

04,06

## Диэлектрические свойства сегнетоэлектрических кристаллов бетаинфосфита с высокой степенью дейтерирования

© Е.В. Балашова<sup>1</sup>, Б.Б. Кричевцов<sup>1</sup>, Е.И. Юрко<sup>1</sup>, Ф.Б. Свиначев<sup>1</sup>, Г.А. Панкова<sup>2</sup><sup>1</sup> Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург, Россия<sup>2</sup> Институт высокомолекулярных соединений РАН, Санкт-Петербург, Россия

E-mail balashova@mail.ioffe.ru

(Поступила в Редакцию 2 июня 2015 г.)

Исследованы диэлектрические свойства кристаллов дейтерированного бетаинфосфита с высокой степенью дейтерирования в области антиферродисторсионного при  $T = T_{c1}$  и сегнетоэлектрического при  $T = T_{c2}$  фазовых переходов. Проведено описание температурного поведения диэлектрической проницаемости бетаинфосфита и дейтерированного бетаинфосфита в рамках термодинамической модели Ландау с учетом биквадратичной связи между полярным параметром порядка сегнетоэлектрического перехода и неполярным параметром антиферродисторсионного перехода. Показано, что с увеличением степени дейтерирования связь между параметрами порядка уменьшается. Повышение температуры сегнетоэлектрического фазового перехода при дейтерировании бетаинфосфита обусловлено увеличением диэлектрической проницаемости в симметричной фазе выше температуры антиферродисторсионного фазового перехода.

### 1. Введение

Бетаинфосфит (ВРІ),  $(\text{CH}_3)_3\text{NCH}_2\text{COO} \cdot \text{H}_3\text{PO}_3$ , относится к семейству аминокислотных сегнетоэлектриков и представляет собой соединение органической аминокислоты бетаин  $(\text{CH}_3)_3\text{N}^+\text{CH}_2\text{COO}^-$  с неорганической фосфористой кислотой  $\text{H}_3\text{PO}_3$  [1]. Кристаллические соединения аминокислот с неорганическими кислотами обладают большим разнообразием физических свойств [1–4] и могут стать перспективным экологическим материалом для создания сегнетоэлектрических пленочных структур [5–7].

Кристаллическая структура бетаинфосфита представляет собой систему зигзагообразных цепочек, образованных неорганическими тетраэдрами  $\text{HPO}_3$ , связанными между собой водородными связями. К каждому тетраэдру также посредством водородных связей присоединяется молекула бетаина.

В кристаллах ВРІ идентифицировано два фазовых перехода: антиферродисторсионный  $P2_1/m (Z = 2) \rightarrow P2_1/c (Z = 4)$  при  $T_{c1} = 355 \text{ К}$  и сегнетоэлектрический  $P2_1/c (Z = 4) \rightarrow P2_1 (Z = 4)$  при  $T_{c2} = 196\text{--}225 \text{ К}$  [1,8–10]. Поляризация появляется вдоль цепочек параллельно кристаллографической оси второго порядка  $b(Y)$  [1]. Температура сегнетоэлектрического фазового перехода в номинально чистых кристаллах ВРІ варьируется в пределах  $T_{c2} = 196\text{--}225 \text{ К}$ , как предполагается, из-за небольшой неконтролируемой концентрации примеси [8]. Измерение параметров решетки кристаллов ВРІ с различными температурами  $T_{c2}$  выявили лишь небольшие различия в их величинах, а также в величине угла моноклинности [8].

Исследование температурных зависимостей диэлектрической проницаемости  $\epsilon_b$  вдоль полярной оси  $b(Y)$  показало, что в области антиферродисторсионного фа-

зового перехода при  $T_{c1} = 355 \text{ К}$  наблюдается диэлектрическая аномалия в виде изменения наклона температурной зависимости  $\epsilon_b(T)$  [1]. При переходе в антиферродисторсионную параэлектрическую фазу, существующую в области температур  $T_{c2} < T < T_{c1}$ , диэлектрическая проницаемость нарастает существенно быстрее при понижении температуры, чем в симметричной высокотемпературной фазе при  $T > T_{c1}$ .

Анализ температурного поведения диэлектрической проницаемости в параэлектрической антиферродисторсионной фазе ВРІ проводился с помощью квазиодномерной модели Изинга, а так же в рамках теории Ландау при учете в термодинамическом потенциале члена, пропорционального  $(T - T_{c2})^2$  [11]. Другой подход к описанию диэлектрических свойств кристаллов ВРІ основывается на термодинамической теории Ландау с двумя параметрами порядка, учитывающей связь между полярным и неполярным параметрами порядка вида  $\xi\eta^2P^2$ , где  $\eta$  — параметр порядка антиферродисторсионного фазового перехода,  $P$  — поляризация,  $\xi$  — коэффициент связи [12]. Впервые биквадратичный инвариант такого типа между параметрами порядка обсуждался Лифшицем [13], а затем идея о взаимодействии между параметрами порядка была успешно использована при рассмотрении фазовых переходов [14–17].

