

## ФАЗОВЫЙ ПЕРЕХОД В ПРОТОННОЙ ПОДСИСТЕМЕ $\text{LiTiC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$

*К. Э. Халлер, А. А. Хаав, В. К. Новик, Н. Д. Гаврилова*

УДК 535.375.54+538.913+541.571.9

Измерены и изучены поляризованные спектры комбинационного рассеяния кристалла лития—таллия—тартрата при температурах 2—300 К. Показано, что происходящий при  $T_c \approx 10$ —12 К фазовый переход охватывает только протонную подсистему, а симметрия элементарной ячейки в целом не изменяется. Обсуждены возможные механизмы фазового перехода.

Необыкновенные сегнетоэлектрические свойства кристалла лития—таллия—тартрата (ЛТТ), впервые описанные в [1], представляют большой интерес. ЛТТ имеет при комнатной температуре орторомбическую симметрию  $D_2^4 = P2_12_12_1$  ( $z=4$ ) [2, 3] и при  $T_c \approx 10$ —12 К испытывает фазовый переход (ФП) II рода [4]. ЛТТ изоморфен сегнетовой соли, но их сегнетоэлектрические свойства значительно отличаются. При низких температурах ЛТТ имеет очень сильную электромеханическую связь, что обуславливает, в частности, высокую чувствительность статической диэлектрической проницаемости  $\epsilon_a$  ( $a$  — полярная ось) к внешним воздействиям [5, 6]. При  $T < T_c$   $\epsilon_a \approx 5 \cdot 10^3$  [5, 7] и слабо зависит от  $T$ , а для  $T > T_c$  в случае малых значений приложенного электрического поля с ростом температуры  $\epsilon_a(T)$  быстро падает.

ЛТТ является перспективным объектом для исследования возникающих в окрестности ФП флуктуаций состава, так как имеет место сильное «затягивание» пироэффекта и спонтанной поляризации ( $P_s$ ) в области  $T > T_c$  до  $\sim 100$  К [7]. Характер зависимости  $P_s(T)$  аналогичен упомянутому выше поведению  $\epsilon_a(T)$ .

К настоящему времени не известна структура ЛТТ в низкотемпературной фазе (предполагается, что она моноклинная [2]), практически отсутствует представление о микромеханизме ФП. Сравнивая диэлектрические и пироэлектрические свойства обычного и дейтерированного ЛТТ [2], можно сделать вывод [7-9] о существенной роли гидроксильных групп в ФП.

Мало изучены колебательные спектры ЛТТ — в [10] приведены лишь низкочастотные (до  $200 \text{ см}^{-1}$ ) спектры ИК поглощения тонких пленок при 5, 80 и 300 К, спектры комбинационного рассеяния (КР) в более широкой спектральной области (до  $1600 \text{ см}^{-1}$ ) и в двух фазах впервые измерены в [8, 9]. В [8, 9] также впервые было высказано мнение, что ФП в ЛТТ происходит без изменения симметрии в результате некоторой перестройки в системе O—H-связей.

В настоящей работе измерены и изучены поляризованные спектры КР кристалла ЛТТ в широком температурном (2—300 К) и частотном (8—1600, 3000—3600  $\text{см}^{-1}$  — область валентных колебаний связей с участием водорода) интервалах. Исследовано anomальное температурное поведение самой низкочастотной моды в спектре КР. Показано, что ФП в ЛТТ охватывает только протонную подсистему, а симметрия элементарной ячейки в целом при  $T_c$  не изменяется. Обсуждены возможные механизмы ФП.

Выращенные из водного раствора монокристаллы ЛТТ<sup>1</sup> ориентировались с помощью морфологических картин [2]. Поверхности кристалла полировались с помощью 5 мкм полировочного порошка.

В качестве источника возбуждения использовались линии 4765 и 5145 Å аргонового лазера ПА-120. Кристаллы размером  $\sim 3 \times 10 \times 10$  мм исследовались в гелиевом криостате типа «УТРЕКС», где температура контролировалась с точностью  $\sim 0.1$  К. Установка регистрации спектров КР включала двойной монохроматор «Srex 1402» с голографическими решетками 1800 шт./мм, охлаждаемый парами азота ФЭУ ИТТ FW-130 и программируемый многоканальный анализатор LP 4900, работающие в режиме счета фотонов.

