



МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ  
имени М.В. Ломоносова

---

Физический факультет

на правах рукописи

*Грабовский Сергей Викторович*

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

01.04.07 – физика конденсированного состояния

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

*Научный руководитель:*  
доктор физ.-мат. наук,  
профессор Струков Б.А.

---

Москва

• 2008 •

---

# Содержание

|                 |          |
|-----------------|----------|
| <b>Введение</b> | <b>4</b> |
|-----------------|----------|

|                                                                              |          |
|------------------------------------------------------------------------------|----------|
| <b>Глава I. Основные сегнетоэлектрические свойства кристаллов группы KDP</b> | <b>7</b> |
|------------------------------------------------------------------------------|----------|

|                                                                                                             |    |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| 1.1. Кристаллическая структура и природа сегнетоэлектричества                                               | 8  |
| 1.2. Статика и динамика доменной структуры                                                                  | 20 |
| 1.3. Диэлектрические свойства                                                                               | 32 |
| 1.3.1. Параэлектрическая фаза                                                                               | 32 |
| 1.3.2. Диэлектрические аномалии при фазовом переходе                                                        | 34 |
| 1.3.3. Сегнетоэлектрическая фаза                                                                            | 36 |
| 1.3.4. Доменный вклад в $\varepsilon_c$ , аномальное поведение $\varepsilon_c$ и $\operatorname{tg} \delta$ | 40 |
| 1.3.5. Природа эффекта «замораживания» доменной структуры                                                   | 45 |
| 1.4. Влияние дефектов и различных факторов на диэлектрические свойства                                      | 55 |
| 1.4.1. Изоморфные замещения                                                                                 | 55 |
| 1.4.2. Примеси простого состава                                                                             | 58 |
| 1.4.3. Воздействие радиации                                                                                 | 62 |
| 1.4.4. Влияние внешнего электрического поля                                                                 | 64 |
| 1.4.5. Зависимость от амплитуды измерительного поля и др. условий эксперимента                              | 66 |
| Закключение к Главе I                                                                                       | 71 |

|                                                                                 |           |
|---------------------------------------------------------------------------------|-----------|
| <b>Глава II. Методы получения кристаллов KDP и механизмы вхождения примесей</b> | <b>73</b> |
|---------------------------------------------------------------------------------|-----------|

|                                                                      |    |
|----------------------------------------------------------------------|----|
| 2.1. Общие представления о механизме роста                           | 73 |
| 2.2. Методы выращивания: <i>классический</i> и <i>«скоростной»</i>   | 75 |
| 2.3. Вхождение простых примесей (катионы металлов)                   | 80 |
| 2.4. Введение сложных примесей (органические соединения - красители) | 84 |
| 2.5. Оптические свойства и применение в лазерной технике             | 89 |
| Закключение к Главе II                                               | 91 |

---

### **Глава III. Объекты исследования и описание эксперимента 93**

---

|                                                                   |    |
|-------------------------------------------------------------------|----|
| 3.1. Описание и характеристики исследованных кристаллов . . . . . | 93 |
| 3.2. Процесс приготовления и параметры образцов . . . . .         | 96 |
| 3.3. Экспериментальная установка и методика измерений . . . . .   | 97 |
| 3.4. Процедура и условия эксперимента . . . . .                   | 99 |

---

### **Глава IV. Результаты эксперимента и их обсуждение 100**

---

|                                                                                                   |     |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| 4.1. Диэлектрические свойства кристаллов KDP, полученных различными методами роста                | 101 |
| 4.1.1. Классическая методика (медленный рост) . . . . .                                           | 101 |
| 4.1.2. Методика скоростного роста . . . . .                                                       | 107 |
| 4.2. Диэлектрические свойства кристаллов KDP с примесями металлических ионов ( $\text{Cr}^{3+}$ ) | 113 |
| 4.3.           – // –           с примесями неорганических молекул . . . . .                      | 118 |
| 4.4.           – // –           с примесями органических соединений – красителей                  | 121 |
| 4.5. Температурный гистерезис $\varepsilon_c$ в сегнетоэлектрической области . . . . .            | 131 |
| 4.6. Частотный анализ $\varepsilon_c$ . Электропроводность . . . . .                              | 137 |
| 4.7. Сравнительное описание свойств всех исследованных кристаллов . . . . .                       | 144 |

