

УДК 537.226  
© 1991

## ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КРИСТАЛЛА $\alpha$ - $\text{KIO}_3 \cdot \text{HIO}_3$ В ОБЛАСТИ СЕГНЕТОЭЛЕКТРИЧЕСКОГО ФАЗОВОГО ПЕРЕХОДА

Д. Ф. Байса, А. И. Барабаш, А. А. Строкач, А. И. Шанчук

Исследованы температурные и полевые зависимости диэлектрической проницаемости  $\epsilon$  и потерь сегнетоэлектрического кристалла  $\alpha$ - $\text{KIO}_3 \cdot \text{HIO}_3$  в области фазового перехода (ФП) второго рода. Показано, что полидоменное состояние сегнетоэлектрического кристалла обуславливает отклонение температурной зависимости  $\epsilon(T)$  от закона Кюри—Вейсса в сегнетофазе. Для объяснения экспериментальных результатов предложен теоретический подход, учитывающий вклады в  $\epsilon$  от доменов разной полярности, находящихся в электрическом поле. Результаты теоретического анализа имеют общий характер, что позволяет применить их для интерпретации аналогичных свойств других сегнетоэлектриков, например кристаллов группы дигидрофосфата калия (KDP).

Среди известных полиморфных состояний кислого йодата калия  $\text{KIO}_3 \cdot \text{HIO}_3$  интересной особенностью  $\alpha$ -модификации кристалла является сегнетоэлектрический ФП второго рода при температуре  $T_c = 223$  К (возможное изменение симметрии  $P 2_1/c \rightarrow P 2_1$  [1]). Исследованы температурная [2] и барическая (при 77 К) [3] зависимости параметров спектра ЯКР  $^{127}\text{I}$ , фазовая  $P$ — $T$  диаграмма [4] кристалла. В то же время экспериментальные исследования диэлектрических свойств бийодата калия, за исключением [1], не проводились.

Цель настоящей работы состояла в экспериментальном и теоретическом исследовании температурных и полевых (от напряженности переменного  $E_{\sim}$  и постоянного  $E_{\sim}$  электрических полей) зависимостей диэлектрической проницаемости и потерь в кристалле  $\alpha$ - $\text{KIO}_3 \cdot \text{HIO}_3$ .

### 1. Методика и результаты эксперимента

Измерения выполнены на полидоменных образцах с напыленными серебряными электродами (поверхности электродов перпендикулярны кристаллографической оси [010] кристалла). Толщина образцов  $\sim 0.5$  мм, площадь электродов  $\sim 2 \div 5$  мм<sup>2</sup>. Диэлектрическая проницаемость  $\epsilon$  и тангенс угла диэлектрических потерь  $\text{tg } \delta$  измерялись с помощью моста переменного тока Р5066 на частоте 1 кГц. Исследования температурной зависимости диэлектрических параметров в интервале температур 70—300 К проводились при средней скорости понижения температуры образца 0.2 град/мин. Погрешность измерения температуры после ее стабилизации ( $\sim 5$  мин) не превышала  $\pm 0.1$  К.

На рис. 1 представлены температурные зависимости диэлектрической проницаемости  $\epsilon$  и диэлектрических потерь  $\text{tg } \delta$  для одного из исследованных образцов  $\alpha$ - $\text{KIO}_3 \cdot \text{HIO}_3$  в интервале температур 70—240 К. Напряженность  $E_{\sim}$  измерительного поля составляла 10 В/см.

Температура  $T_c$  ФП, которая определялась по зависимости  $\epsilon^{-1}(T)$ , равна  $219.3 \pm 0.7$  К. В параэлектрической фазе кристалла  $\epsilon(T)$  подчиняется закону Кюри—Вейсса. Константа Кюри—Вейсса имеет значение

$13460 \pm 770$  К и по порядку величины занимает промежуточное положение между значениями этой константы, характерными для сегнетоэлектриков типа «порядок—беспорядок» ( $\sim 10^3$  К) и типа «смещения» ( $\sim 10^5$  К).

Поведение  $\epsilon(T)$  в сегнетоэлектрической фазе кристалла  $\alpha\text{-KIO}_3 \cdot \text{HIO}_3$  существенно отклоняется от предсказаний феноменологической теории. Вместо ожидаемого при  $T < T_c$ , характерного для ФП второго рода спада  $\epsilon$  наблюдаются в широком интервале температур  $\Delta T \sim 100$  К аномально высокие значения диэлектрической проницаемости: в максимуме  $\epsilon$  имеет величину  $\sim 5.5 \cdot 10^4$ , а при  $T = 70$  К  $\epsilon = 300$ .

