

Упорядочение протонов и спонтанная поляризация в смешанных кристаллах KDP-ADP

© Л.Н. Коротков

Воронежский государственный технический университет,
394026 Воронеж, Россия
E-mail: l.korotkov@mail.ru

(Поступила в Редакцию 15 мая 2000 г.
В окончательной редакции 28 сентября 2000 г.)

Экспериментально изучены температурные зависимости поперечной диэлектрической проницаемости смешанных кристаллов $K_{1-x}(NH_4)_xH_2PO_4$ ($x \approx 0, 0.04, 0.09, \text{ и } 0.19$) для определения параметра (P_A), характеризующего упорядочение протонов в области сегнетоэлектрического фазового перехода. Сопоставление температурных зависимостей параметра P_A и спонтанной поляризации показало, что во всех исследованных составах появлению спонтанной поляризации предшествует частичное упорядочение протонов. В кристаллах с повышенным содержанием аммония имеет место ослабление влияния решеточной поляризации на упорядочение протонов.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 99-02-17230).

Дигидрофосфат калия (KH_2PO_4) — хорошо известный кристалл семейства KDP [1], в котором с понижением температуры вследствие упорядочения протонов на водородных O–H...O связях реализуется сегнетоэлектрический (СЭ) фазовый переход (ФП). Надежно установлено, что в окрестностях температуры перехода ($T_C \cong 122$ К) протоны преимущественно образуют такие конфигурации, когда два из них находятся либо у верхней части каждого тетраэдра PO_4 , либо у его нижней части. При этом одна из связанных протон-решеточных мод становится нестабильной, приводя к возникновению спонтанной поляризации (P_S) вдоль тетрагональной оси c кристалла. Образовавшиеся при ФП кислород-протонные конфигурации отвечают анти-сегнетоэлектрическому (АСЭ) типу упорядочения дипольных моментов в плоскости ab , перпендикулярной полярной оси. Таким образом, ФП в дигидрофосфате калия может рассматриваться как СЭ и АСЭ одновременно [2].

Важную роль при ФП играет взаимодействие между протонной подсистемой и мягкой решеточной модой, детали которого до настоящего времени остаются предметом дискуссии [1,3,4]. Определенную информацию об особенностях этого взаимодействия можно получить путем сопоставления поведения параметра, характеризующего упорядочение протонов, и спонтанной поляризации (P_S) — величины, линейно связанной с микроскопическими смещениями "тяжелых" ионов.

В качестве объектов для исследований удобно использовать монокристаллы твердых растворов $K_{1-x}(NH_4)_xH_2PO_4$ (KDP-ADP), в которых протоны аммонийных групп, замещающих ионы K^+ , взаимодействуют с кислородом ближайших тетраэдров PO_4 , расстраивая упорядочение "кислородных" протонов [5]. Это приводит к понижению температуры ФП и его полному подавлению при достижении критической

концентрации $x_c \cong 0.20$ [6,7]. Данным обстоятельством можно воспользоваться для изучения взаимосвязи между спонтанной поляризацией и параметром упорядочения протонов при последовательном изменении величины, влияющей на состояние протонной подсистемы. Это и стало целью настоящей работы.

Согласно феноменологической модели [8], рассматриваемой АСЭ, состоящий из двух взаимопроникающих подрешеток, ниже температуры АСЭ перехода в каждой из подрешеток появляются дипольные моменты, равные по величине и направленные таким образом, что их суммарный момент равен нулю. Значения поляризаций этих подрешеток (P_A и P_B соответственно) в случае перехода типа "порядок–беспорядок" пропорциональны параметру упорядочения протонов — величине, равной разности вероятностей пребывания протона в одном из минимумов двухминимумного потенциала O–H...O связи.

Свободная энергия (A) кристалла может быть представлена в виде [8]

$$A = A_0 + f(P_A^2 + P_B^2) + gP_AP_B + h(P_A^4 + P_B^4) + \dots, \quad (1)$$

где A_0 — не зависящая от поляризации подрешетки (P_A или P_B) составляющая свободной энергии, f, g и h — коэффициенты разложения в ряд свободной энергии кристалла.

