

Влияние электрического поля на диэлектрическую проницаемость кристаллов бетаин фосфита в параэлектрической фазе

© Е.В. Балашова, В.В. Леманов, А. Klöpperriepere*

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

* Саарландский университет,
Д-66123 Саарбрюкен, Германия

E-mail: balashova@pop.ioffe.rssi.ru

(Поступила в Редакцию 11 января 2002 г.)

Проведены исследования температурных зависимостей диэлектрической проницаемости в кристаллах бетаин фосфита в отсутствие и при приложении смещающего электрического поля. Показано, что нелинейная температурная зависимость обратной диэлектрической проницаемости в параэлектрической фазе и влияние поля на диэлектрическую проницаемость описываются в рамках феноменологической модели с двумя связанными полярным и неполярным параметрами порядка при отрицательном коэффициенте связи и при учете того обстоятельства, что высокотемпературный несобственный ферроэластический (антиферродисторсионный) фазовый переход при $T_{c1} = 355$ К является практически трикритическим. Анализ модели показал, что, в случае когда в кристалле возможны два фазовых перехода (неполярный и сегнетоэлектрический), все диэлектрические свойства кристалла, включая и поляризационный отклик в поле, описываются одним безразмерным параметром a , величина которого для исследуемого кристалла составляет $a = -2.5$. Такое значение параметра соответствует сегнетоэлектрическому переходу второго рода, далекому от трикритической точки, в которой $a = -1$. Показано, что в рамках рассматриваемой модели поляризационный отклик в параэлектрической фазе при приложении электрического поля принципиально отличается от поляризационного отклика в модели сегнетоэлектрического фазового перехода, для которой закон Кюри–Вейсса в парафазе выполняется.

Работа поддержана Российским фондом фундаментальных исследований (проект № 01-02-17873).

Бетаин фосфит (ВРІ), $(\text{CH}_3)_3\text{NCH}_2\text{COO} \cdot \text{H}_3\text{PO}_3$, относится к семейству соединений, синтезированных на основе аминокислоты бетаин, $(\text{CH}_3)_3\text{N}^+\text{CH}_2\text{COO}^-$ [1]. Структура кристаллов ВРІ характеризуется наличием зигзагообразных цепочек, образованных неорганическими тетраэдрами HPO_3 , связанными между собой водородными связями. К каждому тетраэдру также через водородную связь подсоединяется молекула бетаина. В кристаллах ВРІ идентифицированы два фазовых перехода: несобственный ферроэластический (антиферродисторсионный) ($P2_1/m, Z = 2 \rightarrow P2_1/c, Z = 4$) при $T_{c1} = 355$ К и сегнетоэлектрический ($P2_1/c, Z = 4 \rightarrow P2_1, Z = 4$) при $T_{c2} = 196\text{--}225$ К [1–3]. Сегнетоэлектрическое упорядочение появляется вдоль цепочек параллельно оси $Y(b)$ (Y — ось второго порядка).

Изучение температурных зависимостей диэлектрической проницаемости ϵ_b показало, что в области структурного фазового перехода при $T_{c1} = 355$ К наблюдается изменение наклона зависимости $\epsilon_b(T)$ [2]. В фазе, существующей в области температур $T_{c2} < T < T_{c1}$, которую будем называть параэлектрической антиферродисторсионной фазой, при понижении температуры диэлектрическая проницаемость нарастает существенно быстрее, чем в симметричной высокотемпературной фазе при $T > T_{c1}$, и характеризуется нелинейной температурной зависимостью обратной диэлектрической проницаемости от $(T - T_{c2})$ [2]. Температура сегнетоэлектрического фазового перехода в номинально чистых кри-

сталлах ВРІ варьируется в пределах $T_{c2} = 196\text{--}225$ К, как предполагается, из-за небольшой неконтролируемой концентрации примеси [2,4–6]. Измерение параметров решетки кристаллов ВРІ с различными температурами T_{c2} выявили лишь небольшие различия в параметре решетки и угле моноклинности [4]. В некоторых образцах были обнаружены дополнительные аномалии диэлектрической проницаемости при $T < T_{c2}$, которые предположительно связываются с дополнительными фазовыми переходами [5].

Анализ температурного поведения диэлектрической проницаемости в параэлектрической антиферродисторсионной фазе проводился в рамках квазиодномерной модели Изинга [4,6], а также в рамках теории Ландау при учете в термодинамическом потенциале члена, пропорционального $(T - T_{c2})^2$ [6]. Другой подход к описанию диэлектрических свойств кристаллов ВРІ основывается на теории Ландау с двумя связанными полярным и неполярным параметрами порядка [7]. Диэлектрическая аномалия при несобственном ферроэластическом (антиферродисторсионном) фазовом переходе ($T_{c1} = 355$ К) и температурный ход диэлектрической проницаемости в области параэлектрической антиферродисторсионной фазы $T_{c2} < T < T_{c1}$ хорошо описываются при учете в термодинамическом потенциале инварианта $\xi\eta^2P^2$ (η — неполярный параметр порядка фазового перехода при $T_{c1} = 355$ К, P — поляризация) при отрицательном знаке коэффициента ξ , а также принимая во внимание,