Диэлектрические потери с понижением температуры в области ФП возрастают более чем на два порядка. В интервале температур  $\Delta T = 190 - 100$  К  $\text{tg } \delta$  изменяется мало, оставаясь на уровне  $\sim 0.3$ . Относительно быстрый спад  $\text{tg } \delta$  происходит при  $T < 100$  К.

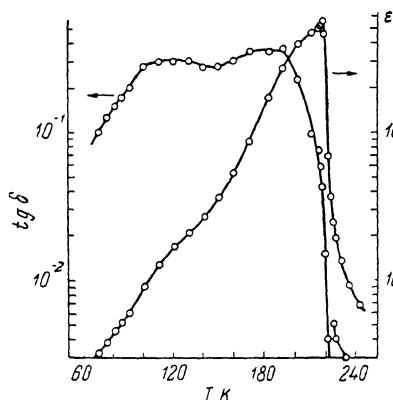


Рис. 1. Температурные зависимости диэлектрической проницаемости  $\epsilon$  и потерь  $\text{tg } \delta$  кристалла  $\alpha\text{-KIO}_3 \cdot \text{HIO}_3$ .  $T_c = 219.3$  К.

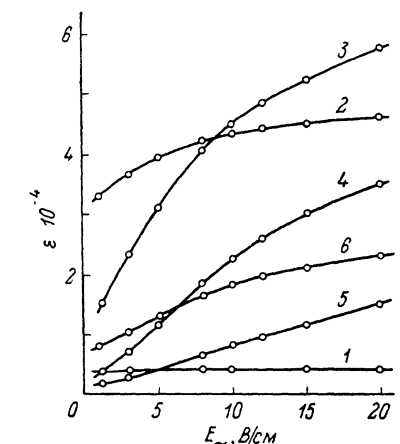


Рис. 2. Зависимость диэлектрической проницаемости от напряженности измерительного электрического поля при  $T = 222$  (1), 214.8 (2), 213 (3), 190 (4), 170 (5), 214.8 К (6).

На рис. 2 представлены зависимости  $\epsilon$  от напряженности  $E_{\sim}$  измерительного поля, исследованные при различных температурах. В параэлектрической фазе кристалла при  $T = 222$  К диэлектрическая проницаемость практически не зависит от  $E_{\sim}$  (кривая 1) в исследованном интервале значений напряженности поля. При  $T < T_c$  вблизи ФП зависимость  $\epsilon(E_{\sim})$  обнаруживает нелинейный характер (кривые 2, 3). С понижением температуры влияние поля  $E_{\sim}$  на величину  $\epsilon$  уменьшается, зависимость  $\epsilon(E_{\sim})$  близка к линейной (например, кривая 5, полученная при 170 К).

Экспериментальные зависимости (рис. 2)  $\epsilon(E_{\sim})$  исследованы в следующей временной последовательности: 1) (222 К)  $\rightarrow$  2) (214.8 К)  $\rightarrow$  3) (213 К)  $\rightarrow$  4) (190 К)  $\rightarrow$  5) (170 К)  $\rightarrow$  6) (214.8 К). Кривая 6 получена после плавного повышения температуры образца от 170 до 214.8 К. Интервал времени между получением кривых 2 и 6 равен примерно 3 ч. Форма зависимости  $\epsilon(E_{\sim})$  практически не изменилась при этом, а величина диэлектрической проницаемости уменьшилась почти вдвое.

Влияние постоянного электрического поля смещения  $E_{\sim}$  на  $\epsilon(T)$  показано на рис. 3 ( $E_{\sim} = 8.5$  В/см). Практически полное подавление диэлектрической аномалии наблюдается в поле  $E_{\sim} = 3$  кВ/см (кривая 5). Характерной чертой поведения  $\epsilon(T)$  в поле смещения являются уменьшение  $\epsilon$  в узкой области температур вблизи  $T_c$ , образование локального минимума  $\epsilon(T)$  и «проявление» при  $T_c$  аномалии  $\epsilon(T)$ , характерной для ФП второго рода. По мере увеличения  $E_{\sim}$  минимум  $\epsilon(T)$  углубляется, расширяется и смещается в сторону низких температур. В интервале температур

160—220 К возрастанию  $E_-$  до 3 кВ/см приводит к снижению диэлектрических потерь почти на порядок.