Описание диэлектрических и акустических свойств кристаллов ВРІ в области антиферродисторсионного и сегнетоэлектрического фазовых переходов в модели связанных мод при отрицательной связи ( $\xi < 0$ ) между полярным и неполярным параметрами порядка было проведено в работах [4,12,18–20]. Важным выводом модели является то, что благодаря связи  $\xi\eta^2P^2$  при  $\xi < 0$  сегнетоэлектрический фазовый переход в полярное состояние ( $\eta \neq 0, P \neq 0$ ) стимулируется неполярным параметром порядка  $\eta$  антиферродисторсионного

фазового перехода и температура сегнетоэлектрического фазового перехода  $T_{c2}$  зависит от степени влияния неполярного параметра порядка на полярную моду. В работах [4,12,18–20] было показано, что предложенная модель хорошо описывает как диэлектрическую аномалию в кристаллах ВРІ при  $T_{c1}$ , так и температурную зависимость диэлектрической проницаемости в антиферродисторсионной фазе при учете, что антиферродисторсионный переход близок к трикритической точке. Близость антиферродисторсионного фазового перехода при  $T_{c1}$  к трикритической точке была ранее определена по результатам акустических исследований [4,12,21] и ЯМР [22].

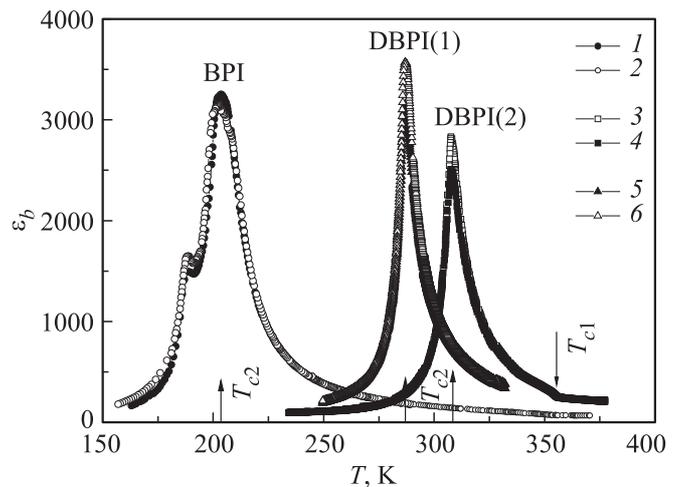
В рамках модели связанных мод были описаны диэлектрические аномалии в области антиферродисторсионного фазового перехода в кристаллах твердых растворов ВРІ<sub>1-x</sub>ВР<sub>x</sub> ( $x = 0-0.1$ ) при замещении сегнетоэлектрика бетаинфосфита (ВРІ) антисегнетоэлектриком бетаинфосфатом (ВР), представляющим собой соединение аминокислоты бетаин с фосфорной кислотой Н<sub>3</sub>РО<sub>4</sub> [19,20,23]. Было показано, что главным фактором, определяющим существенное ослабление диэлектрической аномалии при  $T_{c1}$  и понижение температуры сегнетоэлектрического фазового перехода  $T_{c2}$  при увеличении концентрации ВР, является значительное уменьшение абсолютной величины коэффициента связи  $|\xi|$ .

Известно, что замещение водорода дейтерием в водородных связях, связывающих между собой тетраэдры в зигзагообразных цепочках в структуре ВРІ, приводит к увеличению температуры сегнетоэлектрического фазового перехода ( $T_{c2}$ ) примерно до 300 К [24]. Температура антиферродисторсионного фазового перехода ( $T_{c1}$ ) при этом не меняется. Дейтерирование водородных связей в ВРІ существенно изменяет такие важные параметры кристалла, как константа Кюри–Вейсса, которая уменьшается с  $\sim 4 \cdot 10^4$  К в ВРІ до  $\sim 3 \cdot 10^3$  К в дейтерированных кристаллах DBPI, и величина спонтанной поляризации, которая также уменьшается при увеличении концентрации дейтерия. Рассмотрение диэлектрических свойств дейтерированных кристаллов ВРІ с точки зрения модели связанных мод до настоящего времени не проводилось.

Целью работы является изучение влияния дейтерирования водородных связей в кристаллах ВРІ на коэффициент связи между неполярным параметром порядка  $\eta$  антиферродисторсионного фазового перехода и полярной модой  $P$ . Задача работы состоит в экспериментальном исследовании диэлектрических аномалий в дейтерированных кристаллах DBPI в области антиферродисторсионного и сегнетоэлектрического фазового перехода, проведении анализа полученных зависимостей в рамках теории Ландау с учетом связи между параметрами порядка, определении коэффициента связи и сравнении полученных параметров с кристаллами ВРІ.

