



На правах рукописи

Грабовский Сергей Викторович

**ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА
КРИСТАЛЛОВ KDP
С ПРИМЕСЯМИ СЛОЖНОГО СОСТАВА**

Специальность 01.04.07 – физика конденсированного состояния

АВТОРЕФЕРАТ

*диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук*

Москва

• 2008 •

Работа выполнена на физическом факультете
Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова
(кафедра общей физики и магнитоупорядоченных сред)

Научный руководитель: доктор физико-математических наук,
профессор Струков Б.А.

Официальные оппоненты: доктор физико-математических наук,
доцент Мишина Е.Д.

доктор технических наук,
профессор Рашкович Л.Н.

Ведущая организация: Воронежский государственный
университет

Защита состоится 24 декабря 2008 г., в 15³⁰ на заседании
диссертационного совета Д.501.002.01. при Московском
государственном университете им. М.В. Ломоносова по адресу: 119991,
ГСП-1, Москва, Ленинские горы, МГУ, физический факультет, ауд. ЮФА.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке физического
факультета МГУ им. М.В. Ломоносова.

Автореферат разослан 20 ноября 2008 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета 501.002.01,
кандидат физико-математических наук

Лаптинская Т.В.

I. Общая характеристика работы

1.1. Актуальность

Семейство кристаллов группы дигидрофосфата калия (KH_2PO_4 , сокращенное название – KDP) хорошо известно физикам-сегнетологам, специалистам по нелинейной оптике и кристаллохимии. Хотя KDP и считается одним из классических сегнетоэлектриков, являясь модельным объектом, он занимает отдельное место среди многочисленных сегнетоэлектрических кристаллов. Наиболее ярко его особенности проявляются в аномалиях диэлектрических свойств, которые обнаруживают необычное поведение в сегнетоэлектрической фазе. Специальное внимание исследователей привлекает ярко выраженный доменный вклад в диэлектрическую проницаемость и связанные с ним явления.

Благодаря тому, что вклад доменной структуры в макроскопические свойства является определяющим, в кристаллах группы KDP наблюдаются многочисленные эффекты, имеющие доменное происхождение. С этим связано появление большого количества экспериментальных и теоретических работ, посвященных изучению и объяснению данных явлений, в том числе в последние годы. Однако природа этого аномального феномена в кристаллах KDP является предметом теоретических и экспериментальных исследований до сих пор.

Динамические свойства доменной структуры KDP и, следовательно, диэлектрические свойства кристалла крайне чувствительны к различным факторам и воздействиям: наличию примесей, электрических полей, облучению и т.д. Благодаря этому удастся проследить изменения диэлектрических свойств кристаллов, и тем самым получить сведения о физике и механизмах происходящих аномальных процессов. В этой связи особое внимание ранее уделялось изучению кристаллов KDP с различного рода примесями, в основном – простого состава, например, поливалентных ионов металлов.

В последние годы к кристаллу KDP возник усиленный интерес в связи с разработкой для нужд лазерной техники метода скоростного роста кристаллов KDP, который позволил получать кристаллы больших размеров со скоростями, превышающими классические в десятки раз. явление

С появлением скоростного метода выращивания кристаллов KDP было обнаружено, что при больших скоростях возможно вхождение в кристаллическую матрицу KDP органических соединений, в том числе синтетических красителей. Таким образом появилась возможность исследовать влияние сложных органических соединений на свойства кристалла, что раньше было невозможно. Это в свою очередь открыло новые возможности для создания кристаллов с заданными свойствами, модификации кристаллов введением примесей различной природы.

Данные открытия вызвали в 1990-2000-х годах появление многочисленных работ, посвященных исследованию свойств кристаллов в связи с особенностью их выращивания, изучению механизмов внедрения различного рода примесей в кристаллическую матрицу кристалла.

Самостоятельный интерес представляет вопрос о качестве кристаллов, получаемых скоростным методом, каковы их сегнетоэлектрические свойства, какова степень влияния способа роста кристалла KDP на его диэлектрические свойства, какое влияние оказывают сложные органические и неорганические примеси на фазовый переход и диэлектрические свойства кристаллов KDP; можно ли выявить с помощью этих исследований новую информацию об аномальных явлениях в KDP, о причинах и механизмах вхождения сложных молекул в кристаллическую решетку кристалла. Всё это стало вопросами, поставленными перед началом этой работы.

1.2. Цели и задачи работы

Целью данной работы было, во-первых, изучение влияния методики выращивания на диэлектрические свойства кристаллов KDP. Во-вторых, исследование фазовых переходов и диэлектрических свойств кристаллов с введенными органическими и неорганическими примесями, прояснение природы аномальных диэлектрических явлений в KDP. В-третьих – выяснить закономерности влияния на свойства кристалла примесей различного характера, возможные механизмы вхождения примесей в кристаллическую матрицу кристалла.

Для этого были поставлены следующие задачи:

- определить диэлектрические свойства чистых кристаллов KDP, полученных по скоростной методике роста и сравнить их со свойствами кристалла, полученных по традиционной (медленной) технологии.
- исследовать диэлектрические свойства кристаллов KDP с различными неорганическими и органическими примесями простого и сложного состава. Исследовать их влияние на температуру фазового перехода, динамику доменной структуры, дефектность кристалла.
- выяснить различие характера воздействия на диэлектрические свойства в зависимости от состава примеси и сектора кристалла; предложить возможные причины и схемы селективного вхождения сложных примесных молекул в кристаллическую матрицу KDP.

1.3. Объекты исследования

Объектами исследования в данной работе являются чистые и примесные кристаллы KDP. Чистые кристаллы были выращены как по классической, так и по скоростной методике. Исследованные примесные кристаллы содержали примеси – от простых неорганических ионов до сложных органических соединений:

- Кристаллы KDP с примесью ионов **хрома** Cr^{3+}
- Кристаллы KDP с примесью сложных неорганических молекул $K_4[Ru_2OCl_{10}]$ (potassium m-oxo-bis [pentachlororuthenate[IV]] monohydrate)*.
- Кристаллы KDP с примесью органических соединений (синтетических красителей): **Amaranth, Chicago Sky Blue, Xylenol Orange**

* оксо-дипентохлорорутенат калия, наше сокращение – «рутениевый комплекс».

Примесные кристаллы были получены скоростным методом роста. Концентрации специально введенных молекул в исходных растворах составляли $\sim 10^{-4}$ мол.% (100-700 ppm).

1.4. Научная новизна

В работе впервые получены следующие научные результаты:

- исследовано влияние примесей органических соединений – синтетических красителей на диэлектрические свойства, температуру фазовых переходов, динамику доменной структуры, дефектность кристаллов KDP.
- определены диэлектрические свойства кристаллов KDP, полученных по скоростной методике роста и исследовано влияние методики роста на диэлектрические свойства кристаллов KDP.
- установлено отличие диэлектрических свойств разных секторов роста номинально чистых кристаллов KDP.
- установлено, что температура фазовых переходов в кристаллах с неорганическими примесями сдвигается в сторону меньших температур, тогда как в кристаллах с примесями органических молекул остается неизменной.
- показано, что величина доменного вклада в диэлектрическую проницаемость кристалла KDP в полярной фазе может служить характеристикой качества кристалла и на этой основе получена информация о диэлектрических свойствах кристаллов KDP с примесями молекул сложного состава.
- обнаружен температурный гистерезис диэлектрической проницаемости в полярной фазе примесных кристаллов KDP.
- выявлено различие влияния на фазовый переход и диэлектрические свойства кристаллов в зависимости от характера примесей.

1.5. Практическая значимость

В последние годы уникальные нелинейно-оптические свойства кристаллов группы KDP активно используются в различных технических приложениях, особенно в лазерной технике. Скоростная методика роста, позволившая получать крупногабаритные кристаллы, дала возможность использовать их в устройствах управления мощным лазерным излучением, в том числе в проекте управляемого термоядерного синтеза, осуществляемом Ливерморской национальной лабораторией.

Для подобных задач крайне важен контроль чистоты и формы кристаллов, и данные о влиянии методики роста и различных примесей на степень дефектности кристаллов, полученные в данной работе, позволяют получать информацию о чистоте кристаллов, контролировать степень их дефектности, осуществлять искусственную десимметризацию секторов роста, управлять габитусом кристалла.

Результаты данной работы не только проясняют фундаментальную физическую природу аномальных диэлектрических свойств KDP, но и расширяют возможности модификации свойств KDP введением примесей различной природы, разработки сложных комбинаций сегнетоэлектрических матриц с примесями, целенаправленного варьирования подвижности доменных границ, формирования доменной структуры для получения кристаллов с заданными свойствами.

1.6. Личный вклад автора

Диссертантом лично были получены все основные экспериментальные данные, проведена их обработка и анализ. Выбор направления исследований, обсуждение результатов проводились совместно с научным руководителем проф. Б.А. Струковым при участии И.В. Шнайдштейна. Измерения частотных зависимостей импеданса были проведены в лаборатории сегнетоэлектричества Университета Васеда (Япония).

1.7. Апробация работы

Основные результаты работы докладывались и обсуждались на следующих всероссийских и международных конференциях:

- Third international seminar on ferroelastics physics (ISPF-3). Voronezh (Russia), 11-14 September 2000.
- 10-th International Meeting on Ferroelectricity (IMF-10), Madrid (Spain), 3-7 September 2001
- 16-я Всероссийская конференция по физике сегнетоэлектриков, Тверь, 17-21 сентября 2002.
- 7-th International Symposium on Ferroic Domains and Mesoscopic Structures (ISFD-7), Giens (France), 15-19 September 2002.
- NATO Advanced Research Workshop on the Disordered Ferroelectrics (DIFE-2003), Kiev(Ukraine), 29 May-2 June 2003
- 10-th European Meeting on Ferroelectricity (EMF-2003), Cambridge (United Kingdom), 3-8 August 2003.
- 4-th international seminar on ferroelastics physics (ISPF-4), Voronezh (Russia), 15-18 September 2003.
- Международная конференция «Ломоносов-2004» (секция «Физика»). Москва, Физический факультет МГУ, Апрель 2004.
- 10-я Международная конференция по физике диэлектриков (Диэлектрики-2004), С-Петербург, 23-27 мая 2004.
- 8-th Russia-CIS-Baltic-Japan Symposium on Ferroelectricity, Tsukuba (Japan), 15-19 May 2006.
- 3-th East-European Meeting on Ferroelectrics Physics, Lviv (Ukraine), 4-7 September 2006.