## 2. Экспериментальные результаты

Рассмотрим отдельно две частотные области спектра КР кристалла ЛТТ: 1) до  $1600 \text{ см}^{-1}$  — область внешних и внутренних колебаний и 2)  $3000\text{—}3600 \text{ см}^{-1}$  — область валентных колебаний связей с участием водорода, т. е. колебания С—Н и О—Н-связей.

Спектры КР первой области при трех геометриях эксперимента при 2 К приведены на рис. 1. Нами измерены спектры КР для всех компонент тензора рассеяния при  $T \geq T_c$ . Их сравнение показывает, что колебательные спектры ЛТТ в области до  $1600 \text{ см}^{-1}$  при  $T = T_c$  не изменяются. При всех исследованных геометриях эксперимента число линий одинаково в обеих фазах; частоты линий ( $\leq 1 \text{ см}^{-1}$ ) и их деполяризационные соотношения ( $< 5\%$ ) в пределах экспериментальной точности при  $T_c$  не изменяются. В обеих фазах при низких температурах низкочастотные линии (рис. 1, а) интенсивны и узки ( $\Gamma \leq 2\text{—}3 \text{ см}^{-1}$ ), а часть высокочастотных линий (рис. 1, б) имеет широкие ( $\Gamma \sim 30\text{—}40 \text{ см}^{-1}$ ) малоинтенсивные контуры. С повышением температуры колебательные частоты изменяются мало, в основном с тенденцией понижения на  $1\text{—}2 \text{ см}^{-1}$  до 300 К. Имеет место слабое плавное перераспределение интенсивностей между некоторыми линиями (рис. 2). Наибольшие изменения в области температур  $2\text{—}300$  К претерпевает самая низкочастотная и интенсивная линия (рис. 2). Она сильно поляризована и наблюдается только при (bc) поляризации. В [10] эта мода определена как мягкая. Однако, как видно из рис. 2, с понижением температуры интенсивность и полуширина этой моды уменьшаются и смягчения частоты не происходит. Аналогичные данные получены и с помощью субмиллиметровых волн [11]. Такую же «аномальную» температурную зависимость имеет линия при  $95 \text{ см}^{-1}$ . Отметим, что в соответствии с теоретической оценкой [12], эйнштейновские частоты  $13.9$  и  $29.8 \text{ см}^{-1}$  в основном определяют температурную зависимость пирозлектрического коэффициента. В отличие от линий при  $14 \text{ см}^{-1}$  мода при  $30 \text{ см}^{-1}$  в спектре КР малоинтенсивная и слабополяризованная.

Спектры КР области валентных колебаний связей с участием водорода приведены на рис. 3. При всех геометриях эксперимента в этой области частот при  $T_c$  имеют место определенные изменения спектра. Две более узкие при  $T > T_c$  линии ( $\Gamma \approx 8\text{—}9 \text{ см}^{-1}$ ) при  $3344$  и  $3465 \text{ см}^{-1}$  расщепляются на дублеты с величиной расщепления  $\sim 7 \text{ см}^{-1}$ . Анализ контуров на основе их аппроксимаций лоренцианами показывает, что составляющие дублетов имеют несколько меньшую ( $\Gamma \approx 5\text{—}6 \text{ см}^{-1}$ ) полуширину, чем исходная линия. На высокочастотной стороне первого дублета наблюдается широкое малоинтенсивное крыло, которое при ФП не изменяется. Неизменным остается и широкая ( $\Gamma \approx 26 \text{ см}^{-1}$ ) интенсивная линия при  $3278 \text{ см}^{-1}$ , преимущественно проявляющаяся в (bb) поляризации. С повышением температуры линии уширяются, их пиковая интенсивность падает и при комнатных температурах они сливаются в одну широкую полосу.

<sup>1</sup> Авторы благодарны Б. Бржезину за предоставление монокристаллов.

В целях проверки, что некоторые особенности в зависимостях  $\epsilon(T)$  и  $P_s(T)$  не вызваны приложенным (относительно слабым) электрическим полем, был измерен полный спектр КР при  $T \geq T_c$  в электрическом поле  $E \perp a$  до 150 В/см. Влияния электрического поля на спектр КР не наблюдалось.

