

Акустические свойства кристаллов бетаина фосфита в области фазовых переходов

© Е.В. Балашова, В.В. Леманов, И. Альберс*, А. Клепперпипер*

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук,
194021 Санкт-Петербург, Россия

*Саарландский университет, D-66041 Саарбрюкен, Германия

(Поступила в Редакцию 30 октября 1997 г.)

Приводятся результаты исследований акустических аномалий в области антиферродисторсионного и сегнетоэлектрического фазовых переходов в номинально чистом кристалле бетаина фосфита и кристалле с 3% примеси бетаина фосфата. Обнаруженные аномалии скорости и затухания продольных акустических волн, распространяющихся в различных кристаллографических направлениях, интерпретируются в рамках теории Ландау. Показано, что характерными особенностями фазовых переходов в этих кристаллах являются относительно слабая связь параметра порядка с деформацией и значительный вклад в акустические аномалии энергии взаимодействия более высокого порядка, чем стрикционная.

Кристаллы бетаина фосфита (ВРІ), $(\text{CH}_3)_3\text{NCH}_2\text{COO} \cdot \text{H}_3\text{PO}_3$, относятся к обширному семейству сложных сегнетоэлектрических кристаллов, образованных на основе аминокислоты бетаина $((\text{CH}_3)_3\text{N}^+\text{CH}_2\text{COO}^-)$ [1,2]. Структура этих кристаллов характеризуется наличием квази-одномерных цепочек, вытянутых вдоль моноклинной оси b и образованных неорганическими HPO_3 -тетраэдрами, связанными посредством водородных связей. При этом молекулы бетаина также с помощью водородных связей соединяются с каждой из неорганической групп в цепочках и ориентированы почти перпендикулярно цепочкам. В кристаллах ВРІ обнаружены структурный высокотемпературный фазовый переход при $T_{c1} = 355$ К, связанный с изменением пространственной группы симметрии $P2_1/m (Z = 2) \rightarrow P2_1/c (Z = 4)$ [2,3], и сегнетоэлектрический фазовый переход $P2_1/c \rightarrow P2_1$ при температуре T_{c2} , которая очень чувствительна к наличию небольшой примеси (PO_4^{3-}) или кристаллических дефектов ($224 \text{ K} < T_{c2} < 208 \text{ K}$ [2–4]). Спонтанная поляризация появляется вдоль моноклинной оси b , ориентированной вдоль цепочек. Высокотемпературный фазовый переход связывается с упорядочением молекул бетаина [3] и поворотами групп HPO_3 [5], в то время как фазовый переход в сегнетоэлектрическое состояние обуславливается упорядочением протонов в водородных связях [4,6]. Под данным работ [1,7], дополнительные аномалии диэлектрической восприимчивости обнаружены при температурах $T_{c3} = 177$ К и $T_{c4} = 140$ К. Высказываются предположения, что эти диэлектрические аномалии связаны с очень медленным движением PO_3 -групп и молекул бетаина в мегагерцовой области частот [7].

Сегнетоэлектрические кристаллы ВРІ в кристаллографическом аспекте в значительной мере подобны антисегнетоэлектрическим кристаллам бетаина фосфата (ВР), $(\text{CH}_3)_3\text{NCH}_2\text{COO} \cdot \text{H}_3\text{PO}_4$. Оба эти кристалла имеют одинаковые группы пространственной симметрии в параэлектрической фазе и подобную квазиодномерную

структуру цепочек. В связи с этим представляет интерес изучение кооперативных явлений в твердых растворах сегнетоэлектрик ВРІ — антисегнетоэлектрик ВР. Фазовая диаграмма этой системы, построенная на основе измерений диэлектрических констант и пьезоэлектрических коэффициентов, а также результатов рентгеноструктурного анализа, представлена в работе [8]. Одним из направлений исследования таких соединений является изучение их акустических свойств в области фазовых переходов. Акустические исследования, позволяющие выявить в том числе и динамические особенности связи полярного либо неполярного параметра порядка с деформацией, являются важными для понимания природы кооперативных явлений в этих твердых растворах во всем диапазоне концентраций.

В настоящей работе приводятся результаты исследований акустических аномалий в области фазовых переходов в номинально чистом кристалле ВРІ и кристалле ВРІ с 3% примеси ВР (ВРІ(97)ВР(3)). Измерения скорости и затухания продольных акустических волн с частотой 15 МГц проводились эхо-импульсным методом. Точность измерения скорости и затухания составляла примерно 10^{-4} и $0.1 \text{ dB}/\mu\text{s}$ соответственно. Для возбуждения акустических волн использовались пьезопреобразователи из LiNbO_3 . Измерения вблизи фазовых переходов производились при изменении температуры со скоростью $0.25 \text{ K}/\text{min}$. Мощность акустической волны составляла около $1 \text{ W}/\text{cm}^2$.

