

УДК 537.226.33

## РЕЛАКСАЦИОННЫЕ МОДЫ В СУБМИЛЛИМЕТРОВЫХ СПЕКТРАХ КРИСТАЛЛА $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$

А. А. Волков, Ю. Г. Гончаров, Г. В. Козлов, С. П. Лебедев,  
О. И. Сиротинский, Я. Петцелт,<sup>1</sup> Б. Винке<sup>2</sup>

Выполнены измерения субмиллиметровых и инфракрасных спектров монокристалла  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  в широком интервале температур, включающем сегнетоэлектрический фазовый переход  $T_c=223$  К. Наблюдались три релаксационных возбуждения с характерными частотами  $20\text{--}40$  см<sup>-1</sup>, поляризованные вдоль трех кристаллографических осей. В отличие от более низкочастотного сегнетоэлектрического релаксатора они не испытывают критического замедления при  $T_c$ . Микроскопическая природа релаксаторов связывается нами с ангармоническими ротациями комплексов  $\text{SO}_4$ .

Сульфат аммония  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ — $AS$  — псевдособственный сегнетоэлектрик с аномально низкими константой Кюри ( $C=40$  К) и спонтанной поляризацией ( $P\approx 0.6$  мкКл/см) [1]. Сегнетоэлектрический фазовый переход  $T_c=223$  К сильно первородный, различие между  $T_c$  и температурой Кюри составляет около 10 К [2].

Механизм фазового перехода в  $AS$  является сложным и до конца не выяснен. Подозреваются два источника нестабильности решетки. Первый — полярная мягкая мода — критический релаксатор симметрии  $B_1$  ( $E \parallel c$ ) — была наблюдаена в микроволновых спектрах [2]. Вблизи  $T_c$  частота релаксатора

$$\nu_0^* = \gamma (T - T_0), \quad (1)$$

где  $\gamma=2$  ГГц/К,  $T_0=210.4$  К.

Вторым источником нестабильности может быть наблюдаемый в спектрах комбинационного рассеяния света температурно-неустойчивый акустический фон симметрии  $A_g$ , поляризованный по оси  $a$  [3].

В сегнетоэлектрической фазе мягкие моды  $B_1$  и  $A_g$  вызывают большую спонтанную деформацию решетки и внутренние искажения формирующих ее комплексов  $\text{NH}_4$  и  $\text{SO}_4$  [3-5]. Из-за сильной первородности фазового перехода невозможно заключить по температурной зависимости параметров мод в сегнетоэлектрической фазе, какое именно из двух возбуждений является причиной перехода, а какое вовлечено в него триггерным образом. В такой ситуации для решения вопроса остается изучение температурного изменения параметров мягких мод и других решеточных возбуждений в параэлектрической фазе.

Здесь мы представляем результаты таких исследований в диапазоне частот  $4\text{--}400$  см<sup>-1</sup>, перекрывающем область решеточных возбуждений.

### 1. Экспериментальная часть

На частотах  $4\text{--}18$  см<sup>-1</sup> с помощью субмиллиметрового ЛОВ<sup>3</sup> спектрометра «Эпсилон» [6] измерялись диэлектрические спектры  $\epsilon_2^*(\nu)$ ,  $\epsilon_3^*(\nu)$

<sup>1</sup> Институт физики АН ЧССР, г. Прага.

<sup>2</sup> Университет г. Нанси, Франция.

<sup>3</sup> ЛОВ — лампа обратной волны.

и  $\epsilon_c^*(\nu)$  методом на «пропускание» с использованием образцов в виде плоскопараллельных пластинок. Измерения в ИК диапазоне производились на решеточном спектрометре по стандартной методике на отражение.