---

### **Заключение и выводы . . . . . 147**

---

### **Список литературы . . . . . 153**

---

---

## **Введение**

Семейство кристаллов группы дигидрофосфата калия ( $\text{KH}_2\text{PO}_4$ , сокращенное название - KDP)\* хорошо известно физикам-сегнетологам, специалистам по нелинейной оптике, кристаллохимикам. Для первых кристаллы интересны изучением фундаментальных механизмов сегнетоэлектрического фазового перехода и аномальных физических свойств, для вторых – своими нелинейно-оптическими свойствами, которые применяются в лазерной технике, третьим – изучением процессов роста кристаллов и механизмов вхождения примесей. Соответственно, научное и практическое внимание к кристаллам данной группы проявляется с трех сторон:

**Во первых**, являясь одним из первых известных сегнетоэлектриков, KDP привлекает интерес исследователей как модельный кристалл. KDP - наиболее типичный представитель водородосодержащих сегнетоэлектриков, в котором происходит фазовый переход, связанный с упорядочением элементов структуры. Интерес к нему на протяжении многих лет объясняется, в частности, относительной простотой кристаллической структуры, что позволяет на примере кристаллов группы KDP исследовать фундаментальные основы сегнетоэлектричества и фазовых переходов.

Хотя KDP и считается одним из классических сегнетоэлектриков, он занимает в некоторых отношениях особое место среди многочисленных сегнетоэлектрических кристаллов. Сильнее всего его особенности проявляются в диэлектрических свойствах, которые обнаруживают необычное поведение в сегнетоэлектрической фазе: ниже точки Кюри диэлектрическая проницаемость имеет аномально высокие значения в широком температурном интервале, и при определенной температуре резко падает до малых значений. Известно, что за данное аномальное поведение ответственна доменная структура, подвижность которой в кристалле KDP очень велика, что приводит к огромному доменному вкладу в диэлектрическую проницаемость, а резкий спад  $\epsilon$  при низких температурах является частью эффекта «замораживания» доменной структуры. Установлено, что первопричиной данных явлений является особое строение доменной структуры KDP, которая является крайне мягкой и лабильной, и при этом меняет свои свойства при понижении температуры.

Из-за того, что вклад доменной структуры в макроскопические свойства является определяющим, в кристаллах группы KDP наблюдаются многочисленные эффекты, имеющие доменное происхождение. Ярко выраженный доменный вклад

---

\* Здесь и далее везде – KDP

---

в диэлектрическую проницаемость и сопутствующие эффекты вызвали 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 KDP является предметом теоретических и экспериментальных исследований до сих пор.

Диэлектрические свойства KDP в сегнетоэлектрической фазе преимущественно определяются динамическими свойствами доменной структуры, которые крайне чувствительны к различным факторам и воздействиям: наличию примесей, приложению электрических полей, облучению и т.д. Благодаря этому удастся проследить за изменением диэлектрических свойств кристаллов, и тем самым получить сведения физике и механизмах происходящих аномальных процессов. Специальное внимание ранее уделялось изучению кристаллов KDP с различного рода примесями – в основном – простого состава, например, поливалентных ионов.

**Во-вторых**, кристаллы группы KDP привлекают внимание в связи с практическим применением в лазерной технике, а именно, с использованием их нелинейно-оптических свойств в устройствах по управлению мощным лазерным излучением, в том числе в проекте управляемого термоядерного синтеза, осуществляемом Ливерморской национальной лабораторией.

**В-третьих**, многочисленные работы посвящены необычным особенностям роста кристаллов KDP. В 1990-е годы, когда для нужд лазерной техники потребовались кристаллы больших размеров, был разработан скоростной метод роста кристаллов KDP. Благодаря этой новой методике скорость выращивания кристаллов KDP, по сравнению с традиционным методом, выросла более чем на порядок, что позволило достаточно быстро выращивать кристаллы больших размеров.