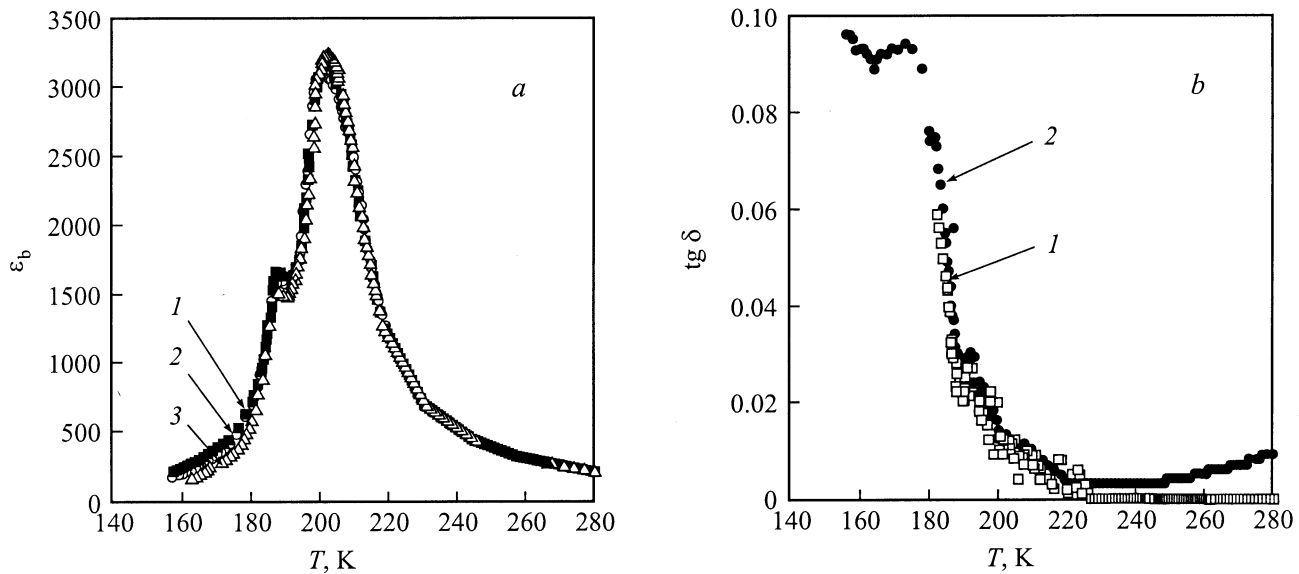


Рис. 1. Температурные зависимости диэлектрической проницаемости (a) и $\text{tg } \delta$ (b) на частотах 100 Hz (1), 1 kHz (2) и 1 MHz (3).

что несобственный ферроэластический фазовый переход близок к трикритической точке [7,8].

Изучение влияния смещающего электрического поля на диэлектрическую проницаемость кристаллов относится к эффективным методам исследования фазовых переходов, позволяющим получить информацию о механизме фазового перехода, выяснить род фазового перехода, определить некоторые константы термодинамического потенциала. Диэлектрическая проницаемость кристаллов ВРІ при приложении смещающего поля исследовалась в [6]. Было показано, что сдвиг максимумов диэлектрической проницаемости в сторону более высоких температур в зависимости от величины смещающего поля описывается в рамках теории Ландау для сегнетоэлектрических фазовых переходов второго рода. Следует, однако, отметить, что изучение влияния смещающего поля на сдвиг максимумов диэлектрической проницаемости ограничен узкой областью температур около 10 К вблизи T_c , где существенным образом может проявляться, например, влияние дефектов. В отличие от этого исследование изменений ϵ под действием поля в парафазе, в более удаленной от точки фазового перехода области температур, хотя и является экспериментально более сложным, дает возможность, исключив или уменьшив влияние дефектов или вклада других механизмов вблизи T_c , не только определить род фазового перехода, но и надежнее оценить параметры термодинамического потенциала, исходя только из свойств кристалла в параэлектрической фазе.

Задача данной работы — проведение экспериментального исследования влияния смещающего электрического поля на диэлектрическую проницаемость в широкой области температур параэлектрической антиферродисторсионной фазы кристаллов ВРІ и термодинамического анализа поляризационного отклика в смещающем поле в

рамках модели со связанными полярным и неполярным параметрами порядка при отрицательном коэффициенте связи.

1. Экспериментальные результаты

Для проведения диэлектрических измерений использовались образцы размером $4 \times 1 \times 5$ mm вдоль кристаллографических осей X , Y и Z соответственно. Ось $Y(b)$ — ось второго порядка, вдоль которой появляется спонтанная поляризация.