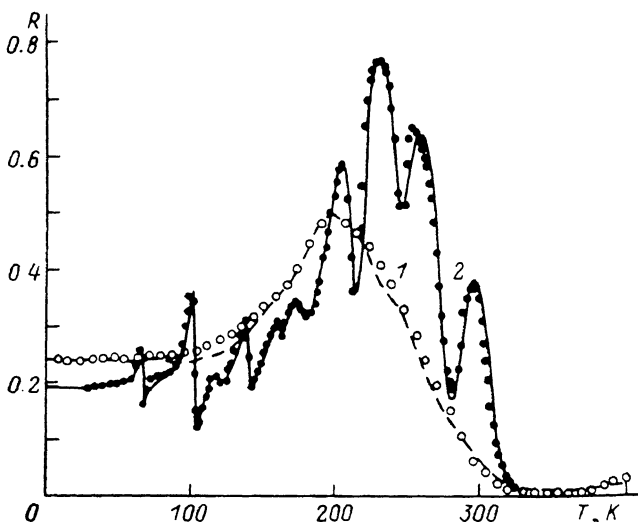


Рис. 1. Инфракрасные спектры коэффициента отражения  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$   $E \parallel b$ . 1 — 300, 2 — 80 К, точки — эксперимент, сплошные и штриховые линии — десятицифровая модель.

В качестве примера инфракрасные спектры коэффициента отражения  $AS$  в ориентации  $E \parallel b$  приведены на рис. 1. По абсолютной величине

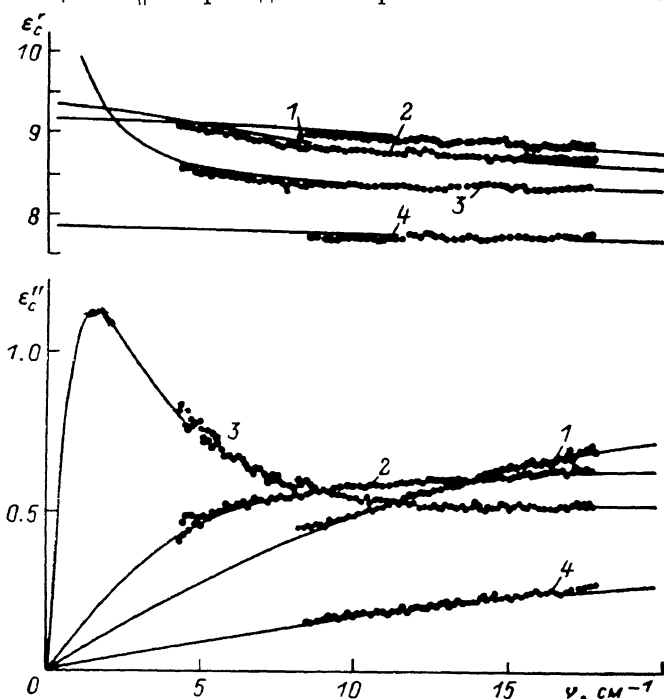


Рис. 2. Субмиллиметровые диэлектрические спектры  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  ( $E \parallel c$ ) для температур параэлектрической и сегнетоэлектрической фазы.

1 — 376, 2 — 297, 3 — 225, 4 — 196 К.

значения коэффициентов отражения в области низких частот были привязаны к результатам субмиллиметровых измерений.

При высоких температурах форма спектров отражения  $R_a(\nu)$ ,  $R_b(\nu)$  и  $R_c(\nu)$  хорошо согласуется с результатами прежних измерений [1]. Низ-

котемпературные спектры показывают несколько более тонкую структуру пиков, что, вероятно, связано с качеством обработки образцов.

Расчет параметров решеточных возбуждений производился путем дисперсионного анализа с использованием модели аддитивных затухающих осцилляторов и релаксаторов

$$\epsilon^* = \epsilon_\infty + \sum_i \frac{\Delta\epsilon_i \nu_i^2}{\nu_i^2 + \nu^2 + i\nu G_i} + \sum_j \frac{\Delta\epsilon_j}{1 + i\nu\tau_j},$$

где  $\nu_i$ ,  $G_i$ ,  $\Delta\epsilon_i$  — частота, затухание и диэлектрический вклад  $i$ -го осциллятора;  $\tau_j$ ,  $\Delta\epsilon_j$  — время релаксации и диэлектрический вклад  $j$ -го релаксатора;  $\epsilon_\infty$  — суммарный вклад в диэлектрическую проницаемость возбуждений, лежащих за высокочастотной границей рабочего диапазона.

