

ІНСТИТУТ  
ФІЗИКИ  
КОНДЕНСОВАНИХ  
СИСТЕМ

ICMP-05-08U

О.Г. Сливка,\* В.М. Кедюлич\*, Р.Р. Левицький,  
А.П.Моїна, М.О. Романюк,† Г.М. Гуйван\*

ВПЛИВ ЗОВНІШНІХ ФАКТОРІВ НА ДІЕЛЕКТРИЧНУ  
ПРОНИКНІСТЬ КРИСТАЛІВ СЕГНЕТОВОЇ СОЛІ

\*Ужгородський національний університет

†Львівський національний університет ім. Івана Франка

УДК: 537.226; 537.311.33

PACS: 77.80.Bh, 77.22.Ch

**Influence of external fields on the dielectric permittivity of Rochelle salt crystals**

A.G.Slivka, V.M.Kedyulich, R.R.Levitskii, A.P.Moina, M.O. Romanyuk, A.M. Guivan

**Abstract.** The present work contains results of experimental investigation of external factors, such as desiccating/wetting, thermal annealing, uniaxial pressures, hydrostatic pressure on dielectric permittivity of Rochelle salt crystals. The obtained results are compared with available literature data. A conclusion is made that the dispersion of experimental data can be attributed to internal polar point defects in crystals and to influence of storage conditions. The field and stress dependences of permittivity are analyzed within the phenomenological Landau approach.

**Вплив зовнішніх факторів на діелектричну проникність кристалів сегнетової солі**

О.Г. Сливка, В.М.Кедюлич, Р.Р. Левицький, А.П. Моїна, М.О. Романюк, Г.М. Гуйван

**Анотація.** Наведено результати експериментального дослідження впливу зовнішніх факторів таких, як, висушування/зволоження, термічний відпал, електричне поле, одновісні тиски, гідростатичний тиск, на діелектричну проникність кристалів сегнетової солі. Отримані результати порівнюються з відомим літературними даними. Зроблено висновок, що розкид експериментальних даних різних джерел може, зокрема, бути спричиненим внутрішніми полярними точковими дефектами в кристалах та впливом умов зберігання. Польові та баричні залежності проникності аналізуються в рамках феноменологічного підходу.

Подается в Condensed Matter Physics  
Submitted to Condensed Matter Physics



## 1. Вступ

Важливу роль для розуміння механізмів фазових переходів у сегнетоелектричних кристалах з водневими зв'язками відіграють дослідження їх поведінки під дією зовнішніх факторів, таких, як тиск чи електричне поле. Зокрема, зовнішні тиски різної симетрії є єдиним способом неперервним чином змінювати геометричні характеристики водневих зв'язків, порушувати їх еквівалентність, тощо, що дає можливість дослідити роль водневих зв'язків, їх параметрів та симетрії у механізмах фазового переходу та діелектричного відгуку кристалів. Значна частина сегнетоелектриків з водневими зв'язками володіє п'єзоелектричними властивостями в параелектричній фазі; прикладання зсувних напруг, як і відповідних електричних полів дає можливість вивчити роль п'єзоелектричних взаємодій у фазовому переході та формуванні фізичних характеристик цих кристалів. Необхідність враховувати при цьому ефекти, пов'язані з викликаними зовнішніми тисками деформаціями ґратки, які, одночасно, виникають спонтанно у впорядкованій фазі, дає можливість отримати більш послідовний опис поведінки цих кристалів.

Однією з найбільш повно експериментально та теоретично досліджених груп сегнетоелектричних кристалів з водневими зв'язками є сім'я  $\text{KN}_2\text{PO}_4$ . Вплив зовнішніх тисків та електричних полів на кристали цієї сім'ї також вивчений достатньо добре. Теоретичний опис цих явищ, як правило, проводиться в рамках моделі протонного впорядкування. Так, в роботах [1–6] було проаналізовано основні мікроскопічні механізми впливу зовнішніх тисків різних симетрій на міжчастинкові взаємодії у кристалах типу  $\text{KD}_2\text{PO}_4$ . Показано, що деформації ґратки приводять до виникнення в системі додаткових внутрішніх полів електрострикційного або п'єзоелектричного походження. Проілюстровано, що в рамках моделі протонного впорядкування отримується задовільний кількісний опис наявних експериментальних даних для баричних залежностей діелектричних характеристик кристалів.

На відміну від кристалів сім'ї  $\text{KD}_2\text{PO}_4$ , вичерпних експериментальних досліджень щодо впливу зовнішніх факторів на поведінку кристалів сегнетової солі немає. У літературі відомі лише поодинокі роботи з вивчення залежностей діелектричної проникності сегнетової солі від гідростатичного тиску [7–9] та зовнішнього електричного поля [10–12]. Вплив одновісних тисків на температури фазових переходів вивчали у [13] на основі термопружного ефекту. Теоретично вплив зсувної напруги  $\sigma_4$  на фізичні властивості сегнетової солі ви-

вчали у [14] на основі модифікованої моделі Міцуї.

Окрім зовнішніх полів і тисків, суттєво впливати на діелектричні та інші фізичні характеристики кристалів сегнетової солі можуть і інші зовнішні фактори. Добре відомо, що такі фактори передісторії кристалів, як різні умови синтезу та зберігання, різна ступінь дефектності кристалів, процедура підготовки зразків до вимірювання, тип електродів та способи їх нанесення, фізичні умови експериментальних вимірювань, а також попередня дія електромагнітних полів та механічних напружень, температурний відпал кристалів у параелектричній фазі можуть суттєво вплинути на параметри, що характеризують релаксацію електричної поляризації в сегнетоелектричних кристалах.

Для багатьох сегнетоелектриків особливості фізичних властивостей в околі фазових переходів пов'язують з дефектами і наявністю внутрішніх електричних та механічних полів, дія останніх є подібною до дії постійних зовнішніх полів. Тому, експериментальні дослідження впливу зовнішнього електричного поля та тиску дозволяють, з одного боку, встановити польові та баричні коефіцієнти зміни фізичних параметрів кристалів, а з іншого – дослідити залишкові ефекти від цих впливів і виявити наявність у кристалах внутрішніх електричних полів та механічних напружень. Актуальність проведення таких досліджень для кристалів сегнетової солі зумовлена насамперед значним розкидом систематизованих у [15] експериментальних значень діелектричної проникності  $\epsilon$ , які отримані різними авторами. Цей розкид виходить за межі похибки експерименту і, очевидно, обумовлений різним фізичним внутрішнім станом кристалів, який, як правило, не контролювався дослідниками.

Ця робота містить результати експериментальних досліджень щодо впливу зовнішніх чинників (температури, тиску, електричного поля), вологості та термічного відпалу на діелектричні властивості кристалів сегнетової солі в околі структурних сегнетоелектричних фазових переходів. Метою роботи є встановлення основних вагомих факторів, що здатні суттєво вплинути на фізичні параметри кристалів.

## 2. Методика експериментальних досліджень.

Діелектричну проникність кристалів визначали за результатами експериментальних вимірювань електроємності зразків і розраховували за формулою для плоского конденсатора. Електроємність зразків безпосередньо вимірювали за допомогою моста змінного струму

на двох фіксованих частотах 1 кГц і 1 МГц. Відносна похибка при вимірюванні електроємності складала  $0.2 \div 0.4\%$ .

Зразки виготовляли у вигляді паралелепіпеда з гранями, перпендикулярними до кристалографічних осей орторомбічної (парафазної) комірки. В якості електричних контактів використовували срібну пасту і мідні провідники діаметром  $0.08 \div 0.12$  мм. Після часткового осушення пасти, контакти покривали спиртовим розчином клею БФ-2 із добавкою срібної пасти. Такий спосіб нанесення електричних контактів забезпечував необхідну механічну міцність і дозволяв кристалу вільно деформуватися. Крім цього, вони мали хорошу омичність, яка контролювалася шляхом зняття вольт-амперних характеристик.

Одновісне механічне напруження створювали пружинним динамометром і передавали на зразок через пуансон з плаваючими голівками, що дозволило уникнути неоднорідності тиску із-за можливої неплоскопаралельності граней зразка. Точність фіксації одновісного тиску становила  $\pm 5\%$ . Зразок знаходився в спеціально створеному термостаті, який дозволяв плавно регулювати температуру зразка. Температуру вимірювали мідь-константановою термопарою з точністю  $\pm 0.1$  К. Зразок з термопарою заливали силіконовим маслом для покращення теплопередачі та запобігання контакту з повітрям.

