

ВПЛИВ ГІДРОСТАТИЧНОГО ТИСКУ НА АНІЗОТРОПІЮ ДІЕЛЕКТРИЧНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ КРИСТАЛІВ KDP

Г.М.Гуйван, П.М.Лукач, О.Г.Сливка, О.І.Герзанич,
В.М.Кедюлич

Ужгородський національний університет, 88000, Ужгород, вул. А.Волошина, 52

Проведено експериментальні дослідження впливу гідростатичного тиску на температурні залежності діелектричної проникності і тангенса кута діелектричних втрат кристалів KH_2PO_4 вздовж різних кристалографічних напрямків при частоті електричного поля 1 МГц. Визначено баричні коефіцієнти зміни енергії тунелювання $d\Omega/dp$ та параметра дипольної взаємодії dJ/dp .

Вступ

Проблема впливу високих тисків на кристалічні речовини охоплює широке коло питань – від фундаментальних задач стійкості та фазових переходів (ФП) до технічних матеріалознавчих використань. У цьому контексті протягом останніх сорока років стійким залишається інтерес дослідників до сегнетоелектричних кристалів з водневими зв'язками сім'ї KH_2PO_4 (KDP). За цей період проведено цілу низку фізико-хімічних досліджень (рентгеноструктурних, діелектричних, калориметричних та ін.) цих кристалів, однак, залишається ряд нерозв'язаних питань. Одним із них є вплив гідростатичного тиску та електричного поля на анізотропію фізичних властивостей кристалів KDP . Такі дослідження могли б дати додаткову інформацію про природу і механізми ФП - полярна-неполярна фаза – в цих сегнетоелектриках.

У роботі [1] описані особливості кристалічної будови кристалів сімейства KDP . Сегнетоелектричний ФП в кристалах KH_2PO_4 із нецентросиметричної тетрагональної структури ($\bar{4}2m$) у ромбічну (mm) є переходом першого роду і відбувається при температурі $T_c=123$ К. Тетрагональна об'ємноцентрована елементарна комірка кристалу KDP містить чотири формульні одиниці. Параметри ґратки при кімнатній температурі та атмосферному тиску складають $a=b=7,452$ Å і $c=6,970$ Å. При пере-

ході в низькотемпературну фазу відбувається видовження елементарної комірки вздовж однієї з діагоналей квадратної основи і скорочення вздовж іншої. Водневі зв'язки є досить сильними і слабо скорочуються при пониженні температури. ФП в кристалах сімейства KDP є типу “лад-безлад”. Для таких сегнетоелектриків температура ФП під дією зовнішнього гідростатичного тиску повинна підвищуватись, тоді як експериментально встановлено її пониження [2]. Це, очевидно, зв'язано з тим, що при ФП відбувається впорядкування протонів в площині (001), що є спусковим механізмом даного ФП, однак виникнення спонтанної поляризації зумовлене зміщенням атомів K , P і O у напрямку, який перпендикулярний до цієї площини. Отже, кристалам KH_2PO_4 також характерні і властивості ФП типу “зміщення”.

Метою даної роботи було дослідити вплив зовнішнього тиску на анізотропію діелектричних властивостей кристалів KH_2PO_4 в околі сегнетоелектричного ФП і експериментально визначити баричні коефіцієнти зміни енергії тунелювання (Ω) та параметра диполь-дипольної взаємодії (J).

Методика

Для експериментальних досліджень використовувались попередньо зорієнтовані зразки розмірами $1,65 \times 3,45 \times 1,75$ мм³.

У якості електричних контактів використовувалась срібна паста. Електрофізичні дослідження кристалів в умовах високих тисків проводились у камері високого тиску, яка дозволяє здійснювати вимірювання діелектричних властивостей кристалів у широкому діапазоні зміни температури (80-500 K) та гідростатичного тиску (0-800 МПа) [3]. Дослідження температурних залежностей діелектричної проникності ε і тангенса кута діелектричних втрат $tg\delta$ проводились за допомогою моста змінного струму E7-12 при частоті поля 1 МГц у динамічному режимі. Температура вимірювалась диференціальною мідь-константановою термопарою з точністю ± 0.05 K. Тиск визначався манганіновим манометром з точністю ± 10 МПа.