На рис. 1 представлены температурные зависимости диэлектрической проницаемости ϵ_b и $\text{tg } \delta$, измеренные на частотах 100 Hz, 1 kHz ($U_{\sim} = 2.5$ V) и 1 MHz ($U_{\sim} = 0.25$ V). Максимум диэлектрической проницаемости наблюдается при температуре 204 К, что практически соответствует нижнему пределу температур сегнетоэлектрических фазовых переходов в номинально чистых кристаллах ВРІ. Выше $T = 204$ К, как видно на рис. 1, в параэлектрической фазе кристалла практически отсутствует дисперсия диэлектрической проницаемости, а $\text{tg } \delta$ характеризуется небольшими значениями.

На рис. 2 показана температурная зависимость обратной диэлектрической проницаемости в параэлектрической фазе, которая не описывается линейной зависимостью для закона Кюри–Вейсса.

На рис. 3 представлены температурные зависимости диэлектрической проницаемости на частоте 1 MHz в различных смещающих полях. Видно, что с увеличением поля максимумы диэлектрической проницаемости уменьшаются по величине и смещаются в сторону более высоких температур.

Исследование влияния внешнего электрического поля на диэлектрическую проницаемость в широкой обла-

сти температур параэлектрической фазы проводилось следующим образом. Образец охлаждался до определенной температуры T и после стабилизации температуры, что с высокой точностью контролировалось по отсутствию изменений диэлектрической проницаемости, к нему прикладывалось внешнее смещающее поле E . Разница между значениями диэлектрической проницаемости в присутствии электрического поля и без поля, $\Delta\varepsilon = \varepsilon(E) - \varepsilon(0)$, выше температуры макси-

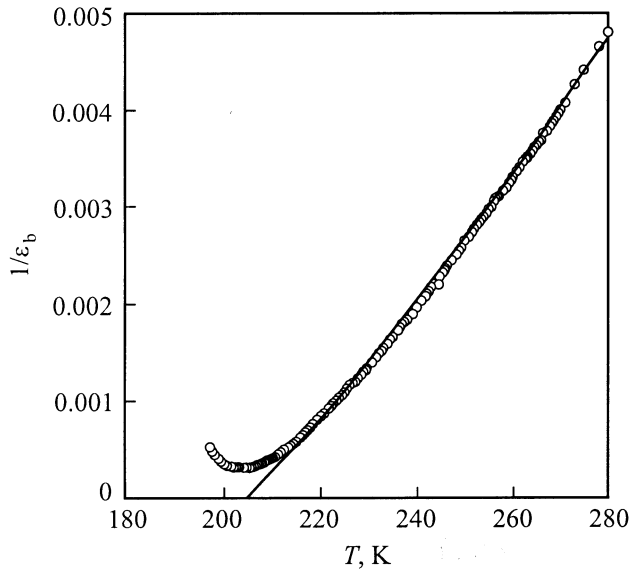


Рис. 2. Температурные зависимости обратной диэлектрической проницаемости. Сплошная кривая — расчет по формуле (12).

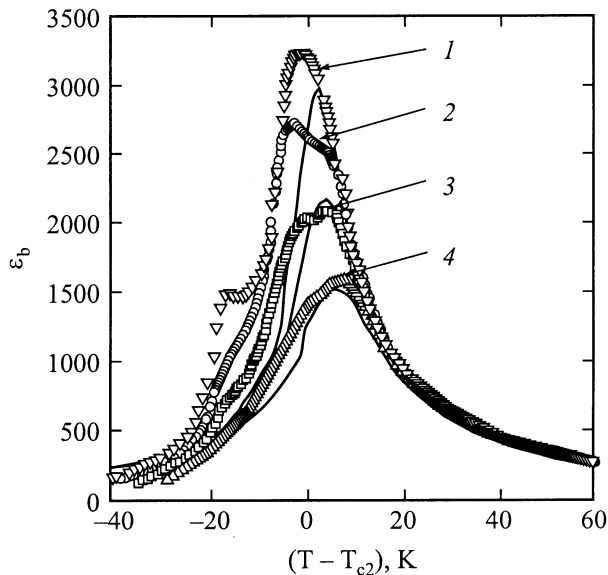


Рис. 3. Температурные зависимости диэлектрической проницаемости на частоте 1 МГц в отсутствие и приложении различных электрических полей. E , В/м: 1 — 0, 2 — $4 \cdot 10^4$, 3 — 10^5 , 4 — $2 \cdot 10^5$. Сплошные кривые — расчет по формуле (11) при значении параметра $a = -3.5$.

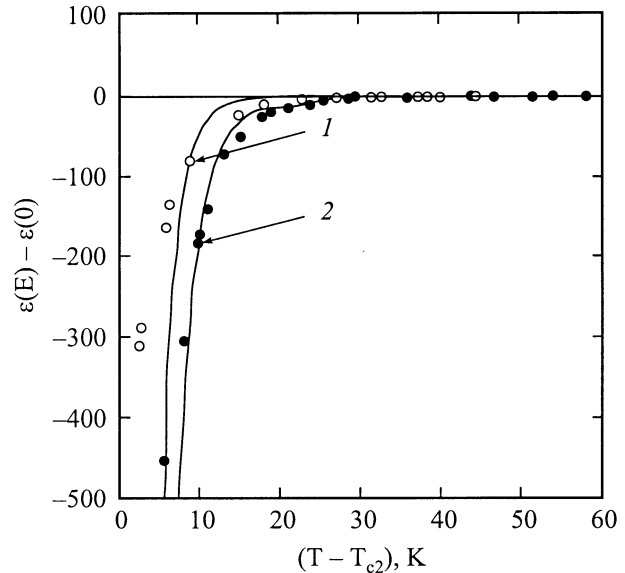


Рис. 4. Температурные зависимости изменения диэлектрической проницаемости на частоте 1 МГц при приложении электрического поля в параэлектрической фазе (E , В/м: 1 — $4 \cdot 10^4$, 2 — 10^5). Сплошные кривые — расчет по формуле (13) при значении параметра $a = -3.5$.

