

14-99-56

На правах рукописи
УДК 537.226.4 + 538.91

К-147

КАЗИМИРОВ
Вячеслав Юрьевич

КОМПЛЕКСНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ
НОВЫХ СЕГНЕТОЭЛЕКТРИКОВ-СЕГНЕТОЭЛАСТИКОВ
 $(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2\text{Al}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (ДМААС)
МЕТОДАМИ НЕЙТРОННОЙ ДИФРАКЦИИ
И НЕЙТРОННОЙ СПЕКТРОСКОПИИ

Специальность: 01.04.07 — физика твердого тела

Автореферат диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы

Исследования в области сегнетоэлектричества активно ведутся на протяжении последних пятидесяти лет. За это время физика сегнетоэлектриков превратилась в обширное направление исследований, в котором экспериментальное изучение физических свойств и структуры сегнетоэлектрических материалов дополняется анализом на основе хорошо развитого теоретического аппарата.

Исследование физических процессов, протекающих в сегнетоэлектрических кристаллах, и природы сегнетоэлектрического фазового перехода в них уже внесло существенный вклад в развитие физики конденсированных сред в целом. Достаточно упомянуть, например, концепцию мягкой моды и общий подход в рамках динамики решетки для описания структурных фазовых переходов, развитый в исследованиях по сегнетоэлектричеству, значительное расширение и обобщение представлений о характере фазовых переходов (несобственные и псоразмерные фазовые переходы), выяснение роли ангармонизма колебаний и природы межатомных сил взаимодействия и т. д.

Следует отметить, что физика сегнетоэлектричества давно преодолела рамки чисто академической науки: кристаллы, обладающие сегнетоэлектрическими свойствами, широко используются и находят все новые важные, зачастую уникальные, применения: для управления лазерным излучением и в генераторах оптических гармоник, в устройствах акустоэлектроники и оптической обработки информации, в гидроакустике и системах неразрушающего контроля. Из всего сказанного становится ясным, что физика сегнетоэлектричества продолжает оставаться актуальной областью исследований как с чисто научной, так и с прикладной точки зрения.

Современные экспериментальные методы физики твердого тела позволяют исследовать атомную и молекулярную структуры кристаллов (электронная, рентгеновская, нейтронная дифрактометрия), динамику кристаллической решетки (неупругое рассеяние нейтронов, комбинационное рассеяние света, инфракрасная спектроскопия), изучать физические процессы, протекающие в твердых телах при различных фазовых переходах и т. д. Если говорить об исследовании кристаллической структуры и динамики кристаллической решетки, то с уверенностью можно утверждать, что тепловые нейтроны являются одним из наиболее прецизионных инструментов для решения этих задач, особенно при изучении водородсодержащих кристаллов. Длина волны тепловых нейтронов близка к характерным межплоскостным расстояниям в кристаллах, что позволяет получать информацию об атомной структуре вещества. В то же время энергия тепловых нейтронов близка к энергиям коллективных возбуждений в твердых телах. Это дает возможность исследовать динамику кристаллической решетки. Таким образом, тепловые нейтроны представляют собой уникальный зонд, с помощью которого можно извлекать информацию о структуре и динамике твердых тел.

В настоящее время активно продолжается поиск и исследование новых кристаллических соединений, обладающих сегнетоэлектрическими свойствами.

Работа выполнена в Лаборатории нейтронной физики им. И.М.Франка Объединенного института ядерных исследований

Научные руководители:

Доктор физико-математических наук, профессор *Л.А.Шувалов*

Доктор физико-математических наук *А.В.Белушкин*

Официальные оппоненты:

Доктор физико-математических наук, профессор *В.И.Симонов*

Кандидат физико-математических наук *А.В.Пучков*

Ведущая организация:

Институт химии силикатов РАН

Защита состоится "___" _____ 1999 г. в ___ час. на заседании диссертационного совета Д.047.01.05 при Лаборатории нейтронной физики и Лаборатории ядерных реакций Объединенного института ядерных исследований (141980, г. Дубна, Московская область).

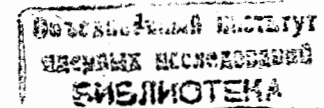
С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ОИЯИ

Автореферат разослан "___" _____ 1999 г.

Ученый секретарь диссертационного совета



А.Г.Попеко



Необходимость в такого рода работах обусловлена перспективами использования новых материалов в промышленности для создания приборов, характеристики которых могут заметно превосходить принятые на сегодня стандарты. В свою очередь появление новых семейств сегнетоэлектрических кристаллов вызывает необходимость систематического изучения их свойств на микроскопическом уровне с целью создания адекватных моделей фазового перехода и прогнозирования возможного улучшения характеристик кристаллов.

В представленной работе изложены результаты исследований кристаллов нового семейства сегнетоэлектриков-сегнетоэластиков диметиламмоний-алюминийсульфата гексагидрата (ДМААС) методами нейтронной дифракции и нейтронной спектроскопии.