## 2. Экспериментальные результаты

На рис. 1 показаны температурные зависимости диэлектрической проницаемости  $\epsilon_b$  на различных частотах



**Рис. 1.** Температурные зависимости диэлектрической проницаемости  $\epsilon_b$  в области антиферродисторсионного ( $T_{c1}$ ) и сегнетоэлектрического ( $T_{c2}$ ) фазового перехода в номинально чистом кристалле ВРІ ( $T_2 = 204$  К) на частотах 1 kHz (2) и 1 MHz (1) и в кристаллах DBPI(2), DBPI(1) на частотах 1 kHz (3, 6) и 100 kHz (4, 5).

в области антиферродисторсионного ( $T_{c1}$ ) и сегнетоэлектрического ( $T_{c2}$ ) фазового перехода в номинально чистых кристаллах ВРІ и в кристаллах DBPI. Кристаллы DBPI были получены при перекристаллизации кристаллов ВРІ в тяжелой воде. В области сегнетоэлектрического фазового перехода во всех кристаллах наблюдаются сильные аномалии диэлектрической проницаемости  $\epsilon_b \sim (2000-3000)$ . Температура перехода в ВРІ составляет  $T_{c2} = 204$  К, а в кристаллах DBPI —  $T_{c2} = 287$  К (DBPI(1)) и  $T_{c2} = 308$  К (DBPI(2)). Последнее значение  $T_{c2}$  близко к максимальному известному из литературы значению  $T_{c2} = 310$  К. В области антиферродисторсионного фазового перехода при  $T_{c1} = 355$  К величина диэлектрической проницаемости в дейтерированных кристаллах DBPI  $\epsilon_b \sim 200$  существенно выше, чем в кристаллах ВРІ, где  $\epsilon_b \sim 60$ . Температурные зависимости диэлектрической проницаемости, измеренные в диапазоне частот 100 Hz–1 MHz, не демонстрируют сильной частотной дисперсии до температур примерно 360 К (рис. 1).

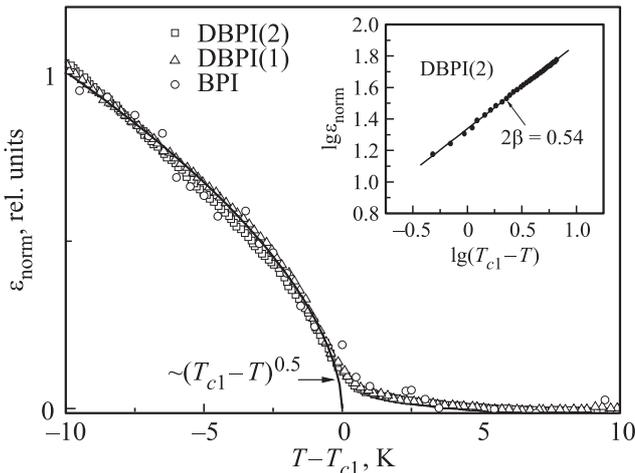
Для сопоставления диэлектрических аномалий при  $T_{c1}$  в кристаллах с различной степенью дейтерирования на рис. 2 представлены температурные зависимости диэлектрической проницаемости в кристаллах ВРІ, DBPI(1) и DBPI(2) в области антиферродисторсионного фазового перехода в относительных единицах  $\epsilon_{\text{норм}}$ . Эти зависимости получены после вычитания небольшого линейного хода  $\epsilon(T)$ , наблюдающегося в симметричной фазе при  $T > T_{c1}$ . Во всех кристаллах диэлектрические аномалии при антиферродисторсионном фазовом переходе подобны и ложатся практически на одну кривую. На вставке рис. 2 представлена зависимость  $\epsilon_{\text{норм}}(T)$  вблизи  $T_{c1}$  в логарифмическом масштабе для кристалла DBPI(2).

В этих координатах зависимость описывается линейной функцией с наклоном  $2\beta \cong 0.54$ .

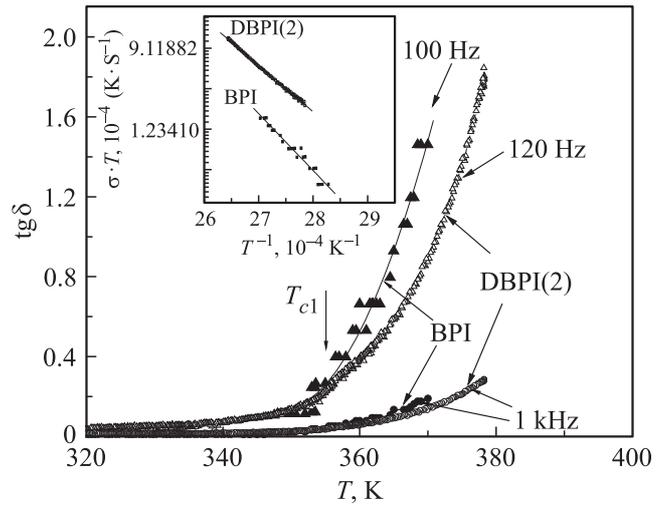
Ранее, при исследовании скорости распространения продольных акустических волн вдоль оси  $b$  в кристаллах ВРІ было показано, что температурные изменения скорости в области  $T_{c1}$  пропорциональны квадрату параметра порядка  $\eta^2$  за счет биквадратичной связи между параметром порядка  $\eta$  и деформацией  $S$  вида  $\eta^2 S^2$ . Анализ температурных зависимостей скорости продольных волн показал, что температурное поведение квадрата параметра порядка описывается выражением  $\eta^2 \sim (T_{c1} - T)^{2\beta}$  при значении критического индекса  $\beta \cong 0.25$  [4,12,21]. Полученное значение  $\beta$  указывает на близость фазового перехода при  $T_{c1}$  к трикритической точке. Аналогичные величины критического индекса были получены также при изучении ЯМР в кристаллах ВРІ [23], проведении рентгеновских исследований и анализе температурных зависимостей спонтанных деформаций [10].