мум диэлектрической проницаемости измерялась с точностью ± 0.05 .

Температурные зависимости $\Delta\varepsilon$ от $(T - T_{c2})$ в полях $E_1 = 4 \cdot 10^4$ и $E_2 = 10^5$ В/м показаны на рис. 4. В области температур $(T - T_{c2}) < 60$ К обнаружено уменьшение диэлектрической проницаемости при приложении внешнего поля. При $(T - T_{c2}) > 60$ К вплоть до комнатной температуры в исследованной области смещающих полей не обнаружено изменений диэлектрической проницаемости.

2. Анализ экспериментальных результатов

Особенностью кристаллов ВР1 является то, что температурная зависимость обратной диэлектрической проницаемости в параэлектрической фазе не описывается линейной зависимостью (рис. 2). Как показано в [7], такое отклонение температурной зависимости обратной диэлектрической проницаемости от закона Кюри–Вейсса естественным образом описывается в рамках термодинамической модели с двумя связанными параметрами порядка и обусловлено тем, что высокотемпературный несобственный ферроэластический фазовый переход при $T_{c1} = 355$ К близок к трикритической точке.

Термодинамический потенциал, учитывающий связь между полярным и структурным параметрами порядка и структурный фазовый переход в трикритической точке,

имеет вид [7]

$$F = \frac{1}{2} \alpha_1 \eta^2 + \frac{1}{6} \gamma_1 \eta^6 + \frac{1}{2\chi_0} P^2 + \frac{1}{4} \beta_2 P^4 + \frac{1}{2} \xi \eta^2 P^2 - PE, \quad (1)$$

где $\alpha_1 = \lambda_1(T - T_{c1})$, $\beta_2 > 0$, $\xi < 0$, η — неполярный параметр порядка для фазового перехода при T_{c1} , P — поляризация, E — макроскопическое электрическое поле, χ_0 — фоновая диэлектрическая восприимчивость.

Термодинамический потенциал (1) можно привести к безразмерному виду

$$f = \frac{1}{2} ta^2 q^2 + \frac{1}{6} q^6 - ap^2 + \frac{1}{2} p^4 - q^2 p^2 + 2ape, \quad (2)$$

где $t = (T - T_{c1})/\Delta T$ — приведенная температура, а $\Delta T = \frac{\gamma_1}{\lambda_1 \chi_0^2 \xi^2}$ определяет, как будет показано далее, область устойчивости параэлектрической антиферродисторсионной фазы ($q \neq 0$, $p = 0$). $a = \frac{2\beta_2 \gamma_1}{\chi_0 \xi^3} < 0$ — безразмерный параметр, определяющий, как будет показано далее, область устойчивости полярной фазы ($q \neq 0$, $p \neq 0$).

$$f = F \frac{8\beta_2^3 \gamma_1^2}{\xi^6}, \quad q^2 = \frac{2\beta_2 \gamma_1}{\xi^2} \eta^2, \\ p^2 = -\frac{2\beta_2^2 \gamma_1}{\xi^3} P^2, \quad e = \frac{\sqrt{2\gamma_1} \beta_2 \chi_0}{(-\xi)^{3/2}} E.$$

Из (2) получаем уравнения состояний в отсутствие поля

$$q(ta^2 + q^4 - 2p^2) = 0, \\ p(-a + p^2 - q^2) = 0. \quad (3)$$

Из (3) следует, что в системе возможны три состояния ($q = 0$, $p = 0$), ($q \neq 0$, $p = 0$) и ($q \neq 0$, $p \neq 0$) (состояние ($q = 0$, $p \neq 0$) в отсутствие поля невозможно), области устойчивости которых определяются следующими неравенствами:

$$\partial^2 f / \partial q^2 > 0, \quad \partial^2 f / \partial p^2 > 0 \\ \text{и } [(\partial^2 f / \partial q^2)(\partial^2 f / \partial p^2) - (\partial^2 f / \partial q \partial p)^2] > 0. \quad (4)$$

Из (3) и (4) получаем выражения для равновесных значений параметров порядка в соответствующих фазах и их области устойчивости.

Рассмотрим три области значений безразмерного параметра a , которые отличаются температурным интервалом устойчивости полярного состояния ($q \neq 0$, $p \neq 0$).