1.8. Публикации.

По теме диссертации опубликовано 9 научных статей в российских и зарубежных реферируемых изданиях, а также 11 тезисов докладов на конференциях (всего – 20 печатных работ).

1.9. Структура и объем диссертации

Диссертация состоит из введения, четырех глав, заключения и библиографии. Общий объем – 161 стр., включая 123 рис., 6 таблиц. Список цитируемой литературы содержит 158 наименований.

II. Содержание работы

Во введении обосновывается актуальность исследования, формулируются основные цели и задачи работы.

2.1. Первая глава представляет собой литературный обзор, содержащий современные данные об основных сегнетоэлектрических свойствах кристаллов группы KDP.

В параграфе 1.1 приведены данные о кристаллической структуре и освещены последние представления о механизме фазового перехода в кристаллах группы KDP.

В структуре кристаллов KDP особую роль играет протонная подсистема – и при фазовом переходе, и в сегнетоэлектрической фазе, и ее рассмотрение приводит к объяснению как механизма фазового перехода, так и аномалий диэлектрических свойств, связанных с доменной структурой [1-2]. Положение протонов на водородных связях $\text{OH}\dots\text{H}$ (длина $R \approx 2.50 \text{ \AA}$) определяется потенциалом с двумя минимумами, расстояние между которыми $\delta = 0,3-0.4 \text{ \AA}$ (рис.1). Теоретические и экспериментальные работы последних лет, в том числе и основанные на расчетах из

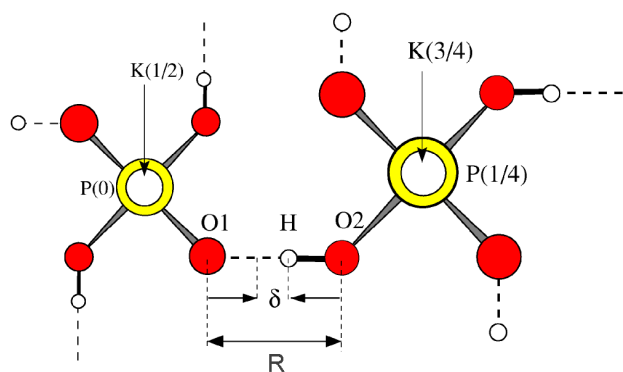


Рис 1. Схематическое изображение фосфатных групп и водородной связи между ними в структуре кристалла KDP. Проекция, перпендикулярная оси c. Цифры в скобках – относительные координаты тяжелых атомов вдоль оси c [3].

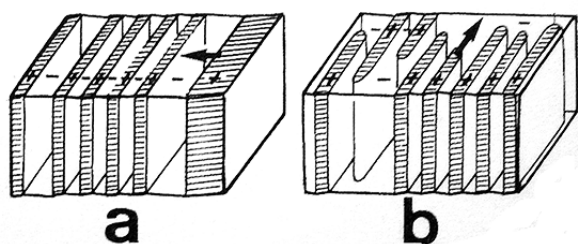


Рис. 2. Схематическое изображение смещения доменных стенок в кристаллах KDP: боковой(а) и продольный(б) тип [4].

первых принципов, показывают, что структурный фазовый переход в сегнетоэлектрическую фазу при 122K имеет смешанную природу, содержа как компоненту упорядочения, так и смещения [3]. При этом упорядочение протонов на водородных связях, являясь частью фазового перехода, рассматривается как пусковой механизм, приводящий к смещению тяжелых атомов калия и фосфора, дающему основной вклад в спонтанную поляризацию. Квантово-механический эффект туннелирования протонов в двухминимумном потенциале водородной связи играет большую, если не определяющую, роль в объяснении природы фазового перехода. При этом туннелирование состоит не только из динамики одиночного протона, но и из коллективных кластерных смещений, включающих в себя также тяжелые атомы. Изотопический эффект точки Кюри (при замене водорода на дейтерий) также определяется двумя факторами – массовым и геометрическим и связан как с массой частицы, так и длиной и формой водородной связи.

В параграфе 1.2 приведены данные о статике и динамике доменной структуры кристаллов группы KDP. В KDP доменная структура играет более важную роль, чем в остальных сегнетоэлектриках, определяя многие физические свойства кристалла. Доменная структура KDP состоит из регулярных параллельных пластин, вытянутых вдоль всего объема кристалла, доменные стенки которых совпадают с тетрагональными плоскостями (100) и (010) [4]. Ширина доменов, по экспериментальным данным разных авторов, составляет порядка 1 микрона и с понижением температуры увеличивается. Ширина доменных стенок составляет $\delta \approx 25 \text{ \AA}$ (при $T_C - 10\text{K}$), эффективная ширина (учитывающая малые искажения границ) – $\delta \approx 50-100 \text{ \AA}$. Ширина доменной стенки уменьшается при удалении от T_C и по данным оптических исследований при температуре 80-100 К становится очень узкой (1-2 параметра решетки).

Одной из главных особенностей кристаллов группы KDP является то, что доменные стенки в сегнетофазе обладают *аномально высокой подвижностью*, значения которой превышает значения подвижности большинства, если не всех, известных сегнетоэлектриков. При движении доменных границ наблюдаются как боковые смещения, так и продольные вибрации (рис. 2.) Выяснено, что в движение доменных стенок вовлечены протоны, и при частичном переключении поляризации, связанном с движением стенки, протоны смещаются из одного минимума водородной связи в другой.

Согласно современным представлениям, строение доменной границы в KDP является одним из важнейших факторов, определяющих ее собственную подвижность в кристалле [5]. Исходным фактором, контролирующим ее перемещение, является решеточный потенциальный рельеф, связанный с пространственной зависимостью плотности поверхностной энергии доменной стенки. При этом, как выяснено в результате теоретических расчетов параметров доменных стенок кристаллов KDP, эффект туннелирования оказывает большое влияние на строение и энергию границ и, следовательно, ее подвижность. Теоретическое рассмотрение зависимости энергетического рельефа, в котором двигается стенка, от параметров доменной стенки дает очень сильную зависимость боковой скорости стенки от ее ширины δ и, даже небольшое увеличение δ должно приводить к существенному росту скорости стенки [5]. Как показано, ширина доменной границы вблизи T_C достаточно велика благодаря отличному от нуля туннелированию. Таким образом, большая ширина доменных стенок приводит к увеличению их подвижности и скорости.

Следовательно, согласно существующим представлениям, эффект аномальной подвижности доменных стенок в KDP сводится к представлению о важной роли туннелирования протонов на водородных связях. Это хорошо подтверждается данными о том, что в дейтерированных кристаллах группы KDP, где туннелирование ослаблено, подвижность доменных стенок значительно ниже.

Статика и особенно динамика доменной структуры KDP существенно зависят от присутствия в системе дефектов. Взаимодействие доменной границы с дефектами реального кристалла приводит к деформации ее формы (прогибы), к закреплению (пиннингу) доменной стенки на дефектах. В зависимости от типов дефектов возможны захват подвижных дефектов границей или продвижение через систему неподвижных стопоров.

В параграфе 1.3 подробно описаны диэлектрические свойства кристаллов группы KDP в параэлектрической и сегнетоэлектрической фазах, в области фазового перехода. Сделаны выводы, проясняющие возможную природу аномальных явлений в кристаллах группы KDP.

Благодаря особенностям доменной структуры диэлектрические свойства кристаллов группы KDP обладают аномальным поведением: в сегнетоэлектрической фазе в широком интервале температур (порядка нескольких десятков градусов ниже T_C , т.н. область «плато») наблюдаются весьма высокие значения диэлектрической проницаемости, которая резко падает до малых значений при определенной низкой температуре (температура замораживания доменной структуры, T_F). Высокие значения ε в этой области связаны с динамикой доменной структуры, которая определяет доменный вклад в диэлектрическую проницаемость кристалла [6-7]. Доменные стенки осциллируют около своих равновесных положений и осуществляют локальную переполаризацию кристалла, увеличивая его диэлектрическую проницаемость.

Полная диэлектрическая постоянная в сегнетофазе $\varepsilon_{\text{FERRO}}$ вдоль оси c может быть представлена как сумма двух вкладов, один из которых $\varepsilon_{\text{MONO}}$ связан с наличием фазового перехода, а другой – ε_{DOM} – с доменной структурой и подвижностью доменных стенок: $\varepsilon_{\text{FERRO}} = \varepsilon_{\text{MONO}} + \varepsilon_{\text{DOM}}$. Доменный вклад не является термодинамически определяемой величиной, но, как установлено экспериментально, его значение пропорционально монодоменному вкладу с коэффициентом, зависящим от свойств доменной текстуры [4]. Несколько градусов ниже T_C справедливо соотношение: $\varepsilon_{\text{DOM}} \sim \varepsilon_{\text{MONO}}$. Показано, что величина доменного вклада зависит в первую очередь не от количества доменов и стенок, а от суммарной площади последних.

Систематизированы и обобщены модели, рассматривающие природу эффекта замораживания доменной структуры при низких температурах. Большинство авторов объясняют данный феномен исчезновением доменного вклада за счет уменьшения подвижности доменных границ и связывают это с различными микроскопическими механизмами в доменной стенке. Сделан вывод о том, что эффект замораживания является следствием изменения конфигурации доменных стенок, и причины эффекта сводятся к особенностям строения доменной стенки и динамики протонов на водородной связи [5,8].

Согласно наиболее проработанной модели [5], в которой был проведен микроскопический расчет структуры и энергии доменных границ, доменная стенка движется в периодическом решеточном рельефе, зависящем от температуры. При температуре замораживания происходит структурная перестройка в доменной границе (смена основной конфигурации стенки), в результате которой потенциальный барьер, который преодолевает стенка при своем движении, возрастает, что приводит к резкому уменьшению подвижности стенки и как следствие – резкому уменьшению доменного вклада в диэлектрическую проницаемость.