### 3. Модельний підхід

Теоретичний опис фізичних властивостей сегнетової солі здійснюють, як правило, в рамках двоїдграткової моделі Ізінга з асиметричним подвійним потенціалом (модель Міцуї). Наведемо тут основні результати для діелектричної проникності сегнетової солі, отримані в рамках модифікованої моделі Міцуї з врахуванням п'єзоефекту [15, 16]. Обчислення проводяться з гамільтоніаном

$$\begin{aligned} \hat{H} &= \frac{N}{2} v c_{44}^0 E \varepsilon_4^2 - N v e_{14}^0 \varepsilon_4 E_1 - \frac{N}{2} v \chi_{11}^0 E_1^2 \\ &- \frac{1}{2} \sum_{qq'} \sum_{ff'=1}^2 R_{qq'}(f, f') \frac{\sigma_{qf}}{2} \frac{\sigma_{q'f'}}{2} - \\ &- \Delta \sum_q \left( \frac{\sigma_{q1}}{2} - \frac{\sigma_{q2}}{2} \right) - (\mu_1 E_1 - 2\psi_4 \varepsilon_4) \sum_q \sum_{f=1}^2 \frac{\sigma_{qf}}{2}. \end{aligned} \quad (1)$$

Три перші доданки у (1) відповідають “затравочній” енергії кристалічної ґратки, у потенціалі якої рухаються псевдоспіни.  $R_{qq'}(11) =$

$R_{qq'}(22) = J_{qq'}$  and  $R_{qq'}(12) = R_{qq'}(21) = K_{qq'}$  – потенціали взаємодії між спінами, що належать одній та різним підґраткам, відповідно. Параметр  $\Delta$  описує асиметрію подвійного потенціалу;  $\mu_1$  – ефективний дипольний момент. Останній доданок у гамільтоніані – це додаткове внутрішнє поле, створене п'єзоелектричною взаємодією зі зсувною деформацією  $\varepsilon_4$ .

В наближенні молекулярного поля статичну [15] і динамічну [16] діелектричну сприйнятливості вільного кристалу отримано у вигляді

$$\chi_{11}^\sigma = \left( \frac{\partial P_1}{\partial E_1} \right)_{\sigma_4} = \chi_{11}^{\sigma 0} + \frac{\beta(\mu_1')^2}{2v} F_2(0), \quad (2)$$

$$\chi_{11}^\sigma(\omega) = \frac{R(\omega)-1}{R(\omega)} [\chi_{11}^{\sigma 0} + \frac{\beta\mu_1^2}{2v} F_1(\omega)] + \frac{1}{R(\omega)} [\chi_{11}^{\sigma 0} + \frac{\beta(\mu_1')^2}{2v} F_2(\omega)], \quad (3)$$

де  $\xi$ ,  $\sigma$  – параметри сегнето- і антисегнетоелектричного впорядкування. Використано такі позначення

$$F_1(\omega) = \frac{i\alpha\omega\lambda_1 + \varphi_3}{(i\alpha\omega)^2 + (i\alpha\omega)\varphi_1 + \varphi_2},$$

$$F_2(\omega) = \frac{i\alpha\omega\lambda_1 + \varphi_3}{(i\alpha\omega)^2 + i\alpha\omega[\varphi_1 - \Lambda\lambda_1] + [\varphi_2 - \Lambda\varphi_3]},$$

$$\frac{1}{R(\omega)} = \frac{2}{kl} \tan \frac{kl}{2}, \quad k = \frac{\sqrt{\rho\omega}}{\sqrt{\varepsilon_{44}^E(\alpha\omega)}}, \quad \tilde{c}_{44}^E(\alpha\omega) = c_{44}^{E0} - \frac{2\beta\psi_4^2}{v} F_1(\alpha\omega),$$

$$\Lambda = \frac{2\beta\psi_4^2}{vc_{44}^{E0}}, \quad \varphi_1 = 2 - \frac{\beta J}{2} \lambda_1,$$

$$\varphi_2 = 1 - \frac{\beta J}{2} \lambda_1 - \beta^2 \frac{K^2 - J^2}{16} (\lambda_1^2 - \lambda_2^2), \quad \varphi_3 = \lambda_1 + \beta \frac{K - J}{4} (\lambda_1^2 - \lambda_2^2),$$

$$\lambda_1 = 1 - \xi^2 - \sigma^2, \quad \lambda_2 = 2\xi\sigma,$$

$$d_{14}^0 = \frac{e_{14}^0}{c_{44}^0}, \quad \chi_{11}^{\sigma 0} = \chi_{11}^{\varepsilon 0} + e_{14}^0 d_{14}^0, \quad \mu_1' = \mu_1 - 2\psi_4 d_{14}^0.$$

Вираз для динамічної сприйнятливості (3), застосований у частотній області від  $0 \div 10^{12}$  Гц (у сегнетофазі від 1 кГц), отримано для тонкої квадратної пластинки кристалу сегнетової солі, вирізаної в площині (100), зі сторонами довжиною  $l$ .

Значення параметрів теорії, які забезпечують найкращий опис фізичних властивостей сегнетової солі в рамках цієї моделі наведено в таблиці 1.

### 4. Температурна залежність діелектричної проникності в області п'єзоелектричного резонансу

На рис. 1 наведено температурні залежності діелектричної проникності кристала сегнетової солі в різних кристалографічних напрям-

Табл. 1. Параметри теорії для кристалу сегнетової солі [15].

$J/k_B$	$K/k_B$	$\Delta/k_B$	$\psi_4/k_B$	$c_{44}^{E0}$	$d_{14}^0$	$\chi_{11}^{\sigma 0}$
К				dyn/cm <sup>2</sup>	esu/dyn	
797.36	1468.83	737.33	-760	$12.8 \cdot 10^{10}$	$1.9 \cdot 10^{-8}$	0.363

$$v = 0.5219[1 + 0.00013(T - 190)] \cdot 10^{-21} \text{ cm}^3$$

$$\mu_1 = [2.52 + 0.0066(297 - T)] \cdot 10^{-18} \text{ esu cm}$$

$$\alpha = 1.7 \cdot 10^{-13} \text{ c.}$$

ках, які отримано на частоті вимірювального поля 1 МГц. На температурній залежності  $\varepsilon_{11}(T)$  в околі фазових переходів спостерігається ряд екстремумів, які пов'язані з п'єзоелектричним резонансом. Слід зауважити, що крок за температурою міг перевищувати ширину піків та віддаль між ними, що не дозволяє надійно встановити кількість піків проникності та їх амплітуди. Зовнішнє електричне поле згладжує особливості проникності в точках переходу (див. рис. 2).

Теоретичну залежність динамічної діелектричної проникності в області п'єзоелектричного резонансу, розрахованої за (3), зображено на рис. 3. Як видно, якісно теоретична та експериментальна залежності узгоджуються між собою. Кількісне порівняння, очевидно не має змісту, як внаслідок того, що експериментально визначити кількість резонансних піків не видається можливим, так і тому, що на експериментальну залежність суттєво впливають внутрішні полярні дефекти, що створюють електричні поля, які, подібно до зовнішнього поля (див. рис. 2), згладжують резонансні піки проникності. Більш детальне обговорення впливу внутрішніх полів на діелектричний відгук сегнетової солі подано у наступному розділі.

## 5. Вплив передісторії зразків на діелектричну проникність сегнетової солі

Вже на ранньому етапі дослідження сегнетоелектричних властивостей кристалів сегнетової солі [17] було відзначено, що величина і аномальний характер їх фізичних параметрів в околі температур фазових переходів є залежними від умов зберігання (передісторії) кристалів. Окрім того, на отримані значення проникності впливає і режим вимірювання – величина вимірювального поля, швидкість зміни температури, напрям зміни температури (нагрів – охолодження), вид контактів і спосіб їх нанесення, тощо. Дослідимо тут деякі з цих факторів більш докладно.

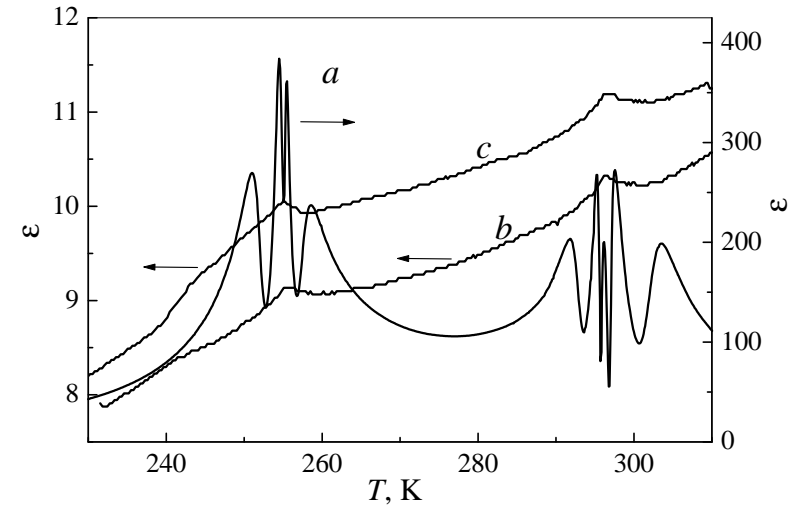


Рис. 1. Температурні залежності діелектричної проникності  $\varepsilon$  кристала сегнетової солі на частоті вимірювального поля 1 МГц для різних кристалографічних напрямків. Розміри зразка складала  $3.7 \times 2.6 \times 2.8 \text{ mm}^3$ .

### 5.1. Вплив вологості

У роботі [18] відмічено, що кристали сегнетової солі при температурі  $25^\circ\text{C}$  та відносній вологості середовища менше 40% втрачають кристалізаційну воду, а при вологості вище 85% – поглинають вологу із навколишнього середовища. Експериментально було також встановлено значну зміну п'єзоелектричних характеристик кристалів сегнетової солі при перебуванні їх у середовищі із високою концентрацією парів етилового спирту [17].