Область I. $a < -1$. В этой области значений параметра a реализуется последовательность трикритического высокотемпературного и непрерывного сегнетоэлектрического фазового перехода. Последовательность фаз, равновесные значения параметров порядка в фазах и области устойчивости состояний имеют следующий вид.

1) $q = 0$, $p = 0$ (высокотемпературная симметричная фаза). Фаза устойчива при $t > 0$ в безразмерных единицах или при $T > T_{c1}$ в абсолютных единицах.

2) $q \neq 0$, $p = 0$ (параэлектрическая антиферродисторсионная фаза). Равновесное значение параметра порядка равно

$$q^4 = -a^2 t. \quad (5)$$

Фаза устойчива при $-1 < t < 0$ или в абсолютных единицах при $T_{c2} < T < T_{c1}$, где $T_{c2} = T_{c1} - \Delta T$ — температура потери устойчивости состояния ($q \neq 0$, $p = 0$).

3) $q \neq 0$, $p \neq 0$ (полярная фаза). Равновесные значения параметров порядка выражаются следующим образом:

$$q^2 = I + \sqrt{1 - ta^2 + 2a}, \\ p^2 = a + 1 + \sqrt{1 - ta^2 + 2a}. \quad (6)$$

Фаза устойчива при $t < -1$ или при $T < T_{c2}$. В данной области значений параметра a T_{c2} — это также температура непрерывного сегнетоэлектрического фазового перехода.

Область II. $-1 < a < -0.5$. В этой области значений параметра a реализуется последовательность трикритического структурного и сегнетоэлектрического фазового перехода первого рода. Последовательность фаз, равновесные значения параметров порядка в фазах и области устойчивости состояний имеют вид

- 1) $q = 0$, $p = 0$ при $t > 0$ ($T > T_{c1}$),
- 2) $q \neq 0$, $p = 0$ при $-1 < t < 0$ ($T_{c2} < T < T_{c1}$).

Равновесное значение параметра порядка определяется выражением (5). В этой области значений параметра a T_{c2} соответствует, также как и в предыдущем случае, температуре потери устойчивости состояния ($q \neq 0$, $p = 0$).

- 3) $q \neq 0$, $p \neq 0$ при $t < (2a + 1)/a^2$
($T < T_0 = T_{c1} + \Delta T(2a + 1)/a^2$),

где T_0 — температура потери устойчивости полярного состояния, которая в этой области значений параметра a находится в интервале температур устойчивости состояния ($q \neq 0$, $p = 0$) $T_{c2} < T_0 < T_{c1}$.

Равновесные значения параметров порядка определяются выражениями (6). Температурный гистерезис сегнетоэлектрического фазового перехода первого рода определяется следующим выражением (этим же выражением определяется близость сегнетоэлектрического фазового перехода второго рода к трикритической точке):

$$T_0 - T_{c2} = [(a + 1)/a]^2 \Delta T. \quad (7)$$

Температура сегнетоэлектрического фазового перехода первого рода при $T_{c2} < T < T_0$ определяется из условия равенства энергий состояний $f(q \neq 0, p = 0) = f(q \neq 0, p \neq 0)$.

Из выражения (7) следует, что при $a = -1$ температурный гистерезис перехода равен нулю. Это означает, что $a = -1$ соответствует трикритической точке для сегнетоэлектрического фазового перехода.

Область III. $0 > a > -0.5$. При этих значениях параметра a возможен фазовый переход первого рода из фазы ($q = 0, p = 0$) в фазу ($q \neq 0, p \neq 0$) (триггерный переход)

$$1) q = 0, p = 0, \text{ при } t > 0 (T > T_{c1}),$$

$$2) q \neq 0, p \neq 0, \text{ при } t < (2a + 1)/a^2$$

$$(T < T_0 = T_{c1} + \Delta T(2a + 1)/a^2).$$

В этой области значений параметра a температура потери устойчивости полярного состояния T_0 находится в интервале температур устойчивости состояния ($q = 0, p = 0$) $T_0 > T_{c1}$. При этом температурный гистерезис триггерного сегнетоэлектрического фазового перехода первого рода равен $T_0 - T_{c1} = \Delta T(2a + 1)/a^2$, а температура триггерного фазового перехода определяется из условия равенства энергий двух состояний $f(q = 0, p = 0) = f(q \neq 0, p \neq 0)$ в области температур $T_{c1} < T < T_0$. (Отметим, что при $a \approx -0.5$ энергия $f(q = 0, p = 0) < f(q \neq 0, p \neq 0)$ при $T > T_{c1}$ и триггерного перехода не происходит).

Поскольку в кристаллах ВРІ реализуются два фазовых перехода, причем сегнетоэлектрический фазовый переход является либо фазовым переходом второго рода, либо фазовым переходом первого рода, очень близким к трикритической точке, ограничимся рассмотрением области значений параметра $a < -0.5$. В этом случае точки несобственного ферроэластического и сегнетоэлектрического фазовых переходов позволяют сразу найти значение параметра $\Delta T = T_{c1} - T_{c2}$, определяющего область устойчивости состояния ($q \neq 0, p = 0$), который используется для приведения температуры к безразмерному виду. При этом вся информация о поляризованном отклике кристалла и близости сегнетоэлектрического фазового перехода к трикритической точке заключена в величине параметра a .