Выражение, определяющее взаимосвязь между диэлектрической проницаемостью (ε) и поляризацией подрешетки, записывают в следующем виде [1,8]: $[(\varepsilon - 1)\varepsilon_0]^{-1} = \partial^2 A / \partial P_A^2$, где ε_0 — абсолютная электрическая постоянная. Следуя общепринятому предположению, что коэффициенты g и h слабо изменяются с температурой, а $f = q + \lambda(T - T_C)$ в окрестностях T_C , где q и λ — некоторые константы, в условиях слабого

измерительного поля окончательно получим следующее соотношение:

$$P_A = \sqrt{\frac{1}{12\varepsilon_0 h} \left[\frac{1}{\varepsilon(T) - \varepsilon_\infty} - \frac{1}{C}(\Theta - T) \right]}. \quad (2)$$

Здесь $\Theta = T_C - q/\lambda$ и $C = 1/\lambda\varepsilon_0$ — соответственно температура и константа Кюри–Вейсса, а ε_∞ — не зависящая от температуры и параметра R_A составляющая ε .

Таким образом, вид зависимости $P_A(T)$ может быть определен из результатов измерений диэлектрической проницаемости кристаллов.

Для экспериментов были использованы кристаллы KDP-ADP с концентрациями $x \approx 0, 0.04, 0.09$ и 0.19 . Образцы в форме прямоугольных пластин $\sim 6 \times 7 \times 0.7$ мм вырезали из тех же монокристаллов, что и для измерений P_s , проведенных ранее [9]. Electroды на поверхностях образцов, перпендикулярных оси a , создавались путем термического распыления серебра в вакууме.

Образец номинально чистого KDP ($x = 0$) имел форму прямоугольного параллелепипеда $3 \times 3 \times 15$ мм. Electroды в виде полосок шириной ~ 1 мм наносили на все четыре грани наибольшей длины, что давало возможность одновременно проводить измерения диэлектрической проницаемости вдоль полярного и неполярного направлений (ε_{33} и ε_{11} соответственно).

В ходе эксперимента образцы помещали в криостат, где температура изменялась от 20 до 300 К и контролировалась с погрешностью не более ± 0.05 К. Измерения действительной и мнимой компонент диэлектрической проницаемости проводили с применением емкостного моста на частоте 1.59 kHz при амплитуде измерительного поля ~ 0.5 В/см в условиях нагрева (охлаждения) со скоростью ~ 1 К/мин. В окрестностях T_C скорость нагрева уменьшали до ~ 0.1 К/мин, при этом расчетная неравномерность "прогрева" образца не превышала ± 0.005 К. В случае одновременных измерений ε_{33} и ε_{11} кристалла KDP дополнительно использовали второй мост. Амплитуда его измерительного поля составляла 0.2 В/см, а частота — 3 kHz.

Результаты измерений ε_{11} для составов с концентрациями $x \approx 0.04, 0.09$ и 0.19 показаны на рис. 1. Отметим, что зависимости $\varepsilon_{11}(T)$, измеренные в режиме нагрева образца, практически совпадают с соответствующими кривыми, полученными в процессе охлаждения, поэтому последние не показаны на рисунке. Данное обстоятельство позволяет считать наблюдаемые зависимости $\varepsilon_{11}(T)$ равновесными. Наряду с этим проведенные измерения, очевидно, являются квазистатическими, поскольку в ходе экспериментов не наблюдалось аномалий на температурных зависимостях мнимой компоненты диэлектрической проницаемости, свидетельствующих о дисперсии ε_{11} .