Температурные зависимости скорости и затухания продольных акустических волн, распространяющихся вдоль моноклинной оси b (Y) в кристаллах ВРІ и вдоль осей b (Y) и a (X) в кристаллах ВРІ(97)ВР(3), в области антиферродисторсионного фазового перехода при T_{c1} представлены на рис. 1, 2. Как видно из этих рисунков, высокотемпературный фазовый переход в обоих кристаллах происходит при практически одинаковой температуре, и аномалии скорости в области фазового перехода также практически одинаковы. В точке фазового перехода наблюдается ярко выраженное изменение

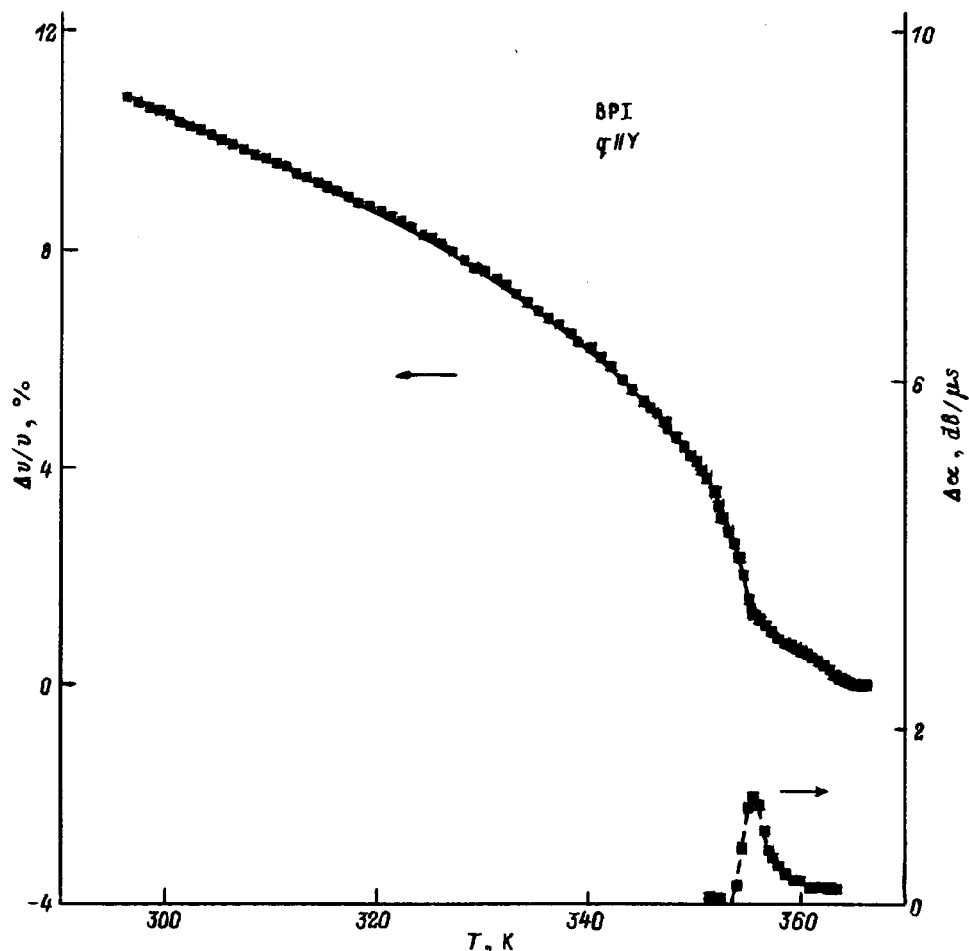


Рис. 1. Температурные зависимости скорости и затухания продольных акустических волн, распространяющихся вдоль оси *Y* в области антиферродисторсионного фазового перехода (T_{c1}) в кристалле ВРІ. Сплошная линия — расчет по формуле (3) при параметрах, приведенных в таблице.

наклона температурной зависимости скорости. Следует отметить некоторые отличия в температурном поведении скорости и высокотемпературной фазе при $T > T_{c1}$ в различных кристаллографических направлениях: если вдоль моноклинной оси *Y* наблюдается увеличение скорости при понижении температуры, то вдоль оси *X* скорость продольной акустической волны практически не зависит от температуры.