Основные задачи работы

В качестве объекта исследования выступают кристаллы ДМААС, химическая формула которых может быть записана в виде $(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2\text{Al}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. При $T_C=152$ К кристаллы претерпевают сегнетоэлектрический фазовый переход (переход второго рода типа порядок-беспорядок) и во всем диапазоне температур вплоть до термического разложения являются сегнетоэластиками. В работе поставлены следующие основные задачи:

1. С помощью метода нейтронной дифракции уточнить структуру соединения в параэлектрической и сегнетоэлектрической фазах, исследованную ранее методом рентгеновской дифракции (последний метод имеет, как известно, естественные ограничения, не позволяющие корректно описать структуру водородсодержащих соединений). Детальное знание структуры необходимо для анализа микроскопического механизма сегнетоэлектрического фазового перехода в кристаллах ДМААС.
2. Изучить особенности строения, характер тепловых колебаний ДМА-катиона ($(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2^+$), исследовать процессы ориентационного упорядочения катиона ДМА в решетке ДМААС при сегнетоэлектрическом фазовом переходе и выяснить роль этих процессов в механизме сегнетоэлектрического фазового перехода.
3. Выяснить роль молекул структурной воды в механизме сегнетоэлектрического фазового перехода в кристаллах ДМААС.
4. Методом неупругого некогерентного рассеяния нейтронов исследовать влияние сегнетоэлектрического фазового перехода на функцию плотности частот фононных состояний и изучить ее эволюцию в широком температурном диапазоне ниже и выше точки Кюри. Выяснить роль водородных связей в механизме фазового перехода.
5. Используя данные экспериментальных исследований, на основании микроскопической модели объяснить механизм сегнетоэлектрического фазового перехода в кристаллах ДМААС.

Научная новизна и положения, выносимые на защиту

В результате исследований, положенных в основу диссертационной работы

1. Впервые полностью расшифрована атомная структура первого представителя нового семейства сегнетоэлектриков-сегнетоэластиков ДМААС в параэлектрической и сегнетоэлектрической фазах. Изучены характер разупорядочения и тепловых колебаний молекулярных комплексов, составляющих трехмерный каркас ДМААС.
2. Впервые на основании исследования спектров неупругого некогерентного рассеяния нейтронов восстановлены обобщенные функции плотности частот фононных состояний кристаллов ДМААС в широком диапазоне температур ниже и выше температуры сегнетоэлектрического фазового перехода, и на основании сравнительного анализа с данными по комбинационному рассеянию света дана их интерпретация.
3. На основании совместного анализа данных нейтронной дифракции и нейтронной спектроскопии установлен микроскопический механизм сегнетоэлектрического фазового перехода в кристаллах ДМААС.
4. На основании квантово-химических расчетов описано наблюдающееся в эксперименте четырехкратное расщепление позиции ДМА в решетке параэлектрической фазы ДМААС. С использованием электростатического приближения и с учетом диполь-дипольного взаимодействия ДМА-катионов установлена причина преимущественного заселения одной из позиций ДМА-катиона в кристаллах ДМААС ниже температуры сегнетоэлектрического фазового перехода.
5. Предложена микроскопическая модель сегнетоэлектрического фазового перехода для кристаллов нового семейства сегнетоэлектриков ДМААС (модель Изинга в приближении самосогласованного молекулярного поля).

Научная и практическая ценность

Комплексное исследование кристаллов ДМААС методами нейтронной дифракции и нейтронной спектроскопии позволило получить ценные сведения об атомной структуре и решеточной динамике первых представителей нового семейства сегнетоэлектриков-сегнетоэластиков. Результаты экспериментальных исследований кристаллов ДМААС методами нейтронного рассеяния дали необходимую информацию для построения микроскопической модели сегнетоэлектрического фазового перехода в них.

Простота предложенной микроскопической модели, использованной для описания фазового перехода в кристаллах ДМААС, позволяет рассчитывать на ее применимость и в отношении других представителей семейства ДМААС, получаемых изovalентным замещением Al на другие металлы, заменой S на Se и т. п.

Известно, что модель Изинга и приближение самосогласованного молекулярного поля используются обычно лишь для качественного описания сегнетоэлектрических фазовых переходов типа порядок-беспорядок. Для получения количественного согласия с экспериментальными данными необходим, как правило, далеко не тривиальный учет различного типа

взаимодействий между структурными единицами кристалла. Однако в отношении кристаллов ДМААС использование лишь электростатического приближения и учет диполь-дипольного взаимодействия полярных ДМА-катионов позволили получить оценки для величин спонтанной поляризации и температуры фазового перехода, которые оказались в хорошем согласии с экспериментом. Последнее особенно примечательно, поскольку устойчивость трехмерного каркаса соединения в немалой степени определяется развитой системой водородных связей, которые не учитывались в использованной нами модели.