Обнаруженные в  $\alpha\text{-KIO}_3 \cdot \text{HIO}_3$  аномалии диэлектрических свойств, а именно: отклонение  $\epsilon(T)$  от закона Кюри—Вейсса в сегнетоэлектрической фазе кристалла, аномальный характер зависимости  $\epsilon(T, E_-)$ , временная зависимость  $\epsilon$ , наблюдались ранее в некоторых полидоменных сегнетоэлектриках, в частности в кристаллах группы KDP [5, 6]. Эти аномалии свидетельствуют о полидоменном состоянии исследуемых кристаллов с характерной динамикой доменных границ. Важно отметить, что зависимость  $\epsilon(T, E_-)$  в случае кристаллов группы KDP не получила теоретической интерпретации, хотя бы качественно согласующейся с экспериментом,

Для описания наблюдаемых особенностей диэлектрических свойств мы предлагаем теоретический подход, при котором учитывается, что диэлектрическая проницаемость  $\epsilon$  определяется суммой двух вкладов: а) статического  $\epsilon_{\text{ст}}$  от доменов разной полярности, в пределах которых распределение параметра порядка является однородным; б) динамического  $\epsilon_{\text{дин}}$ , обусловленного движением доменных границ в электрическом поле.

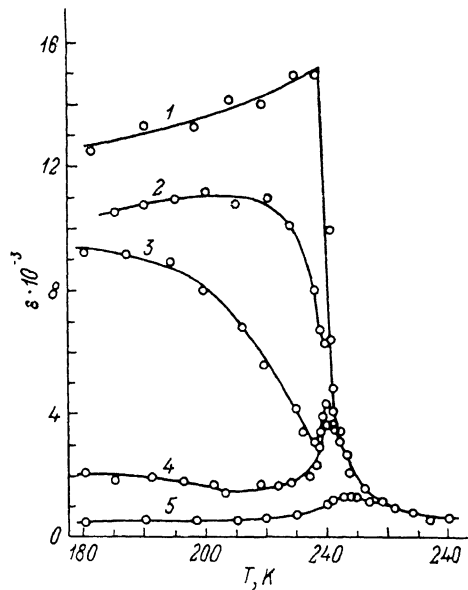


Рис. 3. Влияние постоянного электрического поля смещения на зависимость  $\epsilon(T)$  (эксперимент).  $E_- = 0$  (1), 0.1 (2), 0.2 (3), 0.5 (4), 3 кВ/см (5).

## 2. Теоретическая интерпретация

При исследовании температурной и полевой зависимости диэлектрической проницаемости сегнетоэлектрического кристалла с ФП типа «порядок—беспорядок» используем в нулевом приближении модель Изинга [7]. Гамильтониан монодоменного сегнетоэлектрика имеет вид

$$H = -\hbar\Omega \sum_i S_i^z - \frac{1}{2} \sum_{i,j} J_{i-j} \langle S^z \rangle S_j^z - 2p \sum_i E_z S_i^z. \quad (1)$$

В этом выражении  $S_i$  представляют собой операторы псевдоспина, определенные в системе состояний протона на O—H...O связи,  $\langle S^z \rangle$  — среднее значение  $z$ -компоненты оператора псевдоспина в сегнетоэлектрике,  $J_{i-j}$  — константы диполь-дипольного взаимодействия,  $\Omega$  — частота туннелирования,  $p$  — дипольный момент элементарной ячейки кристалла,  $E_z$  —  $z$ -компонента однородного электрического поля в сегнетоэлектрике.

