

1962. 80. P. 927. [9] Graham C. D. // J. Phys. Soc. Japan. 1962. 17. P. 1310. [10] Бодряков В. Ю., Никитин С. А., Тишин А. М. // ФТТ. 1991. 32, № 7. С. 2233. [11] Альтшуллер Л. В., Воропинов А. И., Гендельман Г. М. и др. // ФММ. 1981. 51, № 1. С. 76. [12] Franse J. J. M., Mihai V. // Physica. 1977. 86—88В. P. 49. [13] Klimker H., Rosen M. // Phys. Rev. 1973. В7, N 5. P. 2054.

Поступила в редакцию  
13.02.92

ВЕСТН. МОСК. УН-ТА. СЕР. 3. ФИЗИКА. АСТРОНОМИЯ. 1992. Т. 33, № 5

УДК 537.226.4

## О ДОПОЛНИТЕЛЬНОЙ КОМПОНЕНТЕ СПОНТАННОЙ ПОЛЯРИЗАЦИИ МОНОКРИСТАЛЛА $\text{KN}_2\text{PO}_4$

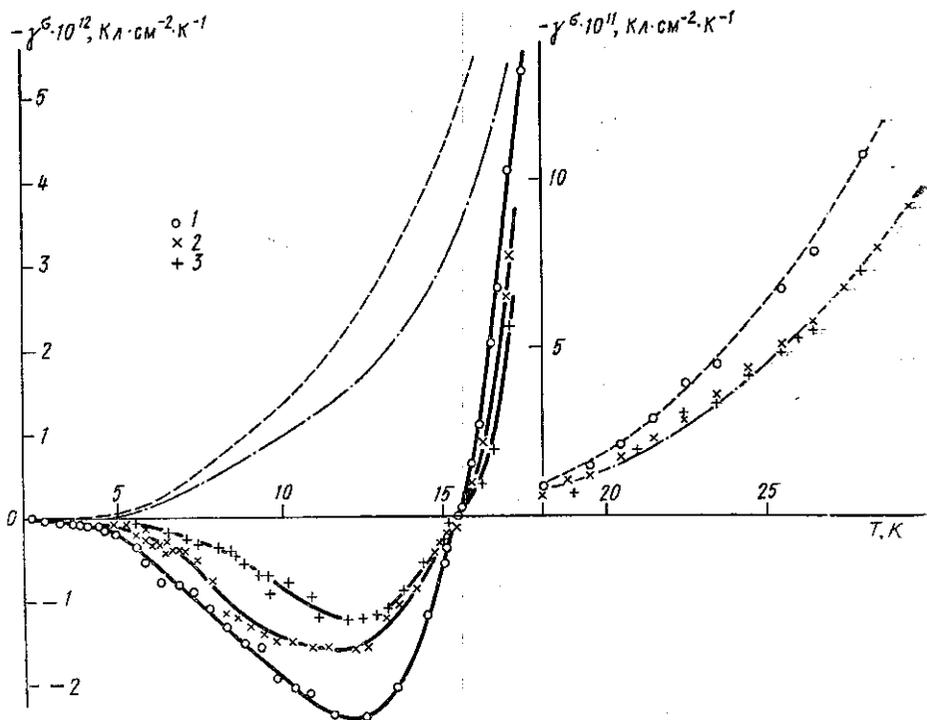
А. Б. Есенгалиев, В. К. Новик, В. Н. Новиков, Н. Д. Гаврилова,  
Н. П. Зайцева, С. В. Богатырева

(кафедра физики низких температур)

Измерен пироккоэффициент монокристалла  $\text{KDP}$  в неполярных направлениях. Полученные данные позволяют сделать предположения о механизме образования дополнительной компоненты спонтанной поляризации.

Ранее по итогам исследования различных сегнетоэлектриков с точечными дефектами [1—3] было установлено общее явление — образование дополнительной компоненты  $\mathbf{P}_{\text{S}_{\text{ad}}}$  в поле исходной матрицы  $\mathbf{P}_{\text{S}_{\text{m}}}$  при низких ( $T < 15$  К) температурах. Было обнаружено, что векторы  $\mathbf{P}_{\text{S}_{\text{ad}}}$  и  $\mathbf{P}_{\text{S}_{\text{m}}}$  неколлинеарны и соотносятся как  $|\mathbf{P}_{\text{S}_{\text{ad}}}|/|\mathbf{P}_{\text{S}_{\text{m}}}| \leq 10^{-4}$ . Компонента  $\mathbf{P}_{\text{S}_{\text{ad}}}$  обусловлена присутствием заряженных лигандов в матрице. Предполагаемые механизмы ее образования — низкотемпературный фазовый переход в подсистеме примесных дефектов [2] и упорядоченная локализация протонов на избыточных водородных связях, образующихся в структуре ТГС вследствие введения примесей, при  $T \rightarrow 0$  [3]. Особый случай представляет водородсодержащий сегнетоэлектрик  $\text{KN}_2\text{PO}_4$  ( $\text{KDP}$ ). Даже в совершенном монокристалле этого соединения имеет место аномальное поведение пироккоэффициента  $\chi^{\sigma}$  со сменой знака при 15,3 К [4]. Авторы [4] предположительно объяснили это явление различными знаками вкладов оптических мод либо аномальным поведением вторичного пироккоэффициента. Проведенные нами исследования совершенных и дефектных монокристаллов  $\text{KDP}$  различной ростовой предистории подтвердили корректность экспериментальных наблюдений [4], однако физический механизм аномального поведения  $\chi^{\sigma}$  был объяснен нами в рамках двухкомпонентной модели спонтанной поляризации. В отличие от «примесных» компонент  $\mathbf{P}_{\text{S}_{\text{i}}}$  в ТГС, ниобате и танталате лития [1—3] дополнительная компонента  $\mathbf{P}_{\text{S}_{\text{ad}}}$  в  $\text{KDP}$  обусловлена низкотемпературной динамикой собственных подвижных элементов структуры (протонов) подобно случаю линейного пироэлектрика  $\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , где образование компонент спонтанной поляризации в области  $T < 110$  К в неполярных при комнатной температуре кристаллографических направлениях однозначно связано с колебательной динамикой молекул воды [5]. В качестве механизма формирования  $\mathbf{P}_{\text{S}_{\text{ad}}}$  в  $\text{KDP}$  был предположен фазовый переход «полярная фаза—полярная фаза» в протонной подсистеме с  $T_c = 21-23$  К. С целью проверки общности положения о неколлинеарности векторов  $\mathbf{P}_{\text{S}_{\text{ad}}}$  и  $\mathbf{P}_{\text{S}_{\text{m}}}$  и получения дополнительных данных о механизме образования  $\mathbf{P}_{\text{S}_{\text{ad}}}$  были проведены измерения пироккоэффициента в образцах совершенного монокристалла  $\text{KDP}$ , вырезанных не только перпендикулярно полярной оси, но и под углом  $45^\circ$  к ней (параллельно направлениям [101] и  $[\bar{1}01]$ ). Результаты измерений и их краткое обсуждение представлены в настоящем сообщении.