Выше T_C в широком интервале температур зависимости $\varepsilon_{11}(T)$ подчиняются закону Кюри–Вейсса: $\varepsilon_{11}(T) = \varepsilon_\infty + C/(T - \Theta)$ с отрицательной, как и в слу-

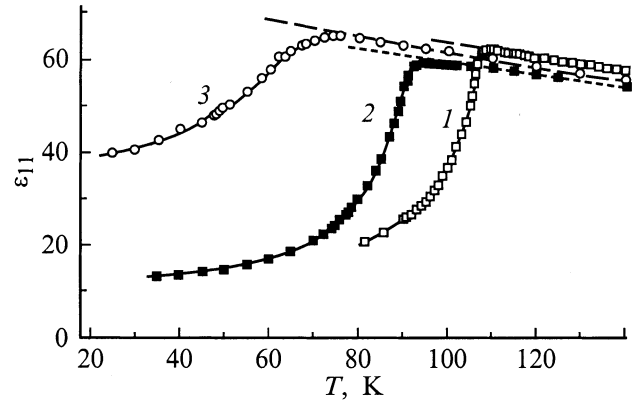


Рис. 1. Температурные зависимости ε_{11} для смешанных кристаллов $K_{1-x}(\text{NH}_4)_x\text{H}_2\text{PO}_4$ с концентрациями $x \approx 0.04$ (1), 0.09 (2) и 0.19 (3). Штриховыми линиями показана аппроксимация зависимостей $\varepsilon_{11}(T)$ законом Кюри–Вейсса.

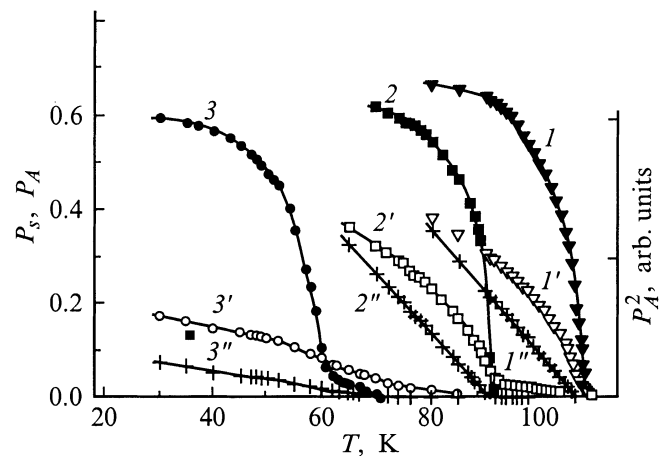


Рис. 2. Температурные зависимости P_s (1–3), P_A (1'–3') и P_A^2 (1''–3'') для составов $K_{1-x}(\text{NH}_4)_x\text{H}_2\text{PO}_4$ с концентрациями $x \approx 0.04$ (1, 1' и 1''), 0.09 (2, 2' и 2'') и 0.19 (3, 3' и 3'').

чае АСЭ дигидрофосфата аммония [11], температурой Кюри–Вейсса.

Наилучшая аппроксимация экспериментальных результатов была достигнута при следующих значениях параметров: $\Theta \cong -235, -240, -251$ К и $C \cong 18\,770, 19\,740, 19\,100$ К соответственно для составов с концентрациями $x \cong 0.04, 0.09$ и 0.19 . Величина $\varepsilon_\infty \cong 8 \pm 2$ для каждого материала.

Используем данные измерений ε_{11} для нахождения в соответствии с формулой (2) температурных зависимостей параметра P_A . Последние вместе с соответствующими зависимостями спонтанной поляризации, полученными ранее [9], представлены на рис. 2 в нормализованном виде.

При нормировании принимали во внимание, что, согласно существующим представлениям [1], в протонированных кристаллах типа KDP вероятность локализации протона в одном из минимумов двухминимумного

потенциала О–Н...О связи всегда меньше единицы вследствие туннельного эффекта. В дейтерированном дигидрофосфате калия (DKDP) туннельный эффект заметно ослаблен и можно ожидать, что при $T \rightarrow 0\text{K}$ вероятность локализации частиц будет близка к единице. Поэтому нормирование осуществлялось относительно спонтанной поляризации и параметра упорядочения протонов (P_s^D и P_A^D соответственно), измеренных для кристалла KDKP в области насыщения этих величин при температурах много ниже T_C .