Описанное в рамках тех же простых предположений четырехкратное расщепление позиции ДМА-катиона в решетке параэлектрической фазы ДМААС дает основание надеяться на применимость использованной нами модели и в отношении других сегнетоэлектрических соединений, фазовый переход в которых сопровождается ориентационным упорядочением полярных молекулярных комплексов.

Апробация диссертации

Основные результаты диссертационной работы были доложены на международном семинаре "Структурные свойства кристаллических материалов" (4.03.97-6.03.97, Дубна, Россия), Национальной конференции по применению рентгеновского, синхротронного излучений, нейтронов и электронов для исследования материалов (25.05.97-29.05.97, Дубна, Россия); 9-м Международном совещании по сегнетоэлектричеству (24.08.97-29.08.97, Сеул, Корея), 2-м Международном семинаре по сегнетоэлектрикам-релаксорам (23.06.98-26.06.98, Дубна, Россия), Научной сессии МИФИ (февраль 1998, Москва, Россия), семинаре Лаборатории нейтронных исследований ИЯИ РАН (октябрь 1998, Троицк, Россия), итоговом заседании 1998 г. Научного совета РАН по проблеме "Физика сегнетоэлектриков и диэлектриков" (декабрь 1998 г., Москва, Россия).

Публикации

По результатам диссертации опубликовано в виде статей и тезисов 8 работ.

Объем и структура работы

Диссертация состоит из введения, четырех глав, заключения и списка литературы. Работа изложена на 101 странице, включает 31 рисунок и 15 таблиц. Список литературы содержит 79 наименований.

Краткое содержание работы

Во введении обосновывается актуальность темы, формулируются основные задачи работы, научная новизна и положения, выносимые на защиту, научная и практическая ценность работы, кратко излагается содержание глав диссертации.

В первой главе приводится обзор литературы, посвященной экспериментальным исследованиям сегнетоэлектриков-сегнетоэластиков семейства ДМААС методами рентгеновской дифракции, комбинационного рассеяния света, диэлектрическими методами и др. На основании анализа данных экспериментальных исследований кристаллов семейства ДМААС

рассматриваются возможные механизмы сегнетоэлектрического фазового перехода в них, а также низкотемпературных фазовых переходов в кристаллах ДМААС и изоморфных им соединениях.

Во второй главе /1/ кратко обосновывается необходимость нейтронографического исследования атомной структуры ДМААС и приводятся необходимые сведения о дифракции нейтронов как методе исследования кристаллической структуры твердых тел. Далее описывается проведение нейтроноструктурных экспериментов на монокристаллах ДМААС в параэлектрической фазе ($T=293$ К) на автоматическом четырехкружном монокристалльном дифрактометре SYNTEX-P1N реактора ВВР-Ц филиала НИФХИ им. Карпова (Обнинск, Россия) и в сегнетоэлектрической фазе ($T=135$ К) на автоматическом четырехкружном дифрактометре D9 Института Лауэ-Ланжевена² (Гренобль, Франция), приводятся параметры экспериментальных установок. Обработка экспериментальных данных и структурные расчеты проводились с использованием комплекса программ CSD³.

В качестве исходной модели для уточнения структуры ДМААС в параэлектрической фазе при комнатной температуре использовались данные

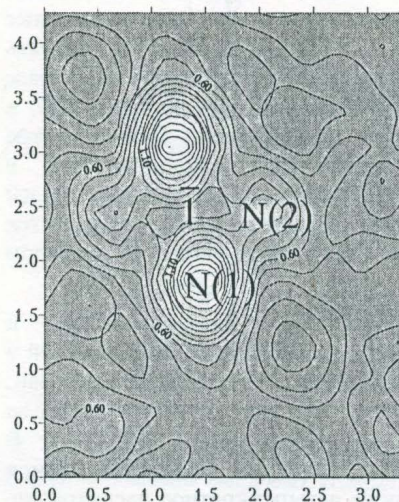


Рис. 1. Фурье-синтез в районе атомов азота N(1) и N(2) перпендикулярно оси С-С. Хорошо видны только атомы азота N(1), связанные центром инверсии

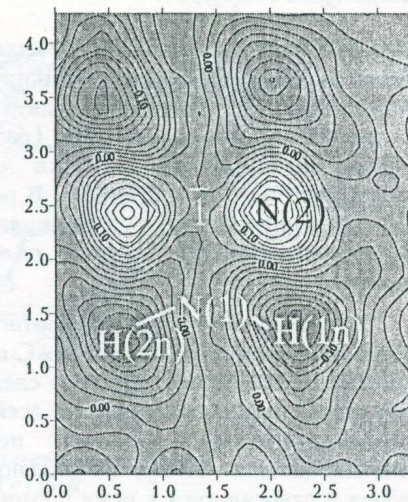


Рис. 2. Разностный синтез Фурье в районе атомов N(1) и N(2) перпендикулярно оси С-С. Атомы N(1) вычтены. Хорошо видны атомы азота N(2), связанные центром инверсии и относящиеся к N(1) протоны

¹ Автор выражает благодарность В.А.Сарту за помощь в проведении экспериментов по нейтронной дифракции и обработке нейтроноструктурных данных.