Смена конфигураций доменных границ связана с изменением их ширины. При приближении к T_F доменная стенка, уменьшая свою ширину, становится особенно чувствительной к своему положению в кристаллической решетке, и сужение доменной стенки до размера элементарной ячейки ($\delta \sim a$) сопровождается структурной перестройкой в границе. Возможная причина уменьшения ширины доменных стенок – изменения динамики протонов на водородных связях.

Систематизированы экспериментальные данные обо всех известных факторах, влияющих на диэлектрические свойства кристаллов KDP. Наличие высокоподвижной доменной структуры приводит к тому, что определяемые ею физические свойства чувствительны к присутствию дефектов и внешних воздействий в полярной фазе. Доменный вклад в диэлектрическую проницаемость и температура эффекта замораживания подвержены влиянию примесей, воздействий переменных и постоянных полей, радиации. Причина происходящих изменений – модификация свойств доменной структуры под действием внутренних и внешних факторов. Постоянное смещающее поле, приложенное к кристаллу, уменьшает количество доменов (доменных стенок), не изменяя их динамические свойства, тогда как структурные и примесные дефекты эффективно затормаживают движение доменных стенок, приводя к полному или частичному выключению доменного вклада в диэлектрическую проницаемость.

Несмотря на большое количество работ, посвященных исследованию KDP, природа аномального поведения диэлектрических свойств в полярной фазе не ясна до конца. Для выяснения точного механизма, ответственного за аномальный доменный вклад, в частности, проводятся многочисленные исследования влияния разнообразных дефектов и примесей на величину доменного вклада в ϵ_C и эффект «замораживания» доменной структуры. При этом в подобных исследованиях до сих пор использовались только примеси простого состава. Неизвестно, какое влияние на фазовый переход и диэлектрические свойства кристаллов KDP оказывают сложные органические и неорганические примеси.

В данной работе проведено исследование влияния на диэлектрические свойства кристаллов KDP разнообразных примесей – от простых атомов металлов до сложносоставных органических молекул. Получена новая информация об аномальных явлениях в KDP, выявлены новые аспекты влияния примесей на диэлектрические свойства кристаллов.



2.2. В второй главе рассмотрены механизм выращивания, классическая и скоростная методики роста кристаллов группы KDP, механизмы вхождения примесей.

Наибольшую роль в степени дефектности кристаллов KDP играют трехвалентные катионы металлов M^{3+} (в основном Fe^{3+} , Al^{3+} , Cr^{3+}) – *фоновые примеси*, наличие которых существенно влияет на скорость роста [9]. При традиционной методике рост призматического сектора заблокирован за счет абсорбции большого количества фоновых примесей, оказывающих стопорящее действие. При скоростной методике фоновые примеси абсорбируются в гораздо меньшем количестве, различие в примесном составе секторов становится не столь различным, призматический сектор получает развитие, меняется габитус кристалла [10].

Причина избирательного вхождения металлических катионов преимущественно в призматический сектор объясняется атомной структура граней – пирамидальные грани ограничиваются слоем катионов K^+ , тогда как призматические грани имеют на поверхности оба иона K^+ и $H_2PO_4^-$. Притяжение катионов металлических примесей M^{3+} к положительно заряженным пирамидальным граням менее предпочтительно, чем к нейтральным призматическим.

При этом наблюдается интересный эффект селективной абсорбции – молекулы примеси не просто инкорпорируются в кристаллическую решетку кристалла, а входят преимущественно только в определенные сектора роста при том, что другой остается полностью неокрашенным (рис. 3)*.

Причина внедрения сложных органических соединений в неорганическую матрицу KDP связывается с частичным изоморфизмом структуры примеси и кристалла и с увеличением скорости роста, не позволяющего сложным молекулам диссорбироваться с поверхности граней. Причина избирательного селективного вхождения только в определенные сектора кристалла, по-видимому, объясняется теми же соображениями, что и в случае одноатомных металлов – различной «поляризованностью» граней кристалла: большинство молекул красителей, входящих в пирамидальные сектора, имеют в своем составе несколько анионных групп SO_3^- . Другие органические соединения–красители (например, *гематеин*), не имеющие в своем составе этих функциональных групп, входят, наоборот, в призматический сектор, оставляя пирамидальный неокрашенным [11]. Таким образом, можно заключить, что внедрение в призматические сектора для органических добавок должно быть более вероятным процессом – для абсорбции в призму достаточно стереохимического сродства, для вхождения в пирамиду еще необходимо и наличие анионных функциональных групп.

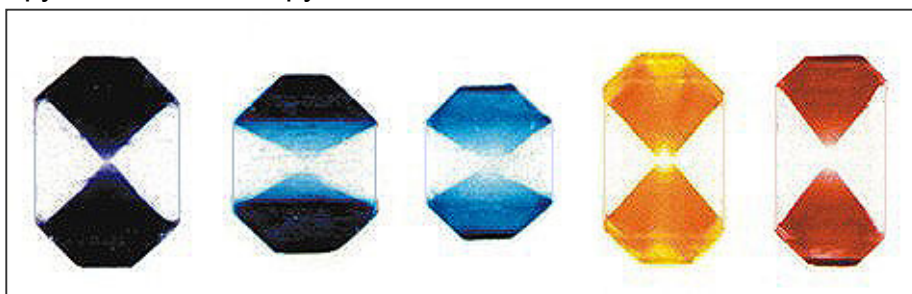


Рис. 3. Кристаллы KDP с внедренными красителями (слева направо): *Chicago Sky Blue*, *цианосульфонат цинка*, *цианосульфонат кобальта*, *Sunset Yellow*, *Amaranth*, внедряющимися в пирамидальные сектора роста $\{101\}$. Вид вдоль $[010]$, $[111]$.

* Это относится к любым примесям – как к простым неорганическим ионам, так и сложносоставным органическим молекулам, в том числе и синтетическим красителям.

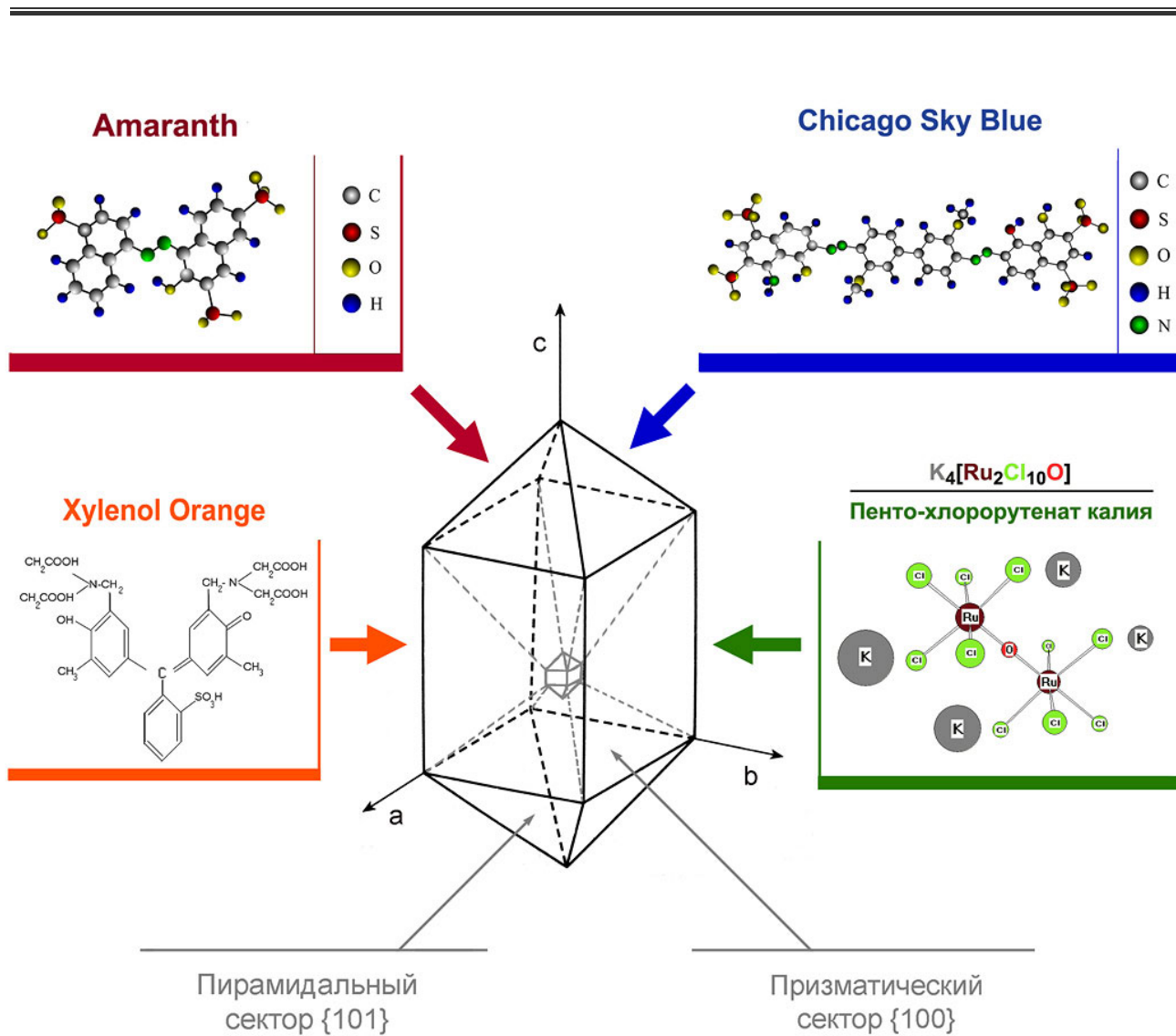


Рис. 4. Схематическое изображение молекул красителей, входящих в сектора роста кристалла KDP.

