

Влияние примесей органических красителей на диэлектрические свойства кристаллов KN_2PO_4

© С.В. Грабовский, И.В. Шнайдштейн, Б.А. Струков

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова,
119992 Москва, Россия

(Поступила в Редакцию 26 июня 2002 г.)

Получены данные о влиянии примесей органических красителей на диэлектрические свойства кристаллов KN_2PO_4 (KDP) в широком температурном интервале. Впервые исследованы диэлектрические свойства кристаллов KDP, допированных молекулами органических красителей Chicago Sky Blue и Amaranth, которые могут входить в кристаллическую решетку KDP, избирательно окрашивая пирамидальные сектора роста кристалла. Рассмотрено влияние этих органических примесей на доменный вклад в диэлектрическую проницаемость с учетом секториального строения кристалла. Показано, что при добавлении примесей органических красителей в полярной фазе существенно ослабляется блокирующее действие фоновых примесей на доменные стенки в призматическом секторе кристалла, что приводит к заметному изменению его диэлектрических свойств, в частности к значительному увеличению доменного вклада в диэлектрическую проницаемость.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (гранты № 02-02-16261 и 02-02-06818).

Заметное отличие кристаллов KN_2PO_4 (KDP) от других сегнетоэлектриков заключается в необычном поведении диэлектрических свойств в сегнетоэлектрической фазе. В частности, диэлектрическая проницаемость ниже точки Кюри имеет аномально большие значения в довольно широком температурном интервале [1]. Известно, что за подобное аномальное поведение диэлектрических свойств ответственна доменная структура KDP [2]. Динамические свойства доменной структуры сегнетоэлектрических кристаллов, и KDP в частности, сильно зависят от наличия в них различного рода дефектов, поэтому, внося в сегнетоэлектрик примеси, удается проследить за изменением его свойств, связанных с доменной структурой, и тем самым получить сведения о динамике доменных стенок. В данной работе исследованы диэлектрические свойства кристаллов KDP с примесями органических красителей.

Многочисленные экспериментальные работы по изучению влияния радиационных дефектов и примесей на диэлектрические свойства кристаллов KDP показали, что дефекты изменяют ход температурной зависимости диэлектрической проницаемости ниже T_C . Образование структурных дефектов, вызванное облучением [3] и введением примесей ионов хрома [4], гидроокиси калия [5], приводит к изменению уровня „плато“ диэлектрической проницаемости во всем интервале ниже T_C , и с увеличением концентрации дефектов область „плато“ постепенно исчезает. Это означает, что вклад доменного механизма в диэлектрическую проницаемость уменьшается из-за уменьшения подвижности доменных стенок вследствие закрепления их дефектами.

При выращивании номинально чистых кристаллов KDP степень их дефектности определяется неизбежным наличием неорганических примесей в исходных растворах солей. Это прежде всего поливалентные ионы металлов Sn^{4+} , Cr^{3+} , Fe^{3+} , Al^{3+} , такие фоновые примеси

в концентрациях 10^{-4} – 10^{-3} mass.% практически всегда присутствуют в кристаллизационных растворах [6]. Из всех катионных примесей, естественно присутствующих в монокристаллах, наибольшую концентрацию имеют Fe^{3+} и Al^{3+} , и именно они определяют формирование дефектной структуры кристаллов KDP в процессе их роста [7]. В предыдущей статье [15] нами было показано, что скоростная методика выращивания кристаллов KDP [9] приводит к определенному перераспределению концентрации дефектов структуры по секторам роста по сравнению с традиционной методикой роста.

Ситуация оказывается достаточно сложной в случае органических красителей [10]. В большинстве случаев органические красители не входят в неорганическую решетку [11]. Однако недавно при изучении быстрого роста кристаллов KDP из водного раствора с примесями органических красителей было обнаружено, что при кристаллизации некоторые красители, в частности красители Chicago Sky Blue и Amaranth [12], адсорбируются кристаллом KDP. При этом обнаруживается интересный эффект „узнавания“ секторов роста: красители входят только в пирамидальный сектор роста кристалла, оставляя призматический полностью неокрашенным (рис. 1).