² Guide to Neutron Research Facilities at the ILL // Grenoble, FRANCE, 1994.

³ Akselrud L.G., Gryn Yu.N., Zavalij P.Yu. et al. // 12th Europ. crystallogr. Meet. Abstr. Moscow, 1989. V. 3. P. 155.

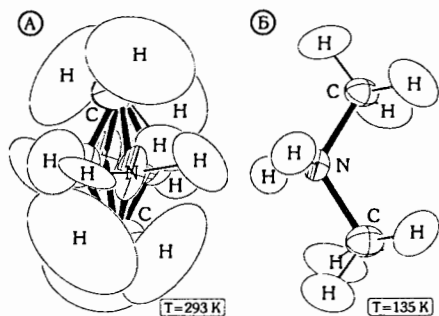


Рис. 3. ДМА-катион в параэлектрической (А) и сегнетоэлектрической (Б) фазах ДМААС. Показано разупорядочение аминной группы ДМА-катиона в параэлектрической фазе ДМААС и эллипсоиды тепловых колебаний при температурах 293 и 135 К

фурье-синтезы. Использование изложенной методики позволило описать четырехкратное расщепление позиции ДМА-катиона в параэлектрической фазе ДМААС (рис. 3). Заселенности двух из них составляют примерно по 10%, а двух других - примерно по 40% (расположение ДМА-катиона вблизи центра инверсии и симметрия решетки обуславливают его разупорядочение в параэлектрической фазе ДМААС. В результате образования водородных связей с сульфат-анионами и молекулами воды ДМА-катион оказывается разупорядоченным по четырем положениям, связанным попарно центром инверсии).

Фурье-синтезы ядерной плотности в районе молекул воды в пара- и сегнетоэлектрической фазах ДМААС не обнаружили каких-либо особенностей в поведении протонов, из чего был сделан вывод о том, что водородные связи, образуемые молекулами воды, по всей видимости, не несут ответственности за сегнетоэлектрический фазовый переход в кристаллах ДМААС. В противоположность этому, аномально большие амплитуды колебаний атомов углерода и относящихся к нему протонов, а также четырехкратное расщепление позиции аминной группы ДМА-катиона в параэлектрической фазе свидетельствует о том, что процессы ориентационного упорядочения ДМА-катиона при понижении температуры могут быть причиной фазового перехода в кристаллах ДМААС.

Анализ данных нейтронной дифракции на монокристалле ДМААС в сегнетоэлектрической фазе при $T=135$ К проводился по схеме, описанной выше. В качестве исходной модели для уточнения структуры использовались данные нейтронной дифракции на кристалле ДМААС в параэлектрической фазе при комнатной температуре.

Ожидалось, что в сегнетоэлектрической фазе произойдет ориентационное упорядочение ДМА-катиона в одной из четырех позиций, возможных в

рентгеновской дифракции. Методика уточнения структуры состояла в следующем: после уточнения модели с базисными неводородными атомами делались серии разностных фурье-синтезов ядерной плотности в районах предполагаемой локализации атомов водорода, из которых вычитались все уточненные на первом этапе неводородные атомы (обычные фурье-синтезы не позволяют выявить особенности строения ДМА-катиона, связанные с разупорядочением аминных групп. См. рис. 1, 2). Позиционные параметры и заселенности позиций новых локализованных атомов при фиксированных тепловых параметрах уточнялись МНК. После геометрического анализа длин связей и углов по кристаллохимическим критериям строились новые разностные

параэлектрической фазе. Однако уточнение структурной модели показало, что при 135 К полного ориентационного упорядочения ДМА-катиона не происходит. Три дополнительные позиции азота аминных групп ДМА-катиона, соответствующие позициям, занимаемым ДМА в параэлектрической фазе ДМААС, были обнаружены на фурье-синтезах. Однако вероятности заселения этих позиций находятся на уровне 1%. Данный факт подтверждает ранее сделанный вывод о том, что сегнетоэлектрический фазовый переход в кристаллах ДМААС является переходом типа порядок-беспорядок ^{14/}. Проекция структуры ДМААС в сегнетоэлектрической фазе на плоскость *ab* показана на рис. 4 (проекция в перспективе).

Таким образом, в результате проведения экспериментов по нейтронной дифракции на кристаллах ДМААС в параэлектрической и сегнетоэлектрической фазах была полностью расшифрована структура ДМААС ниже и выше точки сегнетоэлектрического фазового перехода. Можно считать установленным, что сегнетоэлектрический фазовый переход в ДМААС связан с изменением ориентационной мобильности ДМА-катиона с изменением температуры.

