

Получение, структура и диэлектрические свойства фрактальных агрегатов KN_2PO_4

© И.В. Золотухин, С.В. Спицина, Л.И. Янченко, Л.Н. Коротков

Воронежский государственный технический университет,
394026 Воронеж, Россия

E-mail: paul@zolot.vrn.ru

(Поступила в Редакцию 8 апреля 1999 г.)

Получены макроскопические фрактальные агрегаты $\text{KN}_2\text{P}_2\text{O}_7$ (KDP) размером до $500 \mu\text{m}$. Фрактальная структура образуется путем выделения из пересыщенного водного раствора частиц KDP в условиях градиента температур и последующей реализации механизма диффузионно-ограниченной агрегации. Проведенный электронно-микроскопический анализ показал, что фракталы сформированы преимущественно из кристалликов тетрагональной модификации с размерами $\sim 1 \mu\text{m}$. В диапазоне температур 80–300 К измерена диэлектрическая проницаемость (ϵ) фрактального KN_2PO_4 . Обнаружена характерная аномалия на зависимости $\epsilon(T)$ в окрестностях 122 К, свидетельствующая о сегнетоэлектрическом фазовом переходе. Абсолютное значение ϵ существенно меньше компонент ϵ_{11} и ϵ_{33} монокристаллического KN_2PO_4 .

В последнее время все возрастающий интерес со стороны физиков вызывают твердотельные конденсированные среды с фрактальной структурой. Интерес вызван тем, что твердое тело, образованное в условиях диссипации энергии и самоорганизации, приобретает целый ряд необычных свойств, которые часто невозможно получить, используя традиционные способы формирования структуры вещества. Уже получены и исследованы некоторые физические свойства фрактальных агрегатов (ФА) ряда металлов [1–3], углерода [4] и неорганических соединений [5–6]. Обсуждалась природа поверхностных фрактальных образований у сегнетоэлектрических кристаллов с размытым фазовым переходом [7]. Вместе с тем формирование и изучение физических свойств фрактальных структур, образованных на основе полярных диэлектриков, до сих пор не предпринималось. Поэтому цель данной работы — получение, исследование структуры и диэлектрических свойств ФА на основе сегнетоэлектрического материала.

В качестве исходного материала для получения ФА использовался дигидрофосфат калия (KN_2PO_4), являющийся в кристаллическом состоянии сегнетоэлектриком, физические свойства которого в значительной мере изучены [8]. Кроме того, это соединение хорошо растворяется в воде, что упрощает технологию получения фрактальных агрегатов. Для получения фракталов использовался насыщенный раствор KN_2PO_4 в дистиллированной воде, который нагревался до кипения (растворимость 0.8 г/мл). В нагретый раствор помещалась полированная пластина кремния с высотой неровностей, не превышающих 10 нм. Образование фрактальных структур KDP осуществлялось в процессе охлаждения раствора в течение 1–1.5 часов с $T \approx 373 \text{ K}$ до комнатной температуры.

Процесс формирования фрактальной структуры KN_2PO_4 происходит следующим образом. Растворимость KN_2PO_4 в воде увеличивается при нагреве до точки кипения, поэтому при охлаждении раствор становится

пересыщенным и начинается конденсация избыточного количества молекул KN_2PO_4 , из которых формируются кластеры с упорядоченной кристаллической структурой. В условиях градиента температур в объеме жидкости начинается агрегация кластеров в образование пористых, рыхлых структур, которые осаждаются на стенках сосуда и подложках, помещенных в раствор. Процесс образования таких структур осуществляется путем реализации механизма диффузионно-ограниченной агрегации [9].

Структуру этих образований изучали с помощью оптического, растрового и электронного микроскопов. Диэлектрические измерения проводили на образцах, полученных из материала ФА путем прессования, в форме прямоугольных параллелепипедов ($\sim 10 \times 10 \times 0.1 \text{ mm}^3$), к большим сторонам которых прикладывали медные электроды. Образцы помещали в криостат, где температура изменялась от 80 до 300 К и контролировалась с погрешностью не более $\pm 0.3 \text{ K}$. Измерение диэлектрической проницаемости (ϵ) образца проводили на частоте 1.59 kHz местовым методом.