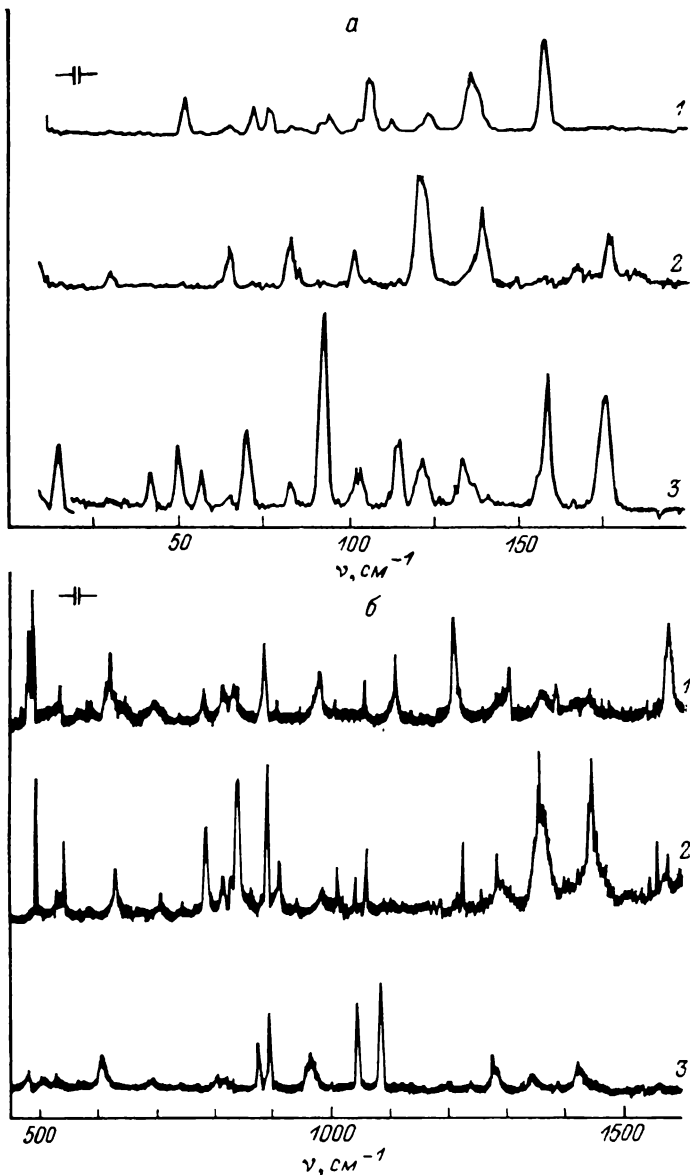


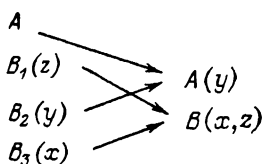
Рис. 1. Спектры КР кристалла ЛТТ при 2 К в областях до  $200 \text{ см}^{-1}$  (а) и  $450\text{--}1600 \text{ см}^{-1}$  (б) при геометриях эксперимента.

1 — с (ac) b, 2 — с (aa) b, 3 — с (bc) b.

### 3. Обсуждение результатов

В случае симметрии  $D_2$  ( $z=4$ ) все 225 оптических колебаний ЛТТ активны в спектре КР, и они преобразуются по неприводимым представлениям  $A$ ,  $B_1$ ,  $B_2$  и  $B_3$ . Неполарные колебания типа  $A$  видны в спектрах КР параллельной поляризации, а дипольноактивные колебания типа  $B$  (индуцирующие дипольные моменты вдоль трех кристаллографических осей

соответственно) проявляются в спектрах перпендикулярной поляризации.<sup>2</sup> При структурном ФП из параэлектрической фазы  $D_2$  низкотемпературная полярная ( $P_s \neq 0$ ) фаза может иметь симметрию  $C_2$  (2) или  $C_1^*$  (4) (в скобках указано число возможных сегнетоэлектрических доменов, звездочкой обозначена фаза с реориентируемой компонентой спонтанной поляризации) [15]. В случае ФП  $D_2 \rightarrow C_2$  из корреляционной диаграммы