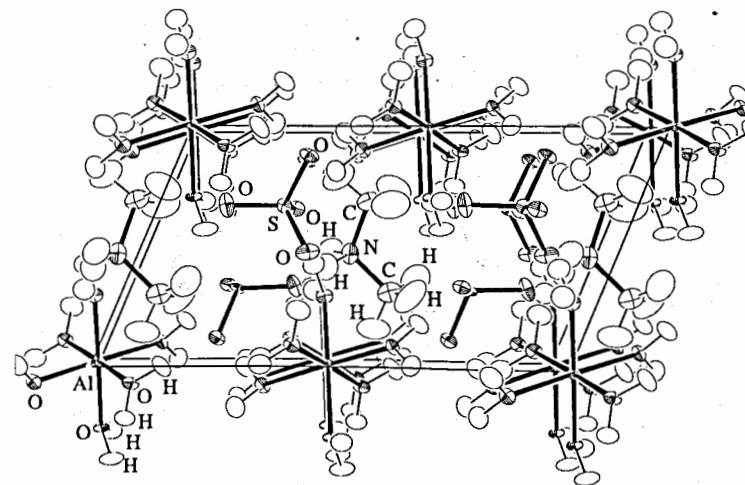


Рис. 4. Проекция структуры ДМААС в сегнетоэлектрической фазе на плоскость *ab*. Показаны эллипсоиды тепловых колебаний при $T=135$ К

В третьей главе приводится краткое обоснование необходимости проведения экспериментов по неупругому некогерентному рассеянию нейтронов на поликристаллических образцах ДМААС и рассматриваются результаты исследований динамики решетки кристаллов ДМААС методом неупругого некогерентного рассеяния нейтронов.

Эксперименты по неупругому некогерентному рассеянию нейтронов на кристаллах ДМААС проводились на спектрометре неупругого рассеяния в

⁴ Кирпичникова Л.Ф., Андреев Е.Ф., Иванов Н.Р. и др. // Кристаллография. 1988. Т. 33. №6. С. 1437.

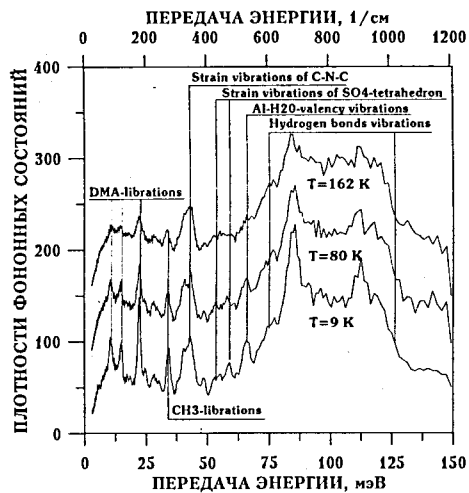


Рис. 5. Фононные спектры ДМААС

атомов в кристалле и сделать некоторые заключения о возможных механизмах фазового перехода в кристаллах ДМААС.

В частности, три наиболее интенсивных пика в области решеточных колебаний (передачи энергии меньше 200 см^{-1}) были отнесены к либрациям ДМА-катиона вокруг его главных осей инерции. Данное заключение основывается на том, что в первом приближении интенсивность спектров неупругого некогерентного рассеяния нейтронов пропорциональна $q^2 \langle u^2 \rangle$, где q - переданный импульс, а $\langle u^2 \rangle$ - среднеквадратичное смещение атома из положения равновесия. Основной вклад в спектры неупругого некогерентного рассеяния дают протоны, обладающие большим сечением некогерентного рассеяния, а либрации ДМА-катиона отвечают наибольшим среднеквадратичным смещениям протонов из положения равновесия, что следует из данных по нейтрошной дифракции. На фононных спектрах хорошо видно, что все три пика сильно перенормируются с изменением температуры. Эту перенормировку нельзя отнести лишь на счет фактора Дебая-Валлера, поскольку, например, интегральная интенсивность деформационного колебания C-N-C-скелета ДМА-катиона не меняется с температурой в пределах экспериментальной погрешности. Следовательно, данный эффект связан с изменением динамики ДМА-катиона при изменении температуры. При повышении температуры растет ангармонизм либрационных колебаний, а выше T_c либрации переходят во вращения, что сопровождается разрывом водородных связей ДМА-катионов с группами SO_4 .

Отсутствие смягчения колебаний на фононных спектрах ДМААС согласуется с тем фактом, что фазовый переход относится к типу порядок-беспорядок, а второй род фазового перехода объясняет плавное изменение интегральных интенсивностей и ширины линий с температурой.

