

# From long range order to glass order

static and dynamic properties of the solid solution  
Rb<sub>x</sub>ND<sub>1-x</sub>PO<sub>4</sub>

**Doctoral Thesis**

**Author(s):**

Korner, Norman Hermann

**Publication date:**

1993

**Permanent link:**

<https://doi.org/10.3929/ethz-a-000694092>

**Rights / license:**

[In Copyright - Non-Commercial Use Permitted](#)

6. März 1993

Diss. ETH No. 9952

**FROM LONG RANGE ORDER TO GLASS  
ORDER:  
STATIC AND DYNAMIC PROPERTIES OF THE  
SOLID SOLUTION  $\text{Rb}_{1-x}(\text{ND}_4)_x\text{D}_2\text{PO}_4$**

A dissertation submitted to the  
Swiss Federal Institute of Technology  
Zürich  
for the degree of  
Doctor of natural sciences

presented by

Norman Hermann Korner

dipl. phys. ETH  
born December 30, 1962  
citizen of Eschen (Liechtenstein)

accepted on the recommendation of  
Prof. Dr. R. Kind, examiner  
Prof. Dr. P. Günter, co-examiner  
Prof. Dr. E. Brun, co-examiner

1993

**Prof. Dr. R. Kind  
Institut für Quantenelektronik  
ETH Hönggerberg (HPF)  
CH-8093 Zürich**

25.2.93 R. Kind

## Abstract

In the solid solution  $\text{Rb}_{1-x}(\text{ND}_4)_x\text{D}_2\text{PO}_4$  the substitutional disorder induces competing ferroelectric and antiferroelectric interactions. Upon cooling the pure end members undergo a structural phase transition of the order-disorder type and establish ferro- and antiferroelectric long range order, respectively. These phase transitions are characterized by the ordering of the deuterons in the double well potential of the O-D...O bonds. Starting with  $x = 0$ , an increasing  $\text{ND}_4$  content leads to a lowering and smearing out of the transition temperatures to the ferroelectric phase. The same behavior is found for lowering the  $\text{ND}_4$  content from  $x = 1$ . In the center region  $0.3 < x < 0.7$ , however, the competing ferro- and antiferroelectric interactions lead to frustration and the formation of a structural glass phase.

Quadrupole perturbed nuclear magnetic resonance (NMR-NQR) using the spin of the rubidium nuclei is an extremely powerful tool to study the static and dynamic properties of the system. This is due to the fact that the ionically bonded Rb observes a range of about  $\pm 2$  lattice constants and is thus capable to distinguish between different spatial correlations of deuteron order. The Rb spectra allow an unambiguous identification of the various phases in  $\text{Rb}_{1-x}(\text{ND}_4)_x\text{D}_2\text{PO}_4$  which makes it possible to explore the  $(x-T)$  phase diagram by means of Rb NMR-NQR. The breaking of the translational invariance by the substitutional disorder causes Gaussian probability distributions of the elements of the electric field gradient tensor in the disordered high temperature phase as well as in the long range ordered low temperature phases. However, glassy type ordering leads to a characteristic probability distribution of the elements of the electric field gradient tensor which clearly shows that the time averaged polarization of the O-D...O bonds are correlated. The spatial correlation length of local order is estimated as  $\xi_s = 1$  nm. Moreover, the  $^{87}\text{Rb}$  line shape allows the determination of the glass order parameter  $q_{EA}$ , the so called Edwards-Anderson order parameter.

The dynamic properties of the system are investigated by means of NMR-NQR spin-lattice relaxation of the  $^{87}\text{Rb}$  and  $^{85}\text{Rb}$  spins. In the  $x$ -interval where the glass phase is established the relaxation is governed by weakly correlated thermally activated deuteron motion. The relaxation is mono dispersive at high temperatures and becomes poly dispersive below 120 K. In the crystals with low substitutional disorder, i.e.  $x$  close to 0 or 1, the relaxation is driven by the collective deuteron motion connected to a soft lattice mode. These two regions are separated by "relaxor" phases which are characterized by diffuse phase transitions with a coexistence of the high and low temperature phases, a vanishing macroscopic polarization though the nanometric domain size exceeds well the observation range of the  $^{87}\text{Rb}$  NMR probe, and a

tremendous slowing down of the deuteron intra-bond motion on lowering the temperature.

2D NMR techniques as spin diffusion or exchange experiments are promising tools for the investigation of the cluster arrangement and cluster dynamics, respectively. The exchange of spin polarization between the two physically inequivalent Rb sites in the ferroelectric unit cell of RDP is studied by means of 2D spin diffusion experiments. It is shown that the spin diffusion time  $T_{SD}$  depends on the frequency separation  $\Delta\nu$  of the diffusion partners as  $T_{SD} \propto \Delta\nu^4$ .

The results of the Rb NMR measurements thus demonstrate that the spatial correlation length of the local order as well as of the deuteron dynamics decreases on increasing the substitutional disorder. But even in the glass phase these correlation lengths are not zero but have finite values.

