

УДК 534.2+537.226.4 : 536.42

© 1991

УЛЬТРАЗВУКОВЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ДЕЙТЕРИРОВАННЫХ КРИСТАЛЛОВ БЕТАИН АРСЕНАТА

И. Альберс,¹ Е. В. Балашова, А. Клёппернипер,¹ В. В. Леманов,
Х. Мюзер,¹ А. Б. Шерман

Изучены аномалии акустических свойств при фазовых переходах в кристаллах дейтерированного бетаин арсената (DBA). Выяснен вид энергии взаимодействия параметра порядка с фононной подсистемой. Определены времена релаксации параметра порядка. Показано, что для кристаллов DBA характерны большие времена релаксации, увеличивающиеся при приближении к точке расщепления фазовой диаграммы системы BA—DBA, что указывает на возможность эффектов фрустрации.

Кристаллы, относящиеся к новому семейству сегнетоэлектриков на основе бетаиновой аминокислоты $(\text{CH}_3)_3\text{N}^+\text{CH}_2\text{COO}^-$, характеризуются многообразием фазовых переходов и обладают интересными физическими свойствами [1].

Кристаллы бетаин арсената $(\text{CH}_3)_3\text{NCH}_2\text{COO} \cdot \text{H}_3\text{AsO}_4$ (BA) и их дейтерированные аналоги $(\text{CH}_3)_3\text{NCH}_2\text{COO} \cdot \text{D}_3\text{AsO}_4$ (DBA) являются соответственно сегнетоэлектриками и антисегнетоэлектриками. Фазовая диаграмма кристаллов системы $(\text{BA})_{1-x}(\text{DBA})_x$ представлена на рис. 1 [2].

При комнатной температуре кристаллы системы BA—DBA являются ферроэластиками с температурой фазового перехода $T_{c1}=411$ К. Пространственная группа ферроэластической фазы $P2_1/n$, пространственная группа высокотемпературной фазы $R\bar{3}m$ [3]. При $T_{c2}=119$ К в кристаллах BA происходит сегнетоэлектрический фазовый переход в фазу $P1n1$. Спонтанная поляризация возникает в направлении, составляющем небольшой угол с осью z в плоскости скольжения моноклинной фазы, и направлена вдоль зигзагообразных цепочек, образованных AsO_4 -тетраэдрами, связанными водородными связями. Дейтерирование неорганической группы кристалла BA приводит к повышению температуры T_{c2} , которая при концентрации дейтерия 100 % достигает 172 К. Фазовый переход при T_{c2} начиная с концентрации дейтерия около 80 % (DBA 80) становится антисегнетоэлектрическим. При снижении температуры в точке T_{c3} вновь возникает сегнетоэлектрическое состояние [4]. Предполагается, что упорядочение водорода или дейтерия в цепочках обуславливает сегнетоэлектрический или антисегнетоэлектрический фазовый переход. Наличие в системе BA—DBA конкурирующих взаимодействий, стремящихся вызвать либо сегнетоэлектрическое, либо антисегнетоэлектрическое упорядочение атомов при концентрации дейтерия около 80 %, может приводить к эффекту фрустрации, проявляющемуся в стеклообразном поведении кристалла [4], подобно тому, как это происходит в системе RDP—ADP [5].

Кристаллы BA, не содержащие дейтерий, исследовались в работе [6] методом упругого резонанса. Нами были проведены акустические исследова-

¹ Саарландский университет, ФРГ.

дования дейтерированных кристаллов DBA с концентрацией дейтерия 83 и 85 %. Измерения скорости и затухания продольных акустических волн с частотой 15 и 30 МГц проводились эхо-импульсным методом. Точность измерения скорости и затухания составляла 10^{-4} и 0.1 дБ/мкс соответственно. Для возбуждения акустических волн использовались пьезопреобразователи из LiNbO_3 . Измерения производились при изменении температуры со скоростью 0.25 К/мин. Мощность акустической волны составляла около 1 Вт/см².