Выражения для диэлектрической восприимчивости можно получить из уравнений состояний в поле. В рассматриваемой системе возможны два состояния в присутствии смещающего поля.

$$1) q = 0, p \neq 0. \text{ Уравнение состояния в поле}$$

$$-ap + p^3 = -ae. \quad (8)$$

Из (8) получаем выражение для диэлектрической восприимчивости

$$\chi = \frac{-a\chi_0}{-a + 3p^2}, \quad (9)$$

где величина p определяется численно из (8).

В отсутствие смещающего поля ($e = 0$) выражение (9) принимает следующий вид:

$$\chi = \chi_0 \text{ при } T > T_{c1}.$$

2) $q \neq 0, p \neq 0$. Из потенциала (2) получаем следующие уравнения состояния в поле:

$$ta^2 + q^4 - 2p^2 = 0,$$

$$-ap + p^3 - pq^2 = -ae. \quad (10)$$

Из (10) получаем выражение для диэлектрической восприимчивости в поле

$$\chi(E) = \frac{-a\chi_0(2p^2 - ta^2)^{1/2}}{(-a + 3p^2)(2p^2 - ta^2)^{1/2} + ta^2 - 4p^2}, \quad (11)$$

где значение p определяется численно из уравнений состояний в поле (10). В отсутствие внешнего поля ($e = 0$) выражение для диэлектрической восприимчивости в параэлектрической антиферродисторсионной фазе ($q \neq 0, p = 0$) имеет вид

$$\chi(0) = \frac{\chi_0}{1 - \sqrt{-t}}, \quad -1 < t < 0 (T_{c2} < T < T_{c1}). \quad (12)$$

Изменение диэлектрической проницаемости под действием электрического поля в параэлектрической фазе следует из выражений (11) и (12)

$$\Delta\varepsilon = \varepsilon(E) - \varepsilon(0)$$

$$= \varepsilon^* \left(\frac{-a(2p^2 - ta^2)^{1/2}}{(-a + 3p^2)(2p^2 - ta^2)^{1/2} + ta^2 - 4p^2} - \frac{1}{1 - \sqrt{-t}} \right), \quad (13)$$

где зависимость $p(t)$ определяется численно из уравнения состояния в поле (10), а $\varepsilon^* = 1 + 4\pi\chi_0$ — фоновая диэлектрическая проницаемость, определяемая в высокотемпературной симметричной фазе при $T > T_{c1}$.

Из выражений (10) и (13) следует, что изменение диэлектрической проницаемости под действием электрического поля зависит только от одного безразмерного параметра a , величина которого может быть определена из сопоставления экспериментальных и теоретических кривых.

Проанализируем влияние смещающего электрического поля на диэлектрическую проницаемость в парафазе для случая непрерывного сегнетоэлектрического фазового перехода ($a < -1$). На рис. 5 показаны рассчитанные температурные зависимости изменения диэлектрической проницаемости $\varepsilon(E) - \varepsilon(0)$ под действием электрических полей $E_1 > E_2 > E_3$ при значении параметра $a = -1.1$. Как видно из рис. 5, эти зависимости характеризуются изменением знака $\varepsilon(E) - \varepsilon(0)$ при некоторой температуре, которая слабо зависит от величины смещающего поля. Положительным значениям изменения диэлектрической проницаемости соответствует увеличение диэлектрической проницаемости под действием поля, а отрицательным — уменьшение диэлектрической проницаемости. С ростом поля увеличивается положительное изменение диэлектрической проницаемости. Отметим, что значению параметра $a = -1.1$ соответствует сегнетоэлектрический фазовый переход второго

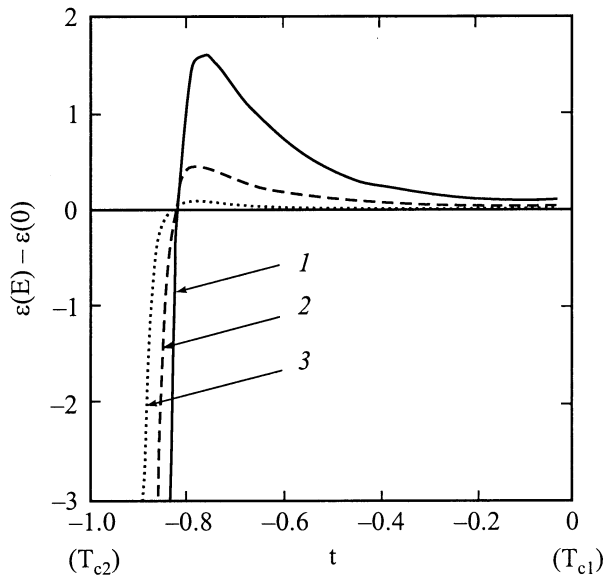


Рис. 5. Рассчитанные по выражению (13) температурные зависимости изменения диэлектрической проницаемости под действием различных электрических полей в параэлектрической фазе при значении параметра $a = -1.1$. $E, \text{V/m}$: 1 — $2.5 \cdot 10^5$, 2 — $1.25 \cdot 10^5$, 3 — $5 \cdot 10^4$. (t — приведенная температура: значениям $t = 0$ и -1 соответствуют в абсолютных единицах температуры фазовых переходов T_{c1} и T_{c2}).