Анализируя спектр псевдоспиновых возбуждений сегнетоэлектрика с водородными связями с использованием техники запаздывающих функций Грина

$$G_{ij}^n(t) = \langle\langle S_i^n(t), S_j^z(0) \rangle\rangle, \quad (2)$$

можно получить по известной методике [8] выражение для  $z$ -компоненты тензора диэлектрической проницаемости (при этом мы учитываем затухание псевдоспиновых возбуждений  $\gamma$ )

$$\epsilon_z = \frac{4\pi p^2 v_c^{-1} (\hbar\Omega) \langle S^z \rangle}{(\hbar\Omega)^2 + (\hbar\gamma)^2 + (F + 2pE_z)^2 - (\hbar\omega)^2 - J_0 (\hbar\Omega) \langle S^z \rangle + 2i\gamma\omega\hbar^2}, \quad (3)$$

где  $F \equiv F_i = \sum_j J_{i-j} \langle S^x \rangle$ ,  $J_0 = \sum_j J_{i-j}$  при однородном упорядочении дипольных моментов,  $v_c$  — объем элементарной ячейки кристалла,  $\omega$  — частота измерительного поля  $E_{\sim}$ .

Методом пьроэлектрического зонда установлено [9, 10], что домены в исследованных образцах  $\alpha\text{-KIO}_3 \cdot \text{NiO}_3$  пронизывают толщину кристалла, образуя систему параллельных слоев, разделенных  $180^\circ$  стенками, перпендикулярными поверхности электродов. В этом случае статический вклад в диэлектрическую проницаемость полидоменного сегнетоэлектрика (по аналогии с проницаемостью двухкомпонентной диэлектрической смеси, состоящей из параллельных слоев [11]) можно представить в виде

$$\epsilon_{\text{ст}} = \eta \epsilon_{\uparrow\uparrow} + (1 - \eta) \epsilon_{\downarrow\downarrow}, \quad (4)$$

где  $\epsilon_{\uparrow\uparrow}$ ,  $\epsilon_{\downarrow\downarrow}$  рассчитываются по формуле (3):  $\epsilon_{\uparrow\uparrow}$  — знаки  $F$  и  $E_z$  совпадают  $\epsilon_{\downarrow\downarrow}$  —  $F$  и  $E_z$  имеют противоположные знаки;  $\eta$  — параметр, характеризующий степень униполярности кристалла ( $0 \leq \eta \leq 1$ ). Температурная зависимость  $\epsilon_{\text{ст}}$  определяется температурными зависимостями  $\epsilon_{\uparrow\uparrow}$  и  $\epsilon_{\downarrow\downarrow}$  или в конечном итоге зависимостью от температуры величин  $\langle S^x \rangle$  и  $F$  [7]

$$\langle S^x \rangle = \frac{\hbar\Omega}{2\sqrt{F^2 + (\hbar\Omega)^2}} \text{th} \frac{\sqrt{F^2 + (\hbar\Omega)^2}}{2kT},$$

$$\langle S^z \rangle = \frac{F}{2\sqrt{F^2 + (\hbar\Omega)^2}} \text{th} \frac{\sqrt{F^2 + (\hbar\Omega)^2}}{2kT}.$$

В полидоменном сегнетоэлектрике величина диэлектрической проницаемости обусловлена двумя вкладами — статическим и динамическим. Динамический вклад связан с движением доменных границ в электрическом поле. Для оценки этих вкладов в диэлектрическую проницаемость сопоставим результаты теоретического анализа с экспериментальными данными.

### 3. Обсуждение результатов

Результаты теоретического анализа температурной и полевой зависимостей диэлектрической проницаемости сегнетоэлектрического кристалла  $\alpha\text{-KIO}_3 \cdot \text{NiO}_3$  представлены на рис. 4. Зависимости  $\epsilon(T, E_-)$  получены с помощью соотношений (3), (4). При расчете использовались следующие значения параметров:  $v_c \simeq 0.6 \cdot 10^{-21}$  см<sup>3</sup> [2],  $P_s = p/v_c \simeq 80$  нКл/см<sup>2</sup> [12],  $\Omega \simeq 300 \div 400$  см<sup>-1</sup> [3],  $\gamma \simeq 0.1\Omega$  [8],  $\omega = 2\pi \cdot 10^3$  рад/с. На основании данных контроля доменной структуры исследуемых образцов в электрическом поле  $E_-$ , а следовательно, и зависимости  $\eta(E_-)$  учитывалось, что параметр униполярности  $\eta$  кристалла возрастает с увеличением поля смещения (рис. 4).