Численное значение P_s^D взято из [1], значение P_A^D рассчитывали по формуле (2) с учетом результатов диэлектрических измерений [10]. При вычислениях предполагалось, что параметр h слабо зависит от состава.

Отметим, что соотношение (1) предсказывает температурную зависимость поляризации подрешетки следующего вида: $P_A \sim (T_C - T)^{1/2}$ [1,8], что и в самом деле имеет место для составов с концентрациями аммония $x \approx 0.04$ и 0.09 . Это подтверждается линейными зависимостями $P_A^2(T)$ на рис. 2. Таким образом, использование формулы (2) для определения вида зависимости $P_A(T)$ представляется корректным. Отклонение зависимости $P_A(T)$ от закона $(T_C - T)^{1/2}$, имеющее место для кристалла с концентрацией $x \cong 0.19$, по-видимому, связано с существенным размытием фазового перехода в этом составе [11].

Из рис. 2 видно, что для всех исследуемых кристаллов прослеживается определенная корреляция зависимостей $P_A(T)$ и $P_s(T)$, проявляющаяся, в частности, в совпадении участков насыщения при $T \ll T_C$ и участков "быстрого" изменения этих зависимостей в окрестностях соответствующих температур ФП.

Сопоставление величин P_s и P_A для различных составов в области насыщения (обозначим их соответственно P_s^* и P_A^*) показало, что значения как P_s^* , так и P_A^* уменьшаются с ростом x . Причем с увеличением концентрации x величина P_A^* убывает заметно быстрее соответствующей P_s^* .

Примечательно, что относительно большой величине P_s^* в кристалле с концентрацией $x \approx 0.19$ соответствует гораздо меньшее, чем в составах с $x \approx 0.04$ и 0.09 , значение параметра протонного упорядочения. Это означает ослабление влияния "решеточной" поляризации на упорядочение протонов в СЭ составах смешанных кристаллов KDP-ADP с увеличением в них концентрации второго компонента. Данное обстоятельство позволяет объяснить отсутствие в эксперименте термического гистерезиса ε_{11} , притом что существует заметный гистерезис T_C , ε_{33} и P_s , наблюдаемый при циклическом изменении температуры в окрестностях температуры ФП как для объектов исследования [12,13], так и для СЭ составов родственной системы $\text{Rb}_{1-x}(\text{NH}_4)_x\text{H}_2\text{PO}_4$ [14,15].

Можно предположить, что в составах с концентрацией $x \rightarrow x_c$ существенная роль в стабилизации СЭ фазы принадлежит взаимодействиям дипольных моментов, направленных вдоль полярной оси, обуславливающим

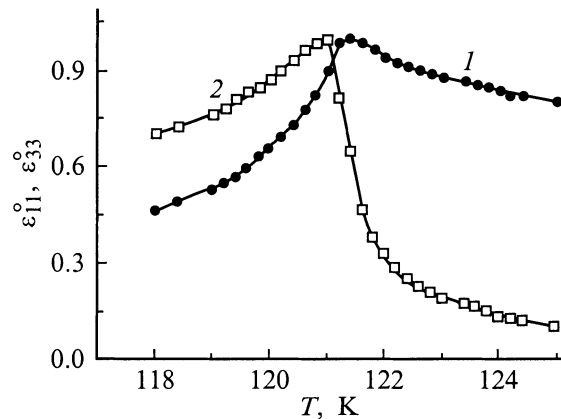


Рис. 3. Температурные зависимости ε_{11}^0 (1) и ε_{33}^0 (2) для кристалла KN_2PO_4 , нормированные относительно их максимальных значений.

конденсацию мягкой оптической моды, как это предсказывается в [4].

С повышением содержания аммония в смешанных кристаллах крутизна спада зависимостей $P_s(T)$ и $P_A(T)$ при приближении к точке фазового превращения снизу уменьшается. Особенно заметно проявляется влияние состава на форму кривых $P_A(T)$, причем во всех случаях параметр P_A становится отличным от нуля при более высоких температурах, чем соответствующий параметр P_s (рис. 2).