В симметричной фазе вблизи  $T_{c1}$  имеется дополнительный вклад в диэлектрическую проницаемость, обусловленный флуктуациями параметра порядка  $\eta$  (рис. 2). Аналогичное поведение наблюдалось и на температурных зависимостях среднеквадратичной интегральной интенсивности сверхрешеточного рефлекса  $13\bar{1}$  [10]. Как показано в этой работе, фазовый переход при  $T_{c1}$  сопровождается сильными флуктуациями в положениях кислородных тетраэдров  $PO_3$ , особенно, вдоль моноклинной оси  $Y(b)$ .

На рис. 3 представлены температурные зависимости тангенса угла диэлектрических потерь на частотах 100 Гц и 1 кГц в кристаллах ВРІ и DBPI(2). Темпера-



**Рис. 2.** Зависимости диэлектрической проницаемости  $\epsilon_{\text{norm}}$  от  $(T - T_{c1})$  в кристаллах ВРІ, DBPI(1) и DBPI(2) в области антиферродисторсионного фазового перехода в относительных единицах, полученные после вычитания линейного вклада экстраполированного из высокотемпературной области при  $T > T_{c1}$ . Сплошной кривой показана зависимость пропорциональная  $(T_{c1} - T)^{1/2}$ . На вставке показана зависимость  $\epsilon_{\text{norm}}$  от  $(T - T_{c1})$  в двойном логарифмическом масштабе для DBPI(2). Сплошная линия на вставке имеет наклон  $2\beta = 0.54$ .

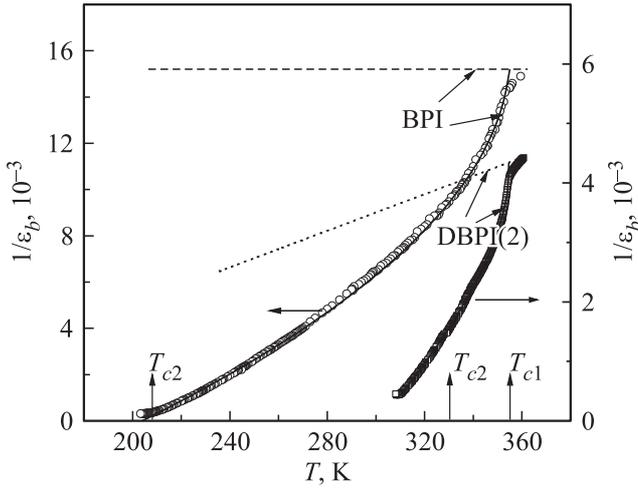


**Рис. 3.** Температурные зависимости тангенса угла диэлектрических потерь на частотах 100 Гц и 1 кГц в ВРІ и 120 Гц и 1 кГц в DBPI(2). На вставке показаны зависимости  $\sigma_{dc} T$  от  $1/T$  для кристаллов ВРІ и DBPI(2) в полулогарифмическом масштабе. Энергия активации  $E_a$  и высокотемпературная удельная проводимость  $\sigma_0$  для ВРІ и DBPI(2) составляют  $E_a = 1, 2 \text{ eV}$ ,  $\sigma_0 = 5.9 \cdot 10^{12} \text{ K} \cdot \text{Sm}^{-1}$  и  $E_a = 1 \text{ eV}$ ,  $\sigma_0 = 1.6 \cdot 10^{10} \text{ K} \cdot \text{Sm}^{-1}$  соответственно.

турные зависимости  $\text{tg } \delta$  подобны для двух кристаллов и показывают резкое нарастание потерь при переходе в симметричную неполярную фазу при  $T > T_{c1}$ . Низкочастотные измерения, проведенные на частоте 100 Гц при температурах выше комнатной [25], позволяют выделить и рассчитать величину удельной проводимости по постоянному току  $\sigma_{dc} = \omega \epsilon_0 \epsilon' \text{tg } \delta$ . На вставке рис. 3 показаны зависимости  $\sigma_{dc} T$  от  $1/T$  для кристаллов ВРІ и DBPI(2) в полулогарифмическом масштабе. Используя известное выражение для закона Аррениуса  $\sigma_{dc} \cdot T = \sigma_0 \cdot e^{-E_a/kT}$  из наклона температурных зависимостей проводимости для кристаллов ВРІ и DBPI(2) были определены значения энергий активации  $E_a$ , составляющие 1.2 eV и 1.0 eV соответственно. Эти значения близки к значениям энергии активации в кристаллах ВРІ и DBPI, известным из литературы [25] для проводимости, обусловленной процессами химического обмена между водородом (дейтерием) в водородных связях.