При співставленні експериментальних даних різних авторів для діелектричної сприйнятливості сегнетової солі (див. рис. 4) спостерігається значний розкид результатів, навіть у параелектричних фазах, який не можна пояснити відмінностями у режимах вимірювань. Тому, представляло інтерес дослідити температурні залежності діелектричної проникності кристалів сегнетової солі із різним відсотковим вмістом води, яким можна було б пояснити цей розкид.

Результати представлено на рис. 4 (вгорі). Окрім літературних даних, тут зображені також і температурні залежності оберненої діелектричної сприйнятливості  $\chi_{11}^{-1}$  (суцільні криві 1 та 2), отримані в цій роботі для одного і того ж зразка з різною ступінню вологості. Криву 1 отримано для зразка, що тривалий час (2–3 доби) знахо-

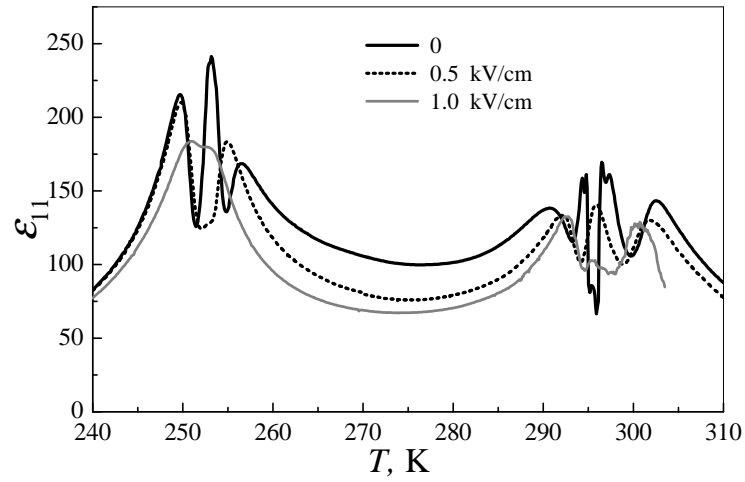


Рис. 2. Температурні залежності діелектричної проникності  $\epsilon_{11}$  кристала сегнетової солі на частоті вимірювального поля 1 МГц для різних значень зовнішнього електричного поля. Розміри зразка склали  $0.85 * 2.6 * 2.8 \text{ мм}^3$ .

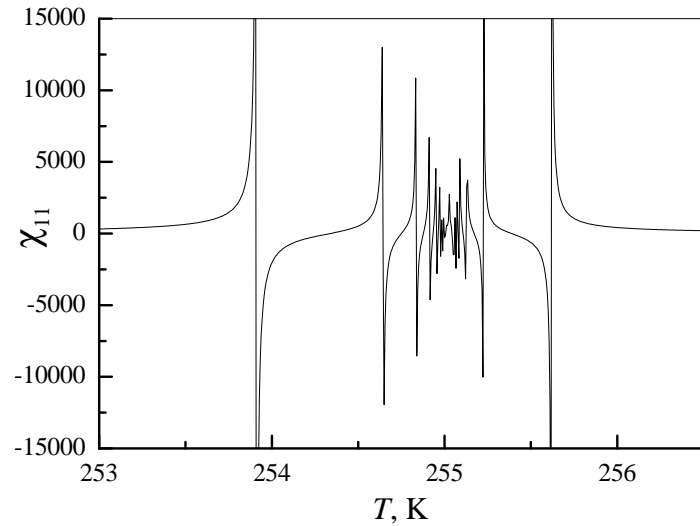


Рис. 3. Теоретична температурна залежність динамічної діелектричної сприйнятливості сегнетової солі в околі нижньої точки переходу на частоті 0.5 МГц,  $l = 2.5 \text{ мм}$ .

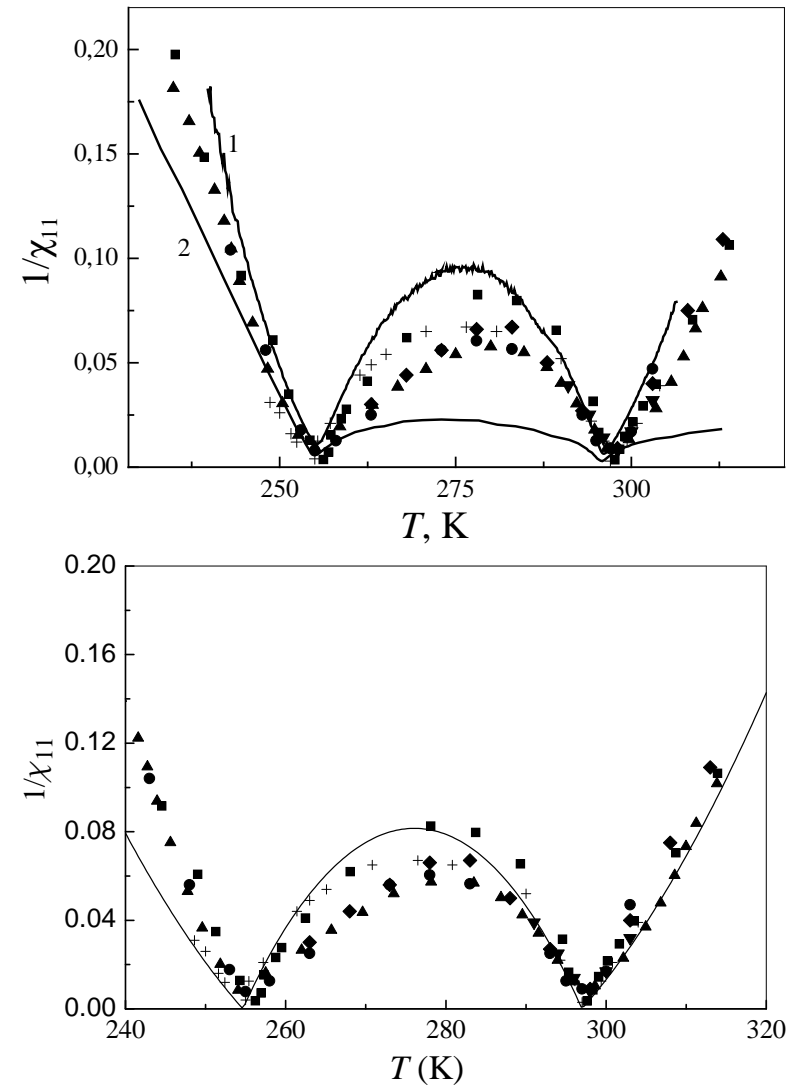


Рис. 4. Температурні залежності оберненої сприйнятливості сегнетової солі. Суцільні криві – вгорі: експериментальні дані, отримані в цій роботі для кристалів з різною ступінню вологості: 1 – сухий зразок; 2 – вологий зразок; внизу: теоретична крива, розрахована за (2). ■ – [19]; ▲ – [20]; ◆ – [21]; ● – [22]; ▼ – [23]; + – [24].

дився при кімнатній температурі у закритому об'ємі, заповненому висушувачем (силікагель). Крива 2 – зразок знаходився протягом 10-ти годин у повітрі з відносною вологістю  $\sim 90\%$ . Як видно, тривале перебування кристала у вологому повітрі приводить до зростання значення діелектричної проникності у всьому дослідженому інтервалі температур. Особливо помітні зміни у величині діелектричної проникності мають місце для середини температурної області сегнетоелектричної фази  $T \sim 275$  К ( $\Delta\epsilon = 418$ ) та високотемпературної парафази.

Зіставлення одержаних результатів із літературними даними показує, що розкид у значеннях діелектричної проникності для вільного кристала дійсно можна пояснити, зокрема, різним вмістом води в зразках, що використовувалися в різних експериментах.

Слід відмітити також і те, що для вологого зразка (крива 2, рис. 4) у низькотемпературній фазі характерною є лінійна залежність  $\chi^{-1}(T)$  зі сталою Кюри-Вейсса  $C_W = 1.95 \cdot 10^3$  К. Для сухого зразка залежність  $\chi^{-1}(T)$  є нелінійною в обох параелектричних фазах.

Порівняння літературних експериментальних даних з теоретичними, знайденими у [15] за формулою (2), наведено на рис. 4 (внизу). Теоретичні абсолютні значення проникності регулюються вибором значень ефективного дипольного моменту  $\mu_1$ . У [15]  $\mu_1$  було вибрано так, щоб отримати найкраще узгодження з даними роботи [23], а також для найкращого опису динамічної НВЧ проникності. При цьому нам, на жаль, не вдалося досягти адекватного опису експериментальних даних у низькотемпературній парафазі [15].

## 5.2. Вплив термічного відпалу

На рис. 5 наведено температурні залежності діелектричної проникності кристалів сегнетової солі в околі верхньої точки Кюрі при різних часах відпалу у параелектричній фазі (температура відпалу 308 К). Зі збільшенням часу відпалу відбувається зростання значення діелектричної проникності в точці фазового переходу та пониження температури максимуму діелектричної проникності. Ці зміни, очевидно, зумовлені наявністю внутрішніх електричних полів, величина яких зменшується при зростанні часу відпалу кристала в параелектричній фазі.

