

ВИСОКОТЕМПЕРАТУРНІ АНОМАЛІЇ ДІЕЛЕКТРИЧНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ СЕГНЕТОЕЛЕКТРИКІВ KN_2PO_4 ТА KD_2PO_4 В УМОВАХ ВСЕБІЧНОГО СТИСНЕННЯ

П.М.Лукач, Г.М.Гуйван

Ужгородський національний університет,
вул. Волошина, 32, Ужгород, 88000
e-mail: optics@univ.uzhgorod.ua

Досліджено температурні залежності діелектричних властивостей сегнетоелектриків KN_2PO_4 та KD_2PO_4 в умовах гідростатичного стиснення при різних частотах вимірювального поля. У високотемпературній області на залежностях $\epsilon(T)$ та $\text{tg}\delta(T)$ виявлені аномалії, які очевидно зумовлені фазовими перетвореннями (ФП) 1-го роду, що відбуваються у включеннях іншої фази.

Кристали KN_2PO_4 та KD_2PO_4 належать до сегнетоактивних сполук із водневим зв'язком із цілим рядом яскраво виражених фізичних властивостей, які зумовлюють їх фундаментальну та прикладну значимість. В даних кристалах у параелектричній фазі багатьма дослідниками спостерігались аномалії діелектричних, оптичних, пружних та ін. властивостей [1–3]. Високотемпературні особливості на температурних залежностях різних фізичних величин інтерпретувались по-різному: то як ФП, що обумовлені обертанням груп H_2PO_4 навколо кристалографічних осей, то змінами, що відбуваються у водневих зв'язках та в групах PO_4 [3–6]. Метою даної роботи було дослідити вплив високих тисків на температурні залежності діелектричних параметрів (ϵ та $\text{tg}\delta$) кристалів KN_2PO_4 та KD_2PO_4 при різних частотах вимірювального поля.

Для експериментальних досліджень використовувались зразки у вигляді паралелепіпедів розмірами $1.5 \times 3.5 \times 1.5$ мм³, які були вирізані із однорідних ділянок кристалічної булі. На попередньо зорієнтовані монокристали наносились електричні контакти, для яких використовувалась срібна паста "Дегусса". Температурні залежності діелектричної проникності ϵ і

тангенса кута діелектричних втрат $\text{tg}\delta$ вимірювались за допомогою мостів змінного струму: на частоті $\nu=1$ МГц на мості E7-12, а на частоті $\nu=1$ кГц на мості P5016. Досліджуваний зразок поміщався в автономну камеру високого тиску, яка дозволяє проводити електрофізичні дослідження в температурному інтервалі від 80 до 500 К та гідростатичного тиску від 0 до 800 МПа. В якості датчика тиску використовувався манганіновий манометр, точність якого становила ± 10 МПа. Температура вимірювалась з точністю ± 0.05 К диференціальною мідь-константовою термопарою.

Температурні залежності діелектричної проникності $\epsilon(T)$ та тангенса кута діелектричних втрат $\text{tg}\delta(T)$ вздовж сторони b кристалів KN_2PO_4 та KD_2PO_4 при атмосферному тиску приведені на рис. 1-2. Для монокристалу KN_2PO_4 в режимі нагрівання ФП із високосиметричної неполярної фази в низькосиметричну полярну фазу відбувається при температурі $T_c^h=122.8$ К, а в режимі охолодження даному фазовому перетворенню відповідає температура $T_c^h=119$ К (див. рис.1). Поряд із низькотемпературними аномаліями $\text{tg}\delta(T)$ для кристалів KDP, у високотемпературній області спостерігається додаткова аномалія із гістерезисом

$\Delta T = T_f^h - T_f^c = 18.2$ К, яка в режимі охолодження має вигляд перегину при $T_f^c = 261.6$ К, тоді як при нагріванні – широкого максимуму при $T_f^h = 279.8$ К. Однак, для даних сполук в цій же температурній області на кривих $\varepsilon(T)$ ніяких аномалій не спостерігається.

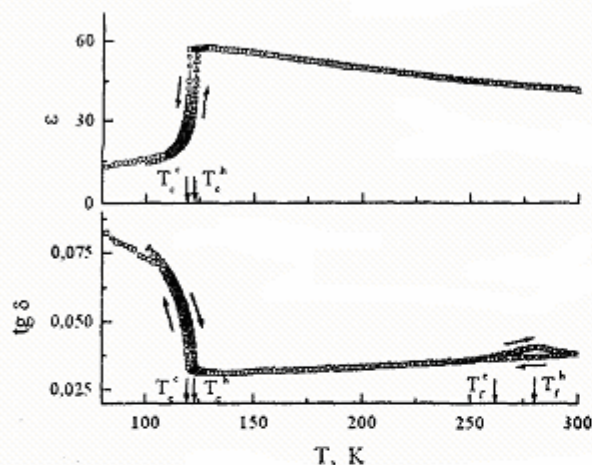


Рис. 1. Температурні залежності ε_b та $\text{tg} \delta$ кристала K_2HPO_4 при $p = p_{\text{атм}}$ та частоті вимірювального поля $\nu = 1$ МГц.