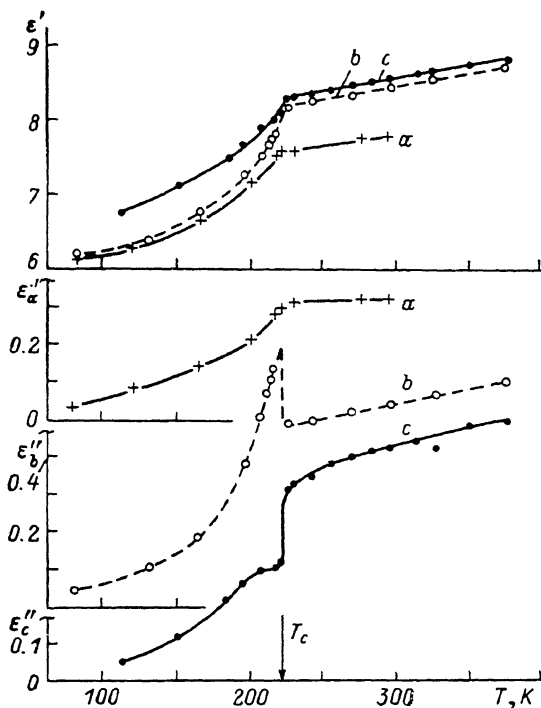


Рис. 3. Температурные зависимости действительной  $\epsilon'$  и мнимой  $\epsilon''$  частей диэлектрической проницаемости  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  для разных ориентаций электрического поля, измеренные на частоте  $17.7 \text{ см}^{-1}$ .

На рис. 2 показаны субмиллиметровые диэлектрические спектры  $AS$  в ориентации  $E \parallel c$ . На основе такого типа данных были построены температурные зависимости  $\epsilon_a^*(T)$ ,  $\epsilon_b^*(T)$  и  $\epsilon_c^*(T)$ , приведенные на рис. 3.

## 2. Обсуждение результатов

Из фактор-группового анализа [1] следует, что в каждой из поляризации следует ожидать 8 и 17 внешних ИК активных решеточных мод в пара- и сегнетофазе соответственно. Экспериментальные спектры отражения при высоких температурах выглядят идентично во всех трех поляризациях, в них доминирует широкая бесструктурная линия поглощения в районе  $200 \text{ см}^{-1}$  (рис. 1). При низких температурах эта линия расщепляется на целое семейство добротных пиков. Общее количество наблюдаемых здесь мод близко к числу, предсказываемому для парафазы (см. таблицу). Моды, которые должны появляться дополнительно в сегнетофазе, являются, таким образом, недостаточно интенсивными, чтобы наблю-

даться в спектрах отражения. Некоторые из них были зарегистрированы ранее в спектрах пропускания тонких образцов  $AS$  в области  $60-100 \text{ см}^{-1}$  [7].

Выполненная нами обработка спектров показала, что большинство низкотемпературных мод не исчезают выше  $T_c$ , но все они сильно уширяются вблизи  $T_c$  (рис. 4), так что в парафазе отдельные пики сливаются