### 3. Обсуждение экспериментальных результатов

Особенностью кристаллов ВРІ является нелинейная температурная зависимость обратной диэлектрической проницаемости в антиферродисторсионной параэлектрической фазе  $T_{c2} < T < T_{c1}$  (см. рис. 4). Как показано в [4,12,18–20], такое отклонение температурной зависимости обратной диэлектрической проницаемости от закона Кюри–Вейсса естественным образом описывается в рамках термодинамической модели Ландау с двумя параметрами порядка ( $\eta$  и  $P$ ) и объясняется тем,



**Рис. 4.** Температурные зависимости обратной диэлектрической проницаемости  $1/\epsilon_b$  в кристаллах ВРІ и DBPI в области  $T_{c2} < T < T_{c1}$ . Пунктирными линиями показаны экстраполяции зависимости  $1/\epsilon_b(T)$  при  $T > T_{c1}$ . Сплошные линии — результаты расчета.

что высокотемпературный антиферродисторсионный фазовый переход в ВРІ близок к трикритической точке. Как следует из рис. 2, в дейтерированных кристаллах DBPI фазовый переход при  $T_{c1}$  также близок к трикритической точке.

Для описания диэлектрических свойств кристаллов ВРІ и DBPI мы будем использовать термодинамический потенциал [4,12,18–20]

$$F = \frac{1}{2} \alpha_1 \eta^2 + \frac{1}{6} \gamma_1 \eta^6 + \frac{1}{2} \alpha_2 P^2 + \frac{1}{4} \beta_2 P^4 + \frac{1}{2} \xi \eta^2 P^2 - PE, \quad (1)$$

где  $\alpha_1 = \lambda_1(T - T_{c1})$ ,  $\beta_1 = 0$  (трикритическая точка),  $\gamma_1, \beta_2 > 0$ ,  $E$  — макроскопическое поле, для случая ВРІ  $\alpha_2 = 1/\chi_0$ , где  $\chi_0$  — постоянная фоновая диэлектрическая восприимчивость, для кристаллов DBPI  $\alpha_2 = \lambda_2(T - T_{cf})$ , коэффициент связи  $\xi < 0$ . Введение зависящего от температуры параметра  $\alpha_2$  позволяет описать слабую температурную зависимость диэлектрической проницаемости в кристаллах DBPI при  $T > T_{c1}$ .

Потенциал (1) может быть записан в безразмерном виде

$$f = \frac{1}{2} t a^2 q^2 + \frac{1}{6} q^6 - a p^2 + \frac{1}{2} p^4 - q^2 p^2 + 2 a p e, \quad \text{для ВРІ} \quad (2)$$

$$f_1 = t_1 a_1 b q^2 + \frac{1}{6} q^6 - a_1 (1 + t_1) p^2 + \frac{1}{2} p^4 - q^2 p^2 + 2 a_1 p e_1, \quad \text{для DBPI} \quad (2')$$

где в потенциале (2) приведенная температура  $t = (T - T_{c1})/\Delta T$ ,

$$\Delta T = \frac{\gamma_1}{\lambda_1 \chi_0^2 \xi^2}, \quad a = \frac{2\beta_2 \gamma_1}{\chi_0 \xi^3}, \quad f = F \frac{8\beta_2^3 \gamma_1^2}{\xi^6},$$

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

В потенциале (2') приведенная температура  $t_1 = (T - T_{c1})/(T_{c1} - T_{cf})$ ,

$$e_1 = \frac{\sqrt{2\gamma_1} \beta_2}{(-\xi)^{3/2} \lambda_2 (T_{c1} - T_{cf})} E,$$

а выражения для  $f_1, p^2, q^2$  те же самые, что и для потенциала (2). В потенциале (2') в отличие от (2) имеется два независимых безразмерных параметра, определяющих поведение системы:

$$a_1 = \frac{2\beta_2 \gamma_1 \lambda_2 (T_{c1} - T_{cf})}{\xi^3} < 0 \quad \text{и} \quad b = \frac{\beta_2 \lambda_1}{\xi \lambda_2} < 0.$$