обратной геометрии НЕРА-ПР ^{5/} (реактор ИБР-2, ЛНФ ОИЯИ). Эксперименты проводились при температурах 162, 80 и 9 К, каждый спектр снимался в течение 15 часов. После усреднения по переданному импульсу, вычитания фона и нормировки на спектр падающих нейтронов были восстановлены обобщенные функции плотности частот фононных состояний в однофононном приближении (рис.5).

Сравнительный анализ нейтронных данных с результатами экспериментов по комбинационному рассеянию света позволил провести соотношение линий в спектрах неупругого рассеяния с определенными типами колебаний

Широкая полоса на фононных спектрах ДМААС в области переданных энергий $600-1000 \text{ см}^{-1}$ отнесена нами к колебаниям водородных связей, образующихся между атомами кислорода воды и сульфат-анионов. Эта область практически не меняется с ростом температуры. Последнее свидетельствует о том, что данные водородные связи, по-видимому, не ответственны за механизм фазового перехода, и предположение о возможной роли упорядочения молекул воды в сегнетоэлектрическом фазовом переходе, сделанное в работе ^{6/}, не находит своего подтверждения. Вместе с тем данный вывод полностью согласуется с нашими результатами структурных исследований ^{7/}.

В четвертой главе приводятся результаты квантово-химических расчетов равновесной геометрии, частот внутримолекулярных колебаний и распределения зарядов на атомах свободного ДМА-катиона (комплекс программ Gaussian-94 ^{8/}). Что особенно важно для дальнейшего, на основании рассчитанных *ab initio* значений зарядов на атомах была вычислена величина дипольного момента ДМА-катиона. Результаты расчета равновесной геометрии ДМА-катиона сравниваются с рентгеноструктурными и нейтроноструктурными данными. Экспериментально установлено, что в параэлектрической фазе ДМА-катион оказывается сильно искаженным из-за возбуждения водородных связей, тогда как в сегнетоэлектрической фазе его геометрия близка к идеальной.

Сравнение результатов квантово-химического расчета частот внутренних колебаний свободного ДМА-катиона с данными по комбинационному рассеянию света показало их хорошее согласие (рис. 6).

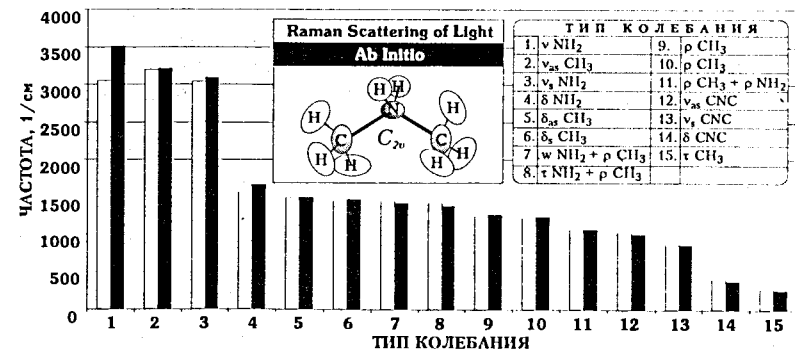


Рис. 6. Сравнение результатов экспериментов по комбинационному рассеянию света ^{6/} и квантово-химических расчетов для частот внутренних колебаний ДМА-катиона

Далее, используя вычисленные значения зарядов на атомах ДМА-катиона, в электростатическом приближении была рассчитана энергия перерождения ДМА-катиона в решетке ДМААС. Как следует из рис. 7, даже без учета каких-либо дополнительных взаимодействий, кроме кулоновского,

⁵ User Guide. Neutron Experimental Facilities for Condensed Matter Investigations at FLNP JINR // Dubna. RUSSIA. 1997.

⁶ Торгаева В.И., Юзюк Ю.И., Курчицкая Л.Ф. и др. // Кристаллография. 1991. Т. 36. №37. С. 677.

⁷ Казимиров В.Ю., Ридер Е.Э., Сарин В.А. и др. // Кристаллография. 1998. Т.43. №2. С. 228.

⁸ Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B. // Gaussian 94. Revision B.1. Gaussian Inc. Pittsburgh PA. 1995.

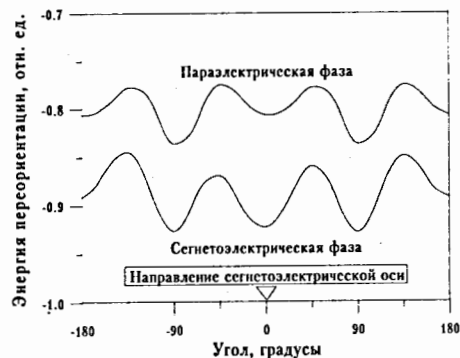


Рис. 7. Энергия переориентации ДМА-катиона в решетке кристалла ДМААС. ДМА-катион испытывает либрации вокруг главной оси инерции, а угол отсчитывается от направления сегнетоэлектрической оси. Отчетливо наблюдаются минимумы, отвечающие четырехкратному расщеплению положения ДМА-катиона в кристалле ДМААС /9/

