

УДК 537.226

ВЛИЯНИЕ СЛОЖНОЙ НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ПРИМЕСИ $K_4[Ru_2Cl_{10}O]$ НА ФАЗОВЫЙ ПЕРЕХОД И ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КРИСТАЛЛА KDP

С. В. Грабовский, И. В. Шнайдштейн, Б. А. Струков, С. Янг^{*)}, Б. Кар^{*)}

(кафедра общей физики и магнитоупорядоченных сред)

E-mail: grabovsky@phys.msu.ru

Получены данные о влиянии примеси сложных неорганических молекул $K_4[Ru_2Cl_{10}O]$ на диэлектрические свойства и фазовый переход в кристаллах KH_2PO_4 (KDP). Показано, что избирательное вхождение примеси в призматический сектор роста $\{010\}$ приводит к существенному подавлению доменного вклада в диэлектрическую проницаемость этого сектора кристалла. При этом диэлектрические свойства пирамидального сектора $\{101\}$ практически идентичны свойствам кристалла без примеси. Измерения вблизи температуры фазового перехода показали, что максимум ϵ_c в секторе, содержащем примесь, сдвинут на 0.35 К в сторону низких температур по сравнению с чистым кристаллом.

Ранее нами было показано, что введение в кристаллы KH_2PO_4 примесей сложных органических молекул различных красителей приводит к заметному изменению диэлектрических свойств сегнетоэлектрика в полярной фазе, влияя на динамику доменной структуры [1, 2]. Органические примеси избирательно входят в определенные сектора роста кристалла KDP — пирамидальный либо призматический, что определяется, по-видимому, степенью стереохимического сродства примеси и матрицы [3]. Прямое сопоставление координат атомов кристалла и молекул красителя амаранта показало, что вхождение молекулы наиболее вероятно в диагональную плоскость элементарной ячейки, что и обуславливает наблюдаемое в эксперименте окрашивание только пирамидальных секторов роста. Было показано, что в окрашенных секторах роста существенно подавлен доменный вклад в диэлектрическую проницаемость, тогда как в прозрачных секторах этот вклад, наоборот, увеличивается, свидетельствуя об эффективной очистке этих секторов от поливалентных ионов фоновых примесей при введении красителя. По данным наших измерений, примеси красителей, входящие в пирамидальные сектора роста, не изменяют температуру фазового перехода кристаллов KDP.

В литературе имеются данные о том, что примесь молекул красителя гематеина, входящего в призматический сектор кристалла KDP, заметно (на 2 К) понижает температуру сегнетоэлектрического фазового перехода [4]. Влияние этого красителя на другие свойства кристалла не исследовалось, однако из сопоставления приведенных данных [1–4] ясно, что сложные органические примеси, входящие в сектора роста $\{010\}$ и $\{101\}$, приводят к появлению различных физических эффектов, существенно увеличивая возможности модификации свойств кристалла.

В настоящей работе исследовалось влияние на

положение T_C и диэлектрические свойства кристаллов KDP примеси сложных молекул неорганической природы — $K_4[Ru_2Cl_{10}O]$, окрашивающих подобно гематеину только призматический сектор роста. Молекула $K_4[Ru_2Cl_{10}O]$ имеет тетрагональную симметрию, ее структура изображена на рис. 1 [5]. Очевидное кристаллохимическое сродство матрицы и примеси обуславливает вхождение примеси в сектор $\{010\}$; можно предположить, что образующийся