Результати

На рис.1 приведено температурні залежності поперечної та поздовжньої діелектричної проникності $\varepsilon(T)$ і тангенса кута діелектричних втрат $tg(\delta)$ у режимі нагрівання кристала KH_2PO_4 при атмосферному тиску. При температурі фазового переходу $T_c=122,8$ K в даному кристалі має місце аномальна температурна поведінка діелектричної проникності, як вздовж полярного напрямку c , так і вздовж a . Поряд із цим виявлена аномальна поведінка поздовжньої діелектричної проникності в околі температур 90-105 K, що, очевидно, зумовлено перебудовою доменної структури. В області температури ФП 120-135 K на температурній залежності поздовжньої діелектричної проникності спостерігаються два мінімуми. Експериментально встановлено, що в параелектричній фазі кристала при температурі $T=174,8$ K значення поздовжньої та поперечної діелектричної проникності однакові, тобто реалізується ізотропна точка, що раніше було відмічено в роботі [4]. Температурна залежність поздовжньої діелектричної проникності в параелектричній фазі в інтервалі температур $T_c \div T_c + 15$ K відповідає закону Кюрі-Вейсса $\varepsilon^l = \frac{T - T_c}{C_w}$. Постійна Кюрі-Вейсса при атмосферному тиску

становить $C_w = 2,795 \cdot 10^3$ K. На температурній залежності поперечної діелектричної проникності $\varepsilon_a(T)$ при $T^* = 200$ K спостерігається перегиб ($\frac{d^2\varepsilon}{dT^2} = 0$), температурне положення якого дозволяє розрахувати енергію тунелювання протона $\Omega = kT^*$. Між енергією тунелювання Ω та температурою ФП T_c згідно з [1] існує зв'язок у виді

$$\text{th} \frac{\Omega}{2kT_c} = \frac{2\Omega}{J}, \quad (1)$$

де J – параметр дипольної взаємодії. Величина Ω визначається особливостями двох'ямого потенціалу вздовж зв'язку $OH-O$, який є в кристалі KDP найбільш податливим [1]. При атмосферному тиску значення Ω і J , відповідно, складають $2,76 \cdot 10^{-21}$ Дж і $8,244 \cdot 10^{-21}$ Дж, які добре узгоджуються з результатами роботи [1].

У роботі [2] були проведені дослідження впливу тиску на діелектричну проникність кристалів KDP . За результатами цих досліджень була встановлена p, T -діаграма. Однак проведені до цього часу дослідження діелектричних властивостей кристалів KDP при всебічному стисненні здійснювались лише вздовж полярної осі c на частоті вимірювального поля 1 кГц. Результати досліджень впливу зовнішнього тиску на температурну залежність поперечної діелектричної проникності нам не відомі. А такі дослідження дозволили б експериментально відслідкувати баричну залежність енергії тунелювання $\Omega(p)$ та параметра диполь-дипольної взаємодії $J(p)$. У роботі [5] теоретично спрогнозовано, що значення Ω повинно б сильно залежати від тиску.

