

Температурная зависимость критического поля, определенного описанным способом, показана на рис. 2 точками. Сплошная кривая — температурная зависимость намагниченности кристалла  $\text{FeVO}_3$  (или намагниченность подрешеток  $I$ ) из работы [2]. Видно, что температурная зависимость  $H_k$  совпадает с зависимостью  $M_s(T)$ . На рис. 2, 2 представлена температурная зависимость константы одноосной поверхностной магнитной анизотропии  $a_k$  на грани типа  $(10\bar{1}4)$ . Значения  $a_k$  вычислены с помощью формулы

$$a_k = (AH_D/4B)^{1/2} H_k^{1/2},$$

которую можно получить, используя результаты работы [1];  $B$  — обменная константа;  $A$  — обменный параметр;  $H$  — поле Дзялошинского (в [1] параметр  $a_k$  обозначен через  $d-b$ ). Из этого рисунка видно, что при приближении температуры к точке Нееля  $a_k$  довольно быстро уменьшается и стремится к нулю при  $T \rightarrow T_N$ . В целом зависимость  $a_k(T)$  хорошо описывается кривой  $M_s^2(T)$  (рис. 2, штрихи). Зависимости  $M_s(T)$ ,  $M_s^2(T)$ ,  $a_k(T)$  и  $H_k(T)$  нормированы на значение соответствующей переменной при  $T=77$  К.

Выше указывалось, что наблюдающаяся магнитная анизотропия на поверхности различных граней кристаллов  $\text{FeVO}_3$  может быть описана при учете магнитодипольного взаимодействия приповерхностных магнитных ионов. Поскольку магнитодипольная энергия  $\text{FeVO}_3$  пропорциональна  $I^2(T)$ , а следовательно,  $M_s^2(T)$ , то отсюда можно сделать вывод о том, что предположение о магнитодипольном происхождении объясняет не только симметрию, величину, но и температурную зависимость поверхностной магнитной анизотропии в кристаллах бора́та железа.

#### Список литературы

- [1] Зубов В. Е., Криничик Г. С., Селезнев В. Н., Стругацкий М. Б. // ЖЭТФ. 1988. Т. 94. № 10. С. 290—300.  
 [2] Зубов В. Е., Криничик Г. С., Селезнев В. Н., Стругацкий М. Б. // Тез. докл. XVIII Всес. конф. по физике магнитных явлений. Калинин, 1988. С. 902—903.  
 [3] Кадомцева А. М., Левитин Р. З., Попов Ю. Ф., Селезнев В. Н., Усков В. В. // ФТТ. 1972. Т. 14. № 1. С. 214—217.

Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова  
 Москва

Поступило в Редакцию  
 23 декабря 1988 г.

Симферопольский государственный университет им. М. В. Фрунзе  
 Симферополь

## ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ДЕЙТЕРИРОВАННЫХ КРИСТАЛЛОВ ДИГЛИЦИННИТРАТА

Н. И. Хасиневич, С. В. Родин, Е. Ф. Андреев, В. М. Варикаш

Глицинсодержащий сегнетоэлектрик диглициннитрат (ДГН) по своим структурным, физическим и химическим свойствам тесно примыкает к широко исследуемому и используемому в различных практических устройствах семейству кристаллов триглицинсульфата (ТГС). Фазовый переход второго рода типа порядок—беспорядок происходит в ДГН при температуре  $T_c=206$  К с изменением точечной группы симметрии  $2/m$  в парафазе на  $m$  в сегнетофазе [1–4]. Ориентация вектора спонтанной

поляризации  $P_c$  не совпадает ни с одной из кристаллографических осей в отличие от кристаллов группы ТГС и близко к направлению  $[101]$  [1, 5].