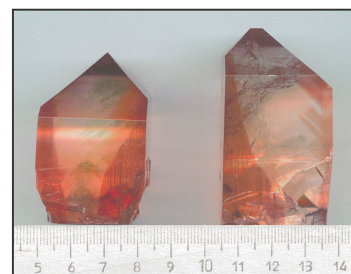
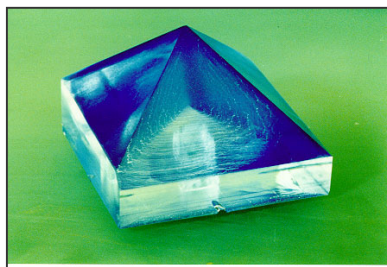
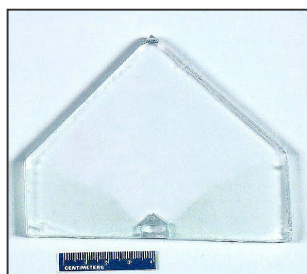


Рис. 5. Фотографии исследованных кристаллов KDP с примесями (слева направо): ионов хрома Cr^{3+} , красителей *Chicago Sky Blue*, *Xylenol Orange*.

2.3. В третьей главе описаны исследованные в работе кристаллы, типы специально введенных примесей. На рисунке 4 приведено схематическое изображение молекул красителей, входящих в сектора роста кристалла KDP. Список исследованных кристаллов и их характеристики приведены в таблице 1, фото ряда кристаллов представлены на рис. 5.

В методической части приведена схема экспериментальной установки, описаны методы приготовления образцов, процедура и условия эксперимента.

Кристалл	Сокращ.	н/с	Сектор	Размеры	C0, ppm	C1, ppm	C2, ppm	Г
KDP Чистый (классический метод)	KDP-0							A
KDP Чистый (скоростной метод)	KDP-1,2,3							B, E, D
KDP + Cr ³⁺	KDP+Cr	неорг	Prism	9-10-12	5	3-35	0-3	C
KDP + K ₄ [Ru ₂ OCl ₁₀]	KDP+R		Prism	н\д	100	н\д	н\д	D
KDP + Xylenol Orange	KDP+XO	органика	Prism	7-7-10	700	5.5	1.4	E
KDP + Amaranth	KDP+A		Pyramid	8-8-6	345	до 100	0-5	C
KDP + Chicago Sky Blue	KDP+CSB		Pyramid	5-5-6	300-400	до 100	0-5	C

Таблица 1. Список исследованных кристаллов

«Размеры» – линейные размеры кристаллов (a-b-c), см
«Сектор» – сектор роста кристалла, в который происходит вхождение примеси
«C0» – концентрация молекул примеси в ростовом растворе (здесь и далее - по весу)
«C1» – концентрация молекул примеси в секторе внедрения
«C2» – концентрация молекул примеси в «чистом» секторе
«Г» – где и кем выращен кристалл, «н/о» - неорганическая / органическая примесь

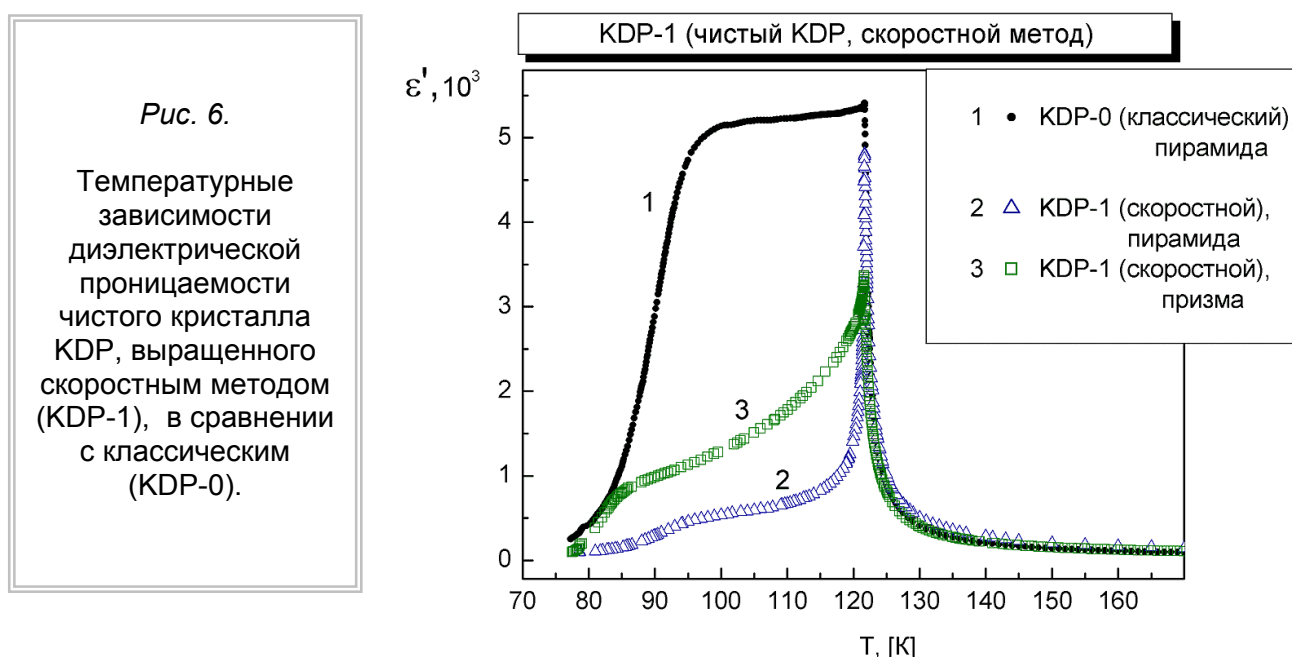
- A. Институт кристаллографии РАН, Москва (Волошин А.Э.)
- B. Физический факультет МГУ, Москва (Рашкович Л.Н.)
- C. Ливерморская национальная лаборатория, США (Зайцева Н.П., Карман Л.)
- D. Университет Вашингтона, США (Кар Б., Янг С.)
- E. Институт монокристаллов, Киев (Притула И.М., Велихов Ю.Н.)

2.4. В четвертой главе приведены экспериментальные результаты работы и их обсуждение.

Первая часть главы посвящена изучению диэлектрических свойств номинально чистых кристаллов KDP, полученных по скоростной методике роста. Такие кристаллы позволяют исследовать влияние дефектов роста на величину доменного вклада в диэлектрическую проницаемость и дают возможность сравнить диэлектрические свойства кристаллов KDP, выращенных с помощью различных методик. А появление при скоростной методике двух развитых секторов роста позволяет сравнить их диэлектрические свойства.

Диэлектрические измерения показали, что скоростная методика роста кристалла KDP приводит к определенному увеличению концентрации дефектов структуры, ограничивающих подвижность доменных стенок вследствие пиннинга, что приводит к уменьшению доменного вклада в диэлектрическую проницаемость по сравнению с классическим медленным ростом (рис.6). Увеличение дефектности, вероятно, происходит из-за большей абсорбции фоновых примесей (катионов трехвалентных металлов Fe^{3+} , Al^{3+} , Cr^{3+}), чем в традиционных кристаллах [12].

Диэлектрические свойства различных секторов одного и того же монокристалла KDP оказываются различными (рис.6). Вероятно, скоростная методика выращивания кристаллов KDP приводит к определенному перераспределению концентрации дефектов структуры по секторам роста в сравнении с традиционной методикой. Вхождение меньшего количества фоновых примесей в призму при скоростном росте и обуславливает хорошее развитие этого сектора при росте кристалла по данной методике. Распределение фоновых примесей по секторам зависит от условий роста



– в зависимости от параметров роста либо один, либо другой сектор может содержать большее количество дефектов. Причем по сравнению с классической методикой отличие становится не таким радикальным, и различие между разными кристаллами может быть больше, чем между секторами одного кристалла.

По-видимому, в случае скоростного роста разница в дефектности, физических свойствах существует не только по секторам, но и по самому сектору, что обусловлено, вероятно, зависимостью абсорбции примесей от температуры и времени кристаллизации.

В отличие от классического метода, качество кристаллов, степень их дефектности, распределение примесей по секторам и, соответственно, физические свойства становятся крайне чувствительным к условиям роста (скорости роста, величины и однородности пресыщения, гидродинамических условий, кислотности, температуры кристаллизации, чистоты раствора).

Вывод о том, что диэлектрические характеристики сильно зависят и от наличия примесей, и от многочисленных параметров роста, наблюдение того, что доменный вклад заметно изменяет свою величину при малейших колебаниях примесного состава, кристаллохимических величин, позволяет сделать заключение, что величину и вид доменного вклада в диэлектрическую проницаемость можно рассматривать как весьма чувствительный индикатор степени «чистоты» кристаллов KDP с ростовыми и примесными дефектами. Это позволяет использовать величину доменного вклада в ϵ_c для универсального контроля физических свойств кристаллов, в том числе и их оптических параметров.

Вторая, большая часть главы посвящена результатам исследования кристаллов KDP с примесями различного состава – от простых неорганических ионов до сложносоставных неорганических и органических соединений, избирательно внедряющихся в сектора роста кристалла. Цель этой части – изучить влияние разнообразных примесей на диэлектрические свойства, температуру фазового перехода, динамику доменной структуры, дефектность кристалла; выяснить различие характера этого воздействия в зависимости от состава примеси и сектора абсорбции; предложить возможные причины и схемы вхождения сложных примесных молекул в кристаллическую матрицу KDP.

В случае введения в кристалл примесей металлических ионов Cr^{3+} происходит заметное изменение диэлектрических свойств: сдвиг точки Кюри в сторону низких температур, уменьшение доменного вклада в диэлектрическую проницаемость. Последнее объясняется пиннингом доменных границ на дефектах кристаллической решетки, создаваемыми примесями, что приводит к стабилизации доменной структуры.

Причина воздействия ионов хрома на диэлектрические свойства кристалла заключается в образовании дефектов – искажении элементарных ячеек: изменение параметров решетки, замещение ионов калия и протонов, искажение кристаллического окружения, формирование изолированных дефектных центров в междоузельных позициях [12]. Сдвиг точки Кюри в сторону низких температур можно объяснить частичным изоморфным замещением в кристаллической решетке ионов калия ионами хрома меньшего радиуса.

