

СЕГНЕТОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ И ИОННО-ПРОВОДЯЩИЕ СВОЙСТВА КРИСТАЛЛОВ $KFeFPO_4$

© С.Ю. Стефанович, А.В. Мосунов, В.Б. Калинин

Научно-исследовательский физико-химический институт им. Л.Я. Карпова,
103064 Москва, Россия
(Поступила в Редакцию 30 марта 1996 г.)

При большом сходстве кристаллического строения сегнетоэлектриков-суперионных проводников KFP и КТР первый характеризуется сильно ослабленными нелинейно-оптической активностью, иным типом сегнетоэлектрического фазового перехода (порядок-беспорядок) при несколько возросшей электропроводности. Обсуждается соотношение параметров проводимости в различных температурных интервалах, а также структурная детерминированность анизотропии транспорта ионов калия в $KTiOPO_4$ и $KFeFPO_4$.

Структурный аналог эффективного нелинейно-оптического материала $KTiOPO_4$ (КТР) нецентросимметричное соединение $KFeFPO_4$ (KFP) в течение ряда лет было объектом тщательных рентгенографических исследований [1,2]. Полярная пространственная группа $Pna2_1$ при центросимметричной псевдосимметрии (пр. гр. $Pnan$), а также широкие геометрические возможности для перемещения моновалентных катионов внутри ажурного кристаллического каркаса позволяли ожидать, что в KFP сегнетоэлектрическое упорядочение при низких температурах сочетается с высокой катионной подвижностью при высоких. Обнаруженное при нелинейно-оптических исследованиях порошкообразных образцов KFP в работе [3] исчезновение сигнала второй гармоники вблизи 700 К было воспринято как указание на сегнетоэлектрический переход в центросимметричную парафазу. Настоящее исследование посвящено более детальному исследованию этого превращения на монокристаллах, полученных раствор-расплавным методом.

Имевшие темно-янтарный цвет монокристаллы KFP были ориентированы рентгенографически; их основные формы роста соответствовали установленным ранее для кристаллов $KTiOPO_4$, однако в большинстве случаев наиболее развитой гранью оказывалась {201}. Для диэлектрических исследований из кристаллов были вырезаны пластины, нормали к большим поверхностям которых либо совпадали с направлением (110) (*a*-срез), либо были близки к направлению (001) (*c*-срез). В первом случае площадь пластин составляла 5–6 мм², во втором — около 2 мм² (при толщине соответственно 0.5 и 1 мм). На пластины были нанесены золотые электроды путем вжигания золотосодержащей

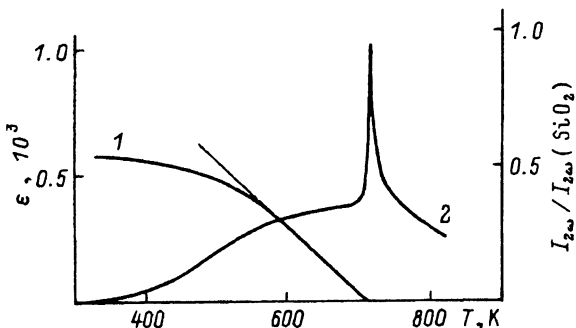


Рис. 1. Интенсивность второй оптической гармоники, измеренная в долях сигнала от кварцевого эталона, для порошкообразного KFeFPO_4 (1) и диэлектрическая проницаемость монокристалла KFeFPO_4 в направлении полярной оси на частоте 1 МГц (2) в зависимости от температуры.

пасты. Измерения диэлектрических и проводящих характеристик проводились при температурах 100–900 К на частотах 1–1000 кГц с помощью приборов Р5083 и Е7–12 в режиме автоматизированного съема данных с помощью компьютера. Температурный интервал между измерениями обычно составлял 0.2 К, а в области фазового перехода не превышал 0.05 К.

Исследования нелинейно-оптических свойств KFeFPO_4 в настоящей работе выполнены методом генерации второй гармоники (ГВГ) на порошках, полученных измельчением кристаллов до дисперсности 3–5 μm . Измеренный по схеме «на отражение» [4] сигнал второй оптической гармоники $I_{2\omega}$ составил при 295 К ~ 0.4 его значения для кварцевого эталона, или около 0.1% величины ГВГ для КТР, что согласуется с данными работ [3,5]. При повышении температуры сигнал ГВГ уменьшается и исчезает вблизи 720 К, указывая на существование при этой температуре фазового перехода второго рода в centrosymmetric состояние. Судя по линейному по температуре закону изменения $I_{2\omega}$ в интервале температур 600–720 К (рис. 1), параметром перехода здесь выступает спонтанная поляризация $P_s = (T_c - T)^{1/2}$, для которой в данных условиях эксперимента справедливо равенство $P_s^2 = I_{2\omega}$ [4]. Подобное поведение температурной зависимости ГВГ ранее наблюдалось ниже T_c для КТР и его ближайших аналогов RbTiOPO_4 и TlTiOPO_4 [4,6], а также многих других соединений того же структурного типа [7].