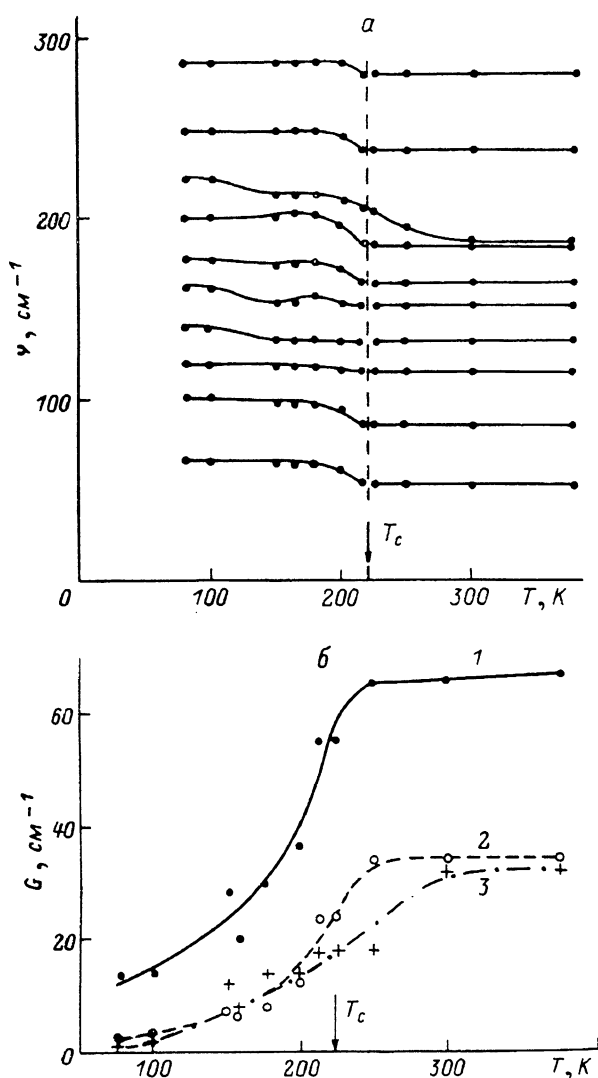


Рис. 4.

$a$  — температурные зависимости частот фононных мод  $(NH_4)_2SO_4$  (E || b).  $b$  — температурные зависимости затуханий трех фононных мод (E || b) с частотами 1 — 184, 2 — 86, 3 — 115  $\text{см}^{-1}$ .

и в каждой из поляризаций формируется одна широкая линия поглощения вблизи  $200 \text{ см}^{-1}$ . Однако сложная структура линии дает себя знать даже при высоких температурах. Проявляется это в том, что форма линии не описывается одноосцилляторной моделью. Нам не известно других кристаллов, в которых решетка в параэлектрической фазе становилась бы столь ангармоничной, чтобы, как в  $AS$ , все без исключения фононные ветви аномально уширялись.

Центральным моментом нашего исследования являются релаксаторы, наблюдаемые в субмиллиметровых спектрах дополнительно к мягкой моде  $B_1$ , известной из микроволновых измерений [2]. При высоких температурах мягкая мода  $B_1$  хорошо видна и в субмиллиметровых спектрах

$\epsilon_c^*$  ( $\nu$ ) (рис. 2) в виде низкочастотного крыла на зависимости  $\epsilon_c''$  ( $\nu$ ) и отрицательной дисперсии  $\epsilon_c'$  ( $\nu$ ). Наши результаты находятся в хорошем согласии с данными микроволновых измерений [2] (для  $\gamma$  из (1) мы получили  $\gamma=3$  ГГц/К).

Совместная обработка субмиллиметровых  $\epsilon_c^*$  ( $\nu$ ) и инфракрасных  $R_c$  ( $\nu$ ) спектров показала, что между мягкой модой  $B_1$  и фононным спектром лежит еще одно релаксационное возбуждение с частотой  $40 \text{ см}^{-1}$ , слабо меняющейся с температурой в парафазе и не имеющей критической зависимости при  $T_c$ . Ниже точки фазового перехода диэлектрические потери быстро падают (рис. 2). Это связано с резким ростом частоты мягкой моды и понижением диэлектрического вклада не критического релаксатора. К сожалению, раздельно определить температурные

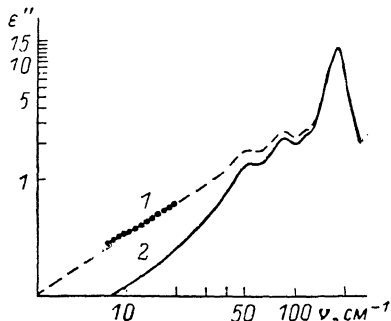


Рис. 5. Расчетные зависимости  $\epsilon_b''$  ( $\nu$ ), построенные с учетом вклада не критического релаксатора (кривая 1) и без него (кривая 2); точки — эксперимент.