В исследованных образцах с примесями ионов хрома наблюдался сдвиг температуры замораживания доменной структуры T_F в сторону низких температур. Данный эффект наблюдается у всех дефектных кристаллов и с ростом концентрации увеличивается, что наблюдается в нашем эксперименте. Вероятно, эффект обусловлен взаимодействием дефектов с доменными стенками, приводящем к их уширению, что сказывается на задержке наступления температуры замораживания доменной структуры.

Обнаружено, что сектор роста, содержащий ионы хрома имеет неравномерную концентрацию примеси. С ростом концентрации допанта (уменьшении расстояния до затравки) – эффект воздействия на диэлектрические характеристики увеличивается.

Следующим объектом исследования были кристаллы с примесью сложных неорганических молекул $K_4[Ru_2Cl_{10}O]$, которые внедрялись преимущественно в призматические сектора роста, придавая им зеленую окраску.

Полученные данные о влиянии данной примеси на диэлектрические свойства и фазовый переход в кристаллах KH_2PO_4 (KDP), показали, что избирательное вхождение примеси в призматический $\{100\}$ сектор роста приводит к существенному подавлению доменного вклада в диэлектрическую проницаемость этого сектора кристалла, тогда как диэлектрические свойства пирамидального сектора $\{101\}$ практически идентичны

свойствам кристалла без примеси (рис.7).

Детальные измерения вблизи температуры фазового перехода обнаружили, что максимум ϵ_c в секторе, содержащем примесь сдвинут на 0.38 ± 0.05 K в сторону низких температур, по сравнению с чистым кристаллом (рис.8). Можно предположить, что причина уменьшения температуры перехода аналогична случаю ионов хрома и возможно в случае молекул рутениевого комплекса, изоморфных решетке KDP, сдвиг T_c происходит за счет замещения некоторого количества атомов фосфора на хлорные лиганды молекул примеси.

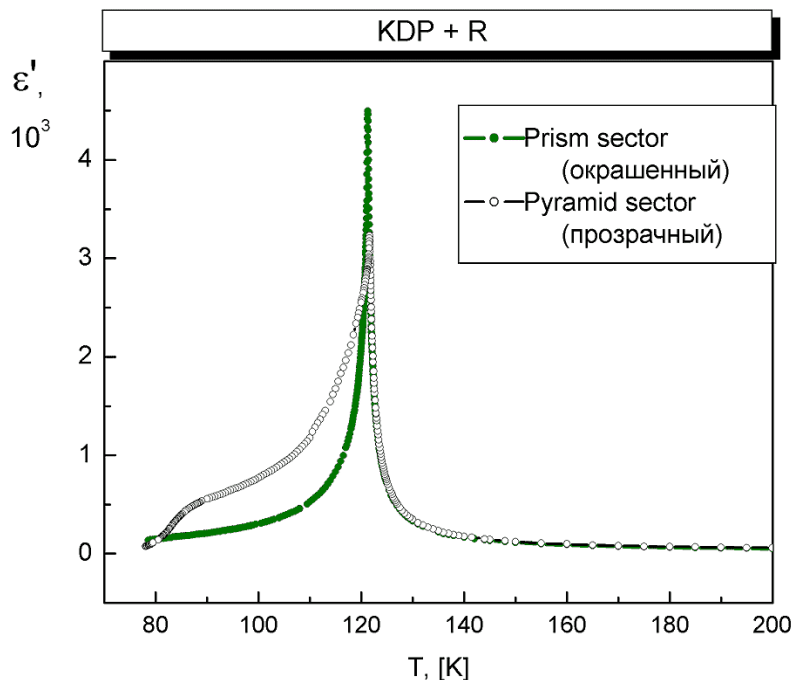


Рис.7. Температурная зависимость диэлектрической проницаемости кристалла KDP с примесью молекул рутениевого комплекса.

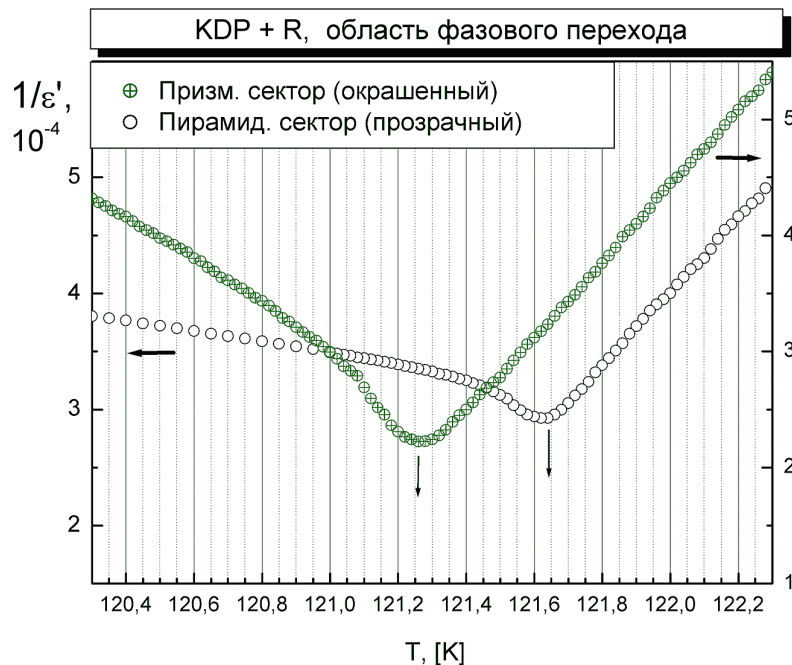


Рис. 8. Температурные зависимости обратной диэлектрической проницаемости кристалла KDP с примесью молекул рутениевого комплекса в окрестности фазового перехода.

Следующая группа исследованных кристаллов – кристаллы KDP с добавками органических соединений (красителей **Amaranth**, **Chicago Sky Blue** и **Xylenol Orange**), наиболее сложных из исследованных примесей. Эти кристаллы представляют особый интерес не только из-за уникальной комбинации неорганическая матрица – сложноорганическая примесь, но из-за селективной абсорбции красителей только в пирамидальные сектора роста. Исследование диэлектрических свойств кристаллов KDP с примесями органических соединений проведено в данной работе впервые.

Установлено, что при добавлении примесей органических соединений, несмотря на относительно малую концентрацию (несколько молекул примеси на 10^4 молекул KDP), красители заметно влияют на диэлектрические свойства кристалла KDP. На рис. 9 показаны данные диэлектрических измерений для кристаллов KDP+Amaranth. С помощью посекториального сравнения с чистым кристаллом показано, что молекулы органических соединений, входя в пирамидальный сектор кристалла KDP,

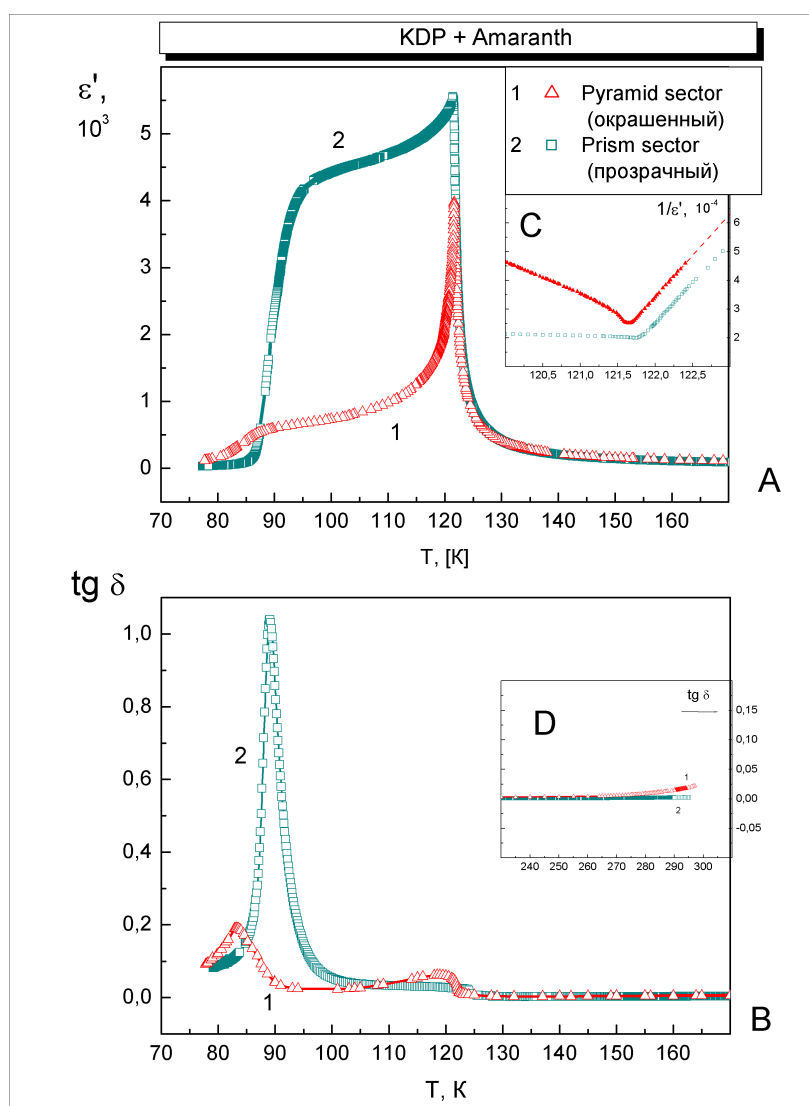


Рис. 9. Температурные зависимости диэлектрической проницаемости (А) и диэлектрических потерь (В) кристалла KDP с примесью органического соединения – красителя *Amaranth*. Врезка С – температурная зависимость обратной ϵ' в окрестности фазового перехода.

