

# Влияние органического красителя на сегнетоэлектрический фазовый переход в кристалле $\text{KN}_2\text{PO}_4$ (KDP)

© И.В. Шнайдштейн, Б.А. Струков, С.В. Грабовский, Т.В. Павловская, Л. Карман\*

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова,  
119899 Москва, Россия

\*Lawrence Livermore National Laboratory, University of California,  
Livermore, CA 94550, USA

(Поступила в Редакцию 8 мая 2001 г.)

Впервые измерены диэлектрическая проницаемость и теплоемкость кристалла KDP с примесью органического красителя Chicago Sky Blue в температурном интервале, включающем сегнетоэлектрический фазовый переход при  $T_c = 122$  К. Для сравнения измерены аналогичные зависимости при тех же условиях для кристалла чистого KDP. Показано, что теплоемкость чистого и примесного кристаллов существенно отличаются в интервале шириной 1 К вблизи  $T_c$ , где наблюдается "размытие" аномалии теплоемкости примесного кристалла без изменения температуры ее максимума. Введение примеси существенно уменьшает величину диэлектрической проницаемости в полярной фазе. Обнаруженные эффекты связываются со спецификой влияния неизоформных дефектов на сегнетоэлектрический фазовый переход в пьезоэлектрическом кристалле.

Работа поддержана Российским фондом фундаментальных исследований (грант N 99-22-16319).

Известно, что в кристаллах  $\text{KN}_2\text{PO}_4$  (KDP) при  $T_c \approx 122$  К происходит фазовый переход из тетрагональной ( $\bar{4}2m$ ) в орторомбическую ( $mm2$ ) фазу, при этом возникает спонтанная поляризация, направленная вдоль оси  $c$  тетрагональной фазы. Большинство изученных свойств KDP в окрестности фазового перехода удовлетворительно описывается в рамках теории Ландау с использованием термодинамического потенциала вида

$$\Phi = \Phi_0 + \frac{1}{2} \alpha (T - T_c) P^2 + \frac{1}{4} \beta P^4 + \frac{1}{6} \gamma P^6 + \frac{1}{8} \zeta P^8 - EP, \quad (1)$$

где  $\Phi_0$  — часть термодинамического потенциала, не связанная с переходом,  $P$  — поляризация вдоль оси  $c$ ,  $E$  — внешнее электрическое поле,  $\alpha = 4.0 \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}$ ,  $\beta = -1.3 \cdot 10^{-11} \text{ esu}$ ,  $\gamma = 3 \cdot 10^{-19} \text{ esu}$ ,  $\zeta = 3 \cdot 10^{-17} \text{ esu}$ . Значения коэффициентов показывают, что в этих кристаллах имеет место фазовый переход первого рода, весьма близкий к трикритической точке; значение критического электрического поля  $E_c$  лежит в пределах 100–300 В/см [1].

Близость фазового перехода в KDP к трикритической точке наряду с пьезоэлектрической активностью кристалла при  $T > T_c$  приводит к значительному сужению области влияния критических флуктуаций на фазовый переход [2]. Это делает кристаллы KDP интересным объектом для изучения влияния примесей на структурные фазовые переходы, поскольку не возникает необходимости разделения флуктуационного и дефектного вкладов в измеряемые свойства.

Недавно было показано, что молекулы органических красителей Chicago Sky Blue (CSB) и Amaranth могут входить в кристаллическую решетку KDP, избирательно окрашивая пирамидальные секторы роста, т.е. имеет место своеобразный эффект "узнавания" большими органическими молекулами определенных граней растущего кристалла [3,4]. Интересно, что такие молекулы не-

изоморфны молекулам KDP; следовательно, их анизотропное вхождение в пьезоэлектрическую неорганическую матрицу должно приводить к возникновению значительных локальных деформаций и связанной с ними электрической поляризации в кристалле. Таким образом, молекулы органических красителей дают возможность исследовать влияние "сильных" дефектов [5] на фазовый переход в KDP.

## 1. Условия эксперимента

В настоящей работе получены сравнительные данные о температурных зависимостях диэлектрической проницаемости и теплоемкости кристалла KDP с примесью красителя CSB (KDP+CSB), структура молекул которого приведена в [3], и номинально чистого кристалла KDP. В обоих случаях образцы вырезались из пирамидальных секторов роста кристаллов.