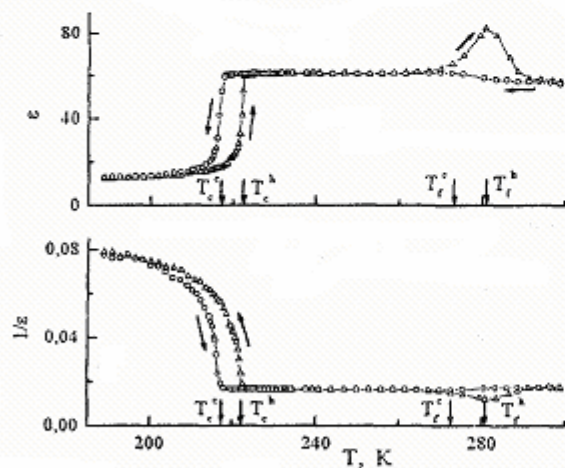


Рис. 2. Температурні залежності ε_b та ε^{-1}_b кристала KD_2PO_4 при $p = p_{\text{атм}}$ та частоті вимірювального поля $\nu = 1$ кГц.

На залежностях $\varepsilon_b(T)$ для кристалів KD_2PO_4 (див. рис. 2) при $T_c^h = 221$ К та $T_c^c = 217$ К спостерігається стрибок, що відповідає сегнетоелектричному ФП. Поряд із низькотемпературними аномаліями

у високотемпературній області виявлено особливості, яка в режимі охолодження при $T_f^c = 272.4$ К має вигляд перегину, а в режимі нагрівання при $T_f^h = 280.8$ К - розмитого максимуму. Величина максимуму діелектричної проникності при температурі $T_f^h = 280.8$ К за величиною більша ніж при сегнетоелектричному ФП, а температурний гістерезис становить $\Delta T = 8.4$ К.

Зміна частоти вимірювального поля приводить до значних трансформацій особливостей в параелектричній фазі. Так, якщо для кристалів K_2HPO_4 та KD_2PO_4 при частоті вимірювального поля $\nu = 1$ кГц аномалії спостерігаються як на кривих $\varepsilon(T)$ так і на кривих $\text{tg} \delta(T)$, то вже на частоті $\nu = 1$ МГц їх видно тільки на залежності $\text{tg} \delta(T)$ (див. рис. 1).

Зростання гідростатичного тиску приводить до подавлення високотемпературних аномалій як для K_2HPO_4 так і для KD_2PO_4 . При $p = 200$ МПа на температурних залежностях діелектричних властивостей в високотемпературній фазі ніяких особливостей вже не спостерігається.

Згідно з [7], в кристалах типу KDP в ролі домішок можуть виступати фосфатні комплекси (HPO_4^{-2} , $\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_8^{-}$, H_3PO_4), які присутні навіть в ретельно очищених розчинах. Окрім цього за припущенням [8] можлива також наявність невеликої концентрації неконтрольованих домішок (Fe^{3+} , Cr^{3+} , Ca^{2+} , Al^{3+}), які створюють локальні деформації, а ті в свою чергу приводять до локальних симетрійних спотворень матриці кристалу.

Отримані результати аномальної поведінки $\varepsilon(T)$ та $\text{tg} \delta(T)$ кристалів K_2HPO_4 та KD_2PO_4 узгоджуються із результатами низькочастотних вимірювань внутрішнього тертя та модуля зсуву [9], які пов'язуються з ФП першого роду із зміною симетрії $\bar{4}2m \rightarrow mm2$, що відбувається у включеннях іншої фази.

Література

1. A.I. Baranov, V.P. Khiznichenko, L.A. Shuvalov, *Ferroelectrics* **100**, 135 (1989).
2. А.Т. Амандосов, И.А. Величко, Л.Н. Рашкович, *Кристаллография* **26**, 2, 406 (1981).
3. J.-H. Park, K.-S. Lee, J.-N. Kim, *J. Korean Phys. Soc.* **32**, S1149 (1998).
4. В.Г. Гофман, М.Д. Ивченкова, А.В. Мищенко, Б.У. Шаймердинов, *Кристаллография* **22**, 5, 1107 (1977).
5. С.А. Гриднёв, В.И. Кудряш, Л.А. Шувалов, *Изв. АН СССР. Сер. физ.* **43**, 8, 1718 (1979).
6. С.А. Гриднёв, А.В. Бирюков, О.Н. Иванов, *ФТТ* **41**, 10, 1848 (1999).
7. Е.И. Суворова, В.В. Клечковская, *Кристаллография* **36**, 3, 729 (1991).
8. E.I. Suvorova, V.V. Klechkovskaya, *Ferroelectrics* **144**, 245 (1993).
9. С.А. Гриднёв, С.А. Кравченко, *ФТТ* **42**, 11, 2074 (2000).

**HIGH-TEMPERATURE ANOMALIES
OF DIELECTRIC PROPERTIES
OF KH_2PO_4 AND KD_2PO_4 FERROELECTRICS
UNDER HYDROSTATIC PRESSURE**

P.M. Lukach, A.M. Guivan

Uzhhorod National University
32 Voloshyna St., Uzhhorod, 88000
e-mail: optics@univ.uzhgorod.ua

The temperature dependences of dielectric properties of KH_2PO_4 and KD_2PO_4 ferroelectrics in under hydrostatic pressure are investigated at different frequencies of the measuring field. At the $\varepsilon(T)$ and $\text{tg}\delta(T)$ dependences the anomalies in the high-temperature range are found which are obviously caused by the first-order phase transformations, taking place in the inclusions of another phase.