В [6] изучалась температурная зависимость диэлектрической проницаемости  $\epsilon$  вдоль полярного направления для дейтерированного кристалла диглициннитрата (ДДГН) со степенью замещения водорода дейтерием порядка 20 %. Согласно полученным экспериментальным данным,

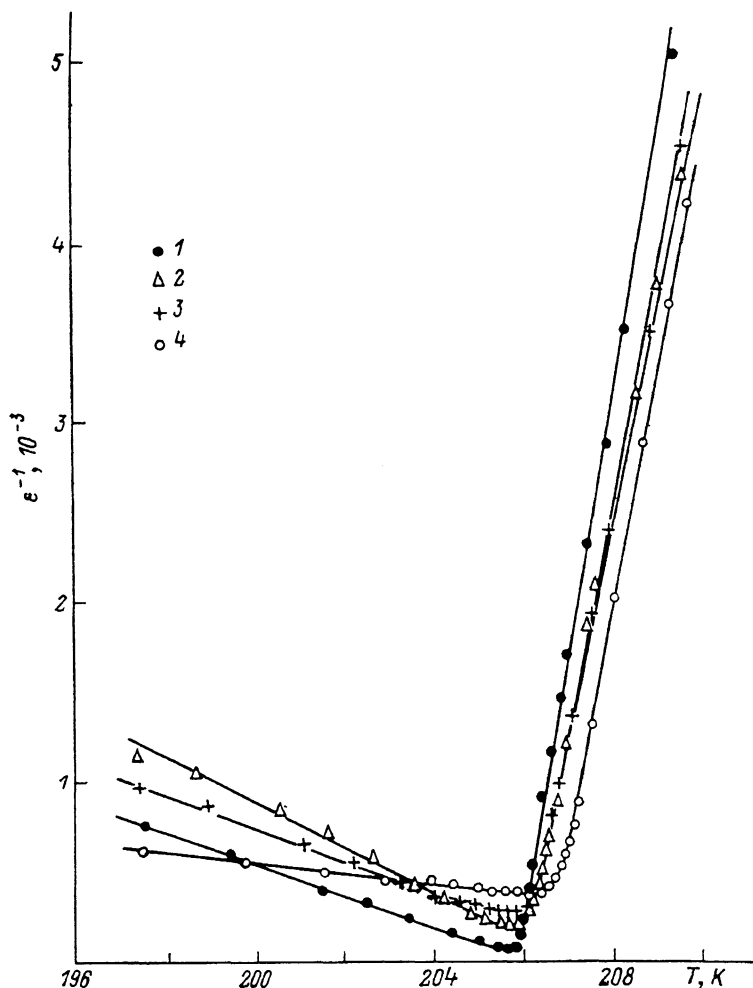


Рис. 1. Температурная зависимость обратных диэлектрических проницаемостей кристаллов.

1 — ДГН, 2 — ДДГН-1, 3 — ДДГН-2, 4 — ДДГН-3.

отношение  $\Delta T_c/T_{c,н}$  менее чем 0.1, где  $\Delta T_c = T_{c,д} - T_{c,н} = 0.3$  К;  $T_{c,н}$  и  $T_{c,д}$  — температуры фазового перехода чистого и дейтерированного кристаллов соответственно.

Для выяснения величины изотопического смещения  $T_c$  в ДГН в зависимости от степени дейтерирования в настоящей работе было проведено исследование диэлектрических свойств кристаллов с различным содержанием дейтерия в кристаллической решетке трех составов ДДГН.

Монокристаллы ДГН и ДДГН хорошего оптического качества были выращены из насыщенного водного раствора методом понижения температуры. Различное содержание дейтерия в кристалле ДГН обусловлено многократной перекристаллизацией вещества в тяжелой воде. Содержание дейтерия в кристаллах определялось масс-спектрометрическим методом с погрешностью 20 %.

Для исследований были отобраны образцы кристалла ДГН с максимальным значением диэлектрической проницаемости  $\epsilon$  при  $T_c$  и три серии образцов кристаллов дейтерированного диглициннитрата ДДГН-1, ДДГН-2, ДДГН-3, в которых водород замещался дейтерием примерно на 10, 30 и 60 % соответственно. Ориентация образцов для проведения измерений соответствовала выбору кристаллофизических осей ДГН [5].