Диэлектрическая проницаемость ϵ ниже 400 К в направлениях а- и с-осей не превышает 10 и слабо зависит от температуры. При более высоких температурах в направлении оси а наблюдается слабый, а в направлении оси с — сильный рост ϵ , особенно резкий на низких частотах. Подобное поведение ϵ согласуется с представлениями об активизации проводимости по ионам K^+ , для которых, согласно структурным данным [3,8,9], в кристаллическом каркасе типа КТР возможности для миграции особенно благоприятны именно в направлении оси с.

Наряду с зависящими от частоты релаксационными явлениями на зависимостях $\epsilon(T)$ при 720 К наблюдается острый максимум (рис. 1), температура которого от частоты не зависит (рис. 2). Близость температуры максимума к сообщенной в [3] температуре перехода КФР в centrosymmetric состояние, а также характерная для сегнето-

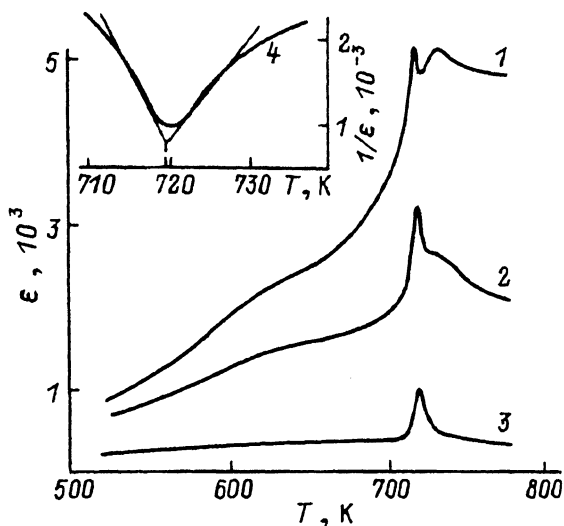


Рис. 2. Диэлектрическая проницаемость с-среза кристалла $KFeFPO_4$ на частотах 50 (1), 100 (2) и 1000 kHz (3) и обратная величина диэлектрической проницаемости на частоте 1000 kHz (4) в зависимости от температуры.

электрического фазового перехода второго рода асимметричная форма аномалии с областями линейной по температуре зависимости $1/\epsilon$ (вставка на рис. 2) позволяют связать эту аномалию с превращением сегнетоэлектрического типа. Величина константы Кюри-Вейсса составляет на частоте 1 МГц $8.8 \cdot 10^3$ К выше температуры Кюри-Вейсса $T_c = 719.5$ К и $4.9 \cdot 10^3$ К ниже этой температуры, что с учетом заметного размытия фазового перехода говорит об удовлетворительном выполнении закона «двойки» и указывает на тип перехода, более близкий превращению порядок-беспорядок, чем смещения. Последнее обстоятельство существенно отличает KFP от KTR, где константа Кюри-Вейсса превышает 10^5 [10] и является типичной для перехода типа смещения. Можно полагать, что в KFP в структурном механизме фазового перехода относительно большую роль играют процессы разупорядочения в подрешетке катионов калия.

Разупорядочение подрешетки моновалентных катионов в структуре типа KTR представляет собой, согласно [8–10], перемещение сначала незначительной, а затем, по мере повышения температуры, все более заметной доли этих катионов из их регулярных позиций в междоузельные, более высокоэнергетические. В кристаллах KFP на низких частотах уже вблизи 300 К на температурных зависимостях тангенса угла диэлектрических потерь наблюдаются аномалии (рис. 3), максимумы которых с ростом частоты измерительного поля закономерно смещаются в сторону высоких температур. В пренебрежении сквозной электропроводностью вблизи комнатной температуры (еще незначительной) для описания аномалии $\text{tg } \delta$ в диэлектрике можно использовать выражение из [11]

$$\text{tg } \delta(\omega, T) = \frac{\omega n L^2 Z^2 / \epsilon_\infty}{kT \left(\frac{\epsilon_s}{\epsilon_\infty} + \frac{\omega^2}{4\nu^2} e^{2W/kT} \right)} \frac{e^{W/kT}}{2\nu},$$