Существование локального максимума  $\epsilon$  в сегнетофазе на теоретической зависимости (кривые 2, 3 на рис. 4), которая коррелирует с экспериментальной (кривые 1—4 на рис. 3), обусловлено вкладом в  $\epsilon$  доменов, в которых направление поляризации  $P_s$  антипараллельно полю смещения  $E_-$ . Уменьшение абсолютной величины максимумов и смещение их с ростом  $E_-$  в область низких температур связаны с понижением вклада в  $\epsilon$  доменов с  $P_s \uparrow\downarrow E_-$  и, следовательно, с увеличением степени униполярности кристалла. При значениях  $E_- > 2$  кВ/см  $\epsilon(T)$  соответствует монодоменному состоянию кристалла  $\alpha\text{-KIO}_3 \cdot \text{NiO}_3$  (кривая 5 на рис. 3; кривая 4 на рис. 4).

Локальный максимум на графиках  $\epsilon(T, E_-)$  в области  $T \simeq 220$  К обусловлен сегнетоэлектрическим фазовым переходом в кристалле (рис. 3, 4). Повышение температуры  $T_m$ , соответствующей максимуму  $\epsilon$  в области  $T_c$ , при увеличении  $E_-$  коррелирует с известной для ФП второго рода феноменологической зависимостью  $(T_m - T_c) \sim E_-^{2/3}$  (рис. 5). Коэффициент  $\Delta T_m / \Delta E_- = 1.3 \cdot 10^{-3}$  К·см/В.

Сопоставление экспериментальных (рис. 3) и теоретических (рис. 4) зависимостей  $\epsilon(T, E_-)$  показывает, что впервые в рамках микроскопического подхода к интерпретации процессов поляризации в сегнетоэлектрике с водородными связями  $\alpha\text{-KIO}_3 \cdot \text{HIO}_3$  учет статического вклада в диэлектрическую проницаемость кристалла  $180^\circ$  доменов разной полярности позволил получить качественное согласие между теорией и экспериментом. При теоретическом анализе зависимости  $\epsilon(T, E_-)$  не рассматривался динамический вклад в  $\epsilon$ , связанный с движением доменных границ, что привело к более резкой по сравнению с экспериментальными результатами зависимости  $\epsilon(T, E_-)$  в области локального максимума, лежащего в сегнетофазе. Учет динамического вклада в  $\epsilon$  требует рассмотрения процессов торможения доменных границ при движении в фоновом газе сегнетоэлектрика, содержащего протонную подсистему, взаимодействующую с фононной. При этом можно ожидать улучшения количественного согласия между теоретическими и экспериментальными результатами,

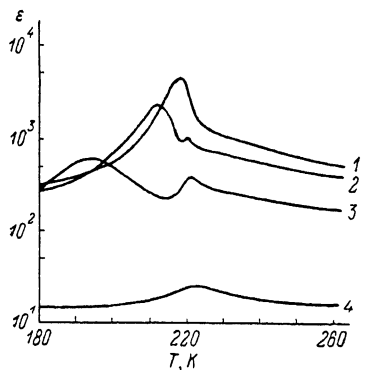


Рис. 4. Влияние постоянного электрического поля смещения на зависимость  $\epsilon(T)$  (теория).

$E_-$  (кВ/см),  $\eta$ : 1 — 0,2, 0,6; 2 — 0,3, 0,8; 3 — 0,5, 0,95; 4 — 2, 0,99.

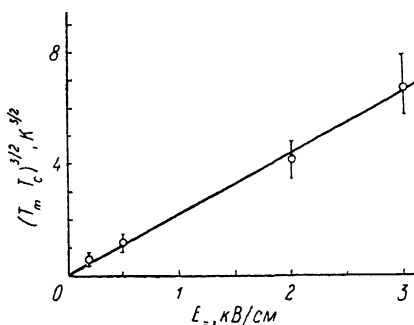


Рис. 5. Температурный сдвиг максимума  $\epsilon$  в поле смещения  $E_-$ .  $T_c = 219,3$  К.

поскольку из исследования [13, 14] динамики доменных границ в сегнетоэлектриках типа «смещения» известно, что динамический вклад в диэлектрическую проницаемость  $\epsilon_{\text{дин}} \sim P_0^2 n$ , где  $n$  — плотность доменных стенок на единицу длины.

Характер зависимости  $\epsilon(E_-)$  (рис. 2) свидетельствует о том, что основной вклад в  $\epsilon$  обусловлен полидоменным состоянием кристалла в сегнетофазе (кривые 2—6) в отличие от парафазы (кривая 1). Релаксационные явления в кристалле стабилизируют доменную структуру  $\alpha\text{-KIO}_3 \cdot \text{HIO}_3$ , что приводит к понижению  $\epsilon$  (кривые 2, 6).