Также, при изучении процесса скоростного роста было обнаружено, что при больших скоростях возможно вхождение в кристаллическую матрицу KDP примесей различных красителей. Таким образом появилась возможность исследовать влияние сложных органических примесей на свойства кристалла, что раньше было невозможно.

Данные явления вызвали в 1990-2000-е годы многочисленные работы, посвященные условиям скоростного роста и механизмам вхождения различного рода примесей в кристаллическую матрицу KDP.

Значительный 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 матрицу кристалла. Всё это стало вопросами, поставленными перед началом этой работы.

**Целью данной работы** было, во-первых, исследовать диэлектрические свойства кристаллов KDP, полученных по новой скоростной методике и сравнить их со свойствами кристалла, полученными классическим методом, сделать выводы о влиянии методики роста на диэлектрические свойства кристаллов KDP. Во-вторых, провести исследование диэлектрических свойств кристаллов с введенными органическими и неорганическими примесями, выявить возможный механизм вхождения примесей в кристаллическую матрицу, прояснить природу аномальных диэлектрических явлений в KDP.

Диссертация состоит из 4 глав и содержит 161 страницу, 123 рисунка, 6 таблиц, 158 наименований в списке литературы.

**В главе 1** сделан обзор литературных данных о сегнетоэлектрических свойствах кристаллов группы KDP, большая часть которого посвящена диэлектрическим свойствам и влиянию на них различных факторов. При этом акцент сделан на свойства доменной структуры и влияние ее динамики на диэлектрические свойства. В литературном обзоре приведены современные представления о механизме фазового перехода, описано диэлектрическое поведение в пара- и сегнетоэлектрической фазе, при фазовом переходе, сделаны выводы о природе аномальных диэлектрических явлений в кристаллах.

**В главе 2** приведен обзор методов выращивания кристаллов KDP и описаны возможные механизмы вхождения примесей в кристалл при его росте.

**В главе 3** описаны объекты исследования – характеристики изученных кристаллов, условия эксперимента.

**В главе 4** приведены результаты экспериментальных исследований чистых кристаллов KDP, полученных различными методами роста, в том числе скоростным; кристаллов KDP с неорганическими и органическими примесями. Проанализированы и обсуждены наблюдающиеся явления, проведено сравнение всех исследованных объектов.

В конце работы приведены выводы из проведенных экспериментальных исследований и заключения о природе аномальных диэлектрических явлений в кристаллах KDP и влиянии на них примесей простого и сложного состава.

## **Глава I.**

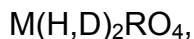
### **Основные сегнетоэлектрические свойства кристаллов KDP (литературный обзор)**

Сегнетоэлектричество в кристалле дигидрофосфата калия было открыто в 1935 г. в г. Цюрихе Бушем и Шерером [1], и таким образом KDP стал вторым кристаллом (после сегнетовой соли), в котором были обнаружены сегнетоэлектрические свойства. С тех пор данный кристалл входит наряду с сегнетовой солью, триглицинсульфатом и титанатом бария в ряд модельных сегнетоэлектриков. Однако, KDP обнаруживает существенные отличия в поведении как от модельных, так и от многих других сегнетоэлектриков, и прежде всего в диэлектрических свойствах: в сегнетоэлектрической фазе кристалла диэлектрическая проницаемость имеет аномально высокие значения (за счет огромного вклада движения доменных границ), которые исчезают из-за «замораживания» доменной структуры при низких температурах. Несмотря на большое количество экспериментальных и теоретических работ, посвященных аномальному поведению KDP, микроскопический механизм этих физических явлений остается не проясненным до конца.

Данный обзор литературных данных о KDP можно разделить на две части – в первой освещены основные физические свойства KDP: его кристаллическая и доменная структура, характер фазового перехода. Вторая, большая часть, посвящена диэлектрическим свойствам кристалла; описано поведение доменного вклада в диэлектрическую проницаемость, сделан обзор влияния примесей, воздействий и ряда внешних факторов на диэлектрические свойства KDP.