зависимости параметров релаксаторов ниже  $T_c$  не удастся, так как контуры их линий сливаются.

Некритические релаксационные возбуждения имеются, как оказалось, и в спектрах других поляризации. На рис. 5 приведены экспериментальные и расчетные зависимости  $\epsilon_b''$  ( $\nu$ ), демонстрирующие релаксатор в спектрах  $E \parallel b$ . Благодаря тому, что в ориентациях  $E \parallel a$  и  $E \parallel b$  низкочастотные ИК спектры  $AS$  не усложнены мягкой модой, по ним удастся определить температурные зависимости частот и диэлектрических вкладов релаксаторов в широкой области температур, включающей сегнетоэлектрическую фазу. Соответствующие результаты приведены на рис. 6. Как видно из рисунка, диэлектрические вклады релаксаторов в обеих поляризациях уменьшаются при охлаждении кристалла в сегнетоэлектрической фазе. Частоты релаксаторов не испытывают критического замедления в окрестности  $T_c$ . На зависимости  $\Delta\epsilon_b$  ( $T$ ) обнаруживается слабый пик, который объясняет аномалии  $\epsilon_b''$  ( $T$ ) на субмиллиметровых волнах (рис. 3) и  $\epsilon_b'$  ( $T$ ) на радиочастотах [8].

Диэлектрические релаксаторы, наблюдаемые на субмиллиметровых волнах, проявляются в спектрах комбинационного рассеяния света в виде центральных пиков [3]. В геометрии рассеяния  $b(aa)c$  центральный пик симметрии  $A_g$  состоит из двух компонент: низкочастотной и высокочастотной. Первая, смягчающая при  $T_c$  до  $3.5 \text{ см}^{-1}$ , обусловлена мягким акустическим продольным фононом, поляризованным по оси  $a$ . Вторая компонента центрального пика имеет в параэлектрической фазе ширину порядка

Параметры внешних фононных мод  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  при  $T = 80 \text{ K}$

	$\nu, \text{см}^{-1}$	$G, \text{см}^{-1}$	$\Delta\epsilon$
$E \parallel a$	69.0	4.0	0.10
	74.0	2.2	0.20
	135.0	3.0	0.10
	163.0	5.0	0.35
	189.0	6.0	0.20
	201.0	10.0	1.48
	223.0	20.0	0.55
$E \parallel b$	340.0	17.0	0.15
	63.0	1.7	0.10
	102.0	3.0	0.30
	120.0	5.5	0.05
	140.0	3.5	0.15
	162.0	3.0	0.05
	177.0	13.0	0.40
	201.0	13.0	1.65
	222.0	6.5	0.57
	249.0	14.0	0.11
287.0	15.0	0.07	
$E \parallel c$	76.0	1.8	0.18
	133.0	3.0	0.15
	142.0	6.5	0.15
	169.0	10.0	1.32
	196.0	8.0	0.35
	207.0	3.0	0.90
	220.0	2.0	0.20
	228.0	2.5	0.48
256.0	40.0	0.09	
282.0	18.0	0.03	

20 см<sup>-1</sup>, ниже  $T_c$  ее интенсивность быстро падает. Этот центральный пик сильно взаимодействует с фоном, лежащим на 40 см<sup>-1</sup> (трансляции  $\text{SO}_4$ ), вызывая увеличение его силы осциллятора выше  $T_c$ . Это указывает на то, что в основе центрального пика лежит движение (вероятнее всего ротационное) групп  $\text{SO}_4$ . Исследования тепловых колебаний решетки показывают, что группы  $\text{SO}_4$  выполняют большие вращения  $\pm 6$  градусов вокруг оси  $a$  [9].