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

$$F = \frac{1}{2}\alpha Q^2 + \frac{1}{4}\beta Q^4 + \frac{1}{6}\gamma Q^6 + dQ^2S + gQ^2S^2 + \frac{1}{2}c_0S^2 + \dots, \quad (1)$$

где Q — параметр порядка, S — деформация, $\alpha = \lambda(T - T_{c1})$ и $\beta > 0$. Отсутствие заметных отрицательных скачков скорости при T_{c1} указывает на то, что вклад энергии взаимодействия, квадратичной по

параметру порядка и линейной по деформации, dQ^2S мал, и температурное поведение скорости продольной волны определяется энергией взаимодействия, квадратичной по параметру порядка и деформации, gQ^2S^2 . Это взаимодействие вносит чисто статический вклад в температурное поведение модуля упругости

$$c = c_0 + 2gQ_0^2, \quad (2)$$

где Q_0 — равновесное значение параметра порядка. Из (1) и (2), учитывая только энергию взаимодействия вида gQ^2S^2 , получаем выражение для изменения скорости акустической волны в области фазового перехода

$$\Delta v/v = \frac{g\beta}{2c_0\gamma} \left[\left(\frac{T_{c1} - T + \Delta T}{\Delta T} \right)^{1/2} - 1 \right], \quad T < T_{c1}, \quad (3)$$

где $\Delta T = \beta^2/4\gamma\lambda$ — параметр, определяющий близость фазового перехода к трикритической точке.

На основе экспериментальных данных и выражения (3) были рассчитаны значения констант термодинамического потенциала для кристаллов ВРІ и ВРІ(97)ВР(3),

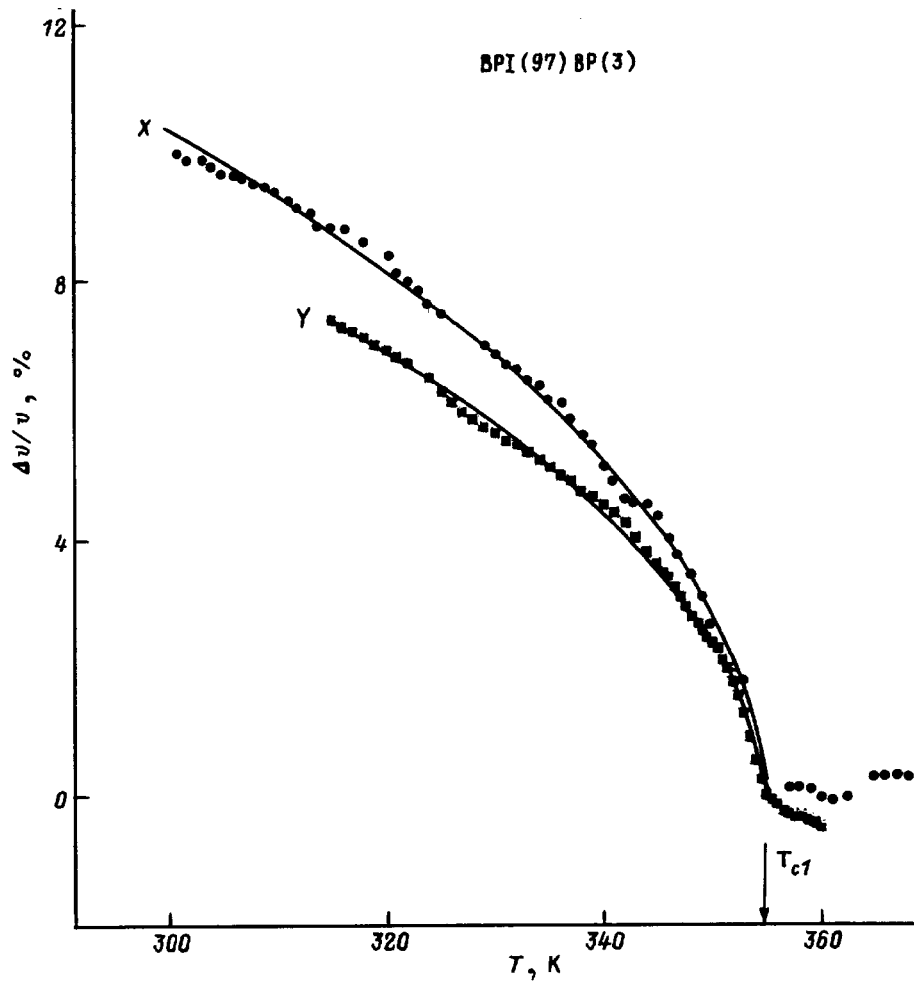


Рис. 2. Температурные зависимости скорости продольных акустических волн, распространяющихся вдоль оси Y и оси X в области антиферродисторсионного фазового перехода (T_{c1}) в кристалле ВРІ(97)ВР(3). Сплошные линии — расчет по формуле (3) при параметрах, приведенных в таблице.

представленные в таблице. Малые значения параметров ΔT , полученные для обоих кристаллов, показывают, что фазовые переходы при $T = T_{c1}$ очень близки к трикритической точке, что соответствует результатам диэлектрических исследований [2,8]. Обращает на себя внимание очень большой вклад в температурное поведение упругих модулей энергии взаимодействия gQ^2S^2 . Это взаимодействие в принципе не должно вносить вклада в затухание акустической волны. Небольшие пики затухания, наблюдаемые в области T_{c1} в обоих кристаллах (рис. 1), можно объяснить суммарным вкладом как слабого стрикционного взаимодействия параметра порядка с деформацией, так и флуктуаций параметра порядка или дефектами.