## Zusammenfassung

Die substitutionelle Unordnung im Mischkristallsystem  $\text{Rb}_{1-x}(\text{ND}_4)_x\text{D}_2\text{PO}_4$  führt zu konkurrierenden ferro- und antiferroelektrischen Wechselwirkungen. Werden die beiden reinen Komponenten abgekühlt, zeigen sie einen strukturellen Phasenübergang vom Ordnungs-Unordnungs-Typ und bilden eine langreichweitig geordnete ferro- oder antiferroelektrische Phase. Diese Phasenübergänge zeigen ein charakteristisches Ordnen der Deuteronen im Doppelmuldenpotential der O-D...O Bindung. Ausgehend von  $x = 0$  führt eine zunehmende Beimischung von  $\text{ND}_4$  sowohl zu tieferen Übergangstemperaturen wie auch zu einer Verschmierung des Phasenübergangs. Dasselbe Verhalten findet man, wenn der  $\text{ND}_4$  Anteil, ausgehend von  $x = 1$ , erniedrigt wird. Jedoch im mittleren Bereich, d.h.  $0.3 < x < 0.7$ , führen die konkurrierenden ferro- und antiferroelektrischen Wechselwirkungen zu Frustration und der Ausbildung einer strukturellen Glasphase.

Quadrupol gestörte magnetische Kernspinresonanz (NMR-NQR) an den Spins der Rubidiumkerne ist eine hervorragend geeignete Methode um die statischen und dynamischen Eigenschaften des Mischkristallsystems zu untersuchen. Dies beruht vor allem auf der Tatsache, dass das ionisch gebundene Rubidium eine Beobachtungsbereichweite von ca.  $\pm 2$  Gitterkonstanten hat und damit zwischen verschiedenen räumlichen Korrelationen der Deuteronenordnung unterscheiden kann. Die Rb Spektren erlauben eine eindeutige Identifikation der verschiedenen Phasen in  $\text{Rb}_{1-x}(\text{ND}_4)_x\text{D}_2\text{PO}_4$ . Deshalb kann mit Hilfe von Rb NMR-NQR das ( $x$ - $T$ ) Phasendiagramm bestimmt werden. Sowohl in der ungeordneten Hochtemperaturphase als auch in den langreichweitig geordneten Tieftemperaturphasen bewirkt die Verletzung der Translationsinvarianz infolge der substitutionellen Unordnung eine Gauss'sche Wahrscheinlichkeitsverteilung der Elemente des elektrischen Feldgradiententensors. Glasartige Ordnung manifestiert sich durch eine charakteristische Wahrscheinlichkeitsverteilung der Elemente des elektrischen Feldgradiententensors, aufgrund welcher man eindeutig zeigen kann, dass die Zeitmittel der Polarisation der O-D...O Bindungen korreliert sind. Eine Abschätzung der räumlichen Korrelationslänge der lokalen Ordnung ergibt  $\xi_s = 1$  nm. Überdies kann aus der  $^{87}\text{Rb}$  Linienform der Glasordnungsparameter  $q_{EA}$ , der sogenannte Edwards-Anderson Ordnungsparameter, bestimmt werden.

Die dynamischen Eigenschaften des Systems werden mit Hilfe von Spin-Gitter-Relaxationsmessungen an den  $^{87}\text{Rb}$  und  $^{85}\text{Rb}$  Spins untersucht. Im  $x$ -Bereich für welchen Glasordnung auftritt, wird die Relaxation durch die schwach korrelierte, thermisch aktivierte Deuteronenbewegung verursacht. Bei hohen Temperaturen ist die

Relaxation monodispersiv und wird unterhalb von 120 K polydispersiv. In den Kristallen mit geringer substitutioneller Unordnung ist die Relaxation eine Folge der kollektiven Deuteronenbewegung einer weichen Gitterschwingung. Diese beiden Regionen werden durch eine "Relaxor"-Phase getrennt. Diese Phase ist charakterisiert durch einen diffusen Phasenübergang, wobei in einem gewissen Bereich die Hoch- und Tieftemperaturphase koexistieren, durch eine verschwindende makroskopische Polarisation, trotz der Existenz von Domänen die grösser sind als die Beobachtungsbereichweite der  $^{87}\text{Rb}$  NMR Sonden, sowie durch die enorme Verlangsamung der Deuteronenbewegung innerhalb der Wasserstoffbindung als Folge einer Erniedrigung der Temperatur.

Zweidimensionale NMR-Techniken, wie z.B. Spindiffusions- oder Austauschexperimente sind vielversprechende Methoden zur Untersuchung der Clusteranordnung und Clusterdynamik. Mit Hilfe von 2D Spindiffusionsexperimenten wird der Austausch von Spinpolarisation zwischen den physikalisch verschiedenen Rb-Plätzen in der ferroelektrischen Einheitszelle von  $\text{RbH}_2\text{PO}_4$  untersucht. Die Abhängigkeit der Spindiffusionszeit  $T_{SD}$  von der Frequenzaufspaltung  $\Delta\nu$  der Diffusionspartner ist durch  $T_{SD} \propto \Delta\nu^4$  gegeben.

Die Ergebnisse der Rb NMR-Messungen zeigen, dass die räumliche Korrelationslänge der lokalen Ordnung, sowie der Deuteronendynamik mit zunehmender substitutioneller Unordnung abnimmt. Aber auch in der Glasphase sind diese Korrelationslängen nicht gleich null, sondern haben einen endlichen Wert.