Кристалл KDP+CSB был выращен на точечной заправке из раствора, содержащего  $1.7 \cdot 10^{-2} \text{ mg CSB/g KDP}$ , методом, описанным в [6]. Раствор готовился при температуре 33°C. При 27.7°C началось вхождение молекул CSB в пирамидальные секторы растущего кристалла. При достижении кристаллом размера  $\approx 5 \times 5 \times 6 \text{ cm}$  на его поверхности образовывались трещины.

Измерение концентрации CSB в кристалле производилось путем сравнения спектра поглощения водного раствора образца, вырезанного из кристалла, со спектрами поглощения растворов с известной концентрацией KDP и красителя с использованием спектрофотометра HP 8452A. Сравнение полученных спектров позволяет утверждать, что окрашенные секторы кристалла содержат 1.4–2 молекулы красителя на  $10^5$  молекул KDP.

Диэлектрическая проницаемость измерялась в режиме охлаждения от комнатной температуры до темпе-

ратуры жидкого азота, скорость охлаждения была равна 0.25 K/min вдали от  $T_c$  и 0.1 K/min в окрестности  $T_c$ . Образцы были изготовлены в виде пластин размером  $8 \times 5 \times 1$  mm, ориентированных так, чтобы плоскость пластины была перпендикулярна полярной оси. На грани, параллельные этой плоскости, наносилась серебряная паста.

Теплоемкость двух образцов (чистого и окрашенного KDP) измерялась в температурном интервале 82–162 K методом адиабатической калориметрии. Образцы имели форму цилиндров диаметром 8 mm и высотой 12 mm и при изготовлении не ориентировались относительно кристаллографических осей. Измерения проводились в режиме постоянной мощности нагрева с интервалами от 1 K вдали до 0.02 K вблизи  $T_c$ , их точность составляла 0.5%.

## 2. Экспериментальные результаты

На рис. 1 представлены температурные зависимости диэлектрической проницаемости чистого и окрашенного кристаллов KDP, определенные на частоте 10 kHz. При  $T > T_0 + 4$  K значения  $\epsilon_c$  окрашенного кристалла систематически несколько выше, чем для чистого; в полярной фазе, напротив, наблюдается существенное уменьшение значений  $\epsilon_c$  окрашенного кристалла по сравнению с чистым. Зависимости, приведенные на рис. 1, качественно соответствуют данным для значений  $\epsilon_c$  кристаллов KDP разного качества, полученным в работе [7].

Температурные зависимости теплоемкости чистого и окрашенного кристаллов KDP представлены на рис. 2. Видно, что теплоемкость обоих кристаллов одинакова, за исключением узкого интервала в окрестности фазового перехода. Сравнение наших данных для чистого KDP с результатами, приведенными в [8,9], показало, что теплоемкость нашего кристалла полностью соответствует данным, полученным в предыдущих работах. Поскольку в указанных работах теплоемкость приведена в cal/mol·K, для удобства сравнения наши данные также приведены в этих единицах.

Из рис. 2 видно, что максимумы теплоемкости достигаются при температурах  $T = 122.00 \pm 0.03$  K для чистого и окрашенного кристаллов; в последнем случае максимальное значение теплоемкости ограничено величиной 61.4 cal/mol·K и наблюдается некоторое размытие фазового перехода. Теплоемкость в максимуме для чистого кристалла достигала весьма больших значений ( $\sim 10^3$  cal/mol·K), что соответствует выделению скрытой теплоты при фазовом переходе первого рода, поэтому в области шириной 0.1 K, примыкающей сверху к максимуму, теплоемкость чистого кристалла не определялась; для окрашенного кристалла подобное ограничение отсутствует.