следует, что помимо изменения деполаризационных соотношений число линий в спектрах КР определенной поляризации должно увеличиваться. То же самое должно происходить при ФП  $D_2 \rightarrow C_1$ , в случае которого в спектре КР отсутствуют полностью поляризованные линии. При ФП также не наблюдалось уширения линии КР, что имело бы место при недостаточном спектральном разрешении возникающих узких дублетов. Основываясь на неизменности (при ФП) приведенного на рис. 1 спектра КР, охватывающего кристаллические, а также большинство внутримолекулярных колебаний ЛТТ, можно сделать вывод, что структура элементарной ячейки как целой при  $T_c$  не изменяется. В этом смысле ФП в ЛТТ является изоструктурным и размытым (плавное изменение  $P_s$ ,  $\epsilon$  и распределения интенсивностей в спектре КР в широком температурном интервале). Здесь следует обратить внимание на следующие общие обстоятельства: 1) симметрия элементарной ячейки как целой (в нашем случае  $D_2$ ) определяется в предположении, принимающем молекулярные комплексы (анион тартрата и молекула кристаллической воды) за точечные массы и игнорирующем тем самым все возможные структурные изменения внутри названных комплексов (изменения структуры не могут понизить симметрию аниона тартрата, имеющего уже в квазисвободном виде наименьшую симметрию  $C_1$ ); 2) структура кристалла описывается наивысшей группой симметрии, еще удовлетворяющей точности эксперимента или модельных расчетов.

Как мы видели, из эксперимента следует, что при ФП в ЛТТ происходят изменения в водородосодержащих структурных единицах, и они не охватывают (с точностью эксперимента) образованный из  $Li^+$  и  $Tl^+$  регулярный «каркас» кристаллической решетки.

Нам не известны характеристические частоты тартратов, но учитывая, что обычно  $\nu(C-H) < \nu(O-H)$  [16], логично интерпретировать неизменяющуюся при ФП частоту  $3278 \text{ см}^{-1}$  как относящуюся к  $C-H$ -колебанию, а расщепляющиеся при  $T_c$  линии приписать валентным колебаниям  $O-H$ -связи.  $OH$ -группы, претерпевающие основные изменения при ФП, являются, таким образом, ответственными за возникновение  $P_s$ . Этот вывод согласуется, в частности, с тем, что максимальное значение  $P_s$  в сегнетовой соли [17] (в которой кроме протонной подсистемы в  $P_s$  дадут вклад еще смещения в каркасе кристаллической решетки [18, 19]) примерно в четыре раза превышает максимальное значение  $P_s$  в ЛТТ.

$OH$  группы фигурируют в ЛТТ в двух подструктурных единицах — в молекуле кристаллической воды<sup>3</sup> и в анионе тартрата. Какую конкретную роль эти  $OH$  группы играют при ФП, пока не ясно. Ответ на этот во-

<sup>2</sup> Полная интерпретация спектра КР и установление его соответствия симметрии  $D_2$  ( $z=4$ ) практически невозможна из-за сложного его характера: большое число линий,  $L-T$ -расщепление, дисперсия частот в зависимости от направления волнового вектора полярных фононов [13, 14].

<sup>3</sup> Несколько более высокие характеристические частоты свободной молекулы  $H_2O$  могут из-за относительно больших отрицательных констант ангармоничности [20] быть существенно понижены.

прос может дать исследование колебательных спектров дегидрированных и по-разному дейтерированных объектов, а также модельные расчеты.

В параэлектрической фазе в рамках элементарной ячейки дипольные моменты  $\mu \approx 1.84D$  [20] четырех молекул  $H_2O$  взаимно компенсируются.

