

## МЯГКИЕ МОДЫ В НОВОМ НЕСОИЗМЕРИМОМ СЕГНЕТОЭЛЕКТРИКЕ БЕТАИНКАЛЬЦИЙХЛОРИДЕ

А.А.Волков, Ю.Г.Гончаров, Г.В.Козлов,  
Я.Алберс<sup>1)</sup>, Я.Петцелт<sup>2)</sup>

В субмиллиметровых диэлектрических спектрах нового сегнетоэлектрика с несоизмеримой фазой бетаинкальцийхлорида обнаружены мягкие моды двух высокотемпературных фазовых переходов, аномалии их температурного поведения и множественное рождение дополнительных слабых линий в сегнетофазе.

Бетаины – недавно открытое семейство органических кристаллов, включающее кристаллы с сегнетоэлектрическими<sup>1</sup> и антисегнетоэлектрическими<sup>2</sup> свойствами. Бетаинкальцийхлорид дигидрат –  $(\text{CH}_3)_3\text{NCH}_2\text{COOCaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  – первый известный кристалл этого семейства, обладающий несоизмеримой фазой<sup>3,4</sup>. В интервале температур 43 – 164 К он испытывает целую серию фазовых превращений:  $T_1 = 164$ ,  $T_2 = 127$ ,  $T_3 = 125$ ,  $T_4 = 116$ ,  $T_5 = 75$ ,  $T_6 = 51$ ,  $T_7 = 47$ ,  $T_8 = 43$  К. В точках  $T_2$ ,  $T_3$ ,  $T_4$ ,  $T_5$ ,  $T_8$  наблюдаются пики статической диэлектрической проницаемости  $\epsilon_b(T)$ , а в интервале между  $T_3$  и  $T_6$  – петли диэлектрического гистерезиса необычной формы, которые ниже  $T_3 = 51$  К приобретают вид, типичный для сегнетоэлектрической фазы<sup>3</sup>.

Ситуация с несоизмеримой фазой в бетаинкальцийхлориде аналогична случаю  $\text{K}_2\text{SeO}_4$ <sup>5</sup>: высокотемпературные фазы в них совпадают по симметрии, волновой вектор волны модуляций  $\mathbf{K}_i$  имеет в точке перехода  $T_i = T_1$  почти такое же значение, как в  $\text{K}_2\text{SeO}_4$ ,  $\mathbf{K}_i = 0,32\text{C}^*$  и только отличается по направлению. С понижением температуры  $\mathbf{K}_i$  падает до  $2/7$ ,  $1/4$ ,  $1/5$  и в конце ( $T < T_7$ ) до  $1/6\text{C}^*$ <sup>4</sup>.

С целью поиска аномально низкочастотных возбуждений решетки, ответственных за наблюдаемые фазовые превращения, мы предприняли исследование диэлектрических свойств бетаинкальцийхлорида в диапазоне субмиллиметровых волн. На лабораторном ЛЮВ-спектрометре "Эпсилон"<sup>6</sup> по квазиоптической методике измерялись спектры действительной и мнимой частей диэлектрической проницаемости  $\epsilon'_b(\nu)$  и  $\epsilon''_b(\nu)$  в диапазоне частот  $7 - 24\text{ см}^{-1}$  и интервале температур от комнатной до температуры жидкого гелия. Кристаллы были выращены из водного раствора методом испарения при постоянной температуре. Образцы изготавливались в виде плоскопараллельных пластинок с поперечными размерами  $\sim 10 \times 10\text{ мм}^2$  и толщинами  $0,1 \div 0,5$  мм. Сегнетоэлектрическая ось лежала в плоскости пластинок.

Типичные экспериментальные результаты в виде спектров  $\epsilon''_b(\nu)$  приведены на рис. 1. Линии проведены по двумстам экспериментальным точкам, приходящимся на каждый спектр, разброс точек относительно кривых в среднем не превышает 5%. Нумерация кривых 1 – 9 соответствует монотонному понижению температуры от комнатной до 40 К.