Виникнення внутрішніх електричних полів зумовлене полярними дефектами [25, 26], які при тривалому перебуванні кристала в сегнетоелектричній фазі беруть участь в екрануванні спонтанної поляризації і відображають відповідну доменну структуру. Дія внут-

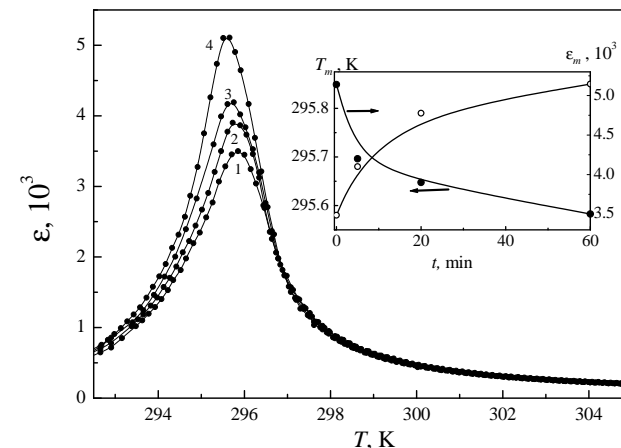


Рис. 5. Температурні залежності діелектричної проникності кристалів сегнетової солі в околі верхньої точки Кюрі при різних часах відпалу у параелектричній фазі (хв.): 1 – 0, 2 – 5, 3 – 20, 4 – 60. На вставці – залежність температури максимуму та максимального значення діелектричної проникності від часу відпалу.

рішнього електричного поля є аналогічною до дії зовнішнього поля, а саме: підвищується температура максимуму діелектричної проникності та зменшується величина цього максимуму. Наявність внутрішніх електричних полів та їх релаксація в параелектричній фазі може зумовлювати появу температурного гістерезису фазових переходів, що спостерігається і для кристалів сегнетової солі при проведенні вимірювань діелектричної проникності в режимах нагріву та охолодження.

Отже, існування полярних точкових дефектів в кристалах сегнетової солі зумовлює виникнення внутрішніх електричних полів і  $\epsilon$ , також, одним із внутрішніх факторів, що здатний суттєво вплинути на значення діелектричної проникності в найближчому околі точок переходу. Зміна температури максимуму проникності є менш помітною.

## 6. Вплив зовнішнього електричного поля.

На рис. 6 наведено температурні залежності діелектричної проникності  $\epsilon_{11}$  кристалів сегнетової солі в околі верхньої та нижньої точки Кюрі при різних величинах зовнішнього електричного поля

$E = E_1$ , прикладеного вздовж полярної осі кристала. На вставках до цих рисунків зображено польові залежності величин максимумів діелектричної проникності  $\varepsilon_m$  та зміщень температур максимумів  $\Delta T_m = T_m(E) - T_m(0)$ . Дані отримано в режимі охолодження зразка для верхнього максимуму і нагріву для нижнього (у напрямку з відповідної парафази до сегнетофази).

При прикладанні зовнішнього електричного поля відбувається зменшення  $\varepsilon_m$  та нелінійне зміщення температур максимумів проникності  $\Delta T_m$ . Для верхнього максимуму  $\Delta T_m > 0$ , а для нижнього  $-\Delta T_m < 0$ .

Рис. 7 містить порівняння літературних даних для польових залежностей температур максимумів діелектричної проникності сегнетової солі [28] та максимумів пружної податливості  $s_{44}^E$  [10] кристалів сегнетової солі з нашими результатами. Слід відзначити досить помітне неузгодження даних різних експериментів. Отримана нами зміна абсолютної величини  $\Delta T_m$  при дії поля для обох максимумів проникності є практично однаковою в межах похибки експерименту. На відміну від наших результатів, отримана в роботі [28] польова залежність температури верхнього максимуму діелектричної проникності є сильнішою, ніж нижнього.

Знайдені нами польові залежності величини максимумів діелектричної проникності  $\varepsilon_m^{-1}$  для верхньої та нижньої точок Кюрі, зображені на рис. 7 є практично однаковими і добре узгоджуються з даними роботи [28], які також наведені на цьому рисунку.

У рамках феноменологічної теорії Ландау для одновісних сегнетоелектриків, розклад термодинамічного потенціалу можна представити у виді

$$\Phi(P_1) = \Phi_0 + \frac{\alpha}{2}P_1^2 + \frac{\beta}{4}P_1^4, \quad (4)$$

де  $P$  – поляризація кристала,  $\alpha, \beta, \gamma$  – коефіцієнти розкладу. Зовнішнє поле  $E$  напрямлено вздовж сегнетоелектричної осі.

Для сегнетової солі можливі два підходи до опису температурної залежності коефіцієнта  $\alpha$ .

1) Розклад типу (4) проводять окремо для кожного з двох фазових переходів, припускаючи лінійну температурну залежність  $\alpha = \alpha_{T1}(T_{C1} - T)$  для нижнього переходу і  $\alpha = \alpha_{T2}(T - T_{C2})$  для верхнього. Тоді, залежності  $\varepsilon_m(E)$  і  $\Delta T_m(E)$  можна представити у виді:

$$\varepsilon_m^{-1} = \frac{3}{2}(4\beta)^{1/3}\varepsilon_0 E_1^{2/3} = k_1 E_1^{2/3}. \quad (5)$$

$$|\Delta T_{mi}| = \frac{3}{4} \frac{(4\beta)^{1/3}}{\alpha_{Ti}} E_1^{2/3} = k_2 E_1^{2/3}, \quad i = 1, 2 \quad (6)$$

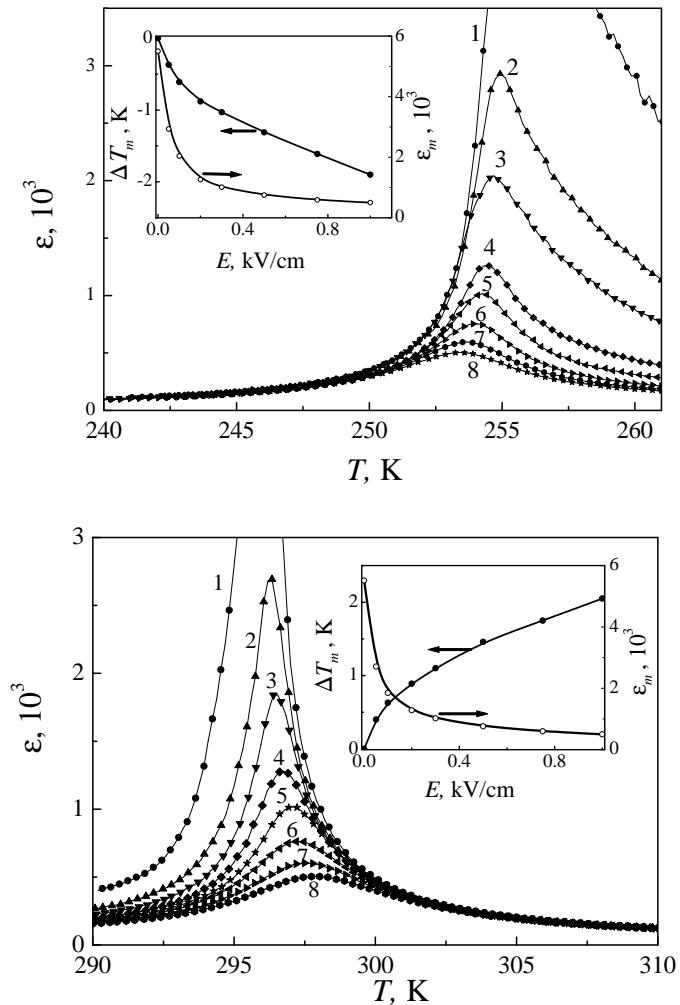


Рис. 6. Температурні залежності діелектричної проникності кристалів сегнетової солі в околі верхньої і нижньої точок Кюрі при різних величинах зовнішнього електричного поля (кВ/см): 1 – 0, 2 – 0.05, 3 – 0.1, 4 – 0.2, 5 – 0.3, 6 – 0.5, 7 – 0.75, 8 – 1.