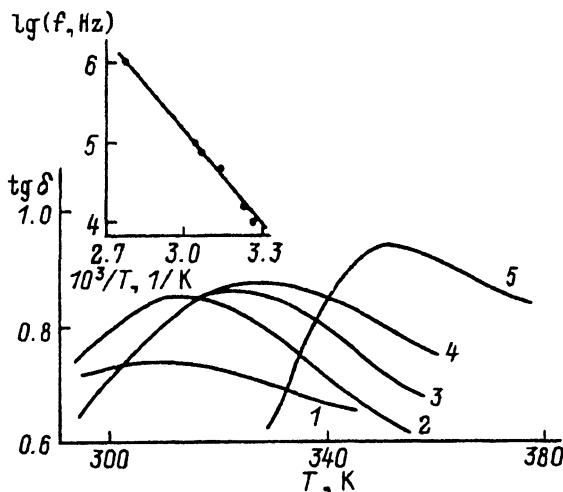


Рис. 3. Температурные зависимости тангенса угла диэлектрических потерь для *c*-среза кристалла KFeFPO_4 на частотах 10 (1), 20 (2), 70 (3), 100 (4) и 1000 кГц (5). На вставке — соответствующая им взаимозависимость обратной температуры максимума $\text{tg } \delta$ и частоты измерительного поля.

где W — энергетический барьер между двумя позициями иона в канале проводимости, ν — частота «попыточных» колебаний иона, ω — частота внешнего поля, n — количество мобильных ионов, Z — их заряд, L — расстояние между позициями, разделенными барьером W , ϵ_s и ϵ_∞ — диэлектрические проницаемости кристалла на нулевой и бесконечно большой частоте соответственно. Отыскание экстремума по температуре для $\text{tg } \delta$, выполненное при условии низких температуры и частоты ($\omega/\nu \ll 1$ и $\omega/kT \gg 1$), определяет температуру максимума $\text{tg } \delta$ (T_{max}) при заданной частоте поля ω

$$\lg \frac{2\nu}{\omega} = \frac{W}{kT_{\text{max}}}$$

Соответствующие экспериментальные данные, представленные для *c*-среза KFP на вставке к рис. 3, наилучшим образом согласуются с использованной моделью при величине потенциального барьера для перемещения иона в направлении (001) $W = 0.88 \text{ eV}$.

Температурные и частотные зависимости электропроводности в кристалле KFP близки к полученным ранее для кристаллов КТР [10,12]. При относительно низких температурах (ниже 600 К) существование сильной частотной зависимости электропроводности указывает на доминирование релаксационных процессов, обсуждавшихся выше; при более высоких температурах проводимость σ (рис. 4) подчиняется закону типа закона Аррениуса

$$\lg \sigma T = -E/kT,$$

где k — постоянная Больцмана, E — энергия активации проводимости.

Температурные зависимости электропроводности на частотах 1–100 кГц в точке сегнетоэлектрического превращения при 720 К име-

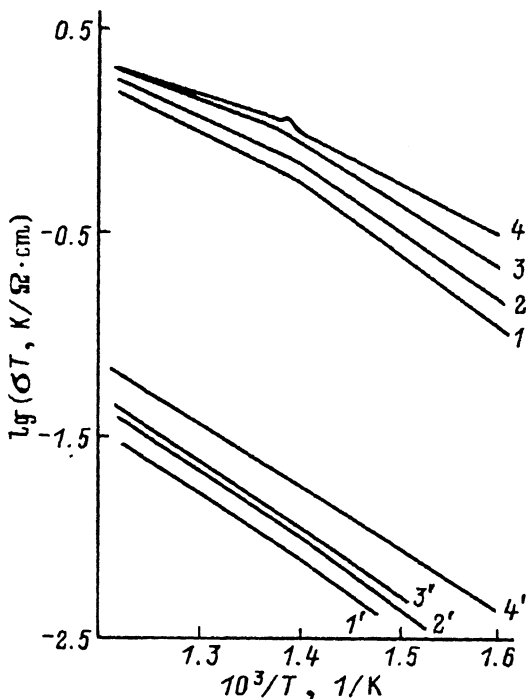


Рис. 4. Электропроводность кристалла KFeFPO_4 на частотах 1 (1, 1'), 10 (2, 2'), 100 (3, 3') и 1000 кГц (4, 4') соответственно для с- и а-срезов.

