

# Evolución con la presión de la constante dieléctrica en $\text{KNbO}_3$ hasta 30 kbar

E. MOYA, D. ERRANDONEA

Departamento de Física Aplicada, Universidad de Valencia. C/ Dr. Moliner Nº 50, 46100, Burjassot, Valencia

El efecto de la presión sobre la constante dieléctrica en monocristales de  $\text{KNbO}_3$  ha sido estudiado por medidas capacitivas. La constante dieléctrica aumenta con la presión hasta 22.5 kbar, donde alcanza el valor máximo ( $\kappa=5000$ ), para después comenzar a disminuir. Este cambio en el comportamiento es indicativo de una transición de fase inducida por la presión. Bajo 22.5 kbar los resultados se han analizado siguiendo una dependencia tipo Curie-Weiss para la constante dieléctrica. Un modo blando condensa en la transición y un carácter desplazativo ha sido asociado a la misma. Al liberar la presión, la muestra no retorna a la fase existente a presión ambiente.

*Palabras clave: constante dieléctrica estática, alta presión, transiciones de fase, ferroeléctricos.*

## Static dielectric constant of $\text{KNbO}_3$ under quasi-hydrostatic pressure

The effect of pressure on the static dielectric constant ( $\kappa$ ) of single crystals of  $\text{KNbO}_3$  is investigated by means of capacitance measurements. The dielectric constant increases with pressure up to 22.5 kbar, where it exhibits a large value ( $\kappa=5000$ ), and then decreases. This change in its behavior is related to a phase transition induced by pressure. It is suggested that below 22.5 kbar, the pressure dependence of  $\kappa$  obeys a Curie-Weiss-type law. As the large value of  $\kappa$  is connected to a transverse optic soft mode, we have associated a displacive character to the induced phase transition. On decompression, the samples do not revert back to the ambient pressure phase.

*Key Words: static dielectric constant, high-pressure, phase transitions, ferroelectrics.*

## 1. INTRODUCCIÓN

El niobato de potasio ( $\text{KNbO}_3$ ) es un material ferroeléctrico de la clase perovskita que ha sido intensamente investigado por sus buenas propiedades electroópticas, ópticas no lineales y fotorefractivas (1), pero también ha atraído la atención por sus propiedades ferroeléctricas. Desde hace varias décadas es conocida la secuencia de transiciones de fase estructurales que presenta con la temperatura. Las temperaturas de transición establecidas para los cambios de fase de cúbico-tetragonal-ortorrómbico-romboédrico son 708, 498 y 263 K, respectivamente (2). Una de las fases, la cúbica, es paraeléctrica y las demás son ferroeléctricas con una dirección determinada de la polarización espontánea según la fase ferroeléctrica considerada. El mecanismo por el que estas transiciones se inducen ha sido estudiado y el carácter de cada una de ellas ha sido determinado. En concreto, se ha asociado un carácter de tipo orden-desorden (3) a las transiciones cúbica-tetragonal y tetragonal-ortorrómbica. Esto ha sido corroborado experimentalmente por la existencia de un pico central mediante scattering de rayos X. Sin embargo, la transición ortorrómbica-romboédrica es producida por la condensación de un modo blando y el carácter de esta transición se ha asociado a un mecanismo de tipo desplazativo.

En recientes trabajos se ha sondeado la posibilidad de inducir un cambio ferroeléctrico-paraeléctrico por la aplicación de

presión hidrostática (4), pero adicionalmente a esta transición, se han encontrado otras transiciones de fase inducidas por la presión cuyo origen y carácter permanece aún sin clarificar (5). En concreto, una transición de fase ha sido sugerida a presiones mayores de 20 kbar asociada a la condensación de un modo blando, pero la presión de transición de esta fase no ha sido establecida debido a limitaciones experimentales.

En este trabajo presentamos un estudio de la evolución de la constante dieléctrica estática con la presión, hasta 33 kbar y a temperatura ambiente, por medio de medidas de capacidad con objeto de establecer la presión crítica de esta transición de fase. Del análisis de los resultados se ha seguido, indirectamente, la evolución del modo blando. La condensación de este modo blando en la transición de fase la discutimos en términos de un mecanismo desplazativo.