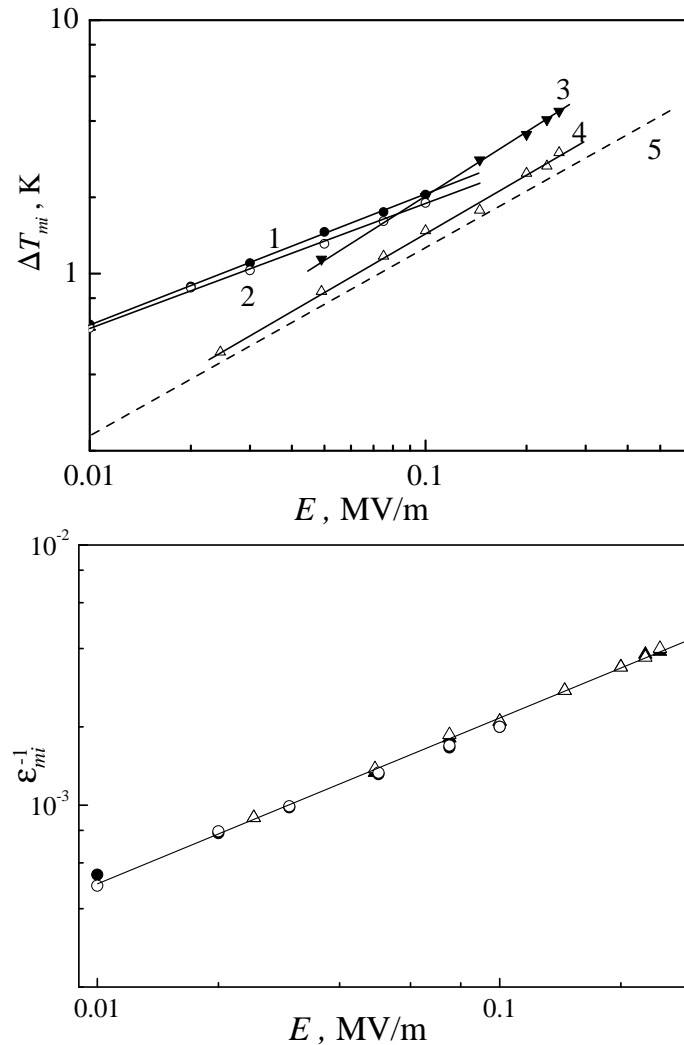


Рис. 7. Залежності зсуву температури максимуму діелектричної проникності  $T_m$  (зліва) та максимальних значень проникності  $\varepsilon_m^{-1}$  від напруженості електричного поля  $E$ . Верхній максимум: крива 1 і  $\bullet$  – ця робота, крива 3 і  $\blacktriangledown$  – [17], крива 5 – [10]. Нижній максимум – крива 2 і  $\circ$  – ця робота, крива 4 і  $\triangle$  – [17].

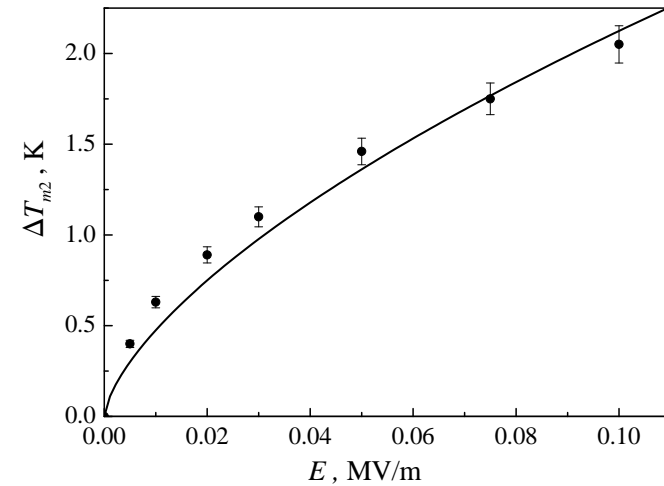


Рис. 8. Залежності зсуву температури верхнього максимуму діелектричної проникності  $T_{m2}$  від напруженості електричного поля  $E$ . Лінії розраховані за співвідношеннями (6). Символи – дані цієї роботи.

2) У рамках другого підходу температурну залежність коефіцієнта  $\alpha$  вибирають у вигляді

$$\alpha = \alpha_1 + \alpha_2(T - T_0)^2, \quad (7)$$

де  $T_0 = \frac{T_{C1} + T_{C2}}{2}$ , а  $T_{C1,2} = T_0 \mp \sqrt{-\frac{\alpha_1}{\alpha_2}}$ . Це зумовлено тим, що фазові переходи в сегнетовій солі близькі до подвійної критичної точки [10, 27], яка реалізується при частковому заміщенні атомів калію молекулами аміаку  $\text{NH}_4$  [11, 29]. В [10, 27] було показано, що температурну поведінку багатьох фізичних параметрів кристалів сегнетової солі можна описати в рамках теорії Ландау з використанням залежності (7).

У цьому випадку польові залежності зміщень температур максимумів діелектричної проникності є такими

$$\Delta T_{m1,2} = \pm A \mp \sqrt{\frac{3(4\beta)^{1/3}}{4\alpha T_2} E_1^{2/3} + A^2}, \quad (8)$$

де  $A^2 = -\alpha_1/\alpha_2$ . Залежність величин максимумів є такою ж, як і у першому підході – (5).

Експериментальні залежності  $\varepsilon_m^{-1}(E)$  добре описуються співвідношенням (5) з  $k_1 = 10.2 \cdot 10^{-7} (\text{м/В})^{2/3}$ . Звідси  $\beta = 11.34 \cdot 10^{13}$

$\text{В}\cdot\text{м}^5/\text{Кл}^3$ . Опис експериментальних залежностей  $\Delta T_m(E)$  співвідношенням (6) дозволив знайти коефіцієнт пропорційності  $k_2$  та коефіцієнти  $\alpha_T$  для нижнього та верхнього ФП у кристалах сегнетової солі:

для  $T_{C1}$ :  $k_2 = 9.9 \cdot 10^{-4} (\text{К м/В})^{2/3}$  та  $\alpha_{T1} = 5.82 \cdot 10^7 \text{В}\cdot\text{м}\cdot(\text{К}\cdot\text{Кл})^{-1}$ ;  
для  $T_{C2}$ :  $k_2 = 10.5 \cdot 10^{-4} (\text{К м/В})^{2/3}$  та  $\alpha_{T2} = 5.49 \cdot 10^7 \text{В}\cdot\text{м}\cdot(\text{К}\cdot\text{Кл})^{-1}$ .

Узгодження з експериментом для  $\Delta T_m(E)$ , яке отримується в рамках феноменологічної теорії з використанням співвідношень (8) є практично таким же, як і за (6). При цьому було підібрано наступні значення параметрів:

$$\begin{aligned}\alpha_1 &= -5.82 \cdot 10^8 \text{В}\cdot\text{м}\cdot\text{Кл}^{-1}, \\ \alpha_2 &= 1.32 \cdot 10^6 \text{В}\cdot\text{м}\cdot\text{Кл}^{-1}\cdot\text{К}^{-2}, \\ \beta &= 11.34 \cdot 10^{13} \text{В}\cdot\text{м}^5/\text{Кл}^3.\end{aligned}$$

Перевага цього підходу, однак, суттєва лише при описі поведінки фізичних характеристик сегнетової солі у достатньо широкому інтервалі температур, де повинна проявлятися, наприклад, нелінійна температурна залежність оберненої проникності. Для опису залежностей  $\Delta T_m(E)$  нелінійність коефіцієнта  $\alpha$  в точках переходу в межах декількох градусів є незначною і не відіграє ніякої ролі.

Опис польових залежностей діелектричної проникності сегнетової солі в рамках модифікованої моделі Міцуї буде наведений в іншій роботі.

Використовуючи наведені вище результати, можна оцінити величину внутрішнього поля у невідпалених кристалах та після відпалу. Маємо, що значення проникності у верхній точці переходу складають біля 3500 і 5100 (див. рис. 5) у невідпаленому зразку та після 60 хв. відпалу. Тому, використовуючи (5) і знайдені вище значення  $k_2$ , отримуємо, що у верхній точці переходу  $E_{bias} = 0.055 \text{кВ/см}$  для невідпаленого зразка і  $E_{bias} = 0.027 \text{кВ/см}$  для зразка після після 60 хв. відпалу.

## 7. Вплив зовнішніх тисків

### 7.1. Вплив одновісних тисків

Були проведені вимірювання температурних залежностей діелектричної проникності  $\varepsilon_{11}$  кристалів сегнетової солі на частоті вимірювального поля 1 кГц при різних значеннях механічних напруг стиску, прикладених уздовж трьох кристалографічних осей елементарної комірки  $[100] - \sigma_1$ ,  $[010] - \sigma_2$ ,  $[001] - \sigma_3$  та уздовж діагоналі основи елементарної комірки  $(100) - \tilde{\sigma}_4$ . Поворотом системи координат на

$45^\circ$  навколо осі  $[100]$  напругу  $\tilde{\sigma}_4$  можна представити, як

$$\tilde{\sigma}_4 = \sigma_4 + \frac{1}{2}(\sigma_2 + \sigma_3), \quad (9)$$

де  $\sigma_4$  – зсувна напруга, що для сегнетової солі є зовнішнім полем, спряженим до параметра порядку.

На рис. 9-12 наведено температурні залежності діелектричної проникності сегнетової солі при різних значеннях одновісних напруг та відповідні баричні залежності температур максимумів проникності. Дані, як і при дослідженні впливу зовнішнього поля, отримано в режимі охолодження зразка для верхнього максимуму і нагріву для нижнього (у напрямку з відповідної парафази до сегнетофази).

Подібно електричному полю  $E_1$ , усі досліджені одновісні напруги призводять до пониження максимальних значень діелектричної проникності та зміни температур  $T_{m1}$  і  $T_{m2}$ , що відповідають цим максимумам. Дія напруг  $\sigma_1$  і  $\tilde{\sigma}_4$  на  $T_{m1}$  і  $T_{m2}$  є нелінійною і аналогічною до дії електричного поля  $E_1$ :  $dT_{m1}/d\sigma_i < 0$ ;  $dT_{m2}/d\sigma_i > 0$  ( $i = 1$  і  $4$ ). Слід відзначити, що зміна температури верхнього максимуму з напругою  $\tilde{\sigma}_4$  є значно більшою, ніж нижнього. Нагадаємо, що отримані в цій роботі зміни максимумів проникності (відносні) і їх температур з електричним полем  $E_1$  є майже однаковими для верхнього і нижнього максимумів (рис. 7, 8).