Полученные картины фрагмента одного из макроскопических фракталов размеров до $500 \mu\text{m}$ представлены на рис. 1. Видно, что фрактальный агрегат состоит из изогнутых спиральных ветвей, некоторая часть которых может заканчиваться разветвлением в виде веера. Для различных ФА фрактальная размерность, рассчитанная методом сеток, $D = (1.40 - 1.72) \pm 0.01$. Подобного типа и размеров ФА KN_2PO_4 получены также на поверхности свежесколотого флогопита и полированной фольги алюминия.

Структура поверхности фракталов KDP, полученных на кремниевой подложке, представлена на рис. 2. Видно, что ФА имеют столбчатую структуру со средней высотой $13 \mu\text{m}$. По мере удаления от центра агрегата к краям его высота уменьшается с ~ 20 до $\sim 5 \mu\text{m}$ на периферийных участках фрактала. Наблюдения показали, что при меньших временах осаждения (до 1 часа) образуются более рыхлые фракталы с меньшей размерностью ($D = 1.40$) и

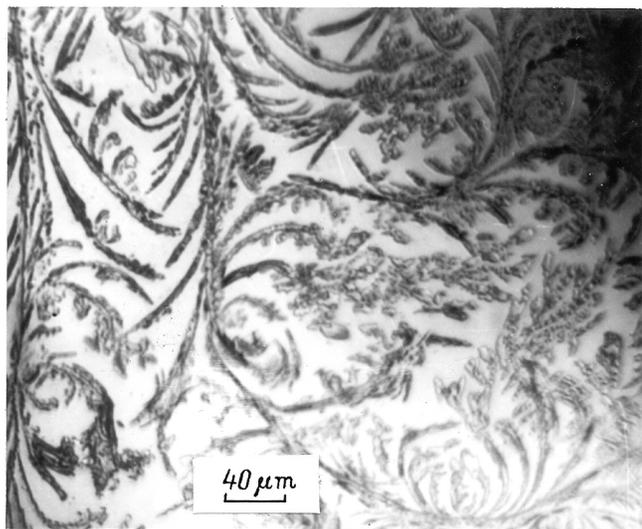


Рис. 1. Фрактальные агрегаты KDP, полученные при осаждении из раствора на кремниевую подложку.

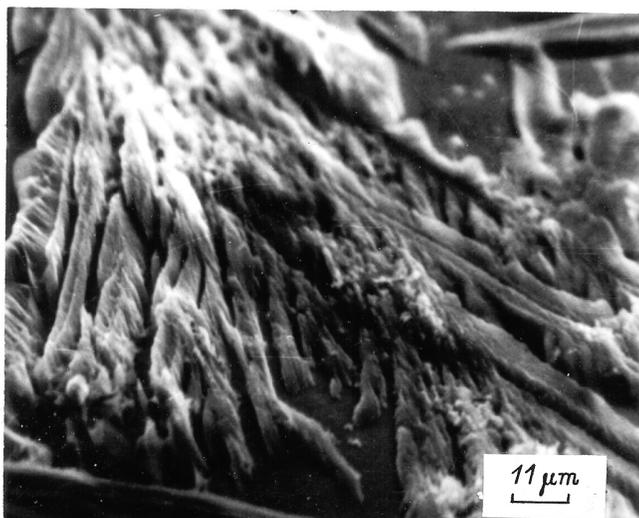


Рис. 2. Поверхностная структура одной из ветвей фрактального агрегата KDP.

небольшой высотой. При увеличении времени осаждения ФА становится более развитым, ветвистым ($D = 1.72$), и соответственно увеличивается его высота. Формирование структуры фрактала завершается при значениях D , близких к 2.

Чтобы определить микроскопическую структуру полученных ФА, выращивались фракталы на медной сеточке, служащей в качестве объекта-держателя в электронном микроскопе. В результате электронно-микроскопического исследования фрактальных структур KDP обнаружено наличие двух кристаллических фаз. Первая фаза (электроннограмма на рис. 3) представляет собой кристаллы тетрагональной модификации KDP размером $\sim 1 \mu\text{m}$ и составляет примерно 95% всего

объема. Вторая фаза — это моноклинная модификация KDP, которая представлена фрагментарно в небольшом количестве (5%). Величина кристалликов $\sim 0.1 \mu\text{m}$. Таким образом, фрактальная структура формируется из кристалликов KDP двух различных типов, размеры которых различаются на порядок.