Поскольку кристаллы ВР и ВРІ испытывают одинаковые изменения симметрии $P2_1/m (Z = 2) \rightarrow P2_1/c (Z = 4)$ [2,3] при высокотемпературном фазовом переходе, представляется интересным сравнить акустические свойства этих соединений, отражающие особенности структурных изменений в

этих материалах, связанные с упорядочением молекул бетаина при T_{c1} . Акустические аномалии при T_{c1} в кристаллах ВР исследовались резонансным методом [9], а в дейтерированных кристаллах бетаина фосфата (ДВР) — ультразвуковым методом [10,11]. Из этих исследований следует, что акустические аномалии для продольных волн, распространяющихся вдоль моноклинной b -оси, в ВР и ДВР практически одинаковы и характеризуются значительным отрицательным скачком скорости примерно на 8% за счет стрикции,

Коэффициенты термодинамического потенциала, полученные из акустических измерений для кристаллов ДВР и ВРІ

Кристалл	T_{c1} К	Направление	ΔT , К	$d^2/\beta c_0$	$g\beta/\gamma c_0$
ДВР90	365	Y	10	0.07	0.17
ВРІ	355	Y	0.13	< 0.001	0.011
ВРІ(3% ВР)	355	Y	0.16	< 0.001	0.009
ВРІ(3% ВР)	355	X	0.16	< 0.001	0.013

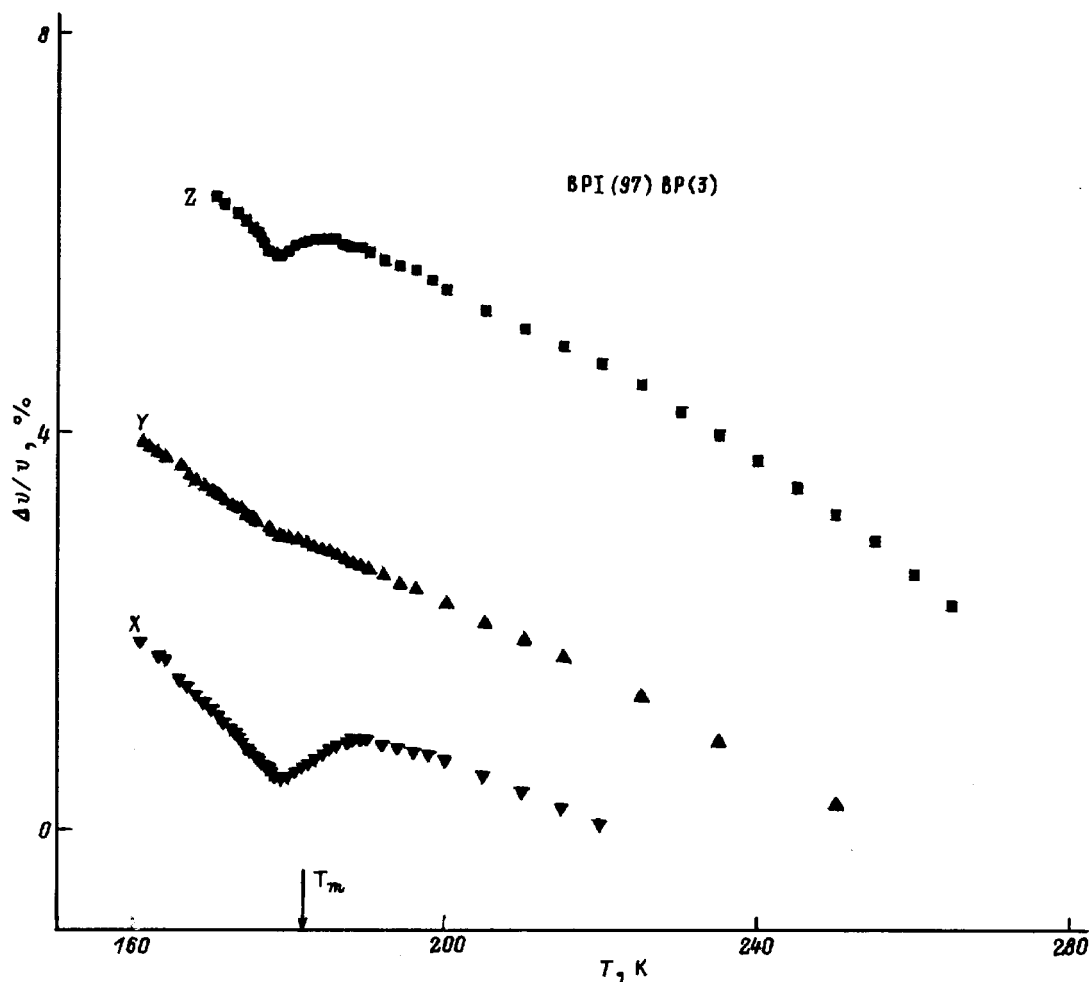


Рис. 3. Температурные зависимости скорости продольных акустических волн, распространяющихся вдоль осей X, Y и Z в области сегнетоэлектрического фазового перехода (T_{c2}) в кристалле BPI(97)BP(3).