Сравнение результатов, приведенных на рис. 2, с данными о поведении теплоемкости KDP во внешнем электрическом поле из работы [1] показывает, что темпера-

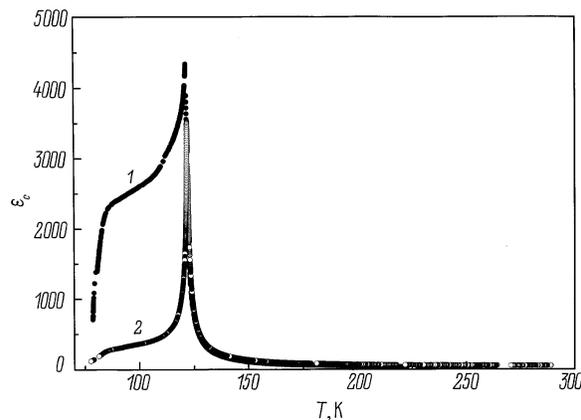


Рис. 1. Температурные зависимости диэлектрической проницаемости чистого (1) и окрашенного (2) образцов KDP.

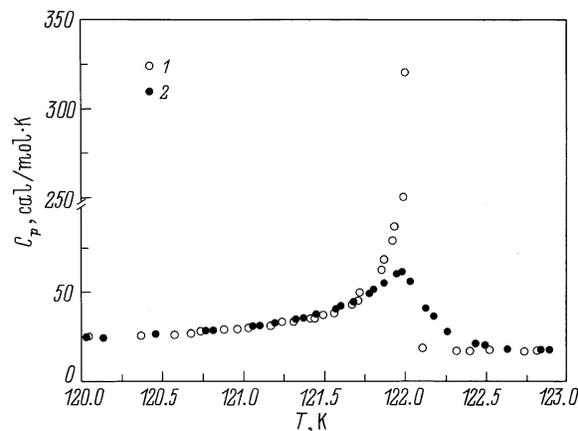


Рис. 2. Температурные зависимости теплоемкости чистого (1) и окрашенного (2) образцов KDP.

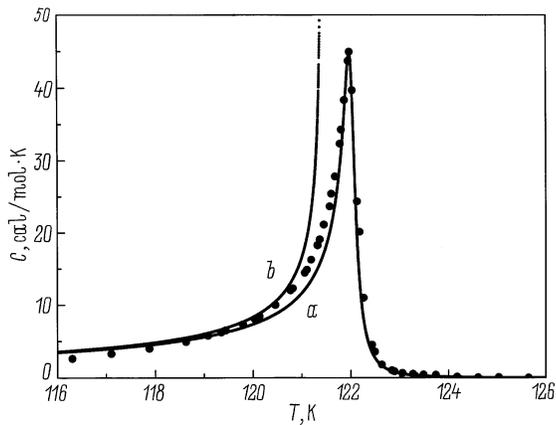
турная зависимость теплоемкости окрашенного кристалла сходна с температурной зависимостью теплоемкости KDP во внешнем электрическом поле, большем критического, с той лишь разницей, что максимум теплоемкости не смещен в область высоких температур.

## 3. Обсуждение результатов

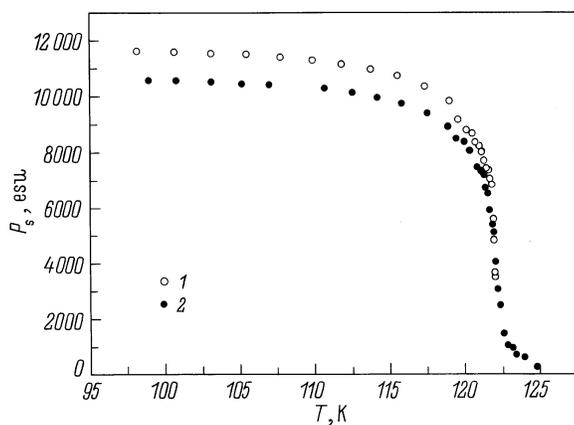
Для проведения количественного анализа полученных данных была построена температурная зависимость фоновой теплоемкости  $C_{\text{lat}}$  в широком интервале температур в виде

$$C^{\text{lat}} = C_0 D \left( \frac{\Theta_0}{T} \right) + C_1 E \left( \frac{\Theta_1}{T} \right) + C_2 E \left( \frac{\Theta_2}{T} \right). \quad (2)$$

где  $D$  — функция Дебая,  $E$  — функция Эйнштейна,  $\Theta_0 = 197$  K,  $\Theta_1 = 319$  K,  $\Theta_2 = 1210$  K,  $C_0 = 9.72$  cal/mol·K,  $C_1 = 12.22$  cal/mol·K,  $C_2 = 24.93$  cal/mol·K. Для построения фоновой теплоемкости были использованы экспериментальные данные из работы [8].