Такая избирательная адсорбция примеси различными гранями может быть объяснена исходя из данных о положительном заряде грани пирамиды и нейтральности призматического сектора [13,14]. Поскольку молекулы органических красителей имеют в своем составе по четыре функциональные, отрицательно заряженные группы SO_3^- , они будут испытывать тенденцию к адсорбции в положительно заряженную грань пирамиды. Кроме того, полагают, что, несмотря на отсутствие изоморфизма между структурными единицами неорганического кристалла и органическими молекулами красителя, вдоль определенных выделенных плоскостей межатомные расстояния в кристалле и молекуле могут отличаться

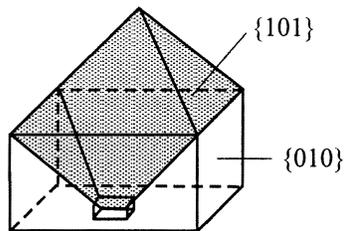


Рис. 1. Схематическое изображение вхождения красителей Chicago Sky Blue и Amaranth в сектора роста кристалла KDP.

ся незначительно. В случае такого стереохимического „сродства“ грань кристалла, параллельная указанной плоскости, может, слегка деформировавшись, оказаться локально изоморфной молекуле красителя [10].

Цель настоящей работы заключалась в изучении влияния примесей органических красителей Chicago Sky Blue и Amaranth на диэлектрические свойства кристаллов KDP и выяснении механизма избирательного вхождения этих красителей в сектора роста KDP, что, возможно, может быть прояснено с помощью диэлектрических измерений.

1. Условия и результаты эксперимента

Эксперимент проводился на кристаллах KDP, содержащих примеси красителей Chicago Sky Blue или Amaranth, структура молекул которых описана в [12]. Кристаллы были выращены методом скоростного роста на точечной заправке из водного раствора, содержащего $\sim 10^{-4}$ г красителя на 1 г соли KDP. Вхождение примесей красителя начинается только при температурах ниже 40°C , когда кристалл уже достигает довольно больших размеров. Скорость роста кристаллов составляла 6–10 mm/day, окончательные размеры $5 \times 5.5 \times 6$ cm (KDP + CSB), $8 \times 8.5 \times 6.5$ cm (KDP + Amaranth).

При выращивании кристаллов красители входили только в пирамидальный сектор, оставляя призматический неокрашенным. Спектрографические данные показали, что окрашенные сектора кристалла содержат 1.4–2 молекулы красителя на 10^5 молекул KDP.

Исследовались образцы как из окрашенных (пирамида), так и из неокрашенных (призма) частей кристалла. Средняя площадь образцов, плоскость которых была перпендикулярна полярной оси c , составляла 5×8 mm, толщина — 1 mm. Грани образцов, перпендикулярные оси c , покрывались тонким слоем серебряной пасты.

В ходе эксперимента проводилось сравнение с чистыми кристаллами, выращенными как традиционным методом, так и методом скоростного роста, также с учетом их секториального строения.

Получение температурных зависимостей диэлектрической проницаемости проводилось путем охлаждения от комнатной температуры до температуры жидкого азота. Условия эксперимента были аналогичны описанным в работе [15].

Температурные зависимости диэлектрической проницаемости и тангенса угла диэлектрических потерь для кристаллов KDP с органическими примесями Chicago Sky Blue и Amaranth представлены на рис. 2 и 3 соответственно. Зависимости снимались для обоих секторов — пирамидального (окрашенного) и призматического (неокрашенного).

В параэлектрической фазе от комнатной температуры до точки Кюри температурные зависимости диэлектрической проницаемости совпадали. С учетом абсолютной погрешности измерений температуры ($\Delta T \approx \pm 0.1$ K) T_C окрашенных кристаллов не отличалась от T_C чистого кристалла и составляла 121.8 K.