рода, степень близости которого к трикритической точке определяется выражением (7) и равна $T_0 - T_{c2} = 1.5 \text{ K}$ при $\Delta T \cong 150 \text{ K}$.

Таким образом, поляризационный отклик в смещающем поле в параэлектрической фазе в рамках модели со связанными параметрами порядка в случае высокотемпературного неполярного фазового перехода в трикритической точке принципиально отличается от поляризационного отклика в модели сегнетоэлектрических фазовых переходов с одной полярной модой. В последней увеличение диэлектрической проницаемости под действием электрического поля наблюдается только для фазовых переходов первого рода [9].

При уменьшении величины a характер влияния электрического поля на диэлектрическую проницаемость сохраняется, однако область положительных изменений диэлектрической проницаемости сдвигается в сторону более высоких температур и величина положительного изменения ϵ уменьшается так, что при определенных полях увеличение ϵ трудно обнаружить экспериментально.

Проведем количественный анализ экспериментальных результатов в рамках рассматриваемой модели со связанными параметрами порядка. На рис. 2 представлена температурная зависимость обратной диэлектрической проницаемости, рассчитанная по формуле (12), при $\Delta T = 151 \text{ K}$ и значении фоновой диэлектрической проницаемости в высокотемпературной фазе $\epsilon^* = 62$. Как видно, экспериментальная зависимость хорошо описывается теоретической кривой, за исключением узкой

температурной области около 5 K вблизи температуры фазового перехода, где наиболее существенным может быть влияние несовершенств кристалла. Как следует из выражения (12), в отсутствие электрического поля температурное изменение диэлектрической проницаемости в парафазе не несет информации о роде фазового перехода. Такую информацию можно получить при анализе диэлектрической проницаемости в присутствии поля. В рамках рассматриваемой модели она заключена в величине параметра a .

Для определения величины параметра a проводились численные расчеты температурных зависимостей диэлектрической проницаемости и температурных зависимостей изменений диэлектрической проницаемости в различных полях в парафазе при использовании выражений (11) и (13). Величина параметра a определялась при оптимизации отклонений всех экспериментальных кривых в поле, представленных на рис. 3 и 4, от теоретических зависимостей, представленных на этих же рисунках в виде линий. Наилучшее соотношение между экспериментальными и рассчитанными зависимостями наблюдается при значении параметра $a = -3.5$. Это значение параметра соответствует случаю сегнетоэлектрического фазового перехода второго рода, близость которого к трикритической точке, согласно выражению (7), составляет примерно 75 K . Оценим, какое смещающее поле требуется приложить к кристаллу, чтобы обнаружить экспериментально увеличение диэлектрической проницаемости в парафазе при таком значении параметра a . Расчеты, проведенные при использовании выражений (10) и (13), показывают, что при значении параметра $a = -3.5$ область положительных изменений диэлектрической проницаемости под действием поля очень сильно сдвигается вверх по температуре и увеличение ϵ может быть экспериментально обнаружено в области температур $T_{c1} - 15 \text{ K} < T < T_{c1}$ в полях $E > 4 \cdot 10^5 \text{ V/m}$.

Поскольку, как видно на рис. 2, в области температур вблизи T_{c2} ($204\text{--}210 \text{ K}$) экспериментальные зависимости обратной диэлектрической проницаемости существенно отклоняются от расчетной кривой, проведем анализ влияния электрического поля на диэлектрическую проницаемость в парафазе при $T > 215 \text{ K}$, где теоретическая кривая хорошо описывает экспериментальную. На рис. 6 показаны экспериментальные и рассчитанные температурные зависимости изменения диэлектрической проницаемости при $T - T_{c2} > 10 \text{ K}$. Видно, что экспериментальные изменения диэлектрической проницаемости в поле вдали от сегнетоэлектрического фазового перехода лучше описываются при значении параметра $a = -2.5$. Различие в определении параметра a (-2.5 и -3.5) может быть связано с исключением вдали от фазового перехода некоторых механизмов, например, влияния дефектов на диэлектрическую проницаемость в области фазового перехода, поэтому значение $a = -2.5$ представляется более реалистичным.