**Рис. 3.** Температурная зависимость избыточной теплоемкости окрашенного образца KDP. Кривые *a* и *b* построены в соответствии с уравнением (1): *a* —  $E \uparrow P_s$ , *b* —  $E \downarrow P_s$ .



**Рис. 4.** Значения поляризации чистого (1) и окрашенного (2) образцов KDP, вычисленные по формуле (3) из экспериментальных значений теплоемкости.

На рис. 3 показана температурная зависимость теплоемкости окрашенного кристалла после вычитания фоновой теплоемкости (2). На этом же рисунке приведены значения теплоемкости, вычисленные в предположении справедливости для описания KDP в окрестности фазового перехода термодинамическим потенциалом Ландау вида (1) (кривая *a*). Мы полагали, что вычтенная фоновая теплоемкость соответствует члену  $\Phi_0$  в уравнении (1),  $E$  варьировалась в пределах 1.0–7.0 esu, а  $T_c$  — в пределах 121.60–122.00 K, поскольку, согласно [5], температура перехода в дефектном кристалле должна быть смещена в область низких температур. Приведенная на рисунке зависимость, наилучшим образом описывающая экспериментальные данные, построена при  $E = 5.7$  esu (1.71 kV/cm) и  $T_c = 121.68$  K. Видно, что выше  $T_c$  экспериментальные значения соответствуют фазовому переходу во внешнем электрическом поле, т.е. влияние примеси CSB на сегнетоэлектрический фазовый переход в KDP подобно влиянию поляризованных дефектов [5].

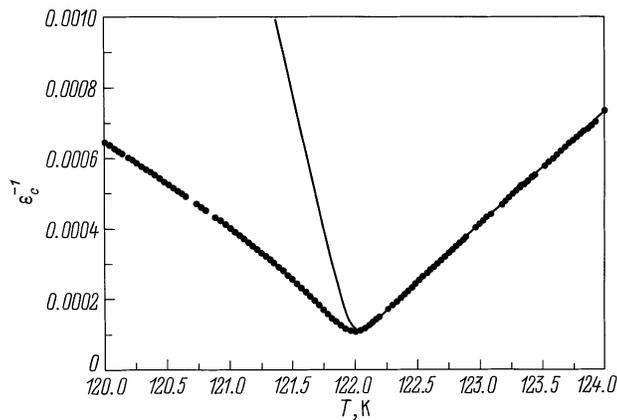
Однако из рис. 2 следует также, что площадь под кривой теплоемкости чистого кристалла оказывается больше площади под кривой теплоемкости окрашенного кристалла. Поскольку спонтанная поляризация связана с теплоемкостью соотношением

$$P_s = \sqrt{\frac{2}{\alpha} \int_{\infty}^T \frac{C - C^{\text{lat}}}{T} dT}, \quad (3)$$

это означает, что величина спонтанной поляризации окрашенного кристалла в полярной фазе меньше, чем для чистого кристалла. Соответствующие температурные зависимости  $P_s$  показаны на рис. 4, из которого хорошо видно размытие фазового перехода в окрашенном кристалле вместе с заметным (примерно на 8%) уменьшением  $P_s$ . Последнее, очевидно, находится в некотором противоречии с обычным эффектом влияния смещающего поля на величину спонтанной поляризации кристалла. Отметим, однако, что в работе [10] была рассмотрена возможность ситуации, когда одноосный сегнетоэлектрический кристалл, совершающий фазовый переход во внешнем электрическом поле, находится в метастабильном состоянии, характеризуемом поляризацией, направленной "против" поля. На рис. 3 приведены значения теплоемкости, вычисленные для такой ситуации (кривая *b*), при тех же значениях параметров термодинамического потенциала (1), что и для кривой *a*. Из рисунка видно, что в области температур 118–121 K кривая *b* удовлетворительно описывает экспериментальные данные.

Это означает, по-видимому, что связанное с дефектами смещающее электрическое поле может быть направлено не "вдоль", а "против" направления спонтанной поляризации в полярной фазе, реализуя предсказанное в [10] метастабильное состояние, которое оказывается достаточно устойчивым благодаря наличию "сильных" полярных дефектов.