Видно, что в окрашенных пирамидальных секторах кристалла наблюдается подавление максимума диэлектрической проницаемости и практически отсутствует аномальное „плато“ диэлектрической проницаемости. Призматические сектора показывают иные диэлектрические свойства: большие значения ϵ_C в точке Кюри и широкие области аномальных значений диэлектрической проницаемости ниже точки Кюри, четко наблюдается об-

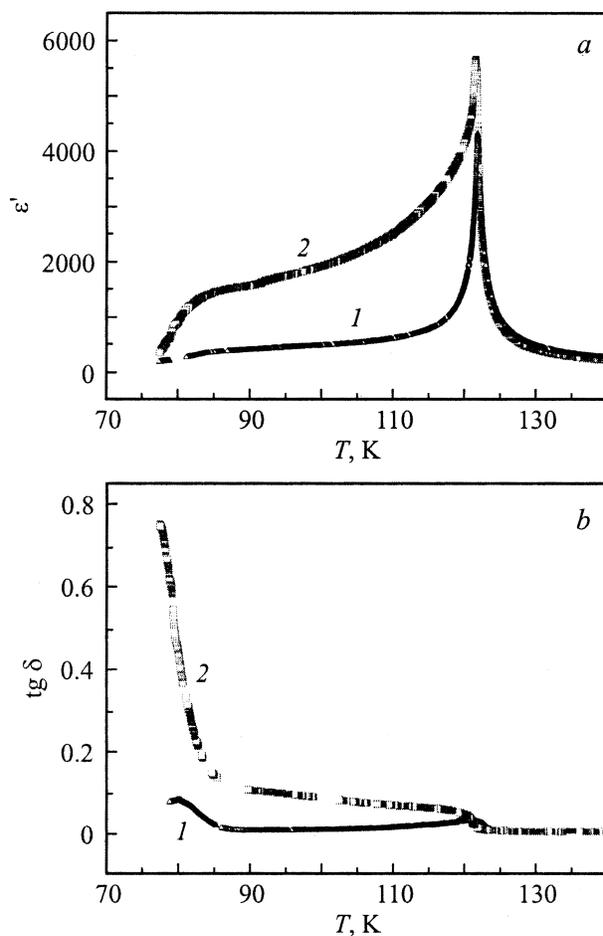


Рис. 2. Температурные зависимости диэлектрической проницаемости (a) и диэлектрических потерь (b) кристалла KDP с примесью красителя Chicago Sky Blue. 1 — пирамида, 2 — призма.

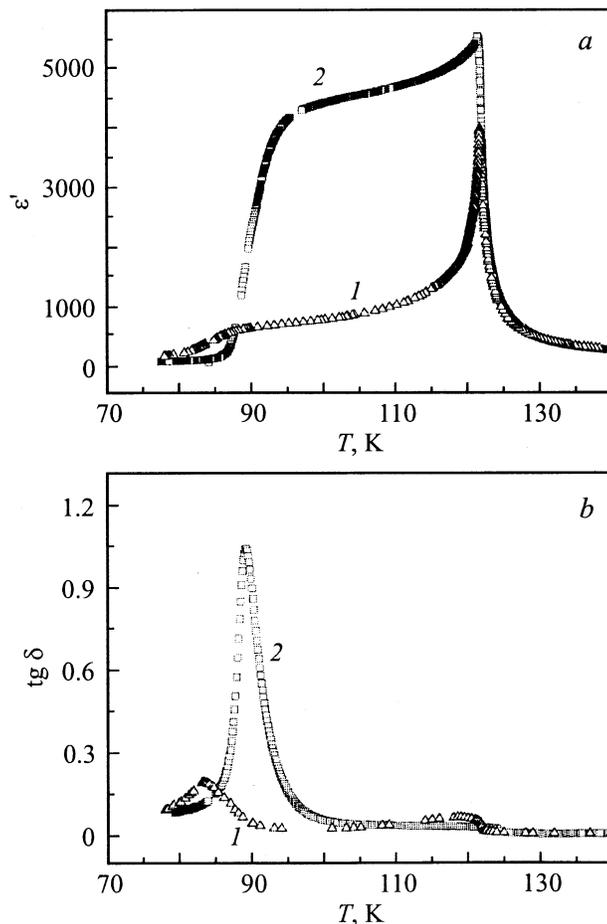


Рис. 3. Температурные зависимости диэлектрической проницаемости (а) и диэлектрических потерь (б) кристалла KDP с примесью красителя Amaranth. 1 — пирамида, 2 — призма.

ласть „замораживания“ доменной структуры — область резкого спада ϵ_C и максимума $\text{tg } \delta$.