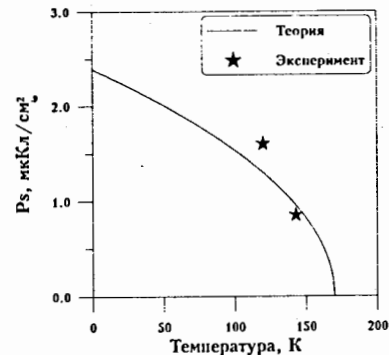


Рис. 8. Зависимость спонтанной поляризации ДМААС от температуры. Сплошной кривой показана теоретическая зависимость, звездочками — экспериментальные значения /9/

удастся качественно описать экспериментально наблюдаемое четырехкратное расщепление позиции ДМА в решетке ДМААС.

Предложенное в диссертации микроскопическое описание сегнетоэлектрического фазового перехода в кристаллах ДМААС, связанного с ориентационным упорядочением полярных ДМА-катионов, основано на приближении самосогласованного молекулярного поля, в котором используется простой гамильтониан модели Изинга /10/. Минимизация свободной энергии в этом подходе позволяет получить простые выражения для температуры фазового перехода и величины спонтанной поляризации, которые оказываются зависящими от коэффициентов диполь-дипольного взаимодействия и величины дипольного момента ДМА-катиона.

Используя рассчитанное *ab initio* значение дипольного момента ДМА и применяя метод Эвальда для расчета коэффициентов диполь-дипольного взаимодействия в кристалле ДМААС в параэлектрической фазе, для двух возможных ориентаций ДМА-катиона в решетке ДМААС (четыре ориентации, связанные попарно центром симметрии) были получены две оценки температуры фазового перехода: 170 и 132 К, что неплохо согласуется с температурой Кюри — 152 К. Преимущественное заселение одной из позиций объясняется относительно большими коэффициентами диполь-дипольного взаимодействия для этой ориентации ДМА по сравнению с коэффициентами для другой возможной ориентации.

⁹ М.Б.Смирнов, И.С.Игнатъев, В.Ю.Казимиров, Л.А.Шувалов // Кристаллография. 1999. Т. 44. №1. С. 103.

¹⁰ Струков Б.А., Леванюк А.К. // Физические основы сегнетоэлектрических явлений в кристаллах. М: Наука. 1995. С. 163.

Оценка величины спонтанной поляризации также оказалась близка к экспериментально полученным значениям (рис. 8). Хорошее согласие теоретических оценок и экспериментальных данных позволяет говорить о применимости использованной микроскопической модели для описания сегнетоэлектрического фазового перехода в кристаллах ДМААС.

В заключении приводятся основные результаты диссертационной работы и выводы.

Основные результаты и выводы

В диссертационной работе получены следующие основные результаты:

1. На основании экспериментов по дифракции нейтронов на монокристаллах ДМААС полностью расшифрована структура первого представителя нового семейства сегнетоэлектриков-сегнетоэластиков. Определены позиционные и тепловые параметры всех атомов структуры, включая водородные, что имеет особое значение, поскольку именно водородные связи в данном кристалле ответственны за устойчивость трехмерного каркаса соединения.
2. Изучен характер тепловых колебаний и процессов ориентационного упорядочения ДМА-катионов в решетке ДМААС, играющих важную роль в механизме сегнетоэлектрического фазового перехода. Показано, что в параэлектрической фазе ДМА-катион разупорядочен по четырем позициям и совершает почти свободные вращения вокруг оси, соединяющей атомы углерода метильных групп ДМА-катиона. При понижении температуры происходит почти полное замораживание движений ДМА-катиона и в результате фазового перехода ДМА-катион конденсируется в одной из четырех позиций, что приводит к возникновению спонтанной поляризации.
3. Анализ данных нейтронной дифракции показал, что водородные связи, образованные молекулами воды, не являются ответственными за сегнетоэлектрический фазовый переход в кристаллах ДМААС.
4. В результате проведения экспериментов по неупругому некогерентному рассеянию нейтронов на поликристаллических образцах ДМААС определены обобщенные функции плотности частот фононных состояний в однофононном приближении. Проведено сопоставление линий на фононных спектрах ДМААС, и результаты сравнены с данными по комбинационному рассеянию света. Анализ данных неупругого рассеяния позволяет предположить, что фазовый переход из сегнетоэлектрической фазы в параэлектрическую связан с разрушением системы водородных связей между ДМА-катионами и сульфат-анионами, что находится в полном согласии с данными нейтронной дифракции. Как следствие, либрации ДМА ниже T_C переходят во вращательное движение выше T_C . Система водородных связей между сульфат-анионами и комплексами гексаакваалюминия сохраняется, обеспечивая устойчивость трехмерного каркаса соединения.
5. На основании квантово-химического расчета исследована равновесная геометрия свободного ДМА-катиона, частоты внутренних колебаний, распределение зарядов на атомах и, что особенно важно, вычислен дипольный момент ДМА-катиона. Результаты расчета частот внутренних

колебаний ДМА показали хорошее согласие с экспериментальными данными по комбинационному рассеянию света.