а также большим вкладом члена, биквадратичного по параметру порядка и деформации. Значения констант термодинамического потенциала для фазового перехода при T_{c1} в кристалле DBP, полученные в [10,11], представлены для сравнения в таблице. Принципиальными отличиями акустических аномалий в области высокотемпературного фазового перехода в кристаллах BPI являются существенно меньший вклад в аномалии скорости стрикционной энергии взаимодействия параметра порядка с деформацией и существенно бóльшая близость фазового перехода к трикритической точке по сравнению с кристаллами BP и DBP. Фактически в BPI изменение скорости при $T < T_{c1}$ соответствует температурному изменению квадрата параметра порядка, который определяется степенью упорядочения молекул бетаина. Как показал эксперимент, введение в BPI примеси BP существенным образом не сказывается ни на температуре фазового перехода T_{c1} (в отличие от температуры сегнетоэлектрического фазового перехода T_{c2}), ни на виде аномалии скорости при T_{c1} . Качественные различия

в акустических аномалиях при T_{c1} в кристаллах BP и BPI, по-видимому, связаны с существенными изменениями в структуре связей молекулы бетаина с PO_4 - и HPO_3 -тетраэдрами соответственно (отсутствие одного кислорода в тетраэдре и замещение его протоном в BPI приводят к тому, что из двух водородных связей, связывающих молекулу бетаина в BP с неорганической группой, в BPI остается лишь одна).

На рис. 3 приведены температурные зависимости скорости продольных акустических волн, распространяющихся в трех кристаллографических направлениях (X, Y и Z) кристалла BPI(97)BP(3) в области сегнетоэлектрического фазового перехода. Одновременно с акустическими измерениями проводились измерения диэлектрической проницаемости ϵ и $\text{tg } \delta$. На рис. 4 представлены температурные зависимости ϵ' и ϵ'' на частоте 1 kHz вдоль оси Y. Несколько размытый максимум диэлектрической проницаемости наблюдается в области 180 K, что примерно на 40 K ниже температуры сегнетоэлектрического фазового перехода в номинально чистом BPI. Такой сдвиг T_{c2} находится в соответствии с данным