Оказалось, что в призматическом секторе кристалла „KDP + Amaranth“ величина диэлектрической проницаемости в области „плато“ имеет заметно бóльшую величину, чем у всех других исследуемых кристаллов, наблюдается большой и четкий максимум $\text{tg } \delta$, соответствующий температуре T_F замораживания доменной структуры, и эта температура почти на 10 K выше, чем у остальных кристаллов.

На рис. 4 представлены участки температурных зависимостей тангенса угла диэлектрических потерь вблизи комнатной температуры отдельно для пирамидальных и призматических секторов, по которым можно судить о проводимости кристалла и связанной с ней дефектности.

2. Обсуждение результатов

При предварительном анализе экспериментальных данных [8] при сравнении диэлектрических свойств пирамид окрашенных и чистых кристаллов был сделан про-

межуточный вывод, что за уменьшение доменного вклада ответственны органические примеси, даже в таких малых концентрациях подавляющие движение доменных стенок. При этом в качестве „чистых“ были использованы кристаллы, выращенные традиционным методом. Однако при дальнейших исследованиях выяснилось, что чистая пирамида, выращенная скоростным методом, существенно отличается по диэлектрическим свойствам от пирамиды, выращенной традиционным методом [15]. Поэтому стало ясно, что проводить сравнение необходимо с чистым кристаллом, также выращенным скоростным методом; при этом сравнивать необходимо одинаковые сектора роста, так как свойства разных секторов оказываются различными. Результаты такого сравнения приведены на рис. 5 и 6, где представлены также данные по чистым кристаллам, выращенным скоростным методом. При таком сравнении окрашенных и чистых пирамид, как видно из рис. 5, а, оказывается, что примеси красителя практически не сказываются на уровне доменного вклада в диэлектрическую проницаемость. Это значит, что органические примеси не ответственны за уменьшение диэлектрической проницаемости в области „плато“ и это уменьшение является следствием ис-

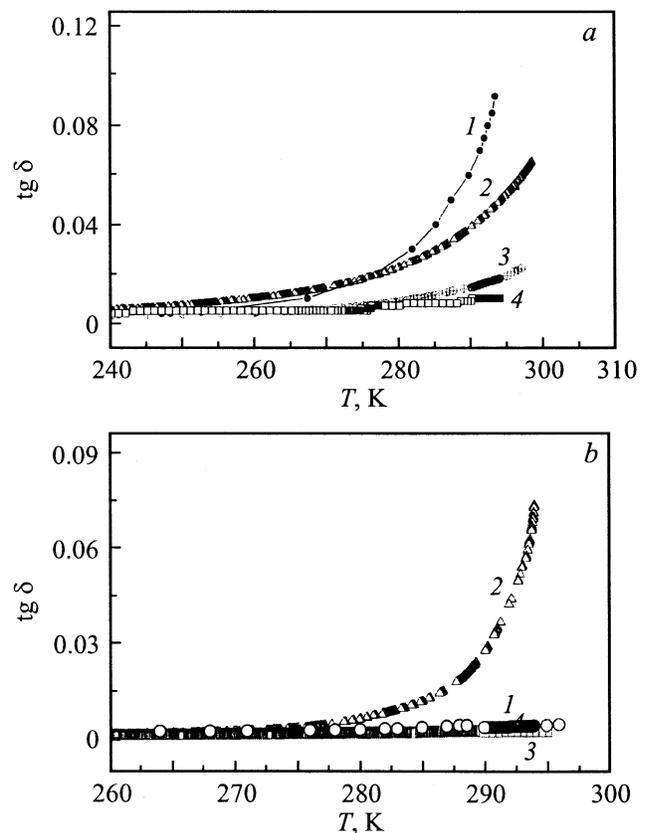


Рис. 4. Температурные зависимости тангенса угла диэлектрических потерь пирамидальных (а) и призматических (б) секторов чистых и примесных кристаллов KDP вблизи комнатной температуры. 1 — чистый KDP (скоростной метод роста), 2 — KDP + CSB, 3 — KDP + Amaranth, 4 — чистый KDP (традиционный метод роста).