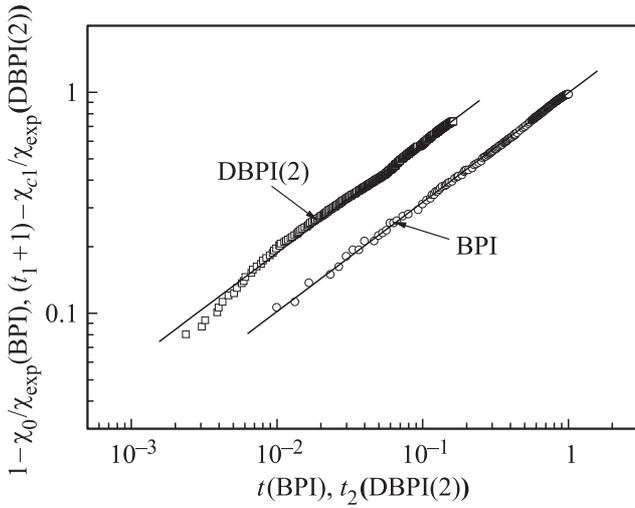
3.1. ВРІ. Параметр  $\Delta T = \frac{\gamma_1}{\lambda_1 \chi_0^2 \xi^2}$  определяет температурный интервал устойчивости параэлектрической антиферродисторсионной фазы ( $q \neq 0, p = 0$ ). Безразмерный параметр  $a = \frac{2\beta_2 \gamma_1}{\chi_0 \xi^3} < 0$  определяет область устойчивости полярной смешанной фазы ( $q \neq 0, p \neq 0$ ) и род перехода (первый, второй или трикритический) в полярную смешанную фазу. При значении параметра  $a \leq 1$ , сегнетоэлектрический переход будет непрерывным фазовым переходом при  $T_{c2} = T_{c1} + \Delta T$ . Величина параметра  $a = -2.5$  была определена в кристаллах ВРІ при использовании температурных зависимостей изменений диэлектрической проницаемости под действием электрического поля [18,20].

В отсутствие внешнего смещающего поля температурные зависимости обратной диэлектрической восприимчивости  $1/\chi$  в высокотемпературной симметричной (I) и антиферродисторсионной параэлектрической (II) фазе имеют вид

$$\text{I. } T > T_{c1} \quad (q = 0, p = 0), \quad 1/\chi = 1/\chi_0 \quad (3)$$

$$\text{II. } T_{c2} < T < T_{c1} \quad (q \neq 0, p = 0), \\ 1/\chi = \{1 - [(T_{c1} - T)/\Delta T]^{1/2}\}/\chi_0, \quad (4)$$

Из выражения (4) следует, что вблизи  $T_{c1}$ , когда выполняется условие  $(T_{c1} - T)/\Delta T \ll 1$ , величина  $\chi - \chi_0$  пропорциональна  $(T_{c1} - T)^{1/2}$ . Как видно на вставке рис. 2 температурные зависимости диэлектрической проницаемости  $\epsilon_{\text{ном}}$  вблизи  $T_{c1}$  для кристаллов ВРІ и DBPI, построенные в логарифмическом масштабе, хорошо описываются линейной зависимостью с наклоном  $2\beta = 0.54$ , что свидетельствует о близости перехода в этих кристаллах к трикритической точке. Таким образом, дейтерирование практически не влияет на температуру и характер фазового перехода при  $T = T_{c1}$ .



**Рис. 5.** Зависимость  $1 - \chi_0/\chi_{\text{exp}}$  от  $t$  для кристалла ВРІ и  $(t_1 + 1) - \chi_{c1}/\chi_{\text{exp}}$  от  $t_2$  для DBPI(2) в двойном логарифмическом масштабе. Сплошные линии соответствуют наклону 0.5.

Выражение (4) было использовано для описания температурной зависимости обратной диэлектрической проницаемости кристаллов ВРІ во всем температурном интервале антиферродисторсионной фазы, как показано на рис. 4. Получено хорошее соответствие между экспериментальными и расчетными значениями при использовании параметров, представленных в таблице.

Используя (4), можно показать, что величина  $1 - \chi_0/\chi$  пропорциональна  $t^{0.5}$  или  $[(T_{c1} - T)/\Delta T]^{1/2}$ . На рис. 5 представлена зависимость  $1 - \chi_0/\chi_{\text{exp}}$  ( $\chi_{\text{exp}} = (\epsilon_b - 1)/4\pi$ ) от приведенной температуры  $t$  в двойном логарифмическом масштабе в кристалле ВРІ, которая хорошо описывается линейной зависимостью с наклоном 0.5. Для кристаллов DBPI выражение (4) не позволяет описать температурное поведение обратной диэлектрической проницаемости во всем интервале антиферродисторсионной фазы.

3.2. DBPI. Используя потенциал (2'), можно получить уравнения состояния

$$\begin{aligned} q(2a_1bt_1 + q^4 - 2p^2) &= 0, \\ p(-a_1(1 + t_1) + p^2 - q^2) &= -a_1e_1. \end{aligned} \quad (5)$$

Из (5) следует, что в отсутствие внешнего поля в системе возможны три состояния: I. ( $q = 0, p = 0$ ), II. ( $q \neq 0, p = 0$ ), III. ( $q \neq 0, p \neq 0$ ).