практически не влияют на степень его дефектности. Однако оказывают косвенное действие на диэлектрические свойства призматического сектора, в частности, значительно увеличивая доменный вклад в его диэлектрическую проницаемость (кривая 2 на рис.9А). Это происходит вследствие эффективного взаимодействия молекул красителей с фоновыми примесями, которые определяют дефектную структуру этого сектора кристалла. Благодаря эффекту комплексообразования молекул красителей с ионами металлов нейтрализуется блокирующее действие последних на рост и степень дефектности призматического сектора, что приводит к заметному изменению его диэлектрических свойств. Другими словами, добавление в раствор синтетических красителей приводит к повышению качества призматического

сектора, свойства которого становятся аналогичными свойствам чистого кристалла, выращенного традиционным методом. Описанный эффект «очистки» благодаря ком-

плексообразованию согласуется с результатами работ по наблюдению роста кристаллов в присутствии органических добавок [13-14], авторы которых обнаружили увеличение скорости роста призматических секторов и уменьшение концентрации в них фоновых примесей при добавлении некоторых органических соединений.

На примере молекулы *Amaranth* проанализированы причины вхождения молекул красителей в кристаллическую решетку KDP. Показано, что вероятной причиной вхождения органической молекулы в кристаллическую решетку KDP, и в пирамидальный сектор в частности, является наличие анионных групп и частичный структурный изоморфизм в плоскости пирамидальных граней – совпадение пирамидальной грани и диагональной плоскости ячейки, которая изоморфна молекуле примеси.

Рис. 10. Циклы температурного гистерезиса диэлектрической проницаемости при различной глубине захода в полярную фазу. Кристалл KDP с примесью *Chicago Sky Blue* (пирамида).

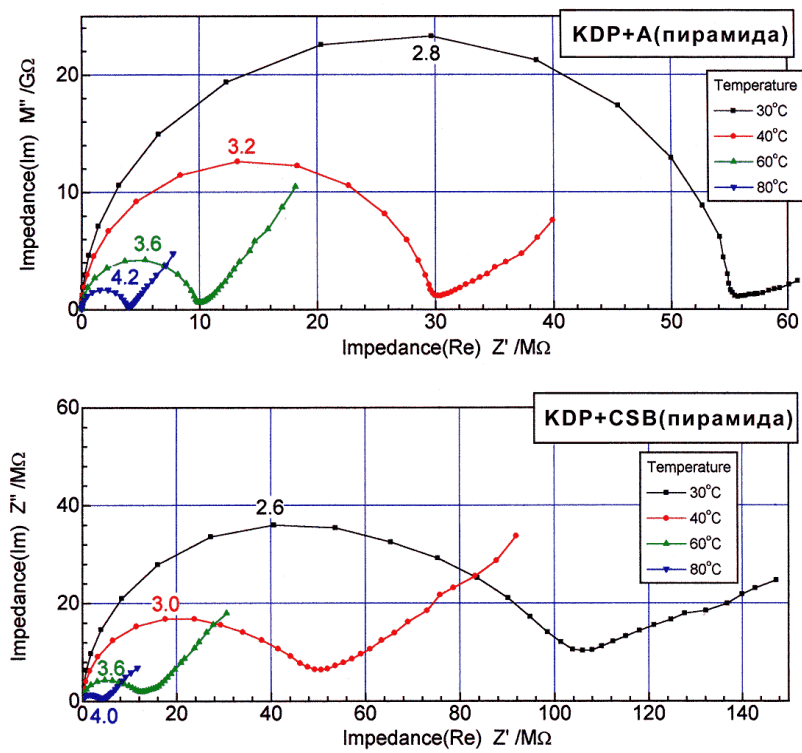
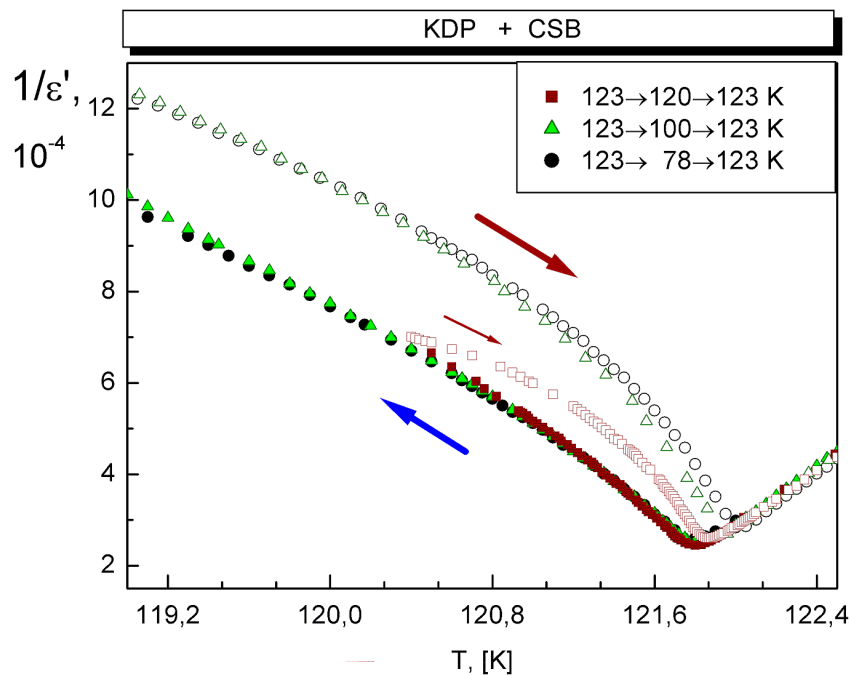


Рис. 11. Диаграммы Коула-Коула комплексного импеданса в параэлектрической фазе для кристаллов KDP с примесями красителей *Amaranth* и *CSB*.
 Диапазон изменения частоты: 10 мГц – 1 МГц. Обозначенные точки на каждой из кривой – значение характеристической частоты, соответствующей значению $\omega_0 = \frac{1}{\tau} = \frac{1}{\sqrt{RC}}$, где τ - время релаксации, R, C – параметры эквивалентной схемы (в кГц × 10⁻¹).

Особенности доменной структуры KDP, сказывающиеся в аномально больших значениях диэлектрической проницаемости в полярной фазе, могли бы привести к определенным температурным гистерезисным явлениям, однако таких данных не имеется; в то время как такой гистерезис хорошо известен в ряде сегнетоэлектриков. В данной работе наряду с тривиальным температурным гистерезисом диэлектрической проницаемости, связанным с первородностью фазового перехода, в примесных кристаллах KDP обнаружен температурный гистерезис ε_c в полярной фазе (рис.10).

Этот феномен может быть объяснен различием в доменных конфигурациях при охлаждении и нагреве, что вызвано присутствием примесей. Эффект наблюдается во всех кристаллах с подавленным доменным вкладом, то есть с малой подвижностью доменных стенок. Возникновение гистерезиса происходит из-за наличия дефектов, производимых примесями, которые замедляют формирование равновесной доменной структуры. «Классические» и «скоростные» кристаллы с большим доменным вкладом имеют стабильную доменную структуру – гистерезис отсутствует; в кристаллах с примесями доменный вклад имеет меньшую величину, доменная структура менее стабильна – гистерезис проявляется, отражая существенное замедление установления равновесной доменной структуры в примесных кристаллах.

Кроме температурных измерений в сегнетоэлектрической фазе, представленных в предыдущих параграфах, нами был проведен комплексный частотный анализ диэлектрической проницаемости исследованных кристаллов в диапазоне 10 мГц – 1 МГц в параэлектрической фазе при температурах 30-80 °С.

Экспериментальный анализ комплексного импеданса позволил построить диаграммы Коула-Коула (Cole-Cole) на комплексной плоскости для исследованных кристаллов. Диаграммы показывают широкую дисперсию с дебаевским типом релаксации. Для всех исследованных кристаллов глубина дисперсии $\varepsilon_0(T) - \varepsilon_\infty(T)$ увеличивается с уменьшением температуры и имеет большие значения для примесных кристаллов. Для примесных кристаллов с малым доменным вкладом (KDP-1(Pyр) KDP+A(Pyр) KDP+CSB(Pyр)) в низкочастотной области наблюдается значительное отклонение от релаксации типа Дебая, проявляющееся в размытии полукруга и появлении «хвостов» – линейных участков, доминирующих при высоких температурах (рис.11).

Полученные результаты позволили нам рассчитать электропроводность исследованных кристаллов при больших температурах. Относительно большие значения удельного сопротивления преимущественно наблюдаются для чистых кристаллов с большим уровнем доменного вклада, для примесных кристаллов с подавленной подвижностью доменных стенок (KDP+A, CSB (Pyр)), эта величина на 1-2 порядка ниже.

Так как собственная проводимость в высокотемпературной области KDP имеет протонный характер, и обусловлена наличием протонных дефектов, то повышенные значения проводимости свидетельствуют о более дефектной структуре данных кристаллов.

Удовлетворительное описание температурной зависимости электропроводности законом Аррениуса $\sigma_{DC} = \frac{A(\sigma_0)}{T} \exp\left(-\frac{W_A}{kT}\right)$ позволило рассчитать энергии активации механизма проводимости W_A , которые приведены в таблице 2.

Хотя значения W_A и имеют сильный разброс, все-таки видно, что в основном большие значения энергии активации наблюдаются в чистых кристаллах, малые – в примесных. Таким образом, уменьшение удельного сопротивления для примесных кристаллов, вероятно, связано с уменьшением энергии активации переносчиков заряда. Но так как строгой зависимости не прослеживается, нельзя исключать и возможность изменения концентрации переносчиков заряда или их мобильности в примесных кристаллах.

кристалл	W_A , эВ	кристалл	W_A , эВ
KDP-0a	0,44	KDP+R (Pyramid)	0,67
KDP-1(Pyramid)	0,43	KDP+R (Prism)	0,70
KDP-1(Prism)	0,65	KDP+XO (Pyramid)	0,65
KDP+A (Pyramid)	0,52	KDP+XO (Prism)	0,73
KDP+A (Prism)	0,77		
KDP+CSB (Pyramid)	0,65		

Таблица 2. Значения энергии активации механизма проводимости при комнатных температурах для чистых и примесных кристаллов KDP.

Анализ всех экспериментальных данных позволяет провести сравнение характера влияния примесей различной природы на физические свойства кристаллов KDP.