Главной особенностью представленных спектров является наличие в них при высоких температурах широкой интенсивной линии поглощения (спектры 1 и 2). Ее максимум, приходящийся при комнатной температуре на частоту  $\nu \sim 15\text{ см}^{-1}$ , в процессе охлаждения сдвигается вниз по частоте, интенсивность линии при этом растет. Ниже  $T \sim T_2 = 125$  К ситуация инвертируется: линия возвращается в область  $\nu \sim 15\text{ см}^{-1}$  и быстро спадает по интенсивности (спектры 3 – 5).

При температурах  $T < T_1 = 164$  К на высокочастотном склоне обсуждаемой линии поглощения (обозначим ее  $\nu_1$ ) уверенно наблюдается еще одна более слабая мода  $\nu_2$  (спектры 3 и 4). При работе с образцами сравнительно худшего качества линия поглощения  $\nu_2$

<sup>1)</sup> Саарландский университет, Саарбрюкен, ФРГ.

<sup>2)</sup> Институт физики ЧСАН, Прага, ЧССР.

присутствует в спектрах уже при высоких температурах  $T > T_1$ . Как и мода  $\nu_1$ , мода  $\nu_2$  температурнонеустойчива, в области самого высокотемпературного фазового перехода  $T_1 = 164$  К ее частота понижается до минимального значения  $\nu \sim 12$  см $^{-1}$ .

Ниже  $T \sim T_4 = 116$  К спектры многократно расщепляются и, начиная с  $T \sim T_5 = 75$  К, приобретают достаточно сложный вид (спектры 7 – 9). Они представляют собой гребенку линий, располагающуюся на шкале частот выше  $\nu \sim 15$  см $^{-1}$  и простирающуюся, по всей видимости, за граничную частоту наших измерений  $24$  см $^{-1}$ .

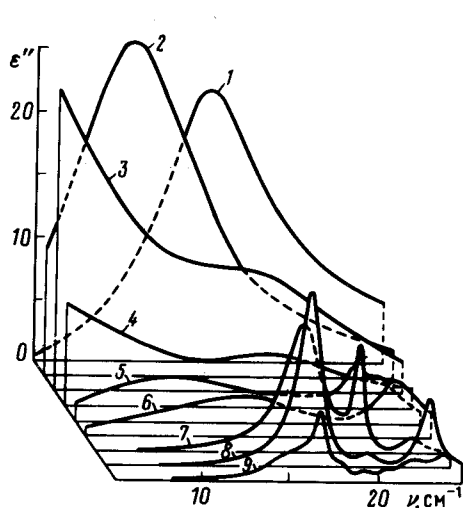


Рис. 1. Экспериментальные спектры  $\epsilon''_b(\nu)$  бетаинкальцийхлорида. Отвечающие различным температурам параэлектрической, несоизмеримой и сегнетоэлектрической фаз.  $T$ , К: 1 – 273, 2 – 192, 3 – 145, 4 – 137, 5 – 102, 6 – 87, 7 – 54, 8 – 49, 9 – 43

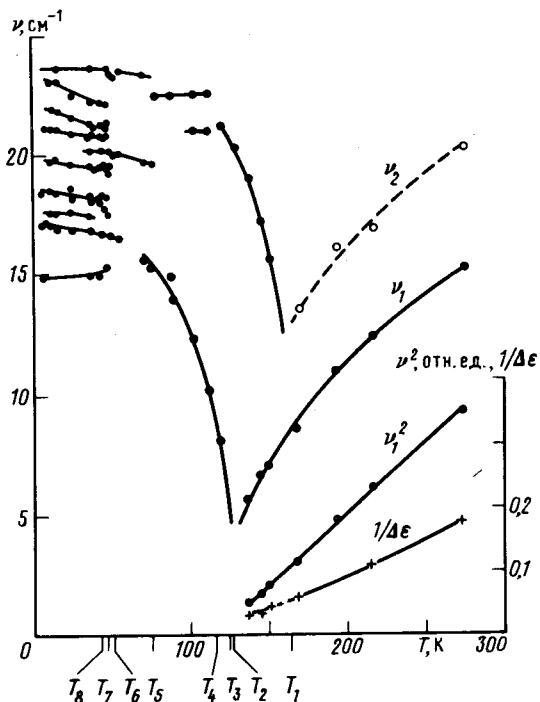


Рис. 2. Температурные зависимости параметров линий, полученные в результате обработки диэлектрических спектров  $\epsilon'_b(\nu)$  и  $\epsilon''_b(\nu)$ . Штриховая линия соответствует моде  $\nu_2$ , наблюдаемой лишь в некоторых образцах

На рис. 2 представлены результаты обработки спектров  $\epsilon'_b(\nu)$  и  $\epsilon''_b(\nu)$  с использованием модели невзаимодействующих осцилляторов. Графики демонстрируют температурное поведение частот наблюдавшихся линий, а также изменение с температурой диэлектрического вклада  $\Delta\epsilon_1$  интенсивной моды  $\nu_1$  (нижняя кривая).