Температуры антиферродисторсионного ( $T_{c1}$ ) и сегнетоэлектрического ( $T_{c2}$ ) фазового перехода, значения  $\Delta T$  для ВРІ и рассчитанное значение  $\Delta T_1$  для DBPI(2), фоновая диэлектрическая проницаемость  $\epsilon_b^0$  для ВРІ и  $\epsilon_{c1}$  при  $T_{c1}$  для DBPI, коэффициент связи  $\xi$

Кристалл	$T_{c1}, \text{K}$	$T_{c2}, \text{K}$	$\Delta T, \text{K}$	$\Delta T_1, \text{K}$	$\epsilon_b^0$	$\epsilon_{c1}$	$\xi$
ВРІ	355	204	151		63		-0.094
DBPI(2)	355	308		82		230	-0.035

Как показывают расчеты, в зависимости от значений параметров  $a_1$  и  $b$ , возможны три варианта фазовых диаграмм, которые отличаются температурным интервалом стабильности полярной смешанной фазы ( $q \neq 0, p \neq 0$ ) и родом (первый, второй, трикритический) сегнетоэлектрического фазового перехода. В кристаллах DBPI наблюдается последовательность двух непрерывных фазовых переходов — антиферродисторсионного и сегнетоэлектрического. Этот вариант фазовой диаграммы реализуется при следующем соотношении между безразмерными параметрами:  $a_1 < (1 - 2b)/2b$ .

В отсутствие внешнего смещающего поля выражения для температурных зависимостей обратной диэлектрической восприимчивости в высокотемпературной симметричной (I) и антиферродисторсионной параэлектрической (II) фазах имеют вид

I. при  $T > T_{c1}$  ( $q = 0, p = 0$ ),

$$1/\chi = \lambda_2(T - T_{cf}), \quad (6)$$

II. при  $T_{c2} < T < T_{c1}$  ( $q \neq 0, p = 0$ )

$$1/\chi = \lambda_2(T - T_{cf}) - [(T_{c1} - T)\lambda_1\xi^2/\gamma_1]^{1/2}, \quad (7)$$

где  $T_{c2}$  — температура сегнетоэлектрического фазового перехода,  $T_{cf} < T_{c2}$ .

Экспериментальные зависимости обратной диэлектрической проницаемости  $1/\epsilon_b(T)$  в кристаллах DBPI(2), показаны на рис. 4. Для описания экспериментальных данных в случае DBPI удобно представить выражение (7) в относительных единицах, разделив его на величину обратной диэлектрической восприимчивости  $1/\chi_{c1} = \lambda_2(T_{c1} - T_{cf})$  при  $T_{c1}$ :

$$\chi_{c1}/\chi = (T - T_{cf})/(T_{c1} - T_{cf}) - [(T_{c1} - T)/\Delta T_1]^{1/2}, \quad (8)$$

где  $\Delta T_1 = \frac{\gamma_1}{\lambda_1\chi_{c1}^2\xi^2}$ .

Описание экспериментальных зависимостей  $\chi_{c1}/\chi_{\text{exp}}$ , где  $\chi_{\text{exp}} = (\epsilon_b - 1)/4\pi$ , с помощью выражения (8) дает хорошее согласие при следующих значениях подгоночных параметров:  $T_{cf} \cong 72(\pm 5) \text{ K}$  и  $\Delta T_1 \cong 82(\pm 0.5) \text{ K}$ . На рис. 4 сплошной и штриховой кривыми показаны рассчитанные температурные зависимости обратной диэлектрической проницаемости в высокотемпературной и антиферродисторсионных фазах.

Из выражения (8) следует, что величина  $(t_1 + 1) - \chi_{c1}/\chi$  пропорциональна  $t_2^{0.5}$ , где  $t_2 = [(T_{c1} - T)/\Delta T_1]$ . На рис. 5 показана температурная зависимость величины  $(t_1 + 1) - \chi_{c1}/\chi_{\text{exp}}$  от  $t_2$ , построенная в двойном логарифмическом масштабе, для кристалла DBPI(2). Так же, как и в случае ВРІ, наклон этой зависимости составил 0.5 в соответствии с выражением (8).

Параметр  $\Delta T = \frac{\gamma_1}{\lambda_1\chi_0^2\xi^2}$  в случае потенциала (2) является обобщенной характеристикой влияния неполярного параметра порядка фазового перехода при  $T_{c1}$  на полярную моду в кристалле. В этом параметре

учитываются свойства неполярной моды — отношение  $\gamma_1/\lambda_1 = 33 \text{ К}$  [22], свойства полярной моды — величина фоновой диэлектрической восприимчивости  $\chi_0$  и значение коэффициента связи  $\xi$  между полярной и неполярной модами. Параметр  $\Delta T_1 = \frac{\gamma_1}{\lambda_1 \chi_{c1}^2 \xi^2}$  в случае потенциала (2') имеет тот же смысл.