Полярную фазу можно получить с помощью поворота молекул  $H_2O$  вокруг оси, перпендикулярной полярной оси кристалла (например, поворот двух пар молекул  $H_2O$  в противоположные стороны). Основываясь на структурных данных [3], легко показать, что максимальную в ЛТТ  $P_s \sim 0.1 \text{ мкКл} \cdot \text{см}^{-2}$  [7] обеспечит поворот такого типа на десятые доли градуса. Учитывая, что молекулы кристаллической воды слабее всех связаны с остальными

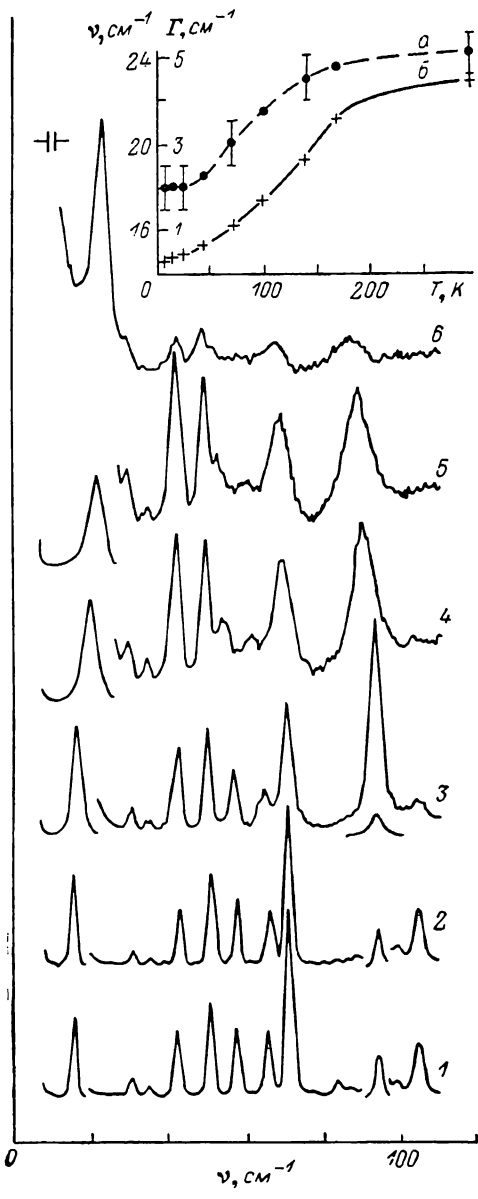


Рис. 2. Спектры КР кристалла ЛТТ (геометрия эксперимента  $c$  ( $b$ ,  $b+c$ ) $a$ ) в области низкочастотных кристаллических колебаний при разных температурах.

$T$ , К: 1 — 8, 2 — 14, 3 — 69, 4 — 138, 5 — 169, 6 — комнатная температура. На вставке приведены температурные зависимости полуширины  $\Gamma$  ( $a$ ) и частоты  $\nu$  ( $b$ ) самой низкочастотной линии.

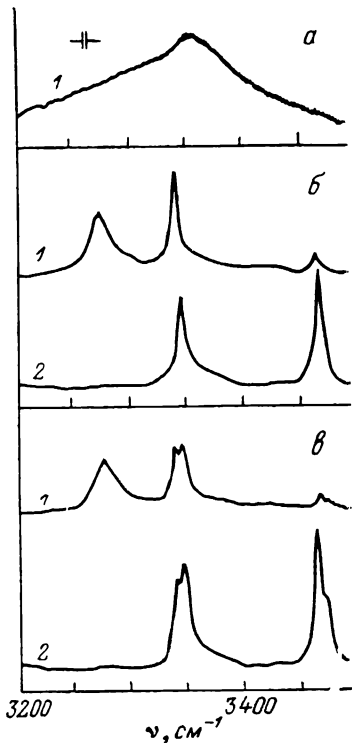


Рис. 3. Спектры КР кристалла ЛТТ в области колебаний с участием водорода при температурах, К: 300 ( $a$ ), 25 ( $b$ ) и 7 ( $a$ ) при геометриях эксперимента  $c$  ( $b$ ,  $b+c$ ) $a$  (1) и  $b$  ( $c$ ,  $c+b$ ) $a$  (2).

структурными компонентами, такой поворот вполне достижим и его почти не «чувствуют» остальные атомы. С понижением температуры угол этого поворота может плавно изменяться. Возникновение  $P_s$  за счет разной деформации разных молекул  $H_2O$  маловероятно [20]. Следует отметить, что изменения в подструктуре кристаллической воды, по-види-

тому, определяют многие неясные до сих пор аномалии физических макрохарактеристик кристаллогидратов.