Одной из причин, обуславливающих существование ненулевого параметра P_A при $T \gg T_C$ в системах типа KDP-ADP, может являться деформация двухминимумного потенциала водородной О–Н...О связи вследствие воздействия случайных полей [16], присутствие которых связывается с неэквивалентными замещениями ионов K^+ аммонийными группами.

В номинально чистом дигидрофосфате калия указанная причина отсутствует. Вместе с тем упорядочение протонов в KDP, регистрируемое по результатам диэлектрических измерений, наблюдается при температурах несколько выше точки СЭ фазового перехода, соответствующей пику ε_{33} . Это показано на рис. 3, где приведены зависимости $\varepsilon_{11}^0(T)$ и $\varepsilon_{33}^0(T)$, измеренные одновременно в условиях, описанных выше. (Индекс «0» обозначает, что представленные зависимости несколько отличаются от истинных вследствие краевых эффектов, которые могут быть заметными при данной форме образца). Можно записать, что измеренные значения $\varepsilon_{11}^0 \cong \varepsilon_{11} + q\varepsilon_{33}$ и $\varepsilon_{33}^0 \cong r\varepsilon_{11} + \varepsilon_{33}$, где $q > 0$ и $r > 0$ — коэффициенты, определяемые геометрией образца и соотношением между ε_{11} и ε_{33} . Поскольку для KDP [1] $\varepsilon_{11} \sim 10^2 \ll \varepsilon_{33} \sim 10^5$ при $T = T_C$, то вкладом ε_{11} в ε_{33}^0 можно пренебречь. Вместе с тем вклад ε_{33} в измеренную поперечную проницаемость может приводить к искажению формы зависимости $\varepsilon_{11}(T)$ в окрестностях T_C и смещению ее максимума в направлении пика ε_{33} . Тем не менее видно (рис. 3), что максимум ε_{11}^0 находится

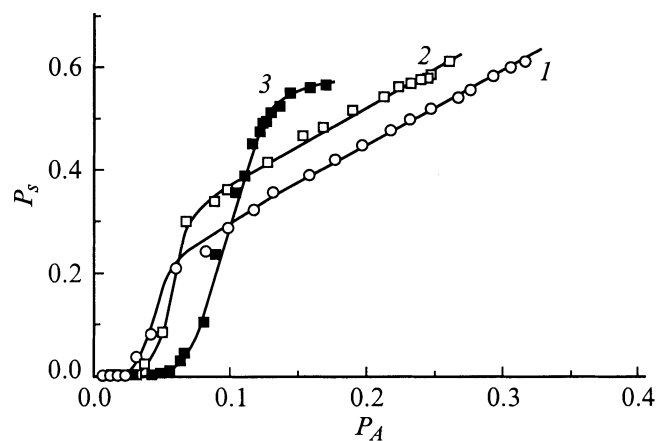


Рис. 4. Зависимости $P_s(P_A)$ для составов $K_{1-x}(NH_4)_xH_2PO_4$ с концентрацией $x \approx 0.04$ (1), 0.09 (2) и 0.19 (3).

приблизительно на 0.5 К выше T_C . Это подтверждает, что СЭ фазовому переходу в кристаллах семейства KDP предшествует частичное упорядочение протонов.

Рассмотрим более подробно, как соотносятся между собой параметры P_s и P_A (рис. 4). При малых значениях параметра упорядочения протонов ($P_A < 0.02-0.05$; $T > T_C$) спонтанная поляризация отсутствует. С дальнейшим возрастанием P_A ($T \leq T_C$) наблюдается быстрое увеличение P_s . Для состава с $x \approx 0.19$ область "быстрого возрастания" спонтанной поляризации заметно шире, чем для кристаллов с концентрацией аммония $x \cong 0.04$ и 0.09 как в координатах P_s-P_A , так и в координатах P_s-T , а зависимость $P_s(P_A)$ достигает насыщения при меньших значениях параметра P_A .