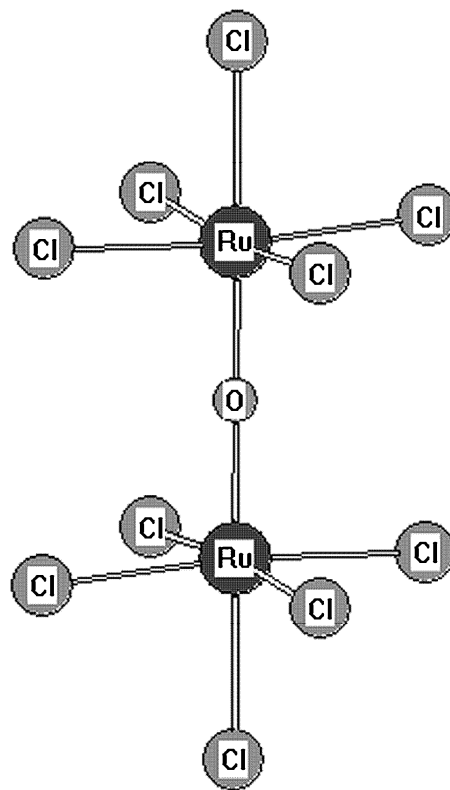


Рис. 1. Схематическое изображение молекулы $K_4[Ru_2Cl_{10}O]$

^{*)} Университет Вашингтона, Сиэтл, США.

в растворе анион $[\text{Ru}_2\text{Cl}_{10}\text{O}]^{4-}$ входит в растущий кристалл как целое.

Кристаллы $\text{KDP} + \text{K}_4[\text{Ru}_2\text{Cl}_{10}\text{O}]$ были получены на точечной затравке методом скоростного роста при концентрации примеси в растворе 10^{-4} мол.%. Кристаллы имели хорошо развитые $\{101\}$ и $\{010\}$ сектора роста. Исследовались образцы как из окрашенных (призма), так и неокрашенных (пирамида) секторов роста. В ходе эксперимента проводилось сравнение с чистыми кристаллами, выращенными из тех же исходных материалов и в тех же условиях, что и примесные кристаллы. Температурные зависимости диэлектрической проницаемости получались путем охлаждения образцов от комнатной температуры до температуры жидкого азота. Скорость охлаждения составляла 0.5–1 К/мин вдали от T_C и 0.1–0.2 К/мин вблизи T_C , значение температуры фиксировалось с точностью 0.01 К. Средняя площадь образцов, имеющих форму пластин, плоскость которых была перпендикулярна полярной оси c , составляла $5 \times 8 \text{ мм}^2$, толщина — 1 мм. Были использованы электроды из тонкого слоя серебряной пасты Degussa-200. Диэлектрическая проницаемость ϵ_c и $\text{tg } \delta$ определялись на частоте 10 кГц в поле 0.4 В/см с помощью измерителя импеданса E7-14.

На рис. 2 представлены температурные зависимости ϵ_c и $\text{tg } \delta$ для кристаллов, вырезанных из пирамидального и призматического секторов кристалла $\text{KDP} + \text{K}_4[\text{Ru}_2\text{Cl}_{10}\text{O}]$, в широком температурном интервале. Видно, что в окрашенном призматическом секторе наблюдается существенное подавление доменного вклада в диэлектрическую проницаемость в полярной фазе. Об этом свидетельствует почти симметричная аномалия ϵ_c , позволяющая описать ее температурную зависимость законом Кюри–Вейсса в обеих фазах (рис. 3, константа Кюри–Вейсса равна 3250 К для $T > T_C$ и 6750 К для $T < T_C$). Ясно, что «обратный» закон двойки в данном случае свидетельствует о том, что определенный доменный вклад в полярной фазе сектора роста $\{010\}$ все-таки имеет место, хотя характерный спад ϵ_c и аномалия $\text{tg } \delta$ в окрестности 80 К, иллюстрирующие эффект замораживания доменного вклада [6], не проявляются. Диэлектрические потери имеют один максимум вблизи T_C ; кроме того, $\text{tg } \delta$ возрастает при повышении температуры выше 250 К. Для прозрачного пирамидального сектора и кристаллов без примеси температурные зависимости диэлектрических параметров практически совпадают, показывая характерное «плечо» ϵ_c в полярной фазе, обусловленное доменным вкладом, и две аномалии $\text{tg } \delta$ — в точке фазового перехода и при температуре «замораживания» доменной структуры.