Результаты измерений скорости и затухания продольной акустической волны, распространяющейся вдоль оси z в кристалле DBA85, представлены на

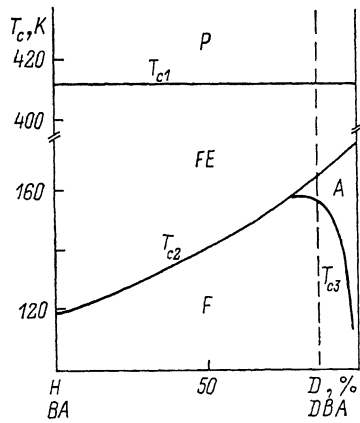


рис. 1. Фазовая диаграмма системы BA—DBA [2]. P — парафаза, FE — ферроэластическая фаза, F — сегнетоэлектрическая фаза, A — антисегнетоэлектрическая фаза. Штрихом показана концентрация дейтерия в кристаллах, которые исследовались в настоящей работе.

рис. 1. Фазовая диаграмма системы BA—DBA [2].

P — парафаза, FE — ферроэластическая фаза, F — сегнетоэлектрическая фаза, A — антисегнетоэлектрическая фаза. Штрихом показана концентрация дейтерия в кристаллах, которые исследовались в настоящей работе.

рис. 2, 3. Как видно из рис. 2, при температуре T_{c2} наблюдается уменьшение скорости, причем температурный гистерезис отсутствует. При температуре T_{c3} происходит скачкообразное увеличение скорости и температурный гистерезис составляет приблизительно 2 К. При этих температурах наблюдаются и аномалии диэлектрической проницаемости ϵ_r (рис. 4).

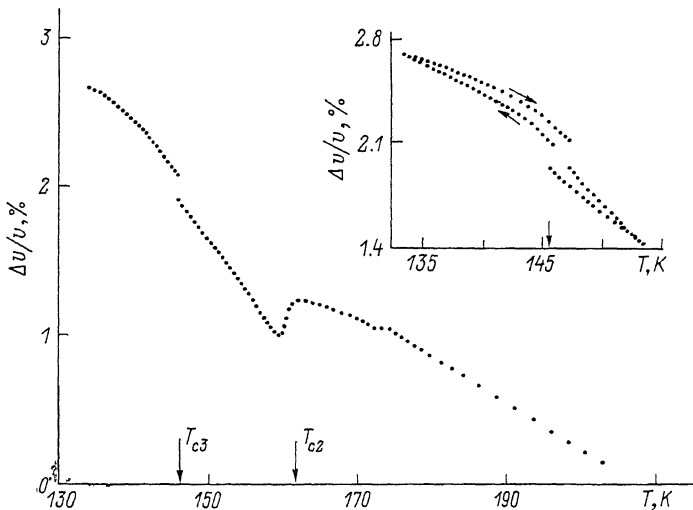


рис. 2. Температурные зависимости скорости продольной акустической волны с частотой 15 МГц в кристалле DBA85.

В температурных зависимостях затухания (рис. 3) наблюдаются два максимума при температурах T_{c2} и T_{c3} . Максимумы затухания, обусловленные антисегнетоэлектрическим фазовым переходом при T_{c2} , с увеличением частоты сдвигаются в сторону низких температур, что указывает на их релаксационный характер. Максимумы затухания при T_{c3} имеют значительно меньшую величину и положение их не зависит от частоты.

На рис. 5 представлены температурные зависимости затухания продольной акустической волны с частотой 15 МГц в кристаллах DBA85 и DBA83. Как видно из этого рисунка, при уменьшении концентрации дейтерия происходит сужение области ($T_{c2} - T_{c3}$) существования анти-

сегнетоэлектрической фазы (эта область составляет 15.5 К для ДВА85 и 10 К для ДВА83) и увеличение сдвига максимума затухания при фазовом переходе T_{c2} в сторону более низких температур.