Результаты измерения диэлектрической проницаемости представлены на рис. 4. Видно, что с понижением температуры ϵ возрастает вплоть до температуры 122 К, при которой наблюдается резкий пик ϵ . Положение пика соответствует температуре сегнетоэлектрического фазового перехода T_C в монокристаллическом KDP [8]. Выше T_C в интервале 122–150 К зависимость $\epsilon(T)$ удовлетворительно описывается законом Кюри–Вейса

$$\epsilon = \epsilon_{\infty} + \frac{C}{T - \Theta},$$

где $\epsilon_{\infty} = 3$ — не зависящая от температуры составляющая ϵ , $C = 180 \text{ К}$ и $\Theta = 50 \text{ К}$ — соответственно постоянная и температура Кюри–Вейса.



Рис. 3. Электроннограмма фрактальных образований KDP.

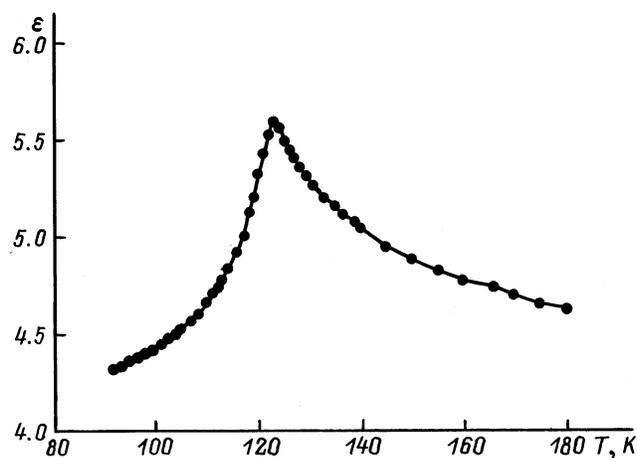


Рис. 4. Температурная зависимость диэлектрической проницаемости фракталов KDP.

Результаты диэлектрических измерений однозначно свидетельствуют о наличии сегнетоэлектрического фазового перехода в объекте исследования или по крайней мере в отдельных его фрагментах. Абсолютное значение диэлектрической проницаемости как при температурах существенно удаленных, так и при температурах, близких к T_C , составило величину, на 2 порядка меньшую по сравнению со значением компонент ϵ_{11} и ϵ_{33} для монокристаллического KDP. Столь малая величина диэлектрической проницаемости фрактального агрегата обусловлена мелкодисперсностью и разориентировкой структурных составляющих.

Таким образом, в настоящей работе впервые получены ФА на основе сегнетоэлектрика, элементами структуры которого являются кристаллиты тетрагональной (95%) и моноклинной (5%) модификаций KDP с размерами соответственно ~ 1 и $0.1 \mu\text{m}$. В кристаллитах тетрагональной модификации имеет место сегнетоэлектрический фазовый переход при 122 К,

Список литературы

- [1] J.M. Gomer-Rodrigues, A.M. Baro, L. Vazquer, R.C. Salvazza, J.M. Vara, A.J. Arvia. *J. Phys. Chem.* **96**, 1, 347 (1992).
- [2] J. Deng, Q.Y. Long, F. Ye, J. Jiang, C.W. Lung. *J. Phys. D: Appl. Phys.* **29**, 2671 (1996).
- [3] И.В. Золотухин, А.Б. Суходолов, А.С. Андреевко, Н.В. Тристан. *Письма в ЖЭТФ* **66**, 8, 556 (1997).
- [4] И.В. Золотухин, Ю.В. Соколов. *Письма в ЖТФ* **23**, 13, 71 (1997).
- [5] J. Zhang. *Phys. Rev.* **B41**, 13, 9614 (1990).
- [6] J.Z. Zhang, C.H. Zhang, H.D. Li. *J. Phys.: Condens. Matter.* **4**, 15, 245 (1992).
- [7] В.А. Исупов. *ФТТ* **40**, 7, 1305 (1998).
- [8] М. Лайнс, А. Гласс. *Сегнетоэлектрики и родственные им материалы*. Мир, М. (1981). 735 с.
- [9] S.R. Forrest, T.A. Witten. *J. Phys. A: Math. Gen.* **12**, 5, 109 (1979).