Мода  $\nu_1$ , как видно, принадлежит ветви мягкой моды: она имеет линейную зависимость  $\nu^2(T)$  и близкий к линейному характеру изменения  $1/\Delta\epsilon$ , как это предписывается законом Кюри – Вейса. Обе зависимости экстраполируются к нулевым значениям в области фазовых переходов  $T_2, T_3, T_4$ , однако максимальные значения  $\Delta\epsilon_1 \sim 30$  никоим образом не обеспечивают anomalously больших величин статической диэлектрической проницаемости в этой области температур ( $\epsilon_b \sim 10^4$ ). Отсюда следует, что на низких частотах ( $\nu \lesssim 3$  см $^{-1}$ ) в диэлектрическом спектре существует дополнительное к моде  $\nu_1$  интенсивное температурнонеустойчивое возбуждение, скорее всего релаксационного типа, которое и определяет пики  $\epsilon_b$  при  $T_2$  и  $T_3$ .

Ярко выраженную неустойчивость, имеющую очевидное отношение к фазовому переходу  $T_1 = 164$  К, имеет мода  $\nu_2$ . Заметная зависимость ее проявления в спектрах от качества образцов указывает на то, что мода  $\nu_2$  не является нормальной решеточной модой из центральной зоны Бриллюэна и ее наличие в диэлектрических спектрах при  $T > 164$  К обусловлено исключительно нарушением трансляционной симметрии решетки. В области несоизмеримой фазы

51 – 125 К мода  $\nu_2$  ведет себя как амплитудон в  $K_2SeO_4$  <sup>5</sup>. Фазона в субмиллиметровых спектрах бетаинкальцийхлорида нами не зарегистрировано, вероятно, в данном случае он является более низкочастотным. В точках  $T_4$ ,  $T_5$  и  $T_6$  в поведении моды  $\nu_2$  наблюдаются аномалии в виде расщепления ее на отдельные ветви с резкими перераспределениями интенсивностей.

При низких температурах, ниже 51 К, спектры обогащаются новыми линиями, в диапазоне частот  $15 - 24 \text{ см}^{-1}$  их насчитывается, по крайней мере, 9. Этот эффект естественно связать с умножением (ушестерением) элементарной ячейки кристалла при переходе в сегнетоэлектрическую фазу.

Таким образом, проведенное исследование показало, что бетаинкальцийхлорид имеет чрезвычайно богатую сегнетоэлектрическую динамику. В сочетании с возможностью получения из водных растворов больших кристаллов хорошего качества это выдвигает бетаинкальцийхлорид в число объектов, перспективных для изучения динамики кристаллической решетки в состоянии с несоизмеримой и соизмеримой модуляцией структуры.

#### Литература

1. *Klopperpieper A., Rother H.J., Albers J., Ehse K.H.* Ferroelectrics Lett., 1982, **44**, 115.
2. *Albers J., Klopperpieper A., Rother H.J., Ehse K.H.* Phys. Stat. Sol (a), 1982, **74**, 553.
3. *Rother H.J., Albers J., Klopperpieper A.* Ferroelectrics, 1984, **54**, 107.
4. *Brill W., Ehse K.H.* Ferroelectrics, 1985, 24 Suppl. 24-2, 826.
5. *Petzelt J., Kozlov G.V., Volkov A.A., Isibashi Y.* Z. Phys., 1979, **B33**, 369.
6. *Волков А.А., Гончаров Ю.Г., Козлов Г.В., Лебедев С.П., Мальцев В.И.* Электронная техника, серия "Электроника СВЧ", 1984, **11**, 38.