Органические молекулы, входящие в пирамидальные сектора роста, только незначительно влияют на свойства этого сектора, без изменения температуры фазового перехода, и в то же время оказывают косвенное влияние на призматический сектор кристалла, а именно – значительно увеличивая доменный вклад в диэлектрическую проницаемость в этом секторе. Предположительно, характерной особенностью этих органических соединений является способность к комплексообразованию с фоновыми примесями, что нейтрализует их блокирующее действие на призматический сектор, что приводит к его очищению и как следствие – увеличению подвижности доменных стенок.

В случаях вхождения неорганических молекул в призматический сектор, как ионов хрома, так и сложных молекул рутениевого комплекса, наблюдается существенное уменьшение доменного вклада в диэлектрическую проницаемость этого сектора, что происходит, вероятно, за счет прямого действия молекул примеси, уменьшающего подвижность доменных стенок. В то время как диэлектрическая проницаемость пирамидальных секторов не подвержена такому влиянию.

При этом, в случаях вхождения молекул примеси в призматические сектора, устойчиво наблюдается сдвиг температуры фазового перехода. По-видимому, это происходит за счет прямого внедрения и искажения решетки кристалла. Нельзя сделать вывод, что это характерно только для неорганических примесей, так как подобный сдвиг наблюдался ранее и для органического соединения – *гематеина*, поэтому можно предположить, что это явление характерно именно для случая вхождения молекул в призматический сектор. Хотя это может быть связано не столько с особенностями призматического сектора, сколько с определенным типом молекул примесей, которые абсорбируют только призматические сектора кристалла.

Можно подытожить, что характерной особенностью примесей, внедряющихся в призматические сектора KDP, является прямое взаимодействие с элементами

структуры кристалла, за счет чего происходит значительное подавление доменного вклада и сдвиг точки Кюри этого сектора, без оказания сильного влияния на пирамиду. Для сложных органических соединений, абсорбирующихся в пирамидальные сектора роста, характерна способность к комплексообразованию с фоновыми примесями, что приводит к косвенному воздействию на свойства призматического сектора – его очищению и увеличению доменного вклада в диэлектрическую проницаемость. Первые оказывают влияние на сектор внедрения, вторые – наоборот – на «свободный» сектор. В обоих случаях наибольшая модификация наблюдается для призматического сектора кристалла, который, по-видимому, играет особенную роль как при выращивании, так и при определении физических свойств кристалла.

В заключение в таблице 3 приведены характеристики всех исследованных в данной работе кристаллов. В частности, для каждого сектора кристалла приводится значение доменного вклада в диэлектрическую проницаемость, которые мы предложили рассчитывать в процентах от максимума ε_C . По этим данным хорошо видно кристаллы как с аномальной подвижностью доменных стенок, так и с подавленным вкладом в диэлектрическую проницаемость в полярной фазе.

Столбцы таблицы:

«Кристалл»: расшифровка параметров кристаллов и формулы примесей приведены в таблице 1.
«Сектор» – сектор роста кристалла; сектор внедрения молекул примеси выделен фоновым цветом.

C – концентрация молекул примеси (ppm).

T_C – точка Кюри (максимум ε_C), T_F – температура замораживания доменной структуры

ε_{\max} – максимальное значение ε_C (в точке Кюри).

ε_{DOM} – величина доменного вклада в диэлектрическую проницаемость
(при фиксированной температуре 110 K), в процентах от ε_{\max}

$\text{tg } \delta_{\max}$ – величина максимума угла диэлектрических потерь (при температуре T_F).

$\text{tg } \delta_{\text{RT}}$ – величина угла диэлектрических потерь при комнатной температуре (293 K).

$C_{\text{К-В}}$ – константа Кюри-Вейса.

Hyst. – величина температурного гистерезиса ε_C в полярной фазе в окрестности фазового перехода (оценена как относительная разница между величиной ε_C при охлаждении и нагреве при фиксированной температуре 121K).



Кристалл	Сектор	C, ppm	T _c , К	ϵ_{max} , 10 ³	ϵ_{DOM} , %	T _F , К	tg δ_{max}	tg δ_{RT} , 10 ⁻³	C _{K-B} , 10 ³	Hyst., %		
ЧИСТЫЕ КРИСТАЛЛЫ KDP												
Метод скоростного роста	KDP-0		Pyramid	121,68	5,5	97	86	≈0,55	2	3,7	<1	
	KDP-1		Pyramid	121,70	4,8	14	88,5	0,12	85	5,0	15	
			Prism	121,66	3,4	53	79,1	0,55	4	3,9	3	
	KDP-2		Pyramid	121,7	3,8	85	90	н/д	≈3	3,2	н/д	
			Prism	121,6	4,1	62	85	н/д	≈2	3,2	1	
	KDP-3		Pyramid	121,68	3,7	32	н/д	н/д	10	3,1	н/д	
			Prism	121,64	3,6	41	82,1	0,48	187	3,1	1	
	КРИСТАЛЛЫ KDP С ПРИМЕСЯМИ НЕОРГАНИЧЕСКИХ МОЛЕКУЛ И ИОНОВ											
	KDP+Cr		2	Pyramid	121,68	3,5	89	87,6	0,70	9	3,2	<1
			32		121,54	2,8	75	79,0	0,66	21	3,0	1
		29	Prism	121,52	3,5	79	79,7	0,68	35	3,4	<1	
		4		121,62	3,0	89	80,5	0,84	33	3,1	<1	
KDP+R		н/д	Pyramid	121,64	3,2	36	81	0,22	5	3,3	3	
		н/д	Prism	121,26	4,5	12	<77	–	≈70	3,1	31	
КРИСТАЛЛЫ KDP С ПРИМЕСЯМИ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ – КРАСИТЕЛЕЙ												
KDP+ХО		1,4	Pyramid	121,7	2,9	84	93	н/д	н/д	3,1	н/д	
		5,5	Prism	121,6	2,4	68	88	н/д	н/д	2,9	2	
KDP+CSB		до 100	Pyramid	121,82	4,4	13	80,0	0,08	45	4,5	16	
		0-5	Prism	121,62	5,7	44	79	0,76	54	3,4	5	
KDP+A		до 100	Pyramid	121,64	4,0	25	83,2	0,19	17	4,0	16	
		0-5	Prism	121,74	5,3	94	89,1	1,04	2	3,8	1	

Таблица 3. Характеристики всех исследованных кристаллов
(расшифровка столбцов – на пред. стр.)

III. Основные результаты и выводы

- 1. Установлено, что диэлектрические свойства кристаллов, полученные разными методиками роста («классической» и скоростной), отличны. Скоростная методика роста кристалла KDP приводит к определенному увеличению концентрации дефектов структуры, ограничивающих подвижность доменных стенок вследствие пиннинга, что приводит к уменьшению доменного вклада в диэлектрическую проницаемость по сравнению с классическим медленным ростом.
- 2. Обнаружено, что диэлектрические свойства различных секторов одного и того же монокристалла KDP – пирамидального {101} и призматического {100} – различны, что обусловлено неравномерным распределением фоновых примесей (катионов трехвалентных металлов Fe^{3+} , Al^{3+} , Cr^{3+}), абсорбирующихся в кристалл в процессе роста и определяющих его дефектную структуру. Вхождение меньшего количества катионов металлов в призматический сектор при скоростном росте ослабляет блокирующее действие фоновых примесей и обуславливает хорошее развитие этого сектора при росте кристалла по данной методике.
- 3. В случае внедрения в кристалл KDP наиболее простых примесей – металлических ионов **хрома** (Cr^{3+}) происходит заметное изменение диэлектрических свойств кристалла: сдвиг точки Кюри в сторону низких температур, уменьшение доменного вклада в диэлектрическую проницаемость. Причина модификации диэлектрических свойств кристалла – определенная фиксация доменной структуры за счет пиннинга доменных границ на дефектах, возникающих при прямом внедрении ионов хрома в кристаллическую решетку.
- 4. Показано, что избирательное вхождение примеси сложных неорганических молекул $K_4[Ru_2Cl_{10}O]$ (**рутениевый комплекс**) в призматический сектор кристалла приводит к почти полному подавлению доменного вклада в диэлектрическую проницаемость этого сектора кристалла, тогда как диэлектрические свойства пирамидального сектора практически идентичны свойствам кристалла без примеси. Обнаружено, что максимум ε_c в секторе, содержащем примесь, сдвинут на 0.38 ± 0.05 K в сторону низких температур по сравнению с чистым кристаллом.
- 5. Вхождение в кристалл молекул органических соединений **Chicago Sky Blue** и **Amaranth**, несмотря на малую концентрацию, оказывает существенное влияние на диэлектрические свойства кристалла. Установлено, что молекулы красителей, избирательно входя в пирамидальный сектор кристалла KDP, оказывают косвенное воздействие на диэлектрические свойства призматического сектора – вследствие эффективного взаимодействия с фоновыми примесями. Благодаря эффекту комплексообразования молекул красителей с ионами металлов нейтрализуется действие последних на величину дефектности призматического сектора, что приводит к заметному изменению его диэлектрических свойств, в частности, к значительному увеличению доменного вклада в диэлектрическую проницаемость.
- 6. В полярной фазе примесных кристаллов KDP ($KDP + Amaranth, CSB$ и другие) обнаружен температурный гистерезис ε_c , связанный с подвижностью доменных стенок и являющийся следствием пиннинга их движения. Возникновение данного гистерезиса отражает существенное замедление установления равновесной доменной структуры в примесных кристаллах.