Данные по температурной зависимости диэлектрической проницаемости позволили обнаружить различие температур фазового перехода в образцах из различных секторов роста примесного кристалла. Соответствующие данные приведены на рис. 4,

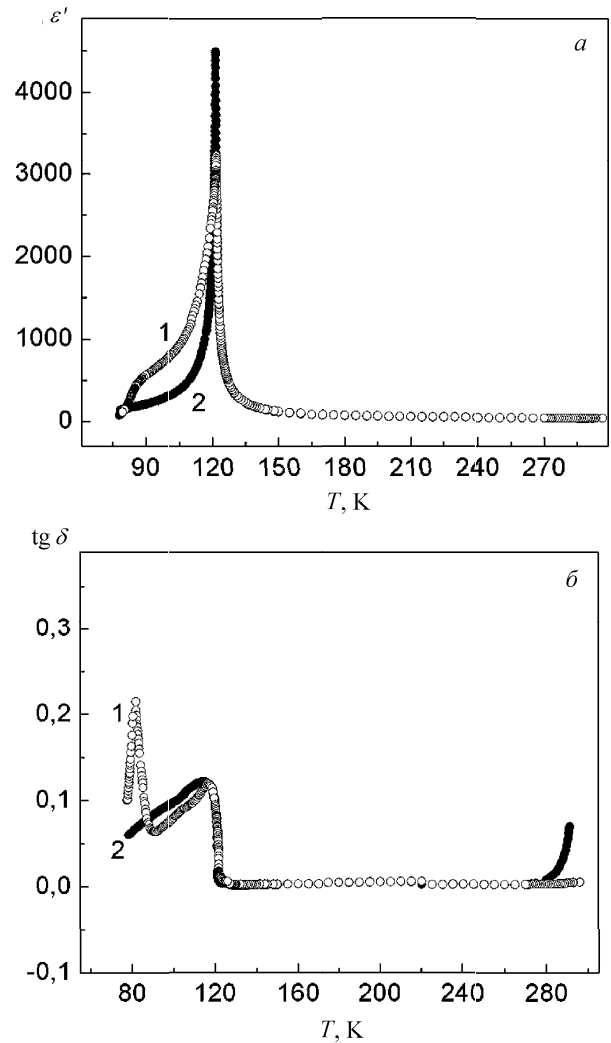


Рис. 2. Температурные зависимости диэлектрической проницаемости (а) и тангенса диэлектрических потерь (б) кристалла KDP с примесью молекул $\text{K}_4[\text{Ru}_2\text{Cl}_{10}\text{O}]$: 1 — пирамида, 2 — призма

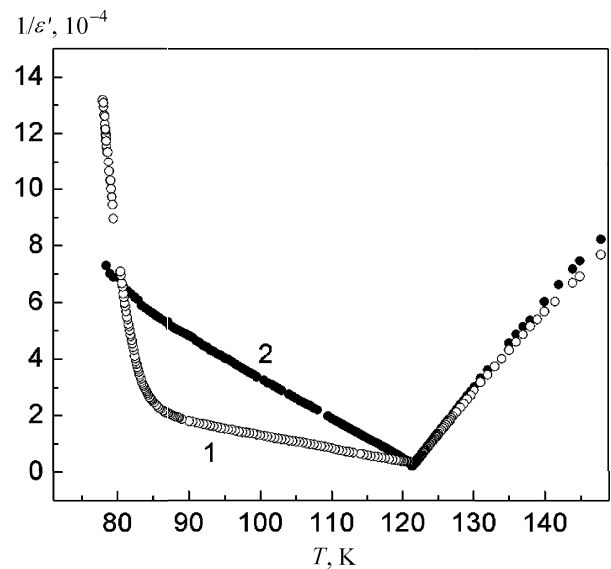


Рис. 3. Температурная зависимость обратной диэлектрической проницаемости в широком температурном интервале кристалла KDP с примесью молекул $\text{K}_4[\text{Ru}_2\text{Cl}_{10}\text{O}]$: 1 — пирамида, 2 — призма