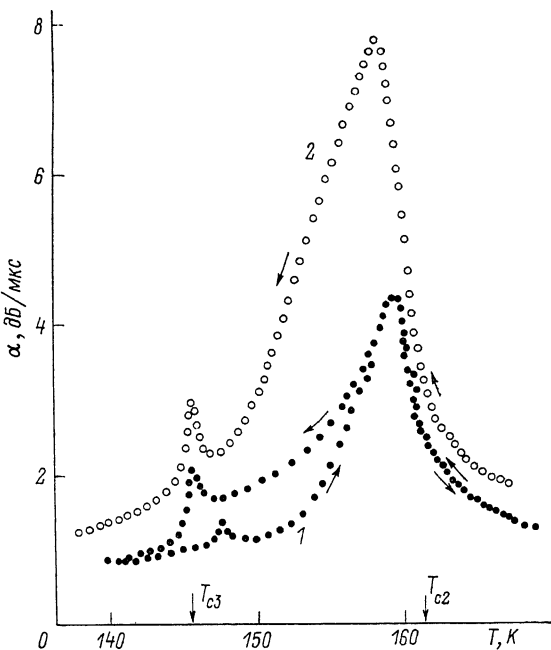


Рис. 3. Температурные зависимости затухания продольных акустических волн на частотах 15 (1) и 30 МГц (2) в кристалле ДВА85.

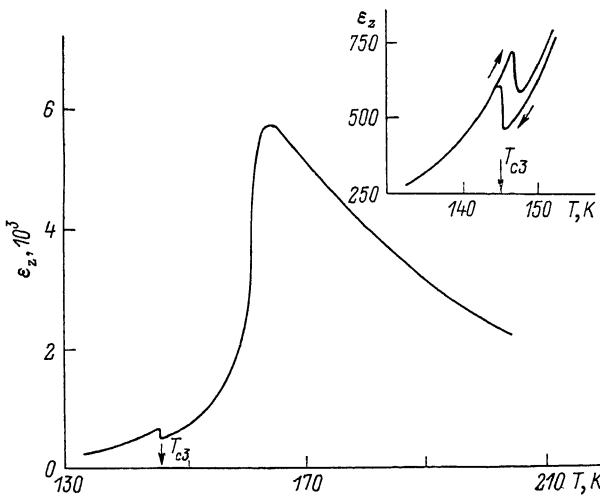


Рис. 4. Температурные зависимости диэлектрической проницаемости кристалла ДВА85 на частоте 1 кГц.

Для описания акустических свойств кристалла при фазовом переходе воспользуемся теорией Ландау. Термодинамический потенциал запишем в виде

$$F = \frac{1}{2} \alpha Q^2 + \frac{1}{4} \beta Q^4 + \frac{1}{6} \gamma Q^6 + dQ^2 S + gQ^2 S^2 + \frac{1}{2} cS^2 + \dots, \quad (1)$$

где Q — параметр порядка, S — деформация, $\alpha = \lambda (T - T_c)$.

Из (1) получаем выражения для изменения скорости и затухания акустической волны в области фазового перехода

$$\Delta v/v = -\frac{d^2}{\beta c} \frac{1}{1 + \Omega^2 \tau^2} \left(\frac{T_c + \Delta T - T}{\Delta T} \right)^{-1/2} + \frac{1}{2} \frac{g\beta}{c\gamma} \left[\left(\frac{T_c + \Delta T - T}{\Delta T} \right)^{1/2} - 1 \right], \quad (2)$$

$$\Delta \alpha = \frac{d^2}{\beta c} \left(\frac{T_c + \Delta T - T}{\Delta T} \right)^{-1/2} \frac{\Omega^2 \tau}{1 + \Omega^2 \tau^2}, \quad (3)$$

где $\Delta T = \beta^2/4\gamma\lambda$ — параметр, определяющий близость фазового перехода к трикритической точке; Ω — круговая частота акустической волны;