## 1.1. Кристаллическая структура и природа сегнетоэлектричества

Благодаря тому, что тяжелые атомы в структуре кристалла KDP могут быть замещены на некоторые подобные атомы, образуется большое *изоморфное семейство* с общей формулой



где  $M = K^+, Rb^+, Cs^+, (NH_4)^+$ ,

$R = P^+ \{ \text{фосфорная подгруппа} \}, As^+ \{ \text{арсенатная подгруппа} \}$

Все члены группы имеют сходную структуру, претерпевают сегнетоэлектрические фазовые переходы типа переходов в KDP\*. При этом изменяется температура фазового перехода, также может измениться его род. Данные о температурах фазовых переходов и других параметров кристаллов группы KDP представлены в таблице 1. 1.

| Кристалл                                          | A   | T <sub>C</sub> | T <sub>C</sub> (D) | B  | C  | R(OH...O)   | T <sub>F</sub> |
|---------------------------------------------------|-----|----------------|--------------------|----|----|-------------|----------------|
| KH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>                   | KDP | 122            | 213                | C  | 1  | 2.48 (2.52) | 90             |
| RbH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>                  | RDP | 146            | 218                | C  | 2  | 2.50 (2.53) | 110            |
| CsH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>                  | CDP | 159            | 264                | -- | 2  | --          | 143            |
| KH <sub>2</sub> AsO <sub>4</sub>                  | KDA | 96             | 162                | C  | 1  | 2.47 (2.50) | --             |
| RbH <sub>2</sub> AsO <sub>4</sub>                 | RDA | 110            | 178                | C  | 1  | 2.48 (2.50) | 93             |
| CsH <sub>2</sub> AsO <sub>4</sub>                 | CDA | 143            | 212                | C  | 1  | 2.49        | 123            |
| (NH <sub>4</sub> )H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>  | ADP | 147            | 229                | AC | -- | --          | --             |
| (NH <sub>4</sub> )H <sub>2</sub> AsO <sub>4</sub> | ADA | 216            | 299                | AC | -- | --          | --             |

Таблица 1. 1. Некоторые характеристики кристаллов группы KDP [2-4].

A – сокращенное название кристалла

B – сегнетоэлектрик/антисегнетоэлектрик

C – род фазового перехода

T<sub>C</sub> – температура фазового перехода (точка Кюри)

T<sub>C</sub>(D) – температура фазового перехода (точка Кюри) дейтерированного аналога

R(OH...O) – длина водородной связи (в скобках – дейтерированного аналога)

T<sub>F</sub> – температура «замораживания» доменной структуры

-- : данные противоречивы или отсутствуют

Замещение катиона калия на более тяжелые рубидий и цезий ( $K \rightarrow Rb, Cs$ ) во всех соединениях увеличивает температуру перехода и приводит к усилению признаков фазового перехода 2-го рода. Введение катиона большего радиуса делает кристаллическую структуру менее стабильной, происходит увеличение параметров решетки.

\* в кристаллах (NH<sub>4</sub>)H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> происходит антисегнетоэлектрический фазовый переход.

Замена иона фосфора на мышьяк ( $P \rightarrow As$ ), наоборот, уменьшает температуру перехода и приводит к усилению признаков фазового перехода 1-го рода.

При замещении  $M \rightarrow NH_4$  кристалл приобретает антисегнетоэлектрические свойства.

Каждый из членов группы имеет дейтерированный аналог ( $H \rightarrow D$ ). При этом наблюдается огромный **изотопический эффект** - во всех соединениях группы дейтерирование приводит к значительному повышению температуры фазового перехода (на 50-70%).

При интерпретации влияния замещений на параметры кристалла важную роль играют величины радиусов тяжелых ионов. В таблице 1.2 приведены значения ионных радиусов.

| ИОН              | $K^+$ | $Rb^+$ | $Cs^+$ | $Ps^{+5}$ | $As^{+5}$ |
|------------------|-------|--------|--------|-----------|-----------|
| Ионный радиус, Å | 1.33  | 1.49   | 1.65   | 0.34      | 0.47      |

Таблица 1.2. Значения радиусов ионов (по Гольдшмиду), входящих в структуру кристаллов группы KDP.