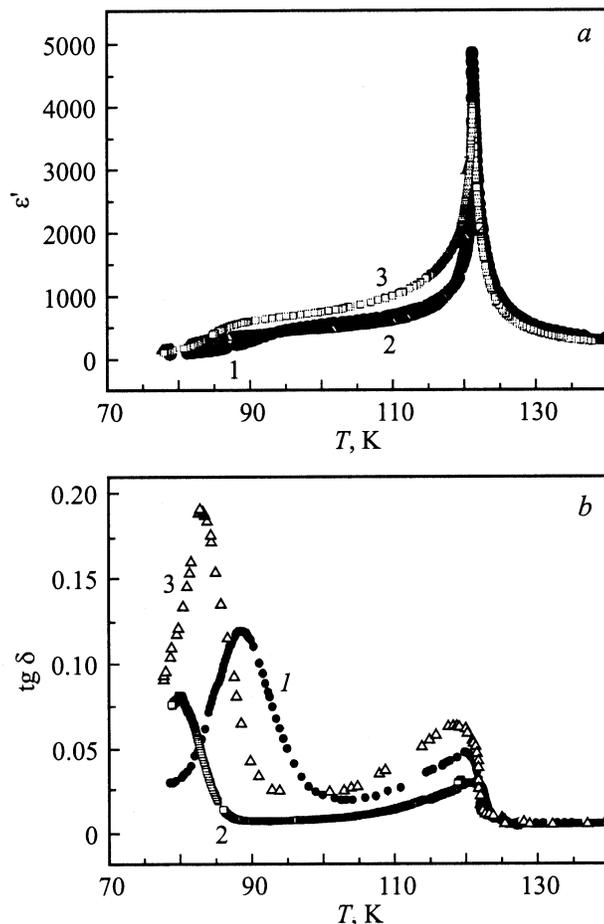


Рис. 5. Температурные зависимости диэлектрической проницаемости (a) и диэлектрических потерь (b) пирамидальных секторов чистых и примесных кристаллов KDP. 1 — чистый KDP, 2 — KDP + CSB, 3 — KDP + Amaranth.

ходной дефектности пирамидального сектора кристалла, выращенного скоростным методом.

Влияние же примеси органических красителей сказывается в другом: наблюдается небольшое уменьшение максимума диэлектрической проницаемости (рис. 5, a) и сдвиг T_F в сторону низких температур (рис. 5, b). Последнее хорошо согласуется с данными по влиянию неорганических примесей (CR^{3+} , KOH) на температуру замораживания [4,16].

Что касается призматических секторов, то в кристаллах с органическими красителями платообразные области оказываются гораздо более развитыми даже по сравнению с чистыми кристаллами (рис. 6, a). Этот факт может быть объяснен исходя из рассмотрения механизма вхождения примесей в сектора роста кристалла и результатов работы [17], в которой изучался рост кристаллов KDP при наличии органических примесей. В этой работе сообщалось, что наличие органических добавок в исходном растворе (глицерин, этиленгликоль, ЭДТА¹) при выращивании кристаллов KDP приводит

¹ Натриевая соль этилендиаминтетрауксусной кислоты.

к увеличению скорости роста призмы и значительному уменьшению в ней концентрации фоновых примесей. Это связывалось с образованием устойчивых комплексов органических примесей с фоновыми примесями, что частично нейтрализует их влияние на призму, при этом не оказывая действия на пирамиду. Отмечалось, что процесс комплексообразования существенен при малых концентрациях органических добавок, что и наблюдается в случае исследуемых нами кристаллов.

Из сравнения величин ϵ_C в чистой призме и в призме с красителем можно сделать вывод, что, по-видимому, в случае примесей органических красителей имеет место процесс: молекулы органических красителей, содержащиеся в растворе, препятствуют вхождению ионов фоновых примесей в призматические сектора растущего кристалла, нейтрализуя их действие, и призма оказывается свободнее от влияния фоновых примесей, т.е. очищается. Результат этого сказывается на ее диэлектрических свойствах (рис. 6, a): наблюдается значительное увеличение значений диэлектрической проницаемости в области „плато“, что объясняется увеличением вклада