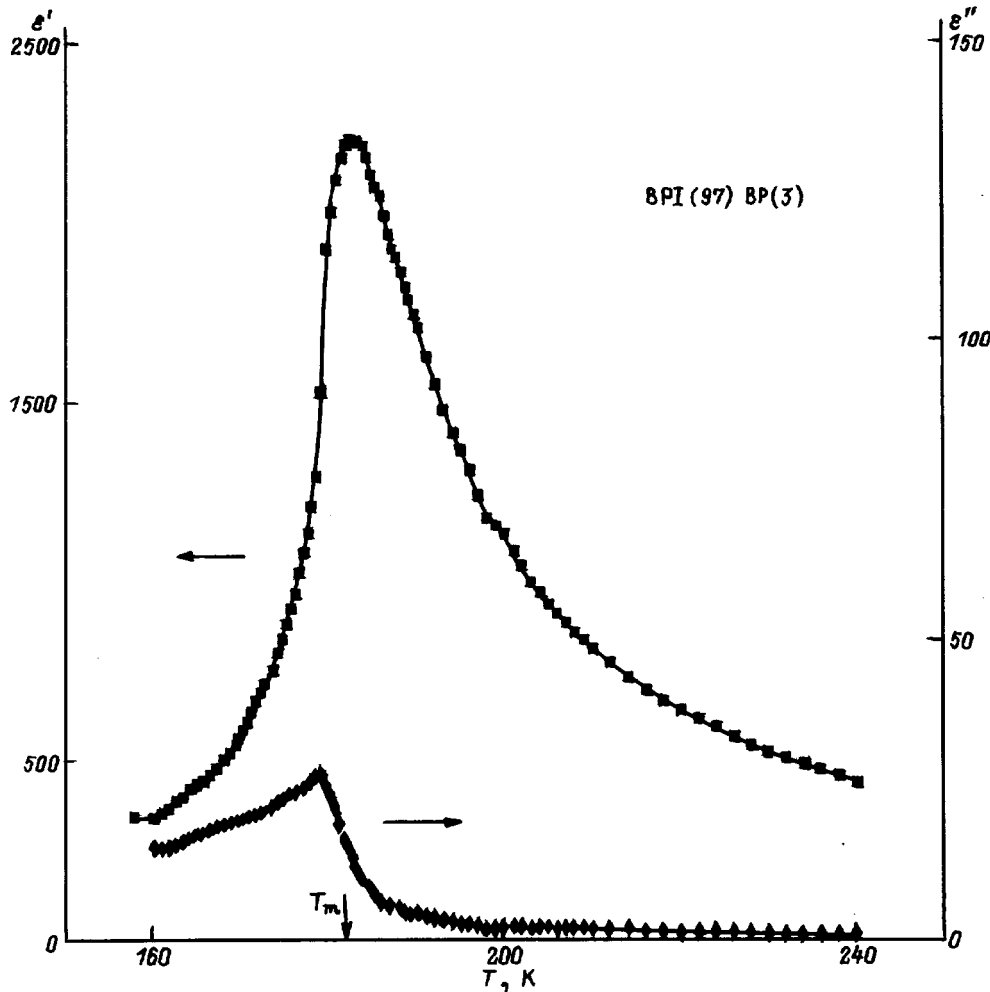


Рис. 4. Температурные зависимости мнимой и действительной частей диэлектрической проницаемости в области сегнетоэлектрического фазового перехода (T_{c2}) в кристалле ВРІ(97)ВР(3).

фазовой диаграммы системы ВР–ВРІ [8]. Как видно из рис. 3, в этой же области температур наблюдаются аномалии скорости продольных акустических волн. При этом, если в направлениях, перпендикулярных оси спонтанной поляризации (X и Y), происходит уменьшение скорости в области фазового перехода, то в направлении вдоль оси спонтанной поляризации (моноклинная ось b (Y)) возникает лишь изменение наклона температурной зависимости скорости.

Анализ температурной зависимости диэлектрической проницаемости в кристалле ВРІ(97)ВР(3) в области сегнетоэлектрического фазового перехода может быть проведен в рамках квазиодномерной модели Изинга, но примерно с той же степенью точности экспериментальные данные описываются и законом Кюри–Вейсса как в параэлектрической, так и в сегнетоэлектрической фазе, за исключением нескольких градусов выше и ниже максимума диэлектрической проницаемости (T_m). При этом значение константы Кюри–Вейсса оказывается практически таким же, как и расчетные значения константы

для чистого ВРІ, полученные в [4,12]. Кроме того, отношение наклонов обратной диэлектрической проницаемости в сегнето- и парафазе оказывается близким к четырем, что указывает на близость фазового перехода к трикритической точке.

Температурные зависимости скорости продольной волны, распространяющейся вдоль осей X и Z , представлены на рис. 3. Главной их особенностью является довольно плавное уменьшение скорости в области сегнетоэлектрического фазового перехода и сильное увеличение скорости при понижении температуры до значений, превышающих значение скорости в парафазе. Температура максимума диэлектрической проницаемости T_m обозначена на рисунках стрелками. Не обсуждая область размытия, попробуем оценить некоторые параметры акустических аномалий с помощью теории Ландау в той области температур, где приблизительно выполняется закон Кюри–Вейсса для диэлектрической проницаемости. Будем использовать термодинамический потенциал в форме, аналогичной (1), при $Q \equiv P$, где P — поляриза-

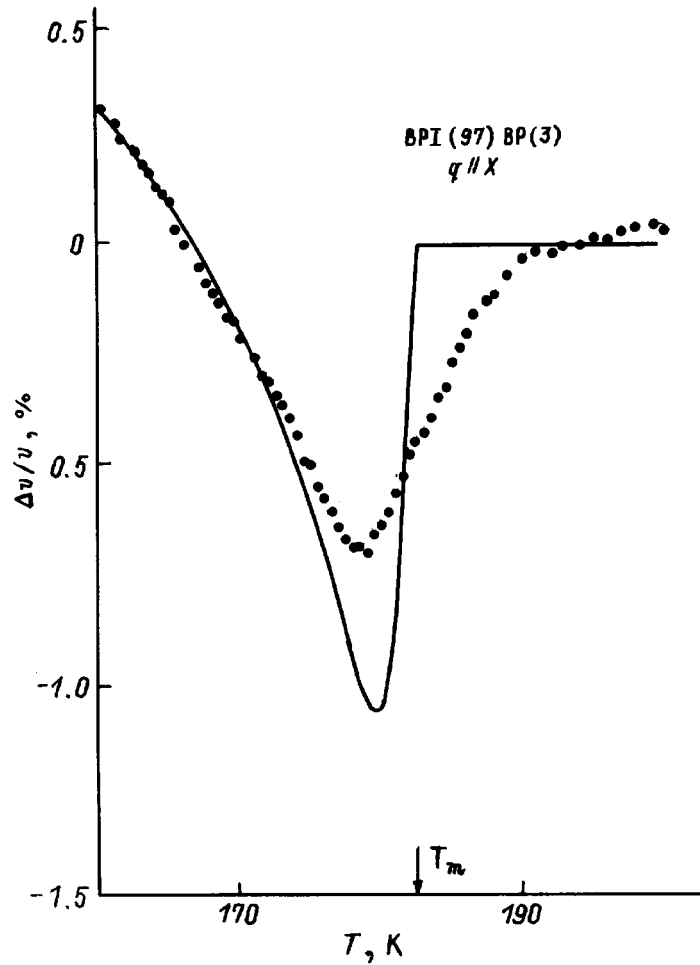


Рис. 5. Температурная зависимость скорости продольных акустических волн, распространяющихся вдоль оси X в области сегнетоэлектрического фазового перехода (T_{c2}) в кристалле ВРІ(97)ВР(3). Сплошная линия — расчет по формуле (9), параметры указаны в тексте.