Експериментальні дані для зсуву температур фазових переходів при дії одновісних тисків  $\sigma_i$  (на 100 бар) систематизовано у табл. 3. Для порівняння тут же наведено і відповідні дані, отримані у [13] на основі термопружного ефекту. Переважно отримані нами дані якісно узгоджуються з літературними, за винятком тиску  $\sigma_3$ , однак кількісного узгодження немає.

### 7.2. Вплив гідростатичного тиску.

На рис.13 зображено температурні залежності діелектричної проникності кристала сегнетової солі при різних значеннях зовнішнього гідростатичного тиску  $p$ . На відміну від зовнішнього електричного поля та одновісних механічних напруг, дія гідростатичного тиску приводить до зростання температур обох фазових переходів. Фазова  $p, T$ -діаграма кристала сегнетової солі представлена на вставці до рис. 13. За результатами досліджень визначено баричні коефіцієнти зміщення температур ФП:  $dT_{C1}/dp = 3.54 \text{К/кбар}$  та  $dT_{C2}/dp = 10.92 \text{К/кбар}$ . Отримані результати добре узгоджуються із даними роботи [7]. Більше значення баричного коефіцієнта зсуву температури

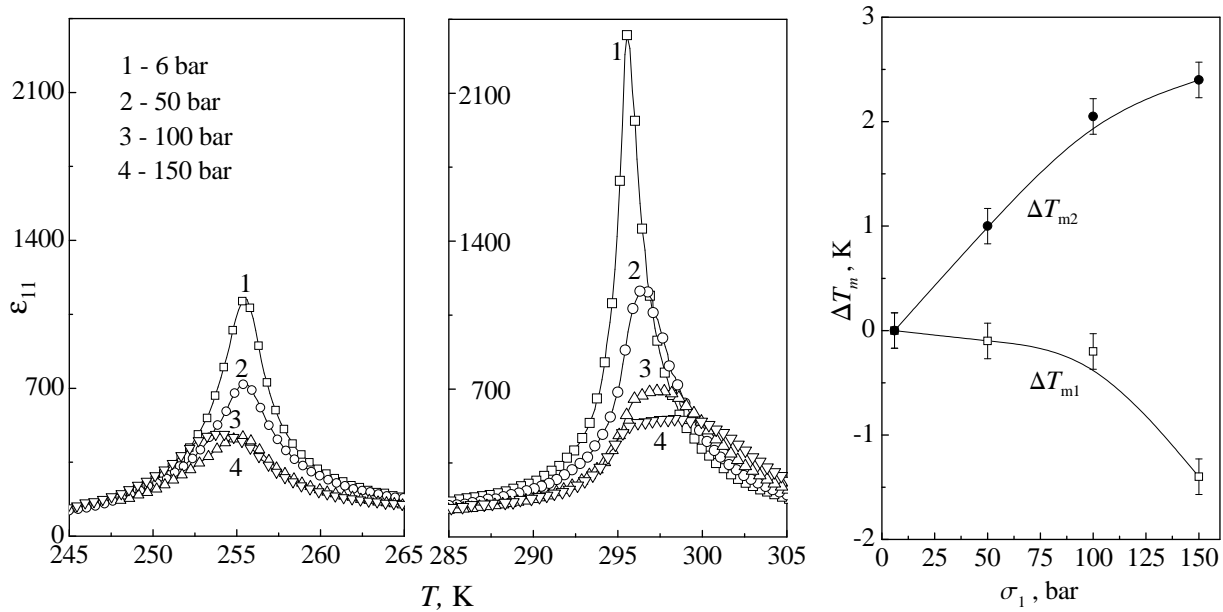


Рис. 9. Температурні залежності діелектричної проникності кристалів септегової солі при різних значеннях механічної напруги  $\sigma_1$ .

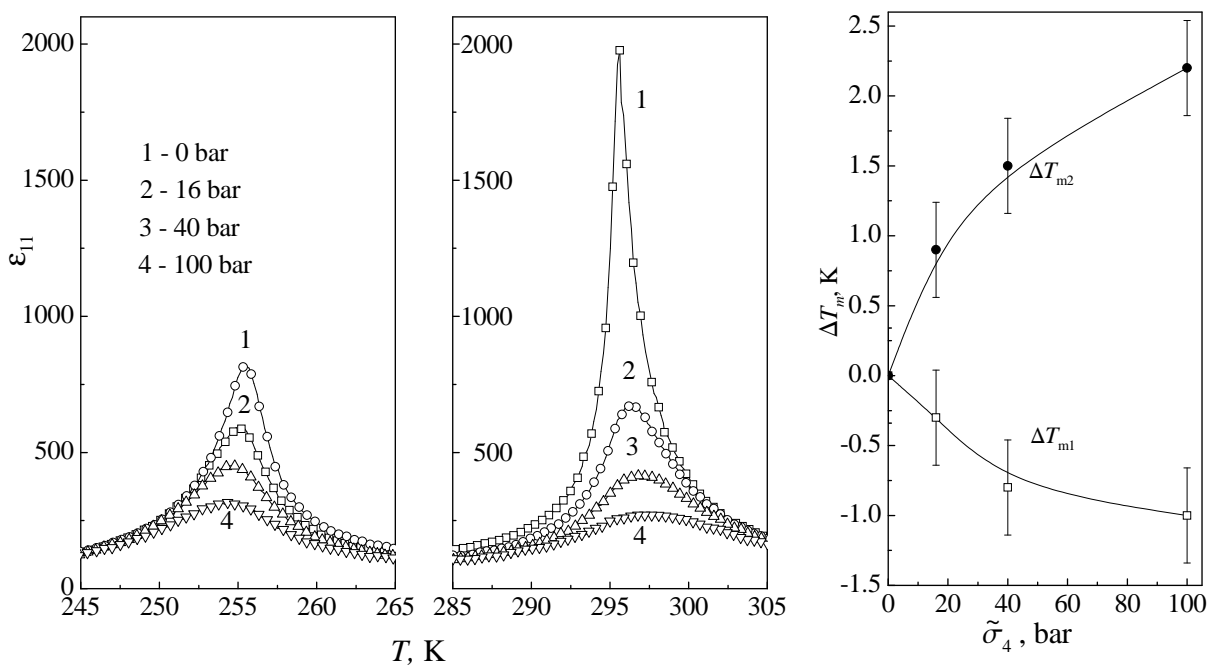


Рис. 10. Температурні залежності діелектричної проникності кристалів септегової солі при різних значеннях механічної напруги  $\tilde{\sigma}_4$ .

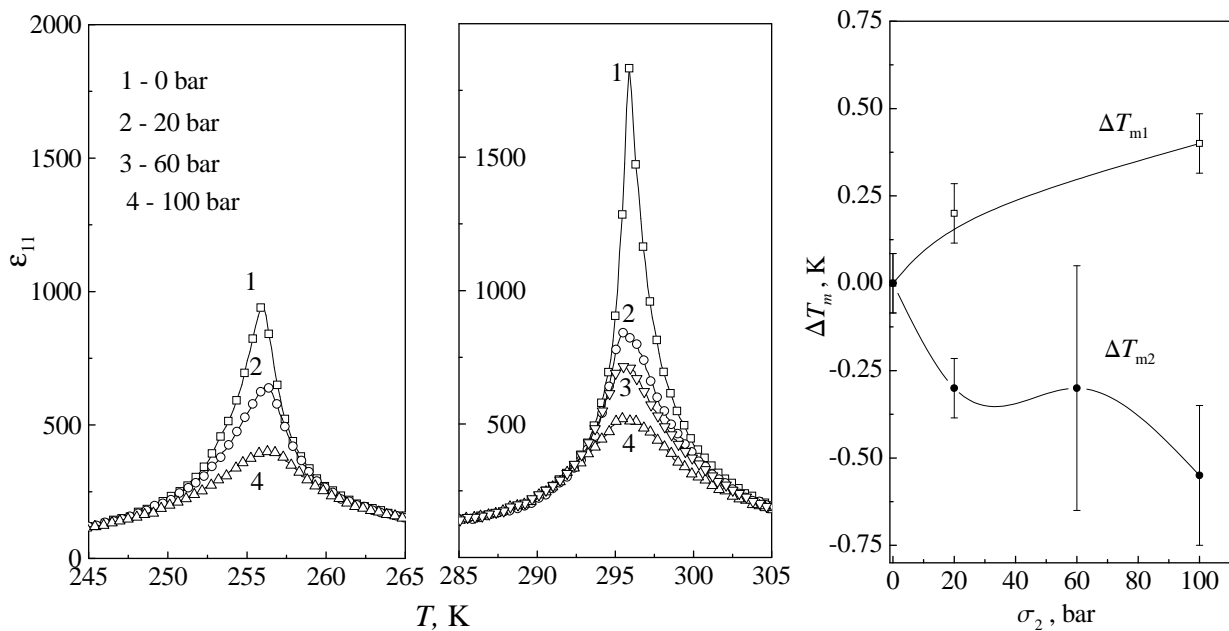


Рис. 11. Температурні залежності діелектричної проникності кристалів сегнетової солі при різних значеннях механічної напруги  $\sigma_2$ .