Отметим, что в окрашенном кристалле размытие фазового перехода сопровождается особенностями и в температурной зависимости диэлектрической проницаемости  $\epsilon_c$ . Степень размытия соответствует величине  $E$ , полученной из тепловых измерений, и может быть оценена из рис. 5, где приведена температурная зависимость обратной диэлектрической проницаемости  $\epsilon_c^{-1}$  окрашенного кристалла вместе с соответствующей зависимостью, рассчитанной из термодинамического потенциала (1) при значениях  $E$  и  $T_0$ , найденных из анализа данных о теплоемкости. Видно, что при  $T \geq T_c$  полученные значения находятся в удовлетворительном соответствии с экспериментальными данными. При  $T < T_c$  такого соответствия нет, что объясняется большим доменным вкладом в диэлектрическую проницаемость KDP. Видно также, что введение примеси существенно уменьшает доменный вклад в  $\epsilon_c$  (рис. 1). Этот эффект наблюдался



**Рис. 5.** Температурная зависимость обратной диэлектрической проницаемости  $\varepsilon_c^{-1}$  кристалла KDP+CSB. Тонкой линией показана зависимость, рассчитанная в соответствии с уравнением (1).

и ранее при исследовании дефектных кристаллов KDP [7] и связывался с пиннингом доменных стенок примесными включениями.

Полученные данные позволяют сделать ряд предположений о механизме влияния примеси CSB на фазовый переход в KDP.

Проблема вхождения больших органических молекул красителя в структуру кристалла KDP обсуждалась в [3,4], где речь шла о существенной роли стереохимического сродства примеси и матрицы. В нашем случае прямое сопоставление параметров молекулы CSB и ее "концевых" групп  $\text{SO}_3^-$ , которые предположительно могут занимать позиции групп  $\text{PO}_4^-$  в KDP, затруднительно в силу отсутствия точных данных о межатомных расстояниях в молекуле красителя. Можно, однако, предположить, что в неполярной фазе эти "жесткие" молекулы локально искажают решетку, вызывая появление локальных деформаций и соответствующей поляризации, связанной с пьезоэлектрическим эффектом. В силу дальнего действующего характера упругих и кулоновских сил наличие деформированных поляризованных областей проявляет себя при  $T > T_c$  как макроскопическое смещающее электрическое поле; ниже  $T_c$  эти области могут быть реализованы в виде доменов определенной ориентации. При этом примесь уменьшает среднюю величину спонтанной поляризации в полярной фазе, если допустить, что в области расположения примесной молекулы величина  $P_s$  определяется значением возникающего в неполярной фазе локального искажения решетки и достигает "нормального" значения только при достаточном удалении от этой области. Подобную ситуацию можно рассматривать как проявление макроскопического смещающего электрического поля, направленного "против" спонтанной поляризации и уменьшающего ее среднюю величину, что мы и наблюдаем в эксперименте.

Авторы выражают признательность Л.Н. Рашковичу и Н.П. Зайцевой за интерес к работе.

## Список литературы

- [1] E. Sandvold, K. Fossheim. J. Phys. C: Solid State Phys. **19**, 1481 (1986).
- [2] А.П. Леванюк, А.А. Собынин. Письма в ЖЭТФ **11**, 540 (1970).
- [3] J.A. Subramony, S.N. Jang, B. Kahr. Ferroelectrics **191**, 293 (1997).
- [4] B. Kahr, R.W. Gurney. Preprint (2000).
- [5] А.П. Леванюк, В.В. Осипов, А.С. Сигов, А.А. Собынин. ЖЭТФ **76**, 345 (1979).
- [6] N. Zaitseva, L. Carman, I. Smolsky et al. J. Crystal Growth **204**, 512 (1999).
- [7] E. Nakamura, K. Kuramoto. J. Phys. Soc. Jap. **57**, 2182 (1988).
- [8] C.C. Stephenson, J.G. Hooley. J. Am. Chem. Soc. **66**, 1397 (1944).
- [9] В.А. Струков, М. Амин, В.А. Копчик. Phys. Stat. Sol. **27**, 741 (1968).
- [10] G. Dukek, G. Falk. Z. Phys. **240**, 93 (1970).