Таким образом, проведенные исследования показали, что температурная зависимость диэлектрической

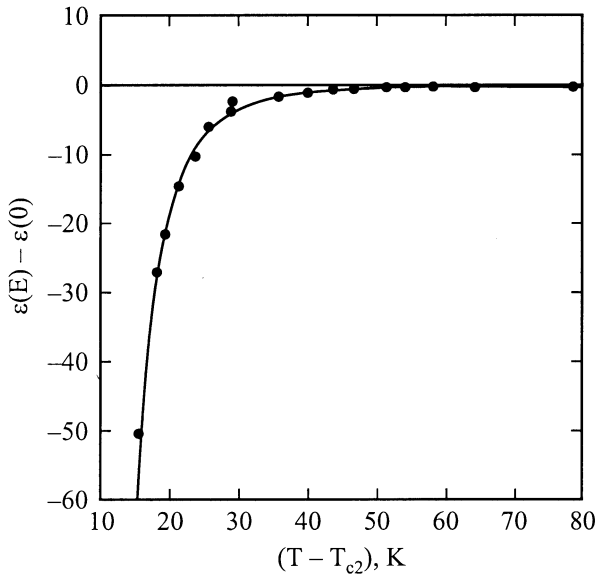


Рис. 6. Температурные зависимости изменения диэлектрической проницаемости на частоте 1 MHz при приложении электрического поля $E = 10^5$ V/m в параэлектрической фазе. Сплошные кривые — расчет по формуле (13) при значении параметра $a = -2.5$.

проницаемости в отсутствие поля и при приложении электрического поля хорошо описываются в рамках феноменологической модели с двумя связанными полярным и неполярным параметрами порядка при отрицательном коэффициенте связи и с учетом того, что высокотемпературный несобственный ферроэластический фазовый переход практически является трикритическим. Анализ модели показал, что в случае, когда в кристалле возможны два фазовых перехода, неполярный и сегнетоэлектрический, все диэлектрические свойства кристалла, включая и поляризационный отклик в поле, описываются одним параметром a , величина которого для исследуемого кристалла $a = -3.5$ (или -2.5 вдали от фазового перехода). Такое значение параметра соответствует сегнетоэлектрическому переходу второго рода, достаточно далекому от трикритической точки. При этом практически во всей области параэлектрической фазы (за исключением области температур вблизи T_{c1}) приложение электрического поля уменьшает величину диэлектрической проницаемости. При увеличении параметра a , т.е. при приближении к трикритической точке, где $a = -1$, как показывают расчеты, ситуация радикально меняется. В этом случае практически во всей области параэлектрической фазы электрическое поле увеличивает диэлектрическую проницаемость, несмотря на то, что сегнетоэлектрический переход является непрерывным.

В рамках рассматриваемой модели поляризационный отклик в парафазе при приложении электрического поля принципиально отличается от сегнетоэлектрического фазового перехода, когда закон Кюри–Вейсса в парафазе

выполняется. В последнем случае увеличение диэлектрической проницаемости в поле возможно только в случае фазового перехода первого рода, а для непрерывного фазового перехода электрическое поле всегда уменьшает диэлектрическую проницаемость в парафазе. В отличие от этого в модели связанных параметров порядка имеется область температур, определяющаяся величиной параметра a , в которой электрическое поле увеличивает диэлектрическую проницаемость в парафазе даже для непрерывного фазового перехода. Такое нестандартное поведение диэлектрической проницаемости в поле в параэлектрической фазе сегнетоэлектрического фазового перехода обусловлено тем, что высокотемпературный неполярный фазовый переход является фазовым переходом в трикритической точке. Нелинейное влияние неполярного параметра порядка (через биквадратичную связь неполярного параметра порядка с поляризацией при отрицательном коэффициенте связи) на полярную неустойчивость приводит как к нелинейной температурной зависимости обратной диэлектрической проницаемости в параэлектрической фазе в отсутствие электрического поля, так и к рассмотренным выше особенностям поляризационного отклика при приложении электрического поля. Следует отметить, что исследование кристаллов бетаин фосфита с более высокими температурами сегнетоэлектрического фазового перехода может более ярко выявить специфические особенности поляризационного отклика в поле в системах со связанными параметрами порядка.

Список литературы

- [1] J. Albers. *Ferroelectrics* **78**, 3 (1988).
- [2] J. Albers, A. Klöpperpieper, H.J. Rother, S. Haussühl. *Ferroelectrics* **81**, 27 (1988).
- [3] M. Dörffel, Th. Narz, A. Klöpperpieper, S. Haussühl, *Z. Kristallogr.* **186**, 71 (1989).
- [4] I. Fehst, M. Paasch, S.L. Hutton, M. Braune, R. Böhmer, A. Loidl, M. Dörffel, Th. Narz, S. Haussühl, G.J. McIntyre. *Ferroelectrics* **183**, 1 (1993).
- [5] H. Bauch, J. Banys, R. Böttcher, C. Klimm, A. Klöpperpieper, G. Völkel. *Phys. Stat. Sol. (b)* **187**, K81 (1995).
- [6] R. Cash, S. Dacko, Z. Czapla. *Phys. Stat. Sol. (a)* **148**, 585 (1995).
- [7] E.V. Balashova, V.V. Lemanov. *Ferroelectrics* **247**, 4, 269 (2000).
- [8] E.V. Балашова, В.В. Леманов, J. Albers, A. Klöpperpieper. *ФТТ* **40**, 1090 (1998).
- [9] Л.П. Холоденко. Термодинамическая теория сегнетоэлектриков типа титаната бария. Знание, Рига (1971).