Измерение диэлектрической проницаемости  $\epsilon$  проводилось мостовым методом определения емкости образцов с помощью прибора Р591 на частоте 1 кГц при измерительном поле  $E \sim 0.5$  В/см. Спонтанная поляризация определялась по петлям диэлектрического гистерезиса с исполь-

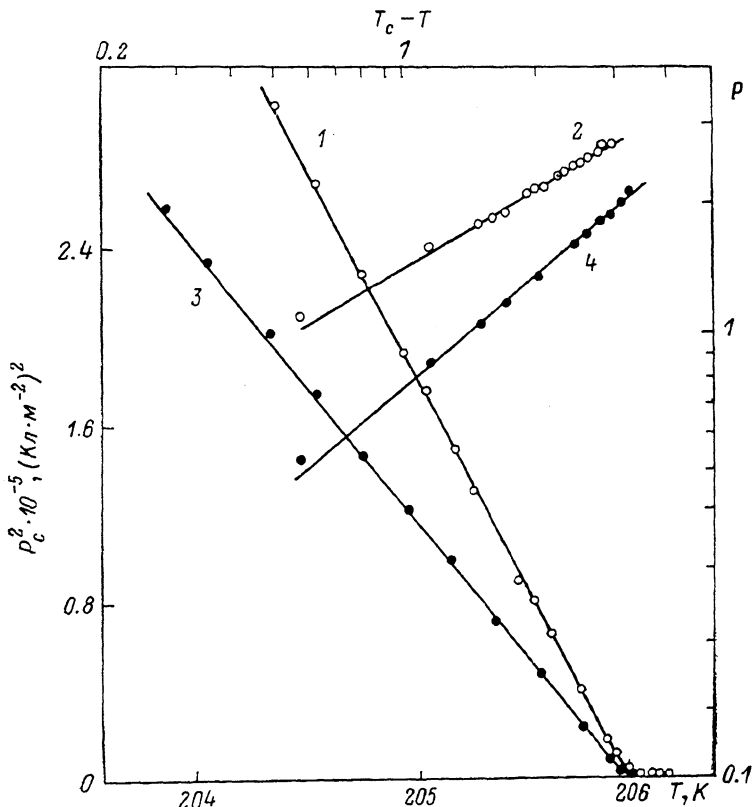


Рис. 2. Зависимости  $P^2 = P^2(T)$  и  $P = P(T_c - T)$  (в двойном логарифмическом масштабе).

1, 2 — ДДГН-2; 3, 4 — ДГН.

зованием модифицированной схемы Сойера—Тауэра на частотах 50 и 1 Гц. Измерение спонтанной поляризации осуществлялось, как и в [5], путем экстраполяции индуцированной части поляризации на петле диэлектрического гистерезиса к значениям  $E=0$ . Охлаждение образцов проводилось в азотном криостате с точностью стабилизации температуры не хуже  $\pm 0.05$  К.

Результаты измерений диэлектрической проницаемости кристаллов ДГН и ДДГН представлены на рис. 1. Из зависимостей  $\epsilon^{-1} = \epsilon^{-1}(T)$  видно, что с ростом концентрации дейтерия температура фазового перехода  $T_c$ , определяемая экстраполяцией прямолинейного участка кривой  $\epsilon^{-1}(T)$  в парафазе до пересечения с осью температур, лишь незначительно смещается в область парафазы. Так, максимальное смещение  $T_c$  для ДДГН-3 достигает 0.8 К. Значения постоянной Кюри—Вейса  $C$  и коэффициента  $\alpha'$  в разложении термодинамического потенциала по степеням поляризации для свободной энергии

$$\Phi = \Phi_0 + \frac{1}{2} \alpha' (T - T_c) P^2 + \frac{1}{4} \rho P^4 \quad (1)$$

практически одинаковы для всех исследуемых кристаллов ( $C=890$  К,  $\alpha'=1.41 \cdot 10^{-2}$  К $^{-1}$ ) и хорошо согласуются с данными работ [7, 8]. Измерения компонент тензора диэлектрических проницаемостей  $\epsilon_{11}$  и  $\epsilon_{33}$  дейтерированных кристаллов не выявили существенных изменений в характере их температурных зависимостей по сравнению с «чистым» ДГН. Значения постоянных Кюри—Вейсса  $C_1=280$  К, а  $C_3=660$  К, причем отношение наклонов прямых  $\epsilon_{11}^{-1}$  кристаллов ДДГН в сегнетофазе и парафазе близко к двум, так же как и для ДГН [7].