Отличную от нуля  $P_s$  могут в принципе обеспечить и ОН группы в анионе тартрата, где протон образует водородную связь  $O-H \dots O$ . В большинстве случаев водородная связь является линейной [20]. Ее дипольный момент может отличаться от нуля благодаря неравной заселенности двух минимумов потенциальной энергии, которая возникает в случае несимметричного потенциала, а также за счет протон-протонного взаимодействия [18, 19]. В случае нелинейной  $O-H \dots O$  связи добавочным источником  $P_s$  может являться описанный выше механизм поворота диполей, учитывающий также возможность неравного изменения углов разных  $O-H \dots O$  связей. Экспериментальная проверка рассмотренных вариантов требует точного анализа температурной зависимости контуров линии КР. Однако это затруднено из-за широких и малоинтенсивных полос. Повышению интенсивности возбуждающего излучения препятствует порча поверхности кристалла [8, 9].

Авторы приносят благодарность Л. А. Ребане, П. И. Консину и И. В. Ренге за полезные дискуссии, замечания и интерес к работе.

#### Л и т е р а т у р а

- [1] Mathias B. T., Hulm J. K. Phys. Rev., 1951, vol. 82, N 1, p. 108—109.
- [2] Бржезина Б., Смутны Ф., Яноушек В., Маречек В. Изв. АН СССР, сер. физ., 1969, т. 33, № 2, с. 297—300.
- [3] McCarthy G. J., Schlegel L. H., Sawaguchi E. J. Appl. Cryst., 1971, vol. 4, N 1, p. 180—181.
- [4] Fousek J., Cross L. E., Seely K. Ferroelectrics, 1970, vol. 1, N 1, p. 63—70.
- [5] Sawaguchi E., Cross L. E. Ferroelectrics, 1971, vol. 2, N 1, p. 37—46.
- [6] Sawaguchi E., Cross L. E. Ferroelectrics, 1972, vol. 3, N 4, p. 327—332.
- [7] Новик В. К., Дрождин С. Н., Гаврилова Н. Д. ФТТ, 1982, т. 24, № 5, с. 1555—1557.
- [8] Haller K. E. In: Proceedings of the Tenth International Conference on Raman Spectroscopy, Eugene, Oregon, USA, 1986, Ed. W. L. Peticolas, B. Hudson, p. 11—17—11—18.
- [9] Халлер К. Э. XI Всесоюзная конференция по физике сегнетоэлектриков. Тезисы докладов. Киев, 1986, т. 1, с. 250.
- [10] Gerbauх X., Hadni A., Pierron J., Messaadi S. International J. of Infrared and Millimeter Waves, 1985, vol. 6, N 2, p. 131—140.
- [11] Волков А. А., Гончаров Ю. Г., Козлов Г. В., Петцелт Я., Фоусек Я., Бржезина Б. ФТТ, 1986, т. 28, № 10, с. 3185—3187.
- [12] Gavrilova N. D., Drozhdin S. N., Novik V. K., Maksimov E. G. Sol. St. Commun., 1983, vol. 48, N 2, p. 129—133.
- [13] Loudon R. Adv. Phys., 1964, vol. 13, N 62, p. 423—482.
- [14] Ребане Л. А., Халлер К. Э. ФТТ, 1982, т. 24, № 8, с. 2351—2360.
- [15] Блиныч Р., Жекш Б. Сегнетоэлектрики и антисегнетоэлектрики. М.: Мир, 1975, 400 с.
- [16] Tobin M. C. Laser Raman Spectroscopy, Wiley—Interscience, N. Y.—London—Sydney—Toronto, 1971. 171 p.
- [17] Hablützel J. Helv. Phys. Acta, 1939, vol. 12, p. 489—494.
- [18] Консин П. И. ФТТ, 1975, т. 17, № 8, с. 2374—2378.
- [19] Konsin P. Phys. St. Sol. (b), 1975, vol. 70, N 2, p. 451—459.
- [20] Зацепина Г. Н. Физические свойства и структура воды. М.: Изд-во МГУ, 1987. 176 с.