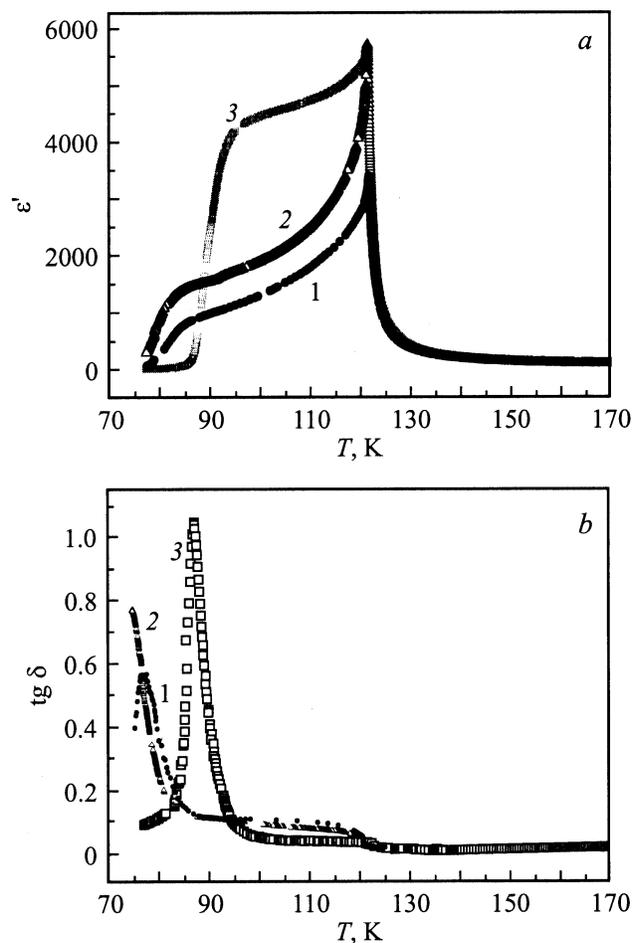


Рис. 6. Температурные зависимости диэлектрической проницаемости (a) и диэлектрических потерь (b) призматических секторов чистых и примесных кристаллов KDP. 1 — чистый KDP, 2 — KDP + CSB, 3 — KDP + Amaranth.

движения доменных стенок в более чистом кристалле благодаря освобождению доменных границ от пиннинга на фоновых примесях.

Из приведенных экспериментальных данных также следует различие во влиянии на свойства кристалла двух разных органических красителей. Как видно из рис. 6, а, доменный вклад в призматическом секторе увеличивается гораздо больше при введении примеси Amaranth, чем при введении Chicago Sky Blue. Это означает, что призма кристалла „KDP + Amaranth“ содержит меньше фоновых примесей, чем „KDP + CSB“. Таким образом, краситель Amaranth имеет большую способность препятствовать вхождению фоновых примесей в кристалл, по крайней мере тех, которые ответственны за взаимодействие с доменными границами.

Данное объяснение подтверждается визуальными наблюдениями выращенных кристаллов: призматический сектор у кристалла „KDP + Amaranth“ развит гораздо больше, чем у „KDP + CSB“. Это означает, что скорость роста призмы кристалла „KDP + Amaranth“ была больше, т.е. блокирующее влияние примесей на призму „KDP + Amaranth“ сказывалось в меньшей степени, чем влияние на „KDP + CSB“.

Призма кристалла „KDP + Amaranth“ оказывается настолько свободной от фоновых примесей, что доменный вклад увеличивается до значений, равных доменному вкладу в „классическом“ кристалле KDP, вид температурного гистерезиса ϵ_C в окрестности T_C совпадает с наблюдаемым в классическом кристалле. Другими словами, добавление в раствор этого красителя приводит к повышению качества призматического сектора кристалла, свойства которого становятся аналогичными свойствам чистого кристалла KDP, выращенного традиционным методом.

Данные, приведенные на рис. 4, также частично согласуются с этими выводами. Возрастание $\text{tg } \delta$ при приближении к комнатной температуре определяется увеличением электропроводности кристаллов, которая связана с прыжковой диффузией протонов. Известно, что в кристаллах KDP увеличение концентрации некоторых примесей приводит к соответствующему росту протонной электропроводности [5,18]. Однако в нашем случае нельзя ожидать прямой корреляции между влиянием дефектов на доменный вклад в диэлектрическую проницаемость и на электропроводность: необходимо рассматривать влияние на электропроводность как фоновых поливалентных ионов, так и самих молекул красителя. Как видно из рис. 6, указанная корреляция имеет место для примеси Amaranth; для CSB значительное возрастание $\text{tg } \delta$ в призматическом секторе (рис. 4, б), возможно, указывает на существенно меньшую „очистку“ от фоновых примесей по сравнению с Amaranth.