ция, $\alpha = \lambda(T - T_{c2})$ и $\beta > 0$. Учет деформации приводит к перенормировке коэффициента в термодинамическом потенциале при P^4 , $\beta^* = \beta - \frac{2d^2}{c_0}$. При этом квадрат параметра порядка оказывается равным

$$P^2 = -\frac{\beta^*}{2\gamma} \left[1 - \left(\frac{T_{c2} - T + \Delta T}{\Delta T} \right)^{1/2} \right], \quad (4)$$

где $\Delta T = (\beta^*)^2 / 4\gamma\lambda$.

Из (1), используя уравнение Ландау–Халатникова и уравнение движения для упругих смещений, получаем следующие выражения для скорости и затухания акустических волн, обусловленные электрострикционной связью параметра порядка с деформацией:

$$\Delta v/v = \left[\left[1 - \frac{1}{(1 + \omega^2\tau^2)} \right] \times \left[1 + \left(\frac{T_{c2} - T + \Delta T}{\Delta T_1} \right)^{1/2} \right]^{-1} \right]^{1/2}, \quad T < T_{c2}, \quad (5)$$

$$\alpha = \frac{1}{2} \frac{\omega^2\tau}{\left[(1 + \omega^2\tau^2) \left[1 + \left(\frac{T_{c2} - T + \Delta T}{\Delta T_1} \right)^{1/2} \right] - 1 \right]}, \quad T < T_{c2}, \quad (6)$$

где $\Delta T_1 = d^4 / \gamma\lambda(c_0)^2$ — параметр, определяющий силу связи поляризации с деформацией, ω — круговая частота акустической волны, $\tau = L^{-1}(\partial^2 F / \partial P^2)_0^{-1}$ — время релаксации параметра порядка (L — кинетический коэффициент).

Температурная зависимость τ имеет следующий вид:

$$\tau = \tau_0 \left[\left(\frac{T_{c2} - T + \Delta T}{\Delta T_1} \right)^{1/2} - \left(\frac{\Delta T}{\Delta T_1} \right)^{1/2} \right]^{-1} \times \left[1 + \left(\frac{T_{c2} - T + \Delta T}{\Delta T_1} \right)^{1/2} \right]^{-1}, \quad (7)$$

где $\tau_0 = \gamma / L(\beta - \beta^*)^2$.

Для сравнения времен релаксации для разных кристаллов и для разных фазовых переходов удобно определить

из (7) время релаксации при $T = 0$ К в виде

$$\tau_0^* = \tau_0 \left[\left(\frac{T_{c2} + \Delta T}{\Delta T_1} \right)^{1/2} - \left(\frac{\Delta T}{\Delta T_1} \right)^{1/2} \right]^{-1} \times \left[1 + \left(\frac{T_{c2} + \Delta T}{\Delta T_1} \right)^{1/2} \right]^{-1}. \quad (8)$$

Учитывая в (5) аддитивно статический вклад в изменение скорости, обусловленный энергией взаимодействия параметра порядка с деформацией вида gP^2S^2 , получаем следующее выражение для изменения скорости:

$$\Delta v/v = \left[\left[1 - \frac{1}{1 + \omega^2 \tau^2} \right] \times \left[1 + \left(\frac{T_{c2} - T + \Delta T}{\Delta T_1} \right)^{1/2} \right]^{-1} \right]^{1/2} - 1 \left[+ \frac{g\beta^*}{2c_0\gamma} \left[\left(\frac{T_{c2} - T + \Delta T}{\Delta T} \right)^{1/2} - 1 \right] \right]. \quad (9)$$