## 2. EXPERIMENTAL

Las muestras de  $\text{KNbO}_3$  fueron crecidas mediante la mezcla de los óxidos de niobio y carbonato de potasio. Una vez orientadas por el método Laüe a lo largo de la dirección [010], las muestras fueron cortadas en láminas de espesor de 150 micras por  $2 \times 2 \text{ mm}^2$  superficie. Posteriormente se evaporaron en vacío electrodos de plata sobre ambas caras de la muestra y se pegaron a éstas hilos de plata para las conexiones eléctricas.

Para las medidas se utilizó una celda de presión del tipo Bridgman (6). Cloruro sódico (NaCl) molido, embebido entre dos juntas de pirofilita, se usó como medio transmisor de la presión

### 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La capacidad,  $C$ , a una presión determinada,  $P$ , está dada por la expresión:

$$C(P) = \epsilon_0 \kappa(P) \frac{A(P)}{d(P)} \quad [1]$$

donde  $\kappa(P)$  es la constante dieléctrica,  $\epsilon_0$  es la permitividad del espacio libre,  $A$  es el área de los electrodos de plata y  $d$  es el espesor de la lámina. Con la expresión anterior se obtiene el valor de la constante dieléctrica a partir de la capacidad medida,  $C(P)$ . No obstante, durante la presurización hay cambios en la dimensionalidad de la muestra y los resultados de  $\kappa(P)$  han sido corregidos para incluir este efecto. Esta corrección se ha realizado a través de la ecuación de estado de Murnaghan tomando un valor para el módulo de bulk,  $B_0=1420$  kbar, y su derivada,  $B_0'=4$ , como recientemente se ha obtenido mediante medidas de difracción de rayos X (7). La figura 1 muestra los resultados de la constante dieléctrica obtenidos en función de la presión aplicada.

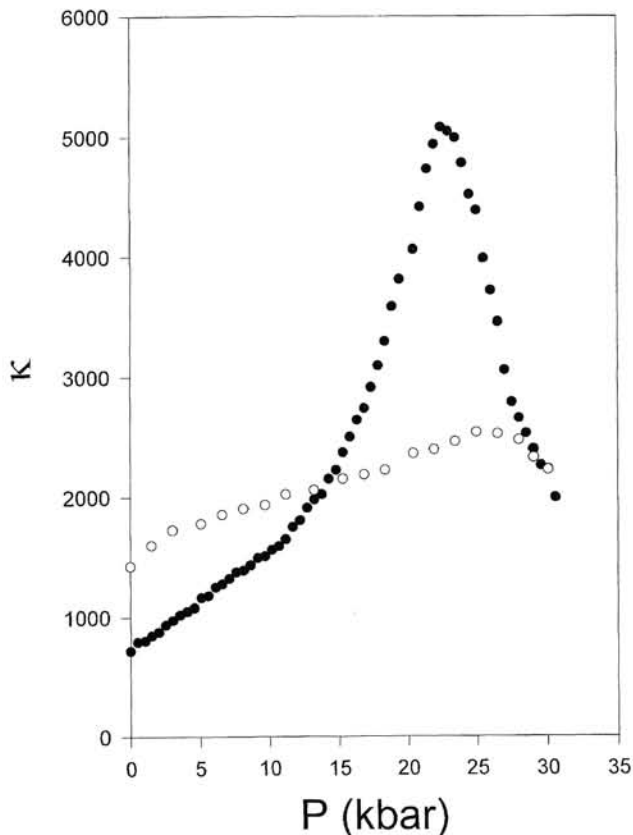


Fig. 1. Dependencia con la presión de la constante dieléctrica estática en niobato de potasio ( $\text{KNbO}_3$ ). Los símbolos representan los datos obtenidos durante la compresión ( $\bullet$ ) y la decompresión ( $\circ$ ).