Объектом исследования был выбран совершенный монокристалл  $\text{KDP}$ , выращенный по традиционной (медленной) технологии из особо чистого сырья. Образцы в виде дисков диаметром 12 мм и толщиной 2 мм с серебряными электродами перед измерениями охлаждались до 1,5 К в постоянном электрическом поле 0,5 кВ/см. Измерения пироккоэффициента проводились по статической методике [6].



Температурные зависимости пирокoeffициента монокристалла *KDP* в кристаллографических направлениях: 1 —  $[001]$ , 2 —  $[101]$ , 3 —  $[\bar{1}01]$ . Штриховая линия — каноническая зависимость идеального кристалла, штрих-пунктирная — ее проекция на направления  $[101]$  и  $[\bar{1}01]$

Результаты измерений  $\gamma^{\sigma}$  приведены на рисунке. Как видно, зависимости  $\gamma^{\sigma}(T)$  в направлениях  $[101]$  и  $[\bar{1}01]$  при  $T > 20$  К представляют собой проекцию зависимости  $\gamma^{\sigma}(T)$  образцов полярного среза на эти направления. Совпадение температур смены знака пирокoeffициента всех представленных зависимостей свидетельствуют о том, что это утверждение справедливо и для области  $T < 20$  К. Другими словами, исследованный монокристалл *KDP* не обладает полярными свойствами в неполярных кристаллографических направлениях. Следовательно, дополнительная компонента спонтанной поляризации  $\mathbf{P}_{S_{ad}}$  в данном случае коллинеарна спонтанной поляризации матрицы  $\mathbf{P}_{S_m}$  в отличие от изученных ранее случаев легированных сегнетоэлектриков [1—3] и линейного пирозлектрика  $\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  [5].

Каноническая зависимость  $\gamma^{\sigma}(T)$  идеального кристалла *KDP*, представленная на рисунке штриховой линией, описывается выражением

$$\gamma^{\sigma} = -5,92 \cdot 10^{-12} E(44 \text{ К}) - 1,92 \cdot 10^{-9} E(187,5 \text{ К}) \text{ Кл} \cdot \text{см}^{-2} \cdot \text{К}^{-1} \quad (1)$$

в указанном на рисунке интервале температур (здесь  $E$  — функция Эйнштейна).

Полученные в настоящей работе данные позволяют сделать некоторые дополнительные предположения о механизме образования  $\mathbf{P}_{S_{ad}}$ . По-видимому, подвижка протонов при предполагаемом фазовом переходе с  $T_c \approx 21$  К таким образом изменяет зарядовое состояние атомов кислорода, что компонента  $\mathbf{P}_{S_{ad}}$  формируется только в направлении полярной оси  $c$ . Проекции  $\mathbf{P}_{S_{ad}}$  на кристаллографические оси  $a$  и  $b$  оказываются равными нулю в силу симметрии сегнетоэлектрической фазы *KDP*. Вопрос об образовании элементарных диполей, обуславливающих наблюдаемую макроскопическую поляризацию  $\mathbf{P}_{S_{ad}}$  требует своего полного и окончательного разрешения. Сегодня можно лишь предположить, что такие диполи образуются вследствие

смещения протонов от положения равновесия, и их направление противоположно направлению диполей, образованных ионами  $K^+$  и группами  $H_2PO_4^-$  и обуславливающих  $P_{Sm}$ .

#### ЛИТЕРАТУРА

- [1] Novikov V. N., Novik V. K., Esengaliev A. B., Gavrilova N. D. // *Ferroelectrics*. 1991. 118. P. 59. [2] Есенгалиев А. Б., Новиков В. Н., Новик В. К., Гаврилова Н. Д. // *Физ. низ. температур*. 1991. 17. С. 523. [3] Есенгалиев А. Б., Новик В. К., Новиков В. Н. и др. // *Физ. низ. температур*. 1992. 18. С. 406. [4] Vieira S., de las Heras C., Gonzalo J. // *Solid State Commn.* 1979. 31. P. 175. [5] Есенгалиев А. Б., Новик В. К., Новиков В. Н., Гаврилова Н. Д. // *Физ. низ. температур*. 1992. 18. С. 401. [6] Новиков В. Н., Новик В. К., Гаврилова Н. Д., Калева Г. М. // *Приб. и техн. эксперимента*. 1988. № 6. С. 187.

Поступила в редакцию  
14.04.92