Базируясь на микроволновых, [2] субмиллиметровых и КР [3] данных, можно заключить, что полярная мягкая мода смягчается при  $T_c$  до значительно более низкого значения частоты, чем акустическая, т. е. она является основным источником нестабильности решетки  $AS$  при  $T_c = 223$  К. Природа обеих мягких мод  $B_1$  и  $A_g$ , вероятно, связана с коллективными реориентациями групп  $\text{NH}_4$  [1-3], которые представляют, таким образом, ведущий механизм фазового перехода в  $AS$ . Согласно рентгеноструктур-

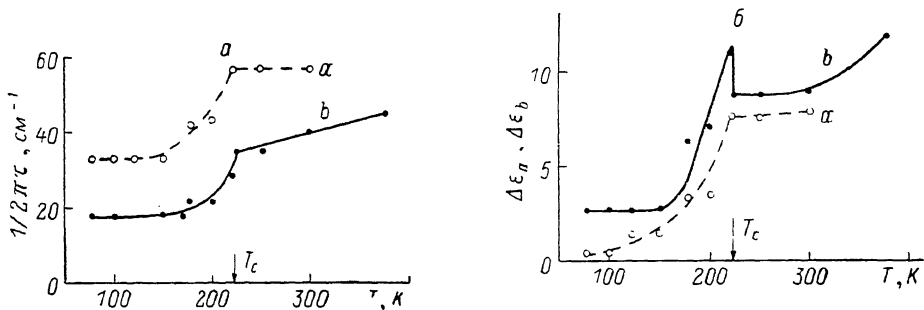


Рис. 6.

$a$  — температурные зависимости характерных частот не критических релаксаторов в ориентациях  $E \parallel a$  и  $E \parallel b$ .  $b$  — температурные зависимости диэлектрических вкладов не критических релаксаторов в ориентациях  $E \parallel a$  и  $E \parallel b$ .

ным данным, тетраэдры  $\text{NH}_4$  в высокотемпературной фазе имеют два положения равновесия, отвечающие их различным ориентациям  $\pm 20$ —30 градусов в плоскости  $ab$  [10-12].

Обсудим теперь природу не критических релаксаций в  $AS$ . По характеру температурных зависимостей их интенсивностей, казалось бы, механизм релаксаторов состоит в активизации однофонной плотности состояний вследствие разупорядочения решетки. Эта точка зрения высказывалась ранее в [11]. Однако диэлектрические вклады релаксаторов слишком велики, чтобы их можно было отнести к эффектам второго порядка — они даже больше вкладов гармонических оптических фононов.

Отказавшись от гипотезы относительно активизации однофононных состояний, мы должны допустить, что релаксаторы прямо обусловлены ангармоническими движениями некоторых атомов. Специфической особенностью релаксаторов являются слабая анизотропия (они появляются во всех поляризациях) и отсутствие свойственной термически активационному движению частиц через некоторый потенциальный барьер  $\Delta U$  экспоненциальной температурной зависимости скорости релаксации. Можно отметить также необычно высокую частоту релаксаторов, вызывающую их частичное перекрытие с внешними фононными ветвями.

Все это показывает, что разупорядоченные атомы движутся в мелком потенциале  $\Delta U \leq kT$ , а не в типичном двух- или многоминимумном потенциале с  $\Delta U \gg kT$ , для которого справедлива псевдоспиновая модель. Такая ситуация представляется нам более вероятной для кислородного разупорядочения, чем для протонного. Подтверждением для такого заключения является уже отмечавшаяся связь между центральным пиком в КР спектрах  $AS$  и трансляциями  $\text{SO}_4$ . Кроме того, диэлектрические релаксаторы, подобные обсуждаемым, недавно наблюдались нами и в субмиллиметровых спектрах других кристаллов семейства  $A_2\text{BX}_4$  ( $\beta$ - $\text{K}_2\text{SeO}_4$

структурного типа):  $\text{Rb}_2\text{ZnCl}_4$ ,  $\text{Rb}_2\text{ZnBr}_4$ ,  $\text{Rb}_2\text{CoCl}_4$  [13], где нет никаких протонов.