- 7. С помощью анализа частотных зависимостей комплексной диэлектрической проницаемости и импеданса в диапазоне 10 мHz – 1 МHz, в параэлектрической фазе выявлено наличие широкой области релаксационной дисперсии типа Дебая при комнатных температурах для всех исследованных кристаллов. Для большинства примесных кристаллов, обладающих малой подвижностью доменных стенок, глубина дисперсии имеет большие значения, а в низкочастотной области наблюдается значительное отклонение от релаксации типа Дебая.
- 8. Выяснено различие характера влияния примесей различной природы на диэлектрические свойства разных секторов кристалла KDP. Особенностью примесей, внедряющихся в призматические сектора является прямое взаимодействие с элементами структуры кристалла, за счет чего происходит значительное подавление доменного вклада и сдвиг точки Кюри этого сектора. Для сложных органических соединений, абсорбирующихся в пирамидальные сектора роста характерна способность к комплексообразованию с фоновыми примесями, что приводит к косвенному воздействию на свойства призматического сектора – его очищению и увеличению доменного вклада в диэлектрическую проницаемость.
- 9. Установлены новые факторы, оказывающие влияние на физические свойства кристаллов KDP: методика роста, сектор кристалла, природа примесей и направление их внедрения. Показано, что величина доменного вклада в диэлектрическую проницаемость связана со скоростью роста кристалла, его секториальным строением и концентрацией фоновых примесей, блокирующих рост определенных секторов кристалла. Величина и вид доменного вклада в диэлектрическую проницаемость в полярной фазе можно рассматривать как наиболее чувствительные индикаторы «степени чистоты» кристаллов KDP с ростовыми и примесными дефектами.

4.1 Цитируемая литература

- [1] Гриднев С.А., Камышева Л.Н., Сидоркин А.С. *Сегнетоэлектрические кристаллы группы KH_2PO_4* . Воронеж: ВПИ, 1981
- [2] Баранов А.И. *Аномальные электрические свойства и структурные фазовые переходы в кристаллах с водородными связями*. Докторская диссертация. М. ИКАН. 1992.
- [3] Koval S., Kohanoff J., Lasave J. et.al. *First-principals study of ferroelectricity and isotope effects in H-bonded KH_2PO_4 crystals*. PRB, v.71, p.184102 (2005)
- [4] Bornarel J. *Domains in KH_2PO_4* . *Ferroelectrics*, v.71, p.255 (1987)
- [5] Сидоркин А.С. *Доменная структура в сегнетоэлектриках и родственных материалах*, М. Физматлит, 2000
- [6] Kamysheva L.N., Drozhdin S.N. *The peculiarities of the KDP group crystals connected with the domain structure dynamics*. *Ferroelectrics*, v.71, p.281 (1987)
- [7] Nakamura E. *Anomalous Dielectric Behavior of KDP type Crystals in the Ferroelectric Phase*. *Ferroelectrics*, v.135, p.237 (1992)
- [8] Гаврилова Н.Д., Новик В.К., Павлов С.В. *Динамика протонов и диэлектрические свойства сегнетоэлектриков*. Известия АН СССР, сер. физ., т.57, с.128 (1993)
- [9] Rashkovich L.N. *KDP-family Single Crystals*. Adam Hilger, Bristol, 1991
- [10] Zaitseva N., Carman L. *Rapid Growth of KDP-type Crystals Progress in Crystal. Growth and Characterization of Materials*, v.43, p.1-118 (2001)
- [11] Kahr B., Gurney R.W. *Dyeing Crystals*. *Chemical Reviews*, v.101, p.893 (2002)

- [12] Еремина Т.А., Еремин Н.Н., Кузнецов В.А., Охрименко Т.М. *Сравнительная характеристика дефектов, образуемая двух- и трехвалентными металлами в структуре KDP, и структурный механизм влияния примесей на морфологию граней*. Кристаллография, т.46, с.1072 (2001)
- [13] Барсукова М.Л., Кузнецов В.А., Охрименко Т.М., и др. *Влияние органических добавок на кинетику роста и свойства кристаллов KDP*. Кристаллография, т. 37, с.1003 (1992)
- [14] Кузьмин С.П., Кузнецов В.А., Охрименко Т.М. и др. *К механизму влияния органических примесей на кинетику роста кристаллов KDP из водных растворов*. Кристаллография, т.39, с.914 (1994)

4.2. Публикации по теме диссертации

а) статьи

- 1 Шнайдштейн И.В., Струков Б.А., **Грабовский С.В.**, Павловская Т.В., Карман Л. *«Влияние органического красителя на сегнетоэлектрический фазовый переход в кристалле $KH_2PO_4(KDP)$ »*. Физика твердого тела, т.43, с.2179-2182 (2001)
- 2 Strukov B.A., Shnidshtein I.V., Pavlovskaya T.V., **Grabovsky S.V.**, Uesu Y., Fukunaga M. *«Phase transitions and dielectric relaxation in dyeing KDP»* Ferroelectrics, v.267, p.329-334 (2002)
- 3 **Грабовский С.В.**, Шнайдштейн И.В., Струков Б.А. *«Диэлектрические свойства кристаллов KDP, полученных при больших скоростях роста»* Кристаллография, т.48, с.357–361 (2003)
- 4 **Грабовский С.В.**, Шнайдштейн И.В., Струков Б.А. *«Влияние примесей органических красителей на диэлектрические свойства кристаллов KDP»* Физика твердого тела, т.45, с.518-522 (2003)
- 5 **Grabovsky S.V.**, Shnidshtein I.V. and Strukov B.A. *«Temperature hysteresis of the domain contribution to the dielectric constant of doped KDP crystals»* Ferroelectrics, v.290, p.91-96 (2003)
- 6 Струков Б.А., **Грабовский С.В.**, Павловская Т.В., Шнайдштейн И.В. *«Модификация свойств неорганических кристаллов введением примесей сложных органических молекул»* Наукоемкие технологии, т.4, с.8-18 (2003)
- 7 **Грабовский С.В.**, Шнайдштейн И.В., Струков Б.А. *«Влияние сложной неорганической примеси $K_4[Ru_2Cl_{10}O]$ на фазовый переход и физические свойства кристалла KDP»* Вестник Московского университета. Сер. физ., №2, с.55-57 (2004)
- 8 **Grabovsky S.V.**, Shnidshtein I.V., Strukov B.A., Jang S.-H. and Kahr B. *«Effect of the complex inorganic impurity $K_4[Ru_2Cl_{10}O]$ on dielectric properties and phase transition of KDP crystal»* Ferroelectrics, v.298, p.103-106 (2004)
- 9 Strukov B.A., Shnidshtein I.V., **Grabovsky S.V.** *«Phase transitions in KDP crystals with the complex organic and inorganic impurities»*. Condensed Matter Physics, v.10, p.111-118 (2007)

б) тезисы докладов

- 1 Strukov B.A., Shnidshtein I.V., Pavlovskaya T.V., **Grabovsky S.V.** and Carman L.
«*Caloric and dielectric properties of dyeing KDP crystals*».
Abstracts of the third international seminar on ferroelastics physics (ISPF-3). Voronezh (Russia), 11-14 September 2000, p.30 (2000)
- 2 Strukov B.A., Shnidshtein I.V., Pavlovskaya T.V., **Grabovsky S.V.**, Uesu Y., Fukunaga M.
«*Phase transitions and dielectric relaxation in dyeing KDP*»
Abstracts of the 10-th International Meeting on Ferroelectricity (IMF-10), Madrid (Spain), 3-7 September 2001, p.21 (2001)
- 3 **Грабовский С.В.**, Шнайдштейн И.В., Струков Б.А.
«*Влияние примесей органических красителей на диэлектрические свойства кристаллов KDP*»
Тезисы докладов 16-й Всероссийской конференции по физике сегнетоэлектриков, Тверь, 17-21 сентября 2002, с.37 (2002)
- 4 **Grabovsky S.V.**, Shnidshtein I.V., Strukov B.A., Carman L.
«*Global-type temperature hysteresis of dielectric constant in ferroelectric phase of dye doped KDP crystals*»
Abstract book of 7-th International Symposium on Ferroic Domains and Mesoscopic Structures (ISFD-7), Giens (France), 15-19 September 2002, p. A3PO4.
- 5 Strukov B.A., **Grabovsky S.V.**, Shnidshtein I.V.
«*Effect of nonisomorphic organic and inorganic impurities on the phase transition and dielectric properties of KDP crystals*»
Abstracts of NATO Advanced Research Workshop on the Disordered Ferroelectrics (DIFE-2003), Kiev(Ukraine), 29May-2June 2003, p.64. (2003)
- 6 **Grabovsky S.V.**, Shnidshtein S.V., Strukov B.A., Jang S.-H., Kahr B.
«*Influence of complex impurities on dielectric properties of KDP crystal*»
Abstracts of 10-th European Meeting on Ferroelectricity (EMF-2003), Cambridge (United Kingdom), 3-8 August 2003. Journal of Conference, v. 8, p.141 (2003)
- 7 **Grabovsky S.V.**, Shnidshtein I.V., Strukov B.A.
«*Dielectric properties of KDP crystals obtained by rapid growth method*»
Abstracts of the 4-th international seminar on ferroelastics physics (ISPF-4), Voronezh (Russia), 15-18 September 2003, p.115 (2003)
- 8 **Грабовский С.В.**
«*Влияние примесей сложного состава на диэлектрические свойства кристалла KH_2PO_4 (KDP)*»
Тезисы докладов международной конференции «Ломоносов-2004» (секция «Физика»). Москва, Физический факультет МГУ, апрель 2004. с.281-282 (2004).
- 9 **Грабовский С.В.**, Шнайдштейн И.В., Струков Б.А., Янг С., Кар Б., Притула И.М., Велихов Ю.
«*Диэлектрические свойства кристаллов KDP, допированных сложными неорганическими и органическими примесями*»
Тезисы докладов 10-й Международной конференции по физике диэлектриков (Диэлектрики-2004), С-Петербург, 23-27 мая 2004, с.89-90 (2004).
- 10 Shnidshtein I.V., **Grabovsky S.V.**
«*Influence of the complex molecular impurities on the ferroelectric phase transition in KDP crystals*»
Abstracts of the 8-th Russia-CIS-Baltic-Japan Symposium on Ferroelectricity, Tsukuba (Japan), 15-19 May 2006, p.117 (2006).
- 11 Strukov B.A., Shnidshtein I.V., **Grabovsky S.V.**
«*Phase transitions in KDP crystals with the complex organic and inorganic impurities*»
Abstracts of the 8-th Ukrainian-Polish and 3-th East-European Meeting on Ferroelectrics Physics, Lviv (Ukraine), 4-7 September 2006, p. 40 (2006).