Используя (6) и (9) и экспериментальные данные, мы оценили значения ΔT , ΔT_1 , τ_0^* и комбинацию констант $(g\beta^*/c_0\gamma)$. На рис. 5 показана расчетная температурная зависимость скорости вдоль оси X , полученная из (9) при значении времен релаксации поляризации $\tau_0^* \cong 10^{-10}$ с, $\Delta T = 1.6 \cdot 10^{-2}$, $\Delta T_1 = 5.2 \cdot 10^{-3}$ и $(g\beta^*/c_0\gamma) = 5.6 \cdot 10^{-4}$. Малое значение параметра ΔT указывает на то, что фазовый переход близок к трикритической точке. Этот вывод соответствует данным диэлектрических измерений, в которых отношение наклонов обратной диэлектрической проницаемости в сегнето- и парафазе оказывается близким к четырем. Времена релаксации параметра порядка, полученные из аномалий скорости и затухания, совпадают. Что касается параметра ΔT_1 , описывающего силу связи параметра порядка с деформацией, то его значение, полученное из аномалии скорости, превышает в 2–3 раза значение, полученное из аномалии затухания. В обоих случаях параметр ΔT_1 достаточно мал. Это означает, что заметные изменения скорости должны наблюдаться в достаточно узкой области температур вблизи фазового перехода со стороны упорядоченной фазы. Однако, как указывалось выше, отсутствие ярко выраженного отрицательного скачка скорости при T_{c2} и уменьшение скорости при температурах выше температуры максимума диэлектрической проницаемости, т.е. фактически в парафазе, принципиально отличают аномалию скорости от классического термодинамического поведения для кристаллов без пьезоэффекта в парафазе и требуют рассмотрения дополнительных механизмов. Особенности структуры кристаллов ВР1, характеризующиеся наличием квазиодномерных цепочек, указывают на существенную роль флуктуаций параметра порядка, которые наиболее ярко

могут проявляться в таких системах с пониженной размерностью. С другой стороны, примесь ВР, приводящая к появлению очень сильных локальных полей при замещении группы НРО₃ группой РО₄ [13], в принципе может проявиться в особенностях акустических аномалий. Кроме того, экспериментальные данные, имеющиеся в литературе, также дают основание предполагать наличие внутренних электрических полей в кристаллах ВР1 [12], которые могут сказываться на акустических аномалиях при сегнетоэлектрическом фазовом переходе.

Как следует из рис. 3, распространение продольных акустических волн вдоль моноклинной оси (Y) не сопровождается уменьшением скорости при сегнетоэлектрическом фазовом переходе. В области максимума диэлектрической проницаемости наблюдаются лишь плато на температурной зависимости скорости и небольшое изменение наклона за счет биквадратичной связи вида gQ^2S^2 . Отсутствует также и пик затухания. Отсутствие отрицательного скачка скорости и максимума затухания за счет стрикционной энергии dQ^2S для продольных акустических волн, распространяющихся вдоль оси спонтанной поляризации (Y), является результатом подавления этих аномалий дальнедействующим диполь-дипольным взаимодействием [14] в одноосном сегнетоэлектрике.

Работа поддержана Российским фондом фундаментальных исследований (проект № 96-02-17857).

Список литературы

- [1] J. Albers. *Ferroelectrics* **78**, 1, 3 (1988).
- [2] J. Albers, A. Klöpperpieper, H.J. Rother, S. Haussühl. *Ferroelectrics* **81**, IV, 27 (1988).
- [3] I. Fehst, M. Paasch, S.L. Hutton, M. Braune, R. Böhmer, A. Loidl, M. Dörffel, TH. Narz, S. Haussühl, G.J. McIntyre. *Ferroelectrics* **138**, 1–4, 1 (1993).
- [4] R. Sobestrianskas, J. Grigas, Z. Czaplá, S. Dacko. *Phys. Stat. Sol. (a)* **136**, 223 (1993).
- [5] A. Pöpl, G. Völkel, H. Metz, A. Klöpperpieper. *Phys. Stat. Sol. (b)* **184**, 471 (1994).
- [6] H. Bauch, R. Böttcher, G. Völkel. *Phys. Stat. Sol. (b)* **178**, K39 (1993).
- [7] H. Bauch, J. Banys, R. Böttcher, C. Klimm, A. Klöpperpieper, G. Völkel. *Phys. Stat. Sol. (b)* **187**, K81 (1995).
- [8] M.L. Santos, J.M. Kiat, A. Almeida, M.R. Chaves, A. Klöpperpieper, J. Albers. *Phys. Stat. Sol. (b)* **189**, 371 (1995).
- [9] M. Maeda. *J. Phys. Soc. Jap.* **57**, 9, 3059 (1988).
- [10] J. Albers, E.V. Balashova, A. Klöpperpieper, V.V. Lemanov, H.E. Müser, A.B. Sherman. *Ferroelectrics* **108**, V, 357 (1990).
- [11] J. Albers, E.V. Balashova, A. Klöpperpieper, V.V. Lemanov, H.E. Müser. *Ferroelectrics*, in press.
- [12] R. Cach, S. Dacko, Z. Czaplá. *Phys. Stat. Sol. (a)* **148**, 585 (1995).
- [13] H. Bauch, G. Völkel, R. Böttcher, A. Pöpl, H. Schäfer, J. Banys, A. Klöpperpieper. *Phys. Rev.* **B54**, 13, 9162 (1996).
- [14] С.Я. Гегузина, М.А. Кривоглаз. *ФТТ* **9**, 10, 3095 (1967).