В случае кристаллов с концентрацией $x \cong 0.04$ и 0.09 в узком промежутке значений параметра P_A ($0.03 \leq P_A \leq 0.07$) и температур ($T_C - T \approx 1$ К) имеет место почти скачкообразное возрастание P_s . При значениях параметра $P_A \approx 0.1-0.3$, что соответствует интервалу температур $T_C - T \approx 15$ К, зависимость P_s увеличивается пропорционально P_A (коэффициент пропорциональности $\approx 1.2 \pm 0.1$).

Заметим, что полученные результаты не противоречат существующим представлениям о механизме СЭ фазового перехода в кристаллах группы KDP, согласно которым упорядочивающиеся протоны выполняют роль "спускового механизма", обуславливающего смещения "тяжелых атомов". Вместе с тем видно, что в непосредственной близости от T_C нарушается линейная зависимость между спонтанной поляризацией и параметром протонного упорядочения, постулируемая в ряде моделей (см., например, монографию [1]).

Основываясь на изложенном выше, можно заключить, что в СЭ составах смешанных кристаллов KDP-ADP фазовому переходу предшествует частичное упорядочение протонов, наблюдаемое при температурах несколько выше T_C . Для кристаллов с относительно небольшой концентрацией аммония ($x \leq 0.09$) существует узкий

интервал температур в окрестностях T_C , в котором темп возрастания P_s существенно превосходит темп возрастания параметра протонного упорядочения. Ниже этого интервала в широком диапазоне температур связь между параметром протонного упорядочения и спонтанной поляризацией кристалла близка к линейной. В составах с концентрацией аммония, близкой к критической, имеет место уменьшение протон-решеточной связи.

Автор признателен Р.М. Федосюк за высококачественные монокристаллы KDP-ADP, предоставленные для эксперимента.

Список литературы

- [1] М. Лайнс, А. Гласс. Сегнетоэлектрики и родственные им материалы. Мир, М. (1981). 735 с.
- [2] S. Havlin, E. Litov, E.A. Uehling. Phys. Rev. **B9**, 1024 (1974).
- [3] А.В. Белушкин. Кристаллография **42**, 3, 549 (1997).
- [4] A. Bussmann-Holder, K.H. Michel. Phys. Rev. Lett. **80**, 10, 2173 (1998).
- [5] E. Courtens. Ferroelectrics **52**, 69 (1987).
- [6] I. Ono, T. Hikita, T. Ikeda. J. Phys. Soc. Jap. **56**, 557 (1987).
- [7] S.A. Gridnev, L.N. Korotkov, S.P. Rogova, L.A. Shuvalov, R.M. Fedosyuk. Ferroelectrics Letters **13**, 67 (1991).
- [8] C. Kittel. Phys. Rev. **82**, 729 (1951).
- [9] С.А. Гриднев, Л.Н. Коротков, Л.А. Шувалов, Р.М. Федосюк. Кристаллография **41**, 5, 891 (1996).
- [10] Л.А. Шувалов, И.С. Желудев, А.В. Мнацаканян, Ц.-Ж. Лудупов, И. Фиалла. Изв. АН СССР. Сер. физ. **31**, 1919 (1967).
- [11] Л.Н. Коротков, С.А. Гриднев, Р.М. Федосюк. Кристаллография **44**, 5, 881 (1999).
- [12] S.A. Gridnev, L.N. Korotkov, L.A. Shuvalov. Ferroelectrics **175**, 107 (1996).
- [13] S.A. Gridnev, L.N. Korotkov, L.A. Shuvalov, R.V. Fedosyuk. Ferroelectrics **144**, 157 (1993).
- [14] E. Courtens. Helv. Phys. Acta **56**, 705 (1983).
- [15] S. Amin, R.A. Cowley, E. Courtens. Z. Phys. **B67**, 229 (1987).
- [16] R. Blinc, R. Pirc, B. Tadic, J. Dolinesek. Ferroelectrics **78**, 27 (1988).