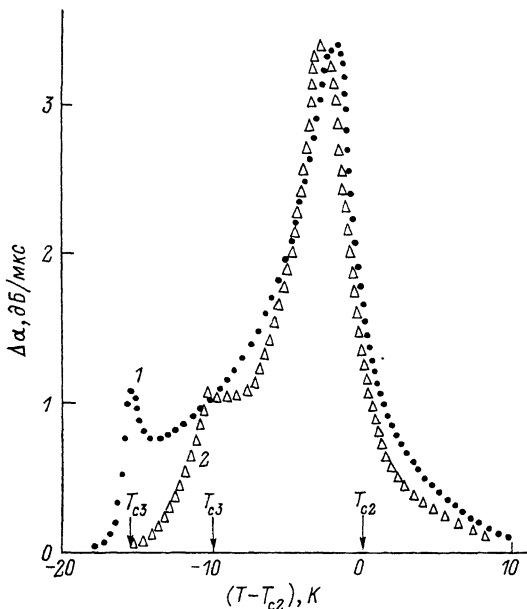


Рис. 5. Затухание продольных акустических волн на частоте 15 МГц в кристаллах DBA85 (1) и DBA83 (2) в зависимости от $(T - T_{c2})$. T_{c2} — температура антисегнетоэлектрического фазового перехода.

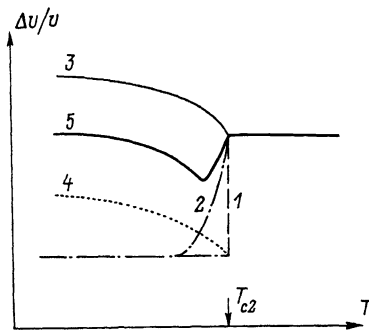


Рис. 6. Схематическое изображение различных вкладов в скорость звука в области фазового перехода при T_{c2} . Вид взаимодействия: 1 — Q^2S без учета Q^6 ; 2 — то же, но при конечном $\Omega\tau$; 3 — Q^2S^2 ; 4 — Q^2S с учетом Q^6 ; 5 — результирующая температурная зависимость скорости.

$\tau = L^{-1} (\partial^2 F / \partial Q^2)_0^{-1}$ — время релаксации параметра порядка (L — кинетический коэффициент).

Температурная зависимость τ имеет вид

$$\tau = \tau_0 \left\{ \left[\left(\frac{T_c + \Delta T - T}{\Delta T} \right)^{1/2} - 1 \right] \left(\frac{T_c + \Delta T - T}{\Delta T} \right)^{-1/2} \right\}^{-1}, \quad (4)$$

где $\tau_0 = \gamma/L\beta^2$. Выражения (2) и (3) получены без учета спонтанной деформации.

Для сравнения времен релаксации для разных кристаллов и для различных фазовых переходов удобно переписать (4) в виде

$$\tau = \tau'_0 \frac{\left[\left(\frac{T_c + \Delta T}{\Delta T} \right)^{1/2} - 1 \right] \left(\frac{T_c + \Delta T}{\Delta T} \right)^{1/2}}{\left[\left(\frac{T_c + \Delta T - T}{\Delta T} \right)^{1/2} - 1 \right] \left(\frac{T_c + \Delta T - T}{\Delta T} \right)^{1/2}}, \quad (5)$$

где τ'_0 — имеет смысл времени релаксации параметра порядка при $T=0$ К.

Перейдем к анализу экспериментальных данных. На рис. 6 схематически показаны различные вклады в аномалию скорости звука при T_{c2} . При учете в термодинамическом потенциале взаимодействия типа dQ^2S

для фазового перехода второго рода получаем скачок скорости в точке T_{c2} (зависимость 1). При конечных временах релаксации параметра порядка, т. е. при $\Omega\tau \approx 1$, скачок скорости размывается (зависимость 2). Если существует только связь вида gQ^2S^2 , то в точке T_{c2} возникает изменение наклона температурной зависимости скорости (зависимость 3). Учет в термодинамическом потенциале члена γQ^6 приводит к изменению скачка скорости (зависимость 4). Результирующая температурная зависимость скорости показана на рис. 6 сплошной линией 5.