В таблице показаны рассчитанные значения параметров для кристаллов ВРІ и ДВРІ. Как видно из таблицы, значение параметра  $\Delta T_1$  для ДВРІ примерно в два раза меньше, чем  $\Delta T$  в ВРІ, что указывает на более сильное влияние неполярного параметра порядка на полярную моду. Проанализируем факторы, влияющие на величину  $\Delta T_1$ . Отношение  $\gamma_1/\lambda_1$ , исходя из результатов акустических измерений, практически не зависит от дейтерирования. В кристаллах с высокой степенью дейтерирования при  $T = T_{c1}$  диэлектрическая проницаемость и, соответственно, диэлектрическая восприимчивость  $\chi_{c1}$ , примерно в три раза больше, чем в ВРІ. В результате величина коэффициента связи  $|\xi|$  между полярной и неполярной модой в кристаллах ДВРІ оказывается более чем в два раза слабее, чем ВРІ (см. таблицу).

В отличие от кристаллов ВРІ<sub>1-x</sub>ВР<sub>x</sub> (при  $x = 0-0.1$ ), в которых замещение тетраэдров НРО<sub>3</sub> тетраэдрами РО<sub>4</sub> слабо сказывается на фоновой диэлектрической проницаемости и понижении температуры сегнетоэлектрического фазового перехода определяется в основном ослаблением связи  $|\xi|$  между параметрами порядка [23], дейтерирование кристаллов ВРІ значительно повышает величину диэлектрической проницаемости в области  $T_{c1}$ . Увеличение диэлектрической проницаемости в ДВРІ при  $T = T_{c1}$  уменьшает величину  $\Delta T_1$ , и соответственно повышает температуру сегнетоэлектрического фазового перехода.

## 4. Заключение

Таким образом, влияние неполярного параметра порядка на полярную моду, описываемое параметрами  $\Delta T$  и  $\Delta T_1$  усиливается с увеличением степени дейтерирования. Это усиление обусловлено состоянием полярной моды, обеспечивающей большие фоновые значения диэлектрической проницаемости в высокотемпературной фазе. Собственно коэффициент связи по модулю в дейтерированных кристаллах ДВРІ оказывается меньше, чем в ВРІ.

## Список литературы

- [1] J. Albers, A. Klöpperpieper, H.J. Rother, S. Haussühl. *Ferroelectrics* **81**, 27 (1988).
- [2] J. Albers. *Ferroelectrics* **81**, 2 (1988).
- [3] E.V. Balashova, V.V. Lemanov, J. Albers, A. Klöpperpieper. *Ferroelectrics* **208–209**, 63 (1998).
- [4] E.V. Balashova, V.V. Lemanov. *Ferroelectrics* **285**, 179 (2003).
- [5] E.V. Balashova, B.B. Krichevstov, V.V. Lemanov. *Integr. Ferroelectrics* **106**, 29 (2009).
- [6] E.V. Balashova, B.B. Krichevstov, G.A. Pankova, V.V. Lemanov. *Ferroelectrics* **433**, 138 (2012).
- [7] E.V. Балашова, Б.Б. Кричевцов, Ф.Б. Свиначев, Е.И. Юрко. *ЖТФ* **84**, 2, 44 (2014).
- [8] 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).
- [9] K. Hasebe, K. Masuno, S. Nanitani, T. Asahi. *Ferroelectrics* **217**, 75 (1998).
- [10] K. Hasebe, S. Tsuchiya, Y. Kawamura, T. Asahi. *J. Phys. Soc. Jpn.* **70**, 3300 (2001).
- [11] R. Cash, S. Dacko, Z. Czapl. *Phys. Status Solidi A* **148**, 585 (1995).
- [12] E.V. Balashova, V.V. Lemanov. *Ferroelectrics* **247**, 4, 269 (2000).
- [13] Е.М. Лифшиц. *ЖЭТФ* **14**, 9, 353 (1944).
- [14] А.П. Леванюк, Д.Г. Санников. *ЖЭТФ* **55**, 256 (1968).
- [15] J. Holakovsky. *Phys. Status Solidi B* **56**, 615 (1973).
- [16] Ю.М. Гуфан, Е.С. Ларин. *ФТТ* **20**, 1725 (1978).
- [17] E.V. Balashova, A.K. Tagantsev. *Phys. Rev. B* **48**, 9979 (1993).
- [18] E.V. Балашова, В.В. Леманов, А. Клөпперпепер. *ФТТ* **44**, 1522 (2002).
- [19] E.V. Балашова, В.В. Леманов. *ФТТ* **45**, 1250 (2003).
- [20] E.V. Balashova, V.V. Lemanov. *Ferroelectrics* **302**, 143 (2004).
- [21] E.V. Балашова, В.В. Леманов, И. Альберс, А. Клепперпепер. *ФТТ* **40**, 1090 (1998).
- [22] P. Freude, D. Michel, J. Totz, A. Klöpperpieper. *Ferroelectrics* **208–209**, 63 (1998).
- [23] E.V. Balashova, V.V. Lemanov. *Ferroelectrics* **412**, 59 (2011).
- [24] H. Bauch, J. Banys, R. Böttcher, A. Pöpl, G. Völkel, C. Klimm. *Ferroelectrics* **163**, 59 (1995).
- [25] P. Freude, J. Totz, D. Michel, M. Arndt. *J. Phys.: Condens. Matter* **10**, 429 (1998).