Наличие изоморфных и изотопных аналогов, позволило многосторонне изучить степень влияния отдельных элементов структуры на многие физические свойства кристалла KDP и помогло выявить природу основных физических явлений в этой группе кристаллов.

### 1.1.1 Кристаллическая структура [5]

Кристаллическая структура дигидрофосфата калия достаточно сложна, но хорошо известна, благодаря расшифровке методами рентгеноструктурного и нейтронографического анализов, ядерного магнитного резонанса и др. [3, 6, 7]

При комнатной температуре (293 K) кристалл обладает тетрагональной симметрией (параметры элементарной ячейки  $a, b = 7.45 \text{ Å}$ ,  $c = 6.97 \text{ Å}$  [3], относящейся к точечной группе  $\overline{4}2m$ .

Расположение атомов в элементарной ячейке показано на рис.1.1. Решетка состоит из набора фосфатных групп - тетраэдров  $PO_4^{(3-)}$ , имеющих почти правильную форму (сжатие по оси  $c$  составляет приблизительно 2%). Фосфатные группы образуют тетрагональную решетку типа алмаза: каждая группа окружена

\* (При температуре  $T_c + 5K$  величины параметров составляют  $a, b = 7.43 \text{ Å}$ ,  $c = 6.93 \text{ Å}$  [3])

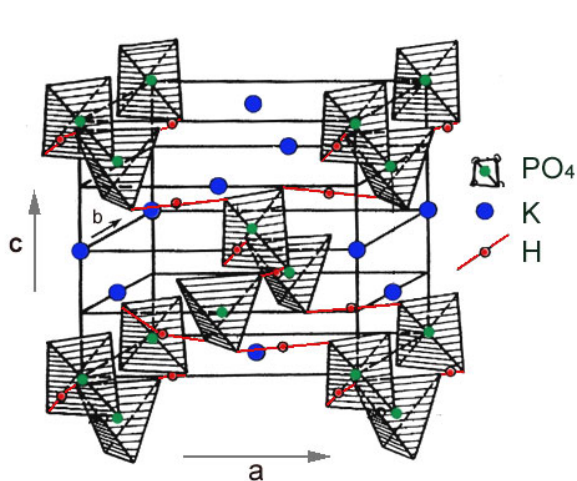


Рис. 1.1. Элементарная ячейка кристалла KDP при комнатной температуре.

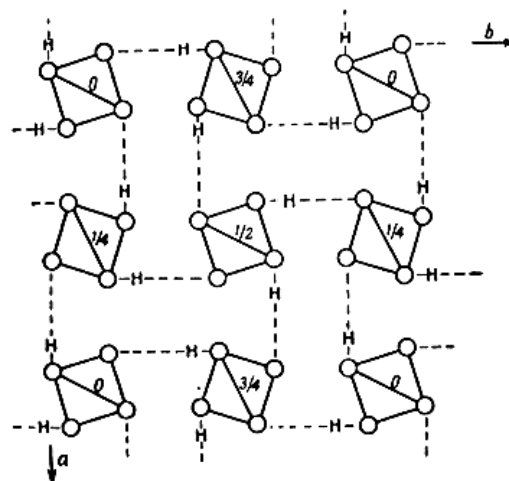


Рис. 1.2. Структура KDP, спроецированная на плоскость, перпендикулярную оси  $c$ . (Штриховые линии - водородные связи. 0, 1/4, 3/4 – обозначение относительных положений фосфатных групп вдоль оси  $c$ ) [8]

четырьмя такими же группами, смещенными относительно нее вдоль оси  $c$  на расстояние  $c/4$ .

В промежутках между фосфатными группами размещены ионы калия ( $K^+$ ), каждый из которых окружен восемью атомами кислорода, принадлежащими фосфатным группам, причем четыре из них лежат ближе к атому калия, чем остальные четыре. Атомы калия и фосфора лежат на осях четвертого порядка друг под другом, на расстоянии, равном половине элементарной ячейки в направлении оси  $c$ .