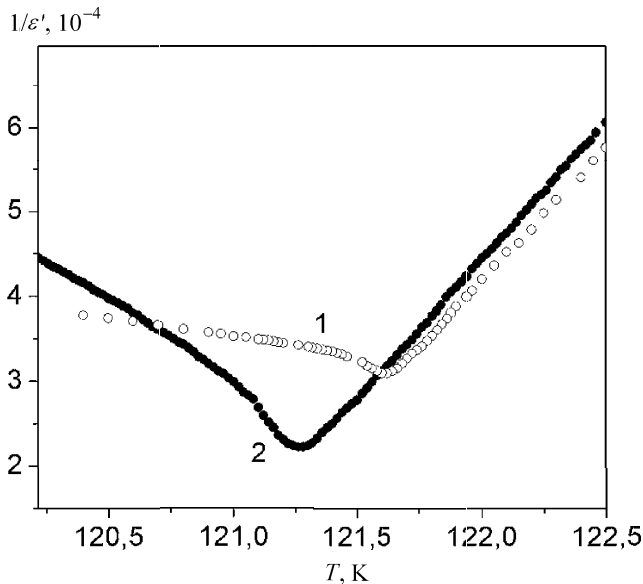


Рис. 4. Температурная зависимость обратной диэлектрической проницаемости в окрестности T_C кристалла KDP с примесью молекул $K_4[Ru_2 Cl_{10} O]$: 1 — пирамида, 2 — призма

где представлена величина $\varepsilon_c^{-1}(T)$ для секторов $\{010\}$ и $\{101\}$. Видно, что максимумы диэлектрической проницаемости соответствуют температурам $T = 121.25$ К для призматического и $T = 121.60$ К для пирамидального сектора. Таким образом, входящая в призматический сектор примесь приводит к понижению температуры фазового перехода на 0.35 ± 0.02 К.

Полученные данные позволяют провести сравнение характера влияния примеси сложных органических и неорганических молекул на свойства кристаллов KDP. Выше мы отмечали, что особенностью органических молекул красителей, входящих в пирамидальные сектора роста, является их косвенное влияние на свойства призматического сектора кристалла, а именно, наблюдаемое значительное

увеличение доменного вклада в этом секторе без изменения температуры фазового перехода. Предположительно, при росте кристалла органические красители образуют в растворе устойчивые комплексы с фоновыми примесями, что нейтрализует их блокирующее действие на призматический сектор и приводит к его очищению [7]. В рассмотренном нами случае вхождения сложной неорганической примеси в призматический сектор наблюдается практически полное подавление доменного вклада в диэлектрическую проницаемость этого сектора, что происходит, вероятно, за счет прямого воздействия молекул примеси, уменьшающего подвижность доменных стенок в этом секторе. А отмеченное выше понижение температуры фазового перехода, по-видимому, характерно для сложных органических и неорганических примесей, входящих в призматический сектор роста.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект 02-02-16261).

Литература

1. Грабовский С.В., Шнайдитейн И.В., Струков Б.А. // ФТТ. 2003. **45**. С. 518.
2. Грабовский С.В., Шнайдитейн И.В., Струков Б.А. // Кристаллография. 2003. **48**. С. 357.
3. Струков Б.А., Грабовский С.В., Павловская Т.В., Шнайдитейн И.В. // Научно-технические технологии. 2003. **4**. С. 8.
4. Blathner H., Matthias B., Merz B. // Helv.Phys.Acta. 1946. **19**. P. 415.
5. Deloume P.J.-P., Faure P.J.-P., Thomas-David G. // Acta Cryst. 1979. **B35**. P. 558.
6. Nakamura E. // Ferroelectrics. 1992. **135**. P. 237.
7. Барсукова М.Л., Кузнецов В.А., Охрименко В.А. и др. // Кристаллография. 1992. **46**. С. 1003.

Поступила в редакцию
10.09.03