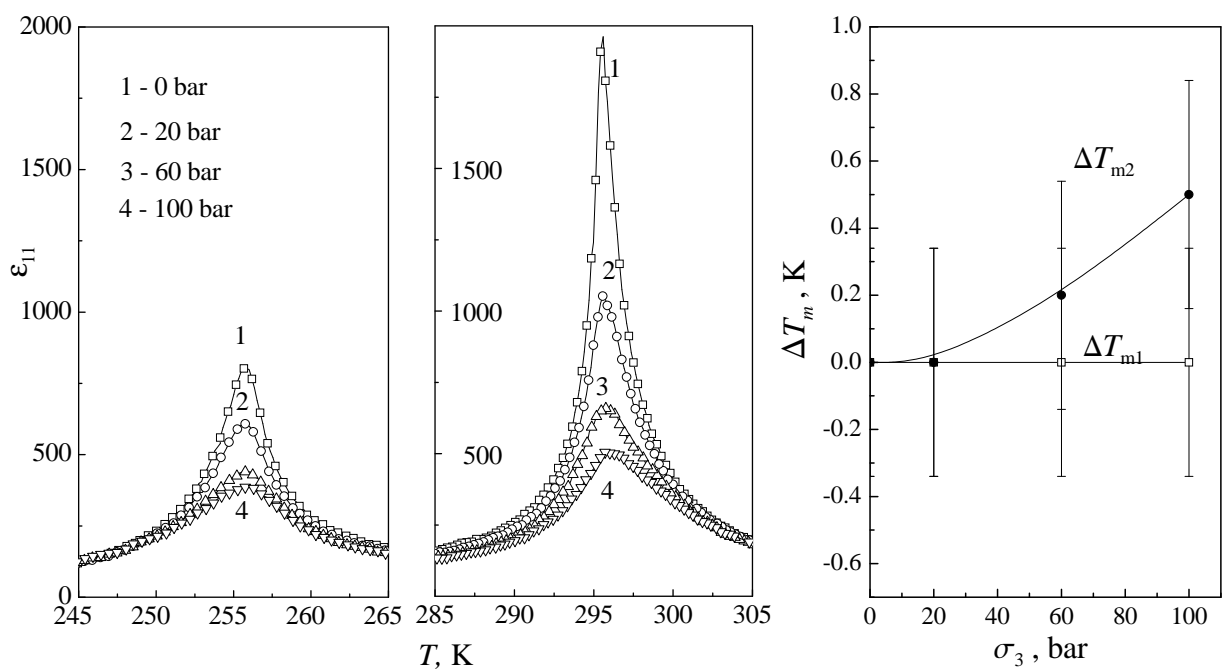


Рис. 12. Температурні залежності діелектричної проникності кристалів сегнетової солі при різних значеннях механічної напруги  $\sigma_3$ .

верхнього ФП, ніж для нижнього, зумовлює розширення температурної області сегнетоелектричної фази. При зростанні гідростатичного тиску значення  $\varepsilon_m$  при температурі ФП  $T_{C1}$  монотонно зменшується, а при  $T_{C2}$  – не змінюється. На підставі аналізу впливу тиску  $p$  на температурні залежності  $\varepsilon^{-1}(T)$  досліджено баричну поведінку коефіцієнтів  $\alpha_{T1}$  та  $\alpha_{T2}$ . Встановлено збільшення абсолютного значення параметра  $\alpha_{T1}$  та зменшення  $\alpha_{T2}$  при зростанні тиску. Така поведінка свідчить про віддалення ФП в кристали сегнетової солі від подвійної критичної точки. Для сегнетової солі подвійна критична точка ( $\alpha_{T1} = 0$ ) відповідає області від’ємного гідростатичного тиску, а саме при  $p = -2.4$  кбар (як випливає з лінійної екстраполяції залежності  $\alpha_{T1}(p)$  до нуля).

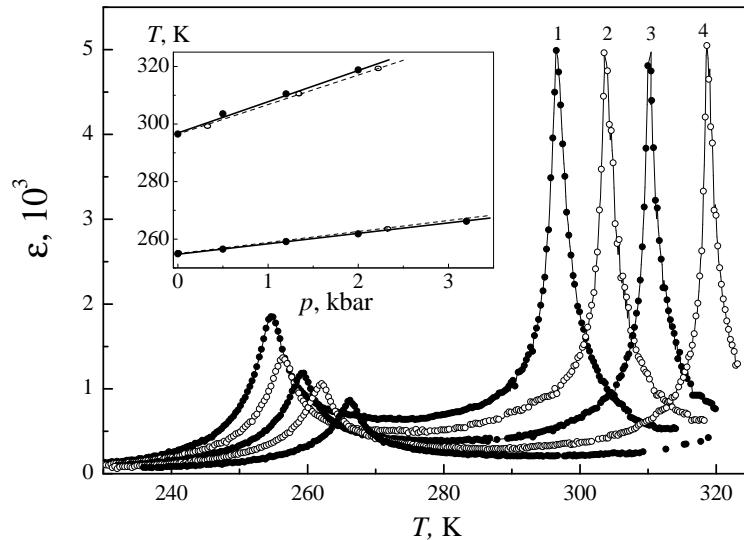


Рис. 13. Температурні залежності діелектричної проникності кристала сегнетової солі при різних значеннях зовнішнього гідростатичного тиску  $p$ , МПа: 1 – 0; 2 – 50; 3 – 120; 4 – 200; 5 – 320. На вставці – фазова  $p, T$ -діаграма кристала. Пунктирні лінії та  $\circ$  – результати роботи [7].

### 7.3. Феноменологічний опис впливу зовнішніх тисків

Для феноменологічного опису впливу зовнішніх тисків на фазові переходи в сегнетовій солі модифікуємо розклад (4) наступним чином:

$$\Phi = \Phi_0 + \frac{\alpha}{2}P_1^2 + \frac{\beta}{4}P_1^4 + \sum_{i=1}^3 q_{i1}\sigma_i P_1^2 + g_{14}P_1\sigma_4 + \frac{1}{2} \sum_{ij=1}^4 s_{ij}^P \sigma_i \sigma_j - P_1 E_1. \quad (10)$$

Величини  $q_{i1}$  мають зміст коефіцієнтів електрострикції,  $s_{ij}^P$  – пружні податливості при сталій поляризації. Зауважимо, що  $s_{ij}^P$  для  $i = 1, 2, 3$  та  $s_{44}^P$  практично не залежать від температури, в той час, як  $s_{i4}^P \sim P_1$ , тобто є відмінними від нуля лише в сегнетофазі або при наявності електричного поля (можливо, внутрішнього  $E_{bias}$ , створеного полярними дефектами) чи напруги  $\sigma_4$ .

З (10) випливають рівняння для поля та деформацій

$$E_1 = g_{14}\sigma_4 + (\alpha + 2 \sum_{i=1}^3 q_{i1}\sigma_i)P_1 + \beta P_1^3 - \sum_{i=1}^3 \frac{s_{i4}^P}{P_1} \sigma_i \sigma_4 \quad (11)$$

$$u_i = \frac{\partial \Phi}{\partial \sigma_i} = - \sum_{j=1}^4 s_{ij}^P \sigma_j + q_{i1}P_1^2, \quad i = 1, 2, 3 \quad (12)$$

$$u_4 = g_{14}P_1 - \sum_{j=1}^4 s_{ij}^P \sigma_j. \quad (13)$$

Припускаючи лінійну залежність коефіцієнта  $\alpha = \alpha_{T1}(T_{C1} - T)$  для нижнього переходу і  $\alpha = \alpha_{T2}(T - T_{C2})$  для верхнього, отримуємо такі вирази для зсуву точок переходу (максимумів проникності) і для обернених значень проникності вільного кристала (при постійній нарузі)

$$\Delta T_{C1,2} = \pm \frac{2}{\alpha_{T1,2}} \sum_{i=1}^3 q_{i1}\sigma_i \mp k_1(E_{bias} - g_{14}\sigma_4)^{2/3} \quad (14)$$

$$\varepsilon_{m1,2}^{-1} = k_2(E_{bias} - g_{14}\sigma_4 + \sum_{i=1}^3 \frac{s_{i4}^P}{P_1} \sigma_i \sigma_4)^{2/3}. \quad (15)$$

Для п'єзомодуля  $g_{14}$  має місце помітний розкид експериментальних даних (див. [15]). Використаємо тут теоретичні значення  $g_{14}$  роботи [15], які на загал узгоджуються з експериментом. Коефіцієнти електрострикції були знайдені в [30]. Тут ми використаємо дещо

відкориговані значення  $q_{i1}$ , які забезпечують узгодження з експериментом для залежностей температур переходів від гідростатичного тиску. Використані значення  $q_{i1}$ ,  $g_{14}$  в нижній і верхній точках переходу наведено в табл. 2.

Табл. 2. Використані значення  $q_{i1}$  ( $\text{м}^4/\text{Кл}^2$ ) і  $g_{14}$  (in  $\text{м}^2/\text{Кл}$ ).