Замена калия или фосфора на ионы большего радиуса приводит к изменению межатомных расстояний и деформации фосфатных тетраэдров (увеличению степени сжатия по оси  $c$ )

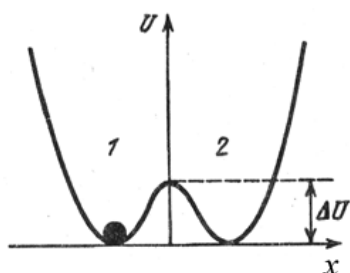


Рис 1.3. Потенциальный рельеф водородной связи [5].

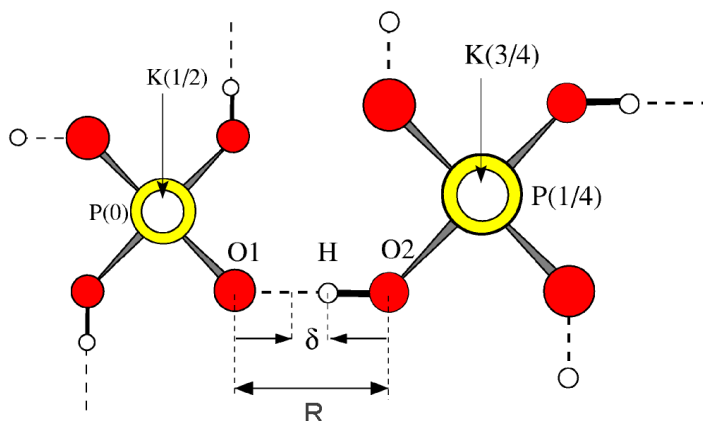


Рис 1.4. схематическое изображение структуры фосфатных групп и водородной связи между ними. Проекция, перпендикулярная оси  $c$ . Цифры в скобках – относительные координаты тяжелых атомов вдоль оси  $c$  [9].

Каждая фосфатная группа соединена с четырьмя соседними **водородными связями**  $\text{OH}\dots\text{O}$ , на каждой из которых расположен один атом водорода (рис 1.4) Водородные связи почти перпендикулярны оси  $c$  (отклонение составляет около  $0.5^\circ$ ) и связывают «нижние» атомы кислорода в одном тетраэдре с «верхними» атомами кислорода в другом. Длина водородных связей составляет  $R \approx 2.50 \text{ \AA}$  при комнатной температуре и  $2.48 \text{ \AA}$  при  $T_c + 5\text{K}$  [3], что позволяет их отнести к короткому типу [10].

Положение протонов определяется потенциалом с двумя минимумами, расстояние между которыми  $\delta = 0.3\text{--}0.4 \text{ \AA}$  [3, 11, 12] (рис 1.3). В симметричной фазе атомы водорода статистически равномерно распределены на водородных связях таким образом, что заселенности левых и правых минимумов этих связей одинаковы. Движение (перенос) протонов вдоль водородной связи из одного минимума в другой происходит посредством термической активации и квантово-механическим туннелированием [13].

### 1.1.2 Механизм фазового перехода и протонная подсистема

При температуре  $122 \text{ K}$  в кристалле KDP происходит сегнетоэлектрический фазовый переход, в результате которого симметрия кристалла понижается до ромбической (точечная группа  $mm2$ ) и кристаллическая решетка поляризуется вдоль оси  $c$ . Параметры решетки становятся равными  $a = 10.44 \text{ \AA}$ ,  $b = 10.53 \text{ \AA}$ ,  $c = 6.90 \text{ \AA}$ .

Длина водородной связи меняется мало, но происходит принципиальные изменения в локализации протонов – ниже  $T_c$  один из минимумов потенциала становится более заселенным по отношению к другому. Осцилляции между минимумами сохраняются, но вероятность пребывания протонов в одном из состояний



Рис. 1.5. Упорядочивание протонов и смещение тяжелых ионов при фазовом переходе [5].

возрастает. Частично упорядочиваясь таким образом, протоны располагаются преимущественно в одном из двух потенциальных минимумов, смещаясь приблизительно на  $0.17\text{--}0.19 \text{ \AA}$  [12] от центра связи, и оказываются вблизи верхних (или нижних) атомов кислорода фосфатных групп, вызывая смещение

тяжелых атомов калия и фосфора (рис. 1.5).