El comportamiento cualitativo de la evolución en presión de la constante dieléctrica se puede explicar del siguiente modo. Primero, se observa una ligera diferencia entre el valor obtenido para la constante dieléctrica a presión ambiente ( $\kappa=716$ ) con respecto a aquél reportado (8) en trabajos previos ( $\kappa=780$ ). Esta diferencia la atribuimos a una desorientación producida en el proceso de corte de la muestra. Bajo compresión, la constante dieléctrica muestra un crecimiento hasta alcanzar su valor máximo ( $\kappa=5000$ ) alrededor de 22.5 kbar y, después, decrece continuamente. También hay que comentar la redondez que presenta el pico observado y que puede ser debida ya a la baja calidad de la muestra o a las condiciones cuasi-hidroestáticas en que la experiencia se realizó. El gran valor que alcanza la constante dieléctrica tiene su origen en la contribución de red, en especial, del ablandamiento de un modo TO de centro de zona. Estudios con presión en otras perovskitas ferroeléctricas muestran un ablandamiento de un modo TO de parecidas características (9).

En nuestra experiencia, la constante dieléctrica sigue una ley modificada tipo Curie-Weiss durante un gran rango de presión. Esta ley está dada por la expresión:

$$\kappa = \frac{C'}{(P - P_C)} \quad [2]$$

donde  $C'$  y  $P_C$  son valores constantes a una temperatura dada.

Esta expresión de tipo campo medio predice un comportamiento lineal para la inversa de la constante dieléctrica,  $\kappa^{-1}$ , con la presión. El ajuste a una recta de los puntos experimentales de  $\kappa^{-1}$ , como se muestra en la figura 2, nos ha permitido obtener el valor de la pendiente y de ella la constante  $C'=2.58 \times 10^4$  kbar. Este valor obtenido es típico de transiciones de fase desplazativas y es del mismo orden de magnitud que el encontrado para  $\text{BaTiO}_3$  y  $\text{PbTiO}_3$  (9).

Indirectamente se ha podido seguir la evolución del modo blando a través de la relación entre  $\kappa$  y  $\omega_S$  vía la expresión de Lyddane-Sachs-Teller:

$$\omega_S^2 = \frac{K}{\kappa} \quad [3]$$

donde  $K$  es constante a cualquier temperatura y  $\omega_S$  la frecuencia del modo blando.

Puesto que un pequeño cambio en el volumen produce un gran cambio relativo en la frecuencia del modo blando,  $\omega_S$ , es de esperar un elevado parámetro Grüneisen asociado al modo. Este parámetro es definido como:

$$\gamma = - \left( \frac{d \ln \omega_S}{d \ln V} \right)_{P=0} = \frac{B_0}{\omega_0} \left( \frac{d \omega_S}{d P} \right)_{P=0} \quad [4]$$

e indirectamente se puede estimar realizando la derivada de la expresión [3]:

$$\frac{d \ln \omega_S}{d P} = \frac{-1}{2} \frac{d \ln \kappa}{d P} \quad [5]$$

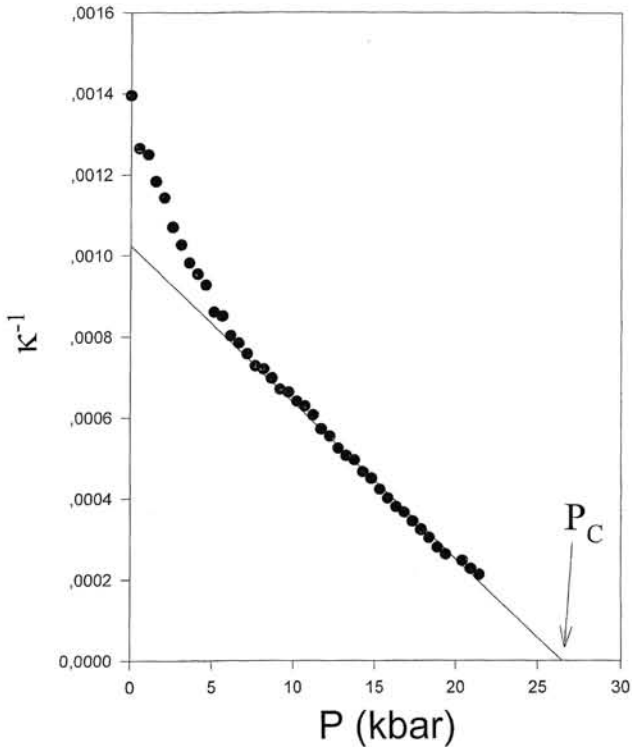


Fig. 2. Inversa de la constante dieléctrica de  $\text{KNbO}_3$ . La línea es un ajuste a una ley de tipo Curie-Weiss con los siguientes parámetros:  $C'=2.58 \times 10^4$  y  $P_C=26.5$  kbar.

El Grüneisen obtenido,  $\gamma=-29$ , presenta un valor elevado si lo comparamos con aquel del  $\text{PbTiO}_3$ ,  $\gamma=-6$ , lo que viene a significar el gran cambio que se produce en la frecuencia del modo inducido con la presión.

Por último, en el proceso de descenso en presión como se observa en la figura 1, la constante dieléctrica no aumenta como se esperaría para una transición de fase reversible. Por tanto, la transición de fase no es reversible y la fase recuperada en condiciones ambientales es la fase de alta presión.

## CONCLUSIONES

1) Un gran aumento de la constante dieléctrica estática a temperatura ambiente es obtenido hasta 22.5 kbar y su origen ha sido atribuido al ablandamiento de un modo transversal óptico de centro de zona.

2) Una ley tipo Curie-Weiss ajusta los resultados experimentales y un gran parámetro Grüneisen del modo,  $\gamma=-29$ , se deduce de la relación LST.

3) La transición de fase no es reversible con el decrecimiento de la presión y la fase de alta presión es recuperada en condiciones ambientales.

## AGRADECIMIENTOS

Este trabajo es financiado por la CICYT con el número de proyecto MAT95-0391. ♦

## BIBLIOGRAFIA

1. P. Günter, Electro-Optics Proceedings International '76 UK, H. G. Jerrard, ed. (IPC) Science and Technology, Guilford, UK, pp 121-130 (1976).
2. G. Shirane, H. Danner, A. Pavlovic, and R. Pepinski. Phys. Rev. "Phase Transitions in Ferroelectric  $\text{KNbO}_3$ ". 93, 672-676 (1954).
3. M. D. Fontana, G. Metrat, J. L. Servoin, F. Gervais. "Infrared spectroscopy in  $\text{KNbO}_3$  through the successive ferroelectric phase transitions". J. Phys. C 16, 483-514 (1984).
4. D. Gourdain, E. Moya, J. C. Chervin, B. Canny, and Ph. Pruzan. "Ferroelectric-paraelectric phase transition in  $\text{KNbO}_3$  at high pressure". Phys. Rev. B. 52, nº 5, 3108-3112 (1995).
5. Z. X. Shen, Z. P. Hu, T. C. Chong, C. Y. Beh, S. H. Tang, and M. H. Kuok. "Pressure-induced strong mode coupling and phase transitions in  $\text{KNbO}_3$ ". Phys. Rev. B 52, nº 6, 3976-3980 (1995).
6. P. W. Bridgman. "The Physics of high Pressure", Bell, London, (1952).
7. E. Moya, T. Tinoco. "A study of  $\text{KNbO}_3$  in the pressure range to 12 GPa by synchrotron radiation". Ferroelectrics Letters 22, 59-67 (1997).
8. E. Wiesendanger. "Dielectric, Mechanical and optical properties of orthorhombic  $\text{KNbO}_3$ ". Ferroelectrics 6, 263-270 (1974).
9. G. A. Samara, P. S. Peercy. "The Study of Soft-Mode Transitions at High Pressure". in Solid State Physics, ed: H.Ehrenreich, F. Seitz, D. Turnbull. vol 36, pp 1-118 (1981)