На основании измерений параметров петель диэлектрического гистерезиса была получена зависимость  $P_c$  кристалла ДДГН-2 от температуры. Изучение зависимостей  $P^2(T)$  и  $P(T_c-T)$  (рис. 2) показывает, что экспериментальные точки достаточно хорошо укладываются в прямую линию в интервале температур  $T_c-T \leq 2$  К. Тангенс угла наклона этих прямых для ДГН и ДДГН-2 близок к 0,5, что согласуется со значениями критического индекса для параметра порядка в феноменологической теории Ландау и результатами работ [4, 5, 8]. Значения коэффициентов  $\beta_N$  и  $\beta_D$  беспримесного и дейтерированных кристаллов в разложении (1) соответственно равны  $11.8 \cdot 10^{-9}$  и  $6.1 \cdot 10^{-9}$  ед. СГС.

Следует отметить, что петли диэлектрического гистерезиса образцов ДДГН (на частотах 50 и 1 Гц) были насыщены, прямоугольны, а значения  $P_c$  отличались незначительно. Во всех случаях для ДДГН наблюдалось типичное, малое, смещение петель гистерезиса, связанное с наличием в кристалле дейтерия. Например, в ДДГН-3 значение внутреннего смещающего поля не превышало 150 В/см. Двойные петли или другие сильные искажения в исследуемых образцах не наблюдались.

В [6] предполагалось, что отсутствие заметного изотопического сдвига  $T_c$  в ДДГН обусловлено наличием одноминимумного потенциала в короткой водородной связи между молекулами глицина O—H—O, и тем самым эта связь не может играть роль триггера при фазовом переходе. Однако проведенные исследования ядерного квадрупольного резонанса  $^{14}\text{N}$  и  $^{17}\text{O}$  в кристалле ДГН [4] указывают на тот факт, что при  $T > T_c$  в ДГН реализуется фазовый переход типа порядок—беспорядок с характерной двухминимумной потенциальной ямой, а основную роль в механизме возникновения полярного состояния играет переориентация диполей  $\text{NH}_3^+$  и  $\text{NO}_3^-$  групп. Малое изотопическое смещение, по-видимому, связано с незначительным изменением характера движения  $\text{NH}_3^+$  групп при замене водорода на дейтерий в кристалле и, кроме того, подтверждает результаты и выводы работ [4, 5, 9] о вкладе групп  $\text{NO}_3^-$  в формирование спонтанной поляризации диглициннитрата.

Авторы благодарят Л. А. Шувалова и А. И. Баранова за интерес к работе и полезные дискуссии, а также Л. И. Красовскую за помощь в проведении масс-спектрометрического анализа.

#### Список литературы

- [1] Pepinsky R., Vedam K., Hoshino S., Okaya Y. // Phys. Rev. 1958. V. 111. N 2. P. 430—432.
- [2] Sato S. // J. Phys. Soc. Jap. 1968. V. 25. N 1. P. 185—201.
- [3] Sato Y. // J. Chem. Phys. 1966. V. 45. N 1. P. 275—282.
- [4] Seliger J., Žagir V., Blinc R., Novak A., Rodin S. V. // Ferroelectrics Lett. 1986. V. 6. N. 6. P. 93—102.
- [5] Баранов А. И., Хасиневич Н. И., Родин С. В. // Кристаллография. 1986. Т. 31. № 3. С. 501—504.
- [6] Ichikawa M. // Ferroelectrics. 1981. V. 39. N 3—4. P. 1033—1036.
- [7] Варикаш В. М., Родин С. В. // Кристаллография. 1979. Т. 24. № 2. С. 383—385.
- [8] Струков Б. А., Савилова З. В., Тараскин С. А., Варикаш В. М. // ФТТ. 1986. Т. 28. № 3. С. 733—738.
- [9] Блинц Р., Жекш Б. Сегнетоэлектрики и антисегнетоэлектрики. М.: Мир, 1975. С. 398.