На рис.2 наведені експериментальні температурні залежності діелектричної проникності та тангенса діелектричних втрат вздовж a і c кристалу KDP при різних значеннях гідростатичного тиску. При дії тиску температура ФП в кристалі KDP знижується з швидкістю $\frac{dT_c}{dp} = -4,6 \cdot 10^{-2} \frac{K}{MPa}$, що зумовлює зсув

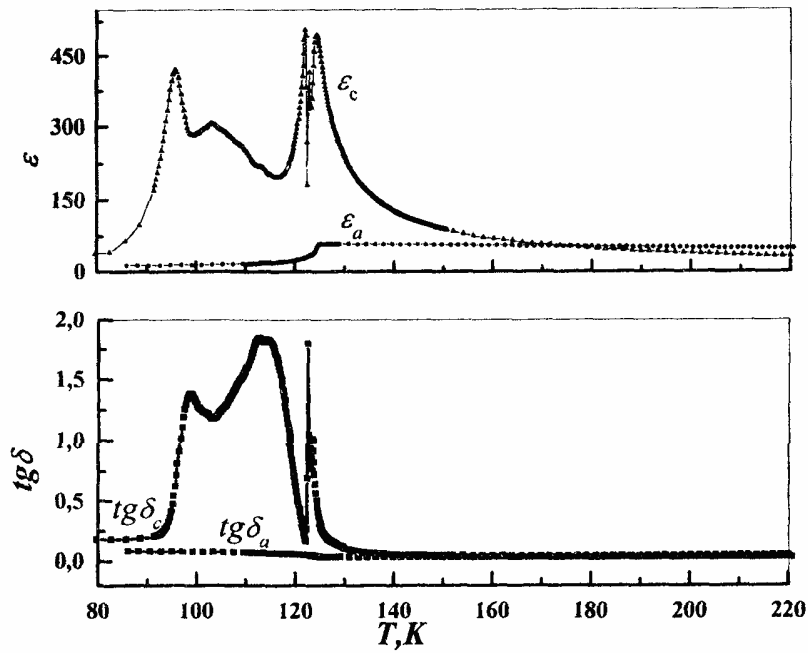


Рис.1. Температурні залежності $\varepsilon(T)$ та $tg\delta(T)$ кристалу KH_2PO_4 у режимі нагрівання при атмосферному тиску.

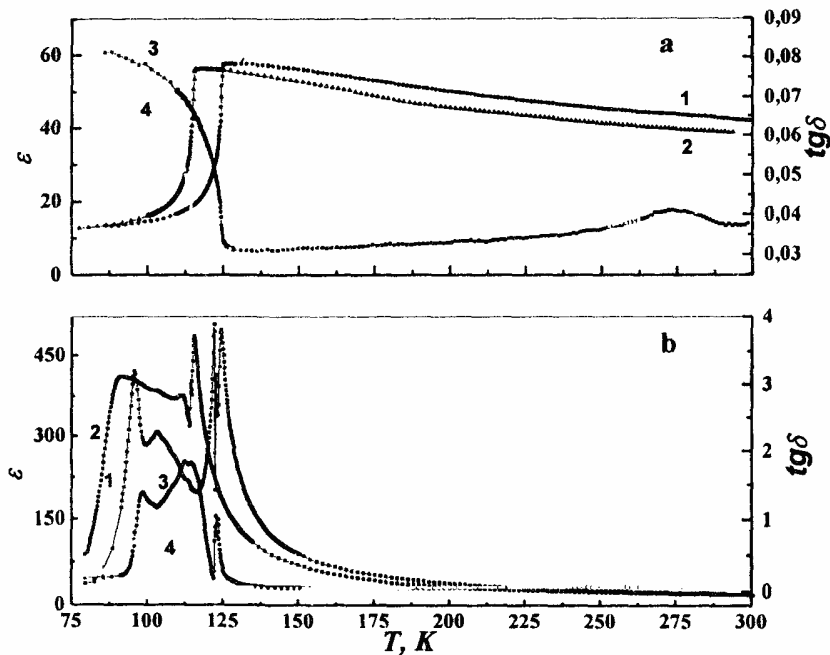


Рис.2. Температурні залежності $\varepsilon(T)$ та $tg\delta(T)$ вздовж осей a і c кристалу KH_2PO_4 при різних значеннях гідростатичного тиску:

- a) 1 - $\varepsilon_a(T)$ при $p=p_{атм.}$; 2 - $\varepsilon_a(T)$ при $p=172$ МПа; 3 - $tg\delta_a$ при $p=p_{атм.}$; 4 - $tg\delta_a$ при $p=172$ МПа.
 b) 1 - $\varepsilon_c(T)$ при $p=p_{атм.}$; 2 - $\varepsilon_c(T)$ при $p=193$ МПа; 3 - $tg\delta_c$ при $p=p_{атм.}$; 4 - $tg\delta_c$ при $p=193$ МПа

аномальних залежностей $\varepsilon(T)$ і $tg\delta$ в області нижчих температур. При цьому проходить певна трансформація цих за-

лежностей.

При збільшенні зовнішнього гідростатичного тиску на температурній залежно-

сті поздовжньої діелектричної проникності $\varepsilon_c(T)$ один із мінімумів в околі температури ФП затискується і має місце провал, що є характерним для ФП “лад-безлад” при високих частотах вимірювальних полів. Одночасно з цим проходить пониження максимальних значень ε_c . Константа Кюрі-Вейсса із збільшенням зовнішнього тиску зменшується з коефіцієнтом $\frac{\partial \ln C_W}{\partial p} = -6 \cdot 10^{-3} \text{ \%}/\text{МПа}$. Поряд із пониженням температури ФП T_c при дії тиску відбувається зменшення температури T^* , що відповідає перегибу на температурній залежності поперечної діелектричної проникності $\varepsilon_a(T)$ і свідчить про зменшення

енергії тунелювання Ω . Так при $p=172 \text{ МПа}$ значення $T_c=115,1 \text{ К}$, а $T^*=160 \text{ К}$. Відповідно $\Omega=2,21 \cdot 10^{-21} \text{ Дж}$ і $J=7,347 \cdot 10^{-21} \text{ Дж}$.

Таким чином, отримані нами результати дозволили експериментально визначити баричні коефіцієнти зміни енергії тунелювання Ω та параметра дипольної взаємодії J для кристалу KH_2PO_4 . Їх значення відповідно становлять

$$\frac{d\Omega}{dp} = -0,32 \cdot 10^{-23} \frac{\text{Дж}}{\text{МПа}} \quad \text{та}$$

$$\frac{dJ}{dp} = -5,22 \cdot 10^{-24} \frac{\text{Дж}}{\text{МПа}}$$

1. М.Лайнс, А.Гласс, Сегнетоэлектрики и родственные им материалы, Мир, Москва, (1981) 375с.
2. G.A.Samara, Ferroelectrics. 71, 161 (1987).
3. Е.И.Герзанич, А.П.Бутурлакин, Д.В.Чепур, В.Э.Юркевич, Б.Н.Ролов, Изд. Латв. у-та им.П.Стучки, Рига, В сб. Ра-

4. Г.А.Смоленский, В.А.Боков, В.А. Исупов, Н.Н.Крайников, Р.Е.Пасынков, М.С.Шур, Сегнетоэлектрики и антисегнетоэлектрики, Наука, Ленинград, (1971) 462с.
5. E.R.Lippincott, R.Schroeder, Journ. Chem. Phys. 23, 1099 (1955).

INFLUENCE OF HYDROSTATIC PRESSURE TO AN ANISOTROPY OF DIELECTRIC PROPERTIES OF KDP CRYSTALS

A.M.Guivan, P.M.Lukach, A.G.Slivka, O.I.Gerzanich, V.M.Kedyulich

Uzhgorod National University, Uzhgorod, 52 Voloshin str. 88000

The influence of hydrostatic pressure on temperature dependences of dielectric permeability and tangent of a angle of dielectric losses of KH_2PO_4 crystals are experimentally explored along different crystallographic directions on frequency of electric field 1MHz. The baric coefficients change of energy tunneling $d\Omega/dp$ and parameter of dipole interaction dJ/dp are spotted.