ют излом. На частоте 1 МГц этот излом сопровождается еще и аномалией в виде максимума, наблюдаемого на той же частоте и для других сегнетоэлектриков-супериоников семейства КТР [10,13]. Природа максимума связана, вероятно, с резонансным вкладом в проводимость заряженных доменных стенок. Энергия активации проводимости E в направлении осей с и а составляет соответственно 0.27 и 0.56 eV выше T_c , а ниже T_c ее значения равны 0.49 и 0.59 eV. Характерное для сегнетоэлектриков-ионных проводников [10] уменьшение энергии активации проводимости выше T_c является следствием «сглаживания» потенциального рельефа вдоль канала проводимости в результате повышения симметрии каркаса при переходе в более симметричную фазу.

Значение энергии активации вдоль оси с при $T < T_c$ (0.49 eV), полученное из данных по проводимости, оказалось существенно меньше энергии перескока иона $W = 0.88$ eV, найденной из данных по диэлектрической релаксации при более низкой температуре. Расхождение указанных величин становится понятным с учетом того, что при низких температурах W характеризует процесс миграции небольшого числа невзаимодействующих между собой ионов. С ростом числа мобильных ионов при повышении температуры их перемещения становятся более скоррелированными, чему способствует формальное отсутствие вакансий в калиевой подрешетке во всех стехиометрических соединениях семейства КТР. Значительная величина энергии корреляции, определяемая как разность между W и E и составляющая около 0.4 eV, служит весомым доводом для классификации КФР как суперионного проводника.

Анизотропия проводимости, достигающая в кристаллах КТР $10^3 - 10^4$ [10,12], в случае КФР не превышает полутора порядков исключительно за счет возрастания проводимости в неполярном направлении. Улучшение условий для миграции катионов K^+ перпендикулярно оси c в КФР по сравнению с КТР согласуется также и с меньшим значением энергии активации, достигающим в последнем случае 1.37 и 1.69 eV для a - и b -направлений соответственно [12]. Структурной предпосылкой для снижения энергетических барьеров в КФР при перемещении K^+ вдоль указанных кристаллографических направлений служит расширение наиболее «узкого» места между двумя октаэдрическими полиэдрами в кристаллическом каркасе при увеличении размеров самих октаэдров вместе с увеличением радиуса R находящихся внутри них ионов катионов ($R_{Fe} > R_{Ti}$). На ионной проводимости вдоль оси c отмеченное обстоятельство практически не сказывается, так как, согласно [3], катионный транспорт в этом направлении в соединениях структурного типа КТР лимитируется «узким» местом между двумя тетраэдрами PO_4 .

Список литературы

- [1] Е.Л. Белоконева, О.В. Якубович, В.Г. Цирельсон, В.С. Урусов. Кристаллография **31**, 5, 1129 (1990).
- [2] Е.Л. Белоконева, О.В. Якубович, В.Г. Цирельсон, В.С. Урусова. Неорганические материалы **26**, 3, 595 (1990).
- [3] S.Yu. Stefanovich, B.V. Mill, E.L. Belokoneva. *Ferroelectrics*. In press (1996).
- [4] S.Yu. Stefanovich. *Europ. Conf. on Lasers and Electro-Optics*. Amsterdam. The Netherlands (Aug. 28–Sept. 2, 1994). Technical Programme. Extended Abstracts. p. 249–250.
- [5] G.D. Stucky, M.L.F. Phillips, T.E. Gier. *Chemistry of materials* **1**, 492 (1989).
- [6] В.И. Воронкова, С.Ю. Стефанович, В.К. Яновский. *Квантовая электроника* **15**, 4, 752 (1988).
- [7] Б.В. Милль, С.Ю. Стефанович, А.В. Буташи. *Кристаллография* **36**, 6, 1481 (1991).
- [8] Е.Л. Белоконева, Б.В. Милль. *ЖНХ* **39**, 3, 355 (1994).
- [9] Е.Л. Белоконева, Б.В. Милль. *ЖНХ* **39**, 3, 363 (1994).
- [10] С.Ю. Стефанович. *Ионная и суперионная проводимость в сегнетоэлектриках*. НИИТЭХИМ. М. (1989). 78 с.
- [11] И.С. Желудев. *Физика кристаллических диэлектриков*. Наука. М. (1968). 463 с.
- [12] S. Furuzawa, H. Hayasi, Y. Ishibashi, A. Miyamoto, T. Sasaki. *J. Phys. Soc. Jap.* **61**, 1, 183 (1993).
- [13] S.Yu. Stefanovich, B.V. Mill, A.V. Butashin. *Ferroelectrics* **144**, 1/2, 237 (1993).