Все рассмотренные выше факторы дают вклад в ультразвуковые аномалии для кристаллов DBA в области T_{c2} . Сравнивая формулы (2)–(5) с экспериментальными данными по затуханию и скорости, можно определить время релаксации параметра порядка и некоторые коэффициенты в термодинамическом потенциале. Время релаксации определяется из температурного сдвига максимума затухания при изменении частоты, а коэффициенты d^2/β , $g\beta/\gamma$ и ΔT в формулах (2), (3) подбираются так, чтобы получить наилучшее соответствие расчета с экспериментом. Полученные таким образом значения коэффициентов связи и времен релаксации приведены в таблице. Как видно из этой таблицы, вклад энергии взаимодействия вида Q^2S^2 оказывается сопоставимым с вкладом стрикции Q^2S . Столь же большой вклад энергии Q^2S^2 наблюдался и для кристаллов дейтерированного бетаин фосфата (DBP) [7]. Для сравнения в таблице приведены данные и для кристаллов DBP.

Коэффициенты связи и времена релаксации кристаллов DBA и DBP

Кристалл	T_{c2} , К	$10^8 \frac{d^2/\beta}{\text{erg/cm}^3}$	$10^8 \frac{g\beta/\gamma}{\text{erg/cm}^3}$	$\beta^2/4\gamma\lambda$, К	τ_0' , 10^{-11} с
DBA83	158	20	20	2	15
DBA85	161.5	20	12	2	8
DBP90	144	0.28	1.0	0.1	1.3

Мы не будем подробно анализировать ультразвуковые аномалии для фазового перехода при T_{c3} . Отметим только, что данные по скорости можно объяснить с учетом взаимодействия вида Q^2S^2 , т. е. с учетом только второго слагаемого в формуле (2) со скачком параметра порядка в точке перехода. При этом в рамках теории Ландау изменение затухания в области фазового перехода должно отсутствовать, т. е. наблюдаемые экспериментально небольшие пики затухания при T_{c3} могут быть связаны с флуктуациями или с дефектами.

Как видно из таблицы, в кристаллах DBA время релаксации параметра порядка τ_0' примерно на порядок превышает значение τ_0' в кристаллах DBP. Интересно отметить, что при незначительном уменьшении концентрации дейтерия в кристаллах DBA от 85 до 83 % время релаксации увеличивается примерно в два раза. Большие значения τ_0' , а также увеличение времен релаксации параметра порядка при приближении к точке расщепления на фазовой диаграмме указывают на возможность проявления конкурирующих сегнето-антисегнетоэлектрических взаимодействий (эффект фрустрации).

Из рис. 2, 3 следует, что при температурах ниже T_{c2} наблюдается гистерезис температурных зависимостей скорости и затухания, который, по-видимому, не связан с фазовым переходом первого рода при T_{c3} . Отметим, что остановка на кривой нагрева в течение 1 ч в области температур $T < T_{c3}$ не приводила к заметному изменению скорости звука во времени, в то же время такая остановка в интервале температур $T_{c3} < T < T_{c2}$ вызывала в течение примерно 1 ч заметную релаксацию скорости с кривой нагрева на кривую охлаждения. Все эти эффекты указывают на возможность возникновения стеклоподобного состояния.

Список литературы

- [1] Albers J. // *Ferroelectrics*. 1988. V. 78. Part 1. P. 3—10.
- [2] Schaack G. // *Ferroelectrics*. 1990. V. 104. Part I. P. 147—158.
- [3] Schildkamp W., Schäfer G., Spilker J. // *Z. Kristallogr.* 1984. V. 168. P. 187—195.
- [4] Rother H. J., Albers J., Klöpperpieper A., Müser H. E. // *Jap. J. Appl. Phys.* 1985. V. 24. Suppl. 24—2. P. 384—388.
- [5] Courtens E. // *Jap. J. Appl. Phys.* 1985. V. 24. Suppl. 24—4. P. 70.
- [6] Maeda M. // *J. Phys. Soc. Jap.* 1988. V. 57. P. 2162—2166.
- [7] Albers J., Balashova E. V., Klöpperpieper A., Lemanov V. V., Müser H. E., Sherman A. B. // *Ferroelectrics*. 1990. V. 108. P. 357—362.

Физико-технический институт
им. А. Ф. Иоффе АН СССР
Ленинград

Поступило в Редакцию
18 февраля 1991 г.