Таким образом, согласно нашей точке зрения, некритические релаксации в  $AS$  вызваны в основном частичным разупорядочением тяжелых  $\text{SO}_4$  групп, тогда как низкочастотная критическая релаксация, вероятно, связана с разупорядочением групп  $\text{NH}_4$ .

Субмиллиметровые релаксаторы, обусловленные ротационным решеточным разупорядочением, представляют собой новое явление, практически до сих пор не исследовавшееся. Вместе с тем обращает на себя внимание то, что похожие релаксационные возбуждения недавно наблюдались в ряде суперионных проводников [14]. Нам представляется, что их природа родственна обсуждаемому некритическим релаксаторам. Более того, различие в спектрах многих суперионных проводников и разупорядоченных диэлектриков касается только низких частот  $\nu < 1 \text{ см}^{-1}$ , где суперионная проводимость выходит на конечную величину, в то время как диэлектрическая проводимость обращается в нуль. Это означает, что разупорядочение в супериониках и сегнетоэлектриках является локально (внутри элементарной ячейки) подобным. Единственное отличие состоит в том, что разупорядоченные частицы в случае изоляторов локализованы, а в супериониках могут диффундировать от одной ячейки к другой.

#### Л и т е р а т у р а

- [1] *Petzelt J., Grigas J., Mayerova I.* Ferroelectrics, 1974, vol. 6, N 3/4, p. 225—234.
- [2] *Luther G., Unruh H.-G.* Phys. St. Sol. (a), 1979, vol. 56, N 2, p. 597—606; Ferroelectrics, 1980, vol. 25, N 1/4, p. 491—494.
- [3] *Unruh H.-G., Kruger J., Sailer E.* Ferroelectrics, 1978, vol. 20, N 1/2, p. 3—10.
- [4] *Fujimoto M., Dressel L. A., Yu T. J.* J. Phys. Chem. Sol., 1977, vol. 38, N 1, p. 97—102.
- [5] *Jain Y. S., Baipai P. K., Bhattacharzel R., Chowdhury D.* J. Phys. C, 1986, vol. 19, N 20, p. 3789—3796.
- [6] *Волков А. А., Гончаров Ю. Г., Козлов Г. В., Лебедев С. П., Мальцев В. И.* Электронная техника, сер. 1, 1984, т. 1, с. 38—41.
- [7] *Brehat F., Wyncke B., Fuxellier H., Hach A.* J. Phys. Lett., 1974, vol. 35, N 9, p. L-143—L-145.
- [8] *Yoshihara A., Fajimura T., Kamiyoshi K.* Phys. St. Sol. (a), 1976, vol. 34, N 1, p. 369—376.
- [9] *Woh K., Hinasada A., Hatsunaga H., Nakamura E.* J. Phys. Soc. Japan, 1983, vol. 52, N 2, p. 664—670.
- [10] *O'Reilly D. E., Tsang T. H.* J. Chem. Phys., 1967, vol. 46, N 4, p. 1291—1300; 1967, vol. 46, N 4, p. 1301—1304; 1969, vol. 50, N 5, p. 2274—2275.
- [11] *Dahlborg U., Larsson K. E., Pirkmajer E.* Physica, 1970, vol. 49, N 1, p. 1—25.
- [12] *Shibata N., Abe R., Suzuki I.* J. Phys. Soc. Japan, 1976, vol. 41, N 6, p. 2011—2019.
- [13] *Goncharov Yu. G., Kozlov G. V., Volkov A. A., Petzelt J., Vanek P., Brezina B.* Abstracts, 6, European meeting on ferroelectricity, Poznan, 1987. 237 p.
- [14] *Volkov A. A., Kozlov G. V., Mirzoyantz G. I., Petzelt J.* Jap. Journ. Appl. Phys., 1985, vol. 24, Suppl. 24-2, p. 531—533.

Институт общей физики АН СССР  
Москва

Поступило в Редакцию  
4 февраля 1988 г.