	$q_{11}$	$q_{21}$	$q_{31}$	$g_{14}$
$T_{C1}$	-7.5	4	4.5	0.174
$T_{C2}$	-10	4.3	2.5	0.195

Розглянемо спершу випадок ідеального кристалу ( $E_{bias} = 0$ ). Розраховані зсуви температур переходів (максимумів проникності) при дії одновісних та гідростатичного тисків наведено в табл. 3. Як видно, отримується дуже добре узгодження з експериментом для гідростатичного тиску, а також з даними роботи [13] для одновісних тисків. Однак, узгодження з експериментом для  $\tilde{\sigma}_4$  абсолютно незадовільне. При розрахунках ми припускали, що згідно з (9),  $\tilde{\sigma}_4 = 100$  бар відповідає сумі  $\sigma_4 = 50$  бар,  $\sigma_2 = 50$  бар,  $\sigma_3 = 50$  бар. Дані для одновісних тисків цієї роботи також погано узгоджуються як з розрахунковими, так і з літературними даними; між тим дані розрахунку та [13] між собою узгоджуються досить добре.

Табл. 3. Зсуви температур переходів з одновісними (на 100 бар) і гідростатичним тиском (на 1 кбар).

	$\sigma_1$			$\sigma_2$			$\sigma_3$		
	експ.	[13]	теор.	експ.	[13]	теор.	експ.	[13]	теор.
$T_{C1}$	<b>-1.2</b>	-2.9	-2.73	<b>0.4</b>	1.5	1.46	<b>0</b>	1.7	1.63
$T_{C2}$	<b>2.0</b>	3.5	3.44	<b>-0.6</b>	-1.6	-1.48	<b>0.5</b>	-0.8	-0.86

	$\tilde{\sigma}_4$		гідростат.	
	експ.	теор.	експ.	теор.
$T_{C1}$	<b>-1.0</b>	-8.8	<b>3.43</b>	3.64
$T_{C2}$	<b>2.2</b>	9.1	<b>10.92</b>	10.99

Видавалося б вірогідним, що неузгодження між експериментальними даними цієї роботи та даними [13] слід приписати впливу дефектності зразка. Ми перерахували зсуви температур переходів з

одновісними тисками за (15), враховуючи внутрішнє поле. Набагато краще узгодження між феноменологією та експериментальними даними цієї роботи отримано для тисків  $\sigma_2$  і  $\sigma_3$ : розраховані  $|\Delta T_{Ci}|$  зменшуються в декілька разів при збільшенні  $E_{bias} = 0$ . Однак, для випадку тиску  $\sigma_1$ , врахування внутрішнього поля ще більше збільшує теоретичні значення  $|\Delta T_{Ci}|$ , тільки погіршуючи узгодження з експериментом. Поки що у нас немає вичерпного пояснення цього неузгодження, особливо враховуючи той факт, що для гідростатичного тиску отримано повне співпадіння з літературними ат теоретичними даними.

Не зовсім зрозумілим є факт значного зниження максимумів проникності під дією діагональних тисків  $\sigma_i$ ,  $i = 1, 2, 3$ . Як впливає з (15), таке зниження можна було б пояснити зростанням внутрішнього поля дефектів  $E_{bias}$  при дії одновісних тисків, або ж зростанням у декілька разів під дією тисків  $\sigma_i \sim 100$  бар ( $i = 1, 2, 3$ ) коефіцієнта  $k_2 = 1.19\alpha_{Ti}^{-1}\beta^{1/3}$ . Таке зростання можна отримати, якщо у розкладі (10) врахувати доданки четвертого порядку типу  $\sum_{i=1}^3 q_{i1}^{(4)} \sigma_i P_1^4$ , що ефективно привело б до перенормування коефіцієнта  $\beta \rightarrow \beta + 4 \sum_{i=1}^3 q_{i1}^{(4)} \sigma_i$ .

## 8. Висновки

- Експериментально встановлено, що діелектричні властивості кристалів сегнетової солі сильно залежать від вологості середовища, в якому вони попередньо перебувають. Цим, на нашу думку, можна пояснити значний розкид експериментальних літературних даних для значень діелектричної проникності, що отримані різними авторами.
- На значення діелектричної проникності кристалів впливає час та температура відпалу у високотемпературній параелектричній фазі. Це вказує на існування внутрішніх електричних полів релаксаційної природи, виникнення яких очевидно зумовлено існуванням в кристалах технологічних точкових дефектів.
- Досліджено вплив зовнішнього електричного поля, механічних одновісних напружень різної симетрії та гідростатичного тиску на температурні залежності діелектричної проникності кристалів сегнетової солі. Проведено аналіз експериментальних результатів в рамках феноменологічної теорії та знайдено значення коефіцієнтів розкладу Ландау.

Робота виконана за підтримки Державного фонду фундаментальних досліджень, проект 02.07/00310.

## Література

1. Stasyuk I.V., Levitskii I.V., Moina A.P., Phys. Rev. B., 1999, **59**, 8530.
2. Stasyuk I.V. Levitskii R.R., Zachek I.R., Moina A.P., Phys. Rev B., 2000, **62**, 6198.
3. Stasyuk I.V., Levitskii R.R., Zachek I.R., Duda A.S., Condens. Matter Phys., 2001, **4**, 553.
4. Levitskii R.R., Slivka A.G., Moina A.P. et al, Journ. Phys. Studies., 2002, **6**, No. 2, 197.
5. Stasyuk I.V., Levitskii R.R. *et al*, Journ. Phys. Studies, 1999, **3**, 502.
6. Stasyuk I.V., Levitskii R.R., Moina A.P., Velychko O.V., Ferroelectrics, 2003, **288**, 133.
7. Bancroft D., Phys.Rev., 1938, **53**, 587.
8. Samara G.A., J. Chem. Solids, 1965, **26**, 121.
9. Samara G.A., J. Chem. Solids, 1969, **29**, 870.
10. Serdobolskaya O.Yu., Sol. Stat. Phys., 1996 **38**, 1529.
11. Gesi K., Ozawa K., J. Phys. Soc. Japan, 1992, **48**, 2003.
12. Ismailzade I.H., Samedov O.A., Alekberov A.I., phys. stat. sol.(a), 1986, **94**, K17.
13. Imai K., Journ. Phys. Soc. Japan, 1975, **39**, 868.
14. Levitskii R. R., Zachek I. R., Moina A.P., Verkholyak T.M. J. Phys. Studies, 2003, **7**, 106.
15. Levitskii R.R., Zachek I.R., Verkholyak T.M., Moina A.P. Phys. Rev. B., 2003, **67**, 174112.
16. Moina A.P., Levitskii R.R., Zachek I.R., Phys. Rev. B. **71**, 134108 (2005).
17. Valasek J., Phys. Rev., 1922, **20**, 639.
18. Мэзон У. Пьезоэлектрические кристаллы и их применение в ультразвуке. – М.: Изд.Ин.л-ры, 1952. – 447.
19. J.Hablützel, Helv. Phys. Acta **12**, 489 (1939).
20. Taylor W., Lockwood D.J., Labbe H.J. J. Phys. C.: Solid State Phys. **17**, 3685 (1984).
21. H.Mueller, Phys. Rev. **47**, 175 (1935).
22. W.P.Mason, Phys. Rev. **55**, 775 (1939).
23. V.M. Petrov, Kristallografiya (Sov. Phys.— Crystallogr.) **7**, 403 (1962).
24. V.A. Yurin. Bull. Ac. Sci USSR, Phys. Ser. **29** 2001 (1965).
25. М. Лайнс, Ф. Гласс. Сегнетоэлектрики и родственные им материалы, М.: Мир, 1981, 736 с.
26. Ролов Б.Н., Юркевич В.Э. Термодинамика фазовых переходов в сегнетоактивных твердых растворах. – Рига: Зинатне, 1978. – 216 с.

27. Крюкова Е.Б., Собянин А.А., Изв. АН СССР.Сер.физ., **51**, 12, 2090 (1987).
28. Akishige Y., Kamishina Y., J.of the Phys.Soc.of Japan **61**, 12, 4589 (1992).
29. Makita Y., Takagi Y., J. Phys. Soc. Japan **13**, 367 (1958).
30. Schmidt G., Z. Phys., 1961, **164**, 579.

Препринти Інституту фізики конденсованих систем НАН України розповсюджуються серед наукових та інформаційних установ. Вони також доступні по електронній комп'ютерній мережі на WWW-сервері інституту за адресою <http://www.icmp.lviv.ua/>

The preprints of the Institute for Condensed Matter Physics of the National Academy of Sciences of Ukraine are distributed to scientific and informational institutions. They also are available by computer network from Institute's WWW server (<http://www.icmp.lviv.ua/>)

Олександр Георгійович Сливка  
Віктор Михайлович Кедюлич  
Роман Романович Левицький  
Алла Пилипівна Моїна  
Микола Олексійович Романюк  
Ганна Михайлівна Гуйван

ВПЛИВ ЗОВНІШНІХ ФАКТОРІВ НА ДІЕЛЕКТРИЧНУ ПРОНИКНІСТЬ  
КРИСТАЛІВ СЕГНЕТОВОЇ СОЛІ

Роботу отримано 10 червня 2005 р.

Затверджено до друку Вченою радою ІФКС НАН України

Рекомендовано до друку семінаром відділу теорії модельних  
спінових систем

Виготовлено при ІФКС НАН України

© Усі права застережені