Сравнение зависимости  $\epsilon(T)$  (рис. 1) с данными [1] обнаруживает существенное различие абсолютных значений диэлектрической проницаемости в сегнетоэлектрической фазе кристалла. Такое расхождение выходит за пределы погрешности определения  $\epsilon$  ( $\sim 10\%$ ) и, возможно, объясняется как различиями в условиях проведения эксперимента (степень униполярности кристалла, напряженность измерительного поля, температурный режим; в [1] соответствующая информация отсутствует), так и неточностью ориентации образцов по отношению к оси [010] кристалла бийодата калия, характеризующегося резкой анизотропией диэлектрической проницаемости [1].

Таким образом, в работе представлены результаты экспериментального исследования диэлектрических свойств кристалла  $\alpha\text{-KIO}_3 \cdot \text{HIO}_3$  и теоретическая интерпретация аномального поведения диэлектрической проницаемости сегнетоэлектрических кристаллов с ФП типа «порядок—беспорядок», для которых выполняется соотношение  $\hbar\Omega \sim kT_c$ . Аномальное поведение проявляется в отклонении от закона Кюри—Вейсса в сегнетоэлектрической фазе зависимости  $\epsilon(T)$  для полидоменного состояния этих

кристаллов, в частности  $\alpha$ - $\text{KIO}_3 \cdot \text{NiO}_3$  и кристаллов группы KDP. Учет статического вклада в диэлектрическую проницаемость доменов разной полярности впервые позволил качественно описать экспериментальные зависимости  $\epsilon(T, E_-)$ . Результаты теоретического анализа имеют общий характер, что дает возможность объяснить поведение диэлектрических и пьезоэлектрических свойств сегнетоэлектриков с ФП типа «порядок—беспорядок» в полидоменном состоянии.

#### С п и с о к л и т е р а т у р ы

- [1] Petrosyan A. M., Busch A. A., Chechkin V. V., Volkov A. F., Venevtsev Yu. N. // *Ferroelectrics*. 1978. V. 21. P. 525—526.
- [2] Петросян А. М., Волков А. Ф., Шишкин В. А., Веневцев Ю. Н. // *Кристаллография*. 1983. Т. 28. № 5. С. 915—921.
- [3] Байса Д. Ф., Барабаш А. И., Шадчин Е. А. // *Хим. физика*. 1986. Т. 5. № 11. С. 1506—1513.
- [4] Байса Д. Ф., Барабаш А. И., Шадчин Е. А., Шанчук А. И. // *ФТТ*. 1987. Т. 29. № 1. С. 50—55.
- [5] Малек З., Шувалов Л. А., Фиала И., Штрайблова Я. // *Кристаллография*. 1968. Т. 13. № 5. С. 825—830.
- [6] Камышева Л. Н., Бурданина Н. А., Жуков О. К., Беспамятнова Л. А. // *Кристаллография*. 1969. Т. 14. № 1. С. 182—183.
- [7] Блинц Р., Жекш Б. Сегнетоэлектрики и антисегнетоэлектрики: Пер. с англ. М., 1975. 398 с.
- [8] Вакс В. Г. Введение в микроскопическую теорию сегнетоэлектриков. М.: Наука, 1973. 327 с.
- [9] Hadni A., Thomas R. // *Ferroelectrics*. 1972. V. 4. N 1. P. 39—49.
- [10] Hadni A. // *Ferroelectrics*. 1976. V. 13. N 1—4. P. 491—493.
- [11] Поплавко Ю. М. Физика диэлектриков. Киев, 1972. 314 с.
- [12] Чечкин В. В., Петросян А. М., Буш А. А. // *Физика и химия твердого тела*. М., 1978. С. 108—110.
- [13] Строкач А. А. // Автореф. канд. дис. Киев, 1987.
- [14] Bravina S. L., Morosovsky N. V., Kremenchugsky L. S., Strokach A. A. // *Intern. Symp. on Domain Structure of Ferroelectrics. Abstracts*. Volgograd, 1989. P. 94—95.

Институт физики АН УССР  
Киев

Поступило в Редакцию  
28 мая 1990 г.

В окончательной редакции  
29 октября 1990 г.