Г. Теория фазовых превращений и структура твердых растворов. Наука, Москва, 1974.
15. Torres J. phys. st. sol (b), 71, 141 (1973).

Рукопись поступила в издательский отдел
26 мая 1989 года.