Таким образом, несмотря на малую концентрацию (около 10^{-4} mol.%), органические красители заметно влияют на диэлектрические свойства кристалла KDP. Показано, что, находясь в решетке KDP, молекулы примеси органического красителя не оказывают прямого

воздействия на диэлектрические свойства пирамидального сектора, но оказывают косвенное влияние на диэлектрические свойства призматического сектора вследствие эффективного взаимодействия с фоновыми примесями, которые определяют дефектную структуру этого сектора кристалла.

По данным диэлектрических измерений молекулы органических красителей, входя в пирамидальный сектор кристалла KDP и оставляя призматический сектор неокрашенным, практически не оказывают влияния на степень дефектности пирамиды и ответственны за очищение от фоновых примесей призматического сектора, что приводит к значительному увеличению его диэлектрической проницаемости в полярной фазе и появлению области „плато“, характерного для высококачественных кристаллов KDP.

Авторы выражают благодарность Н.П. Зайцевой и Л. Карман за образцы кристаллов KDP с примесями красителей Chicago Sky Blue и Amaranth, а также Б. Кару и Л.Н. Рашковичу за интерес к работе.

Список литературы

- [1] P. Bornarel, A. Fouskova, P. Guyon, J. Lajzerowicz. Proc. Int. Meeting on Ferroelectricity, Prague (1966). Vol. 2. P. 81.
- [2] А.С. Сидоркин. Доменная структура в сегнетоэлектриках и родственных материалах. Физматлит, М. (2000).
- [3] Л.Н. Камышева, Н.А. Бурданина, О.К. Жуков. Изв. АН СССР. Сер. физ. **34**, 2612 (1970).
- [4] Л.Н. Камышева, Н.А. Бурданина, О.К. Жуков, И.В. Гаврилова, А.Н. Коваленко, С.Г. Саввинова, А.М. Саввинов. Кристаллография **14**, 940 (1969).
- [5] E. Nakamura. Ferroelectrics **135**, 237 (1992).
- [6] N. Zaitseva, L. Carman. Prog. Cryst. Growth **43**, 1 (2001).
- [7] L.N. Rashkovich. KDP-family Single Crystals. Hilger, London–N.Y. (1991).
- [8] И.В. Шнайдштейн, Б.А. Струков, С.В. Грабовский, Т.В. Павловская, Л. Карман. ФТТ **43**, 2179 (2001).
- [9] Л.Н. Рашкович. Вестн. АН СССР **9**, 15 (1984).
- [10] B. Kahr, W. Gurney. Chem. Rev. **101**, 893 (2001).
- [11] H. Blathner, B. Matthias, W. Merz. Helv. Phys. Acta **19**, 415 (1946).
- [12] J.A. Subramony, S.H. Jang, B. Kahr. Ferroelectrics **191**, 293 (1997).
- [13] S.A. de Vries, P. Goedtkind, S.L. Bennet, W.J. Huisman, M.J. Zwanenburg, D.-M. Smilgies, J.J. Yoreo, W.J.P. van Enckevort, P. Bennema, E. Vlieg. J. Cryst. Growth **205**, 202 (1999).
- [14] S.L. Gliko, P. Zaitseva, L.N. Rashkovich. Mat. Res. Soc. Symp. **620**, M9.9.1 (2000).
- [15] С.В. Грабовский, И.В. Шнайдштейн, Б.А. Струков. Кристаллография **48**, 131 (2003).
- [16] K. Kuramoto, H. Motegi, E. Nakamura. Jpn. J. Appl. Phys. **24**, Suppl. 24-2, 562 (1985).
- [17] М.Л. Барсукова, В.А. Кузнецов, Т.М. Охрименко, В.С. Наумов, О.В. Качалов, А.Ю. Климова, М.И. Колыбаева, В.И. Сало. Кристаллография **37**, 1003 (1992).
- [18] Е.Д. Якушкин, Е.П. Ефремова, А.И. Баранов. Кристаллография **46**, 904 (2001).