6. Простое электростатическое приближение позволило качественно описать экспериментально наблюдаемое четырехкратное расщепление позиции ДМА-катиона в решетке ДМААС.
7. Квантово-химический расчет дипольного момента ДМА-катиона позволил учесть диполь-дипольное взаимодействие этих полярных молекул и в приближении самосогласованного молекулярного поля с использованием гамильтонова модели Изинга оценить значения спонтанной поляризации и температуры фазового перехода, которые оказались в хорошем согласии с экспериментом.
8. Выяснено, что возникновение сегнетоэлектричества в кристаллах ДМААС связано с преимущественным заселением одной из четырех возможных с точки зрения симметрии кристалла позиций ДМА-катиона, которое в свою очередь обусловлено относительно большим коэффициентом диполь-дипольного взаимодействия для этой позиции по сравнению с другими позициями.
9. Предложенная микроскопическая модель фазового перехода в кристаллах нового семейства сегнетоэлектриков-сегнетоэластиков позволила качественно описать явления, наблюдаемые в кристаллах ДМААС, и получить количественные оценки, находящиеся в хорошем согласии с экспериментом.

**Основные результаты диссертации
опубликованы в следующих работах:**

1. В.Ю.Казимиров, А.В.Белушкин, Л.А.Шувалов. *Первые результаты исследований динамики решетки сегнетоэлектрика-сегнетоэластика диметиламмония алюминийсульфата гексагидрата методом неупругого некогерентного рассеяния нейтронов.* // Кристаллография. 1997. Т. 42. №3. С. 471.
2. В.Ю.Казимиров, Е.Э.Ридер, В.А.Сарин, А.В.Белушкин, Л.А.Шувалов. *Исследование сегнетоэлектрика-сегнетоэластика ДМААС методами нейтроноструктурного анализа и нейтронной спектроскопии.* // Тезисы Национальной конференции по применению рентгеновского, синхротронного излучений, нейтронов и электронов для исследования материалов. Дубна, Россия, 25-29 мая 1997.
3. V. Yu. Kazimirov, E. E. Rieder, V. A. Sarin, A. V. Belushkin, L. A. Shuvalov, L. E. Fykin. *Neutron structural investigations of disordered and thermal proton vibrations of amine and methyl groups in DMAAS crystals.* // Proceedings of the Workshop on Structure and Properties of Crystalline Materials. Held at JINR Dubna, 4-6 March, 1997.
4. В.Ю.Казимиров, Е.Э.Ридер, В.А.Сарин, Л.А.Шувалов, Л.Е.Фыкин. *Нейтроннографическое исследование атомной структуры сегнетоэлектрика-сегнетоэластика ДМААС при $T=293$ К.* // Кристаллография. 1998. Т. 43. №2. С. 228.
5. V. Yu. Kazimirov, E. E. Rieder, V. A. Sarin, A. V. Belushkin, L. A. Shuvalov, L. E. Fykin, C. Ritter. *Neutron structural investigations of phase transition in DMAAS crystals.* // Proceedings of the IX International Meeting on Ferroelectricity. Held at Seoul, Korea, 24-29 August, 1997. Journal of the Korean Physical Society. 1998. Vol. 32. P. S91.
6. V. Yu. Kazimirov, V. A. Sarin, E. E. Rider, M. B. Smirnov, A. V. Belushkin, L. A. Shuvalov. *Investigation of ferroelectric phase transition in DMAAS crystals: neutron diffraction, neutron spectroscopy, theoretical model.* // Abstract book of the Second International Seminar on Relaxor Ferroelectrics. Dubna. Russia. 1998 (направлено в журнал "Ferroelectrics").
7. В.Ю.Казимиров, В.А.Сарин, К.Риттер, Л.А.Шувалов. *Нейтроннографическое исследование атомной структуры сегнетоэлектрика-сегнетоэластика $(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2\text{Al}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ в сегнетоэлектрической фазе.* // Кристаллография. 1999. Т. 44. №1. С. 61.
8. М.Б.Смирнов, И.С.Игнатьев, В.Ю.Казимиров, Л.А.Шувалов. *Полярные и колебательные свойства катиона диметиламмония и ориентационное упорядочение при сегнетоэлектрическом фазовом переходе в сегнетоэлектрике-сегнетоэластике диметиламмония алюминийсульфате гексагидрате (ДМААС).* // Кристаллография. 1999. Т. 44. №1. С. 103.

Рукопись поступила в издательский отдел
12 марта 1999 года.