Степень упорядочения протонов и относительные смещения тяжелых ионов представлены в таблице 1.3. Из нее, в частности, видно, что степень упорядоченности меняется не скачком, а плавно – от 60% в  $T_C$  и до 95% при  $T_C - 20$  К.

| Температура | Степень упорядочения H(D), % | Смещение атома К относительно Р вдоль оси с, Å | $P_s$ , ( $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ ) |
|-------------|------------------------------|------------------------------------------------|---------------------------------------|
| KDP         |                              |                                                |                                       |
| $T_C - 1.3$ | 64                           | 0,067                                          | 3,3                                   |
| $T_C - 10$  | 87                           | 0,097                                          | 4,6                                   |
| $T_C - 20$  | 92                           | 0,103                                          | 4,9                                   |
| DKDP        |                              |                                                |                                       |
| $T_C - 1.8$ | 85                           | 0,115                                          | 5,3                                   |
| $T_C - 5.8$ | 93                           | 0,127                                          | 5,8                                   |
| $T_C - 10$  | 96                           | 0,130                                          | 6,0                                   |

Таблица 1.3. Величины смещений тяжелых атомов и степень упорядочения протонов в кристаллах KDP и DKDP при разных температурах полярной фазы [3]

На рисунке 1.7. представлена модель функции распределения протонов при разных температурах от равновероятного распределения 50:50 при  $T_C + 2\text{K}$ , до почти полностью симметричного 96:4 при  $T_C - 20\text{K}$ , полученная в [3].

Установлено, что структурное упорядочение является однородным – температурная зависимость степени протонного упорядочения имеет тот же вид, что и для смещения тяжелых атомов и спонтанной поляризации (рис. 1.6). Хотя протонное упорядочение показывает более медленную динамику насыщения, чем спонтанная поляризация и смещение тяжелых ионов.

Так как смещения протонов водородных связей происходит в плоскости, перпендикулярной оси с, то считается, что возникающие при этом дипольные моменты водородных связей не вносят прямого вклада в спонтанную поляризацию. Основной вклад в поляризацию дают смещения тяжелых ионов, вызванные их взаимодействием с протонами.

Протон, имея положительный заряд, приближаясь к атомам  $\text{O}^{(2-)}$ , отталкивает прилегающие к ним положительные ионы  $\text{K}^{(+)}$  и  $\text{P}^{(5+)}$ , при этом ионы калия и фосфора смещаются вдоль оси с в противоположных направлениях (на  $\approx 0,06$  Å каждый [8]) относительно кислородного каркаса, причем оба иона удаляются от

тех кислородов, вблизи которых расположены протоны. Направление спонтанной поляризации совпадает с направлением смещения иона фосфора (рис. 1.5). При поляризации, направленной «вверх», протоны находятся ближе к «нижним» кислородам каждой группы  $\text{PO}_4$ .

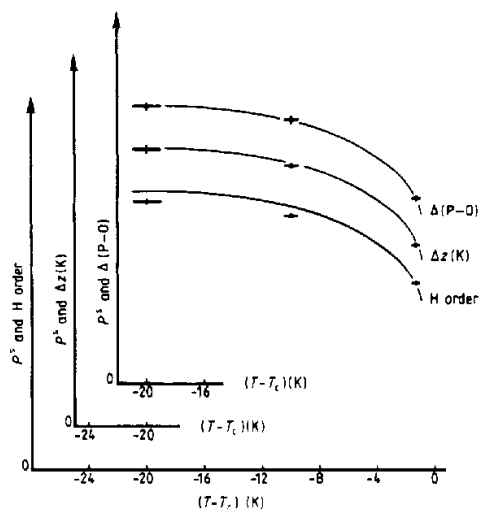


Рис. 1.6. Температурная зависимость степени упорядочения протонов, смещения ионов К относительно фосфора и степень сжатия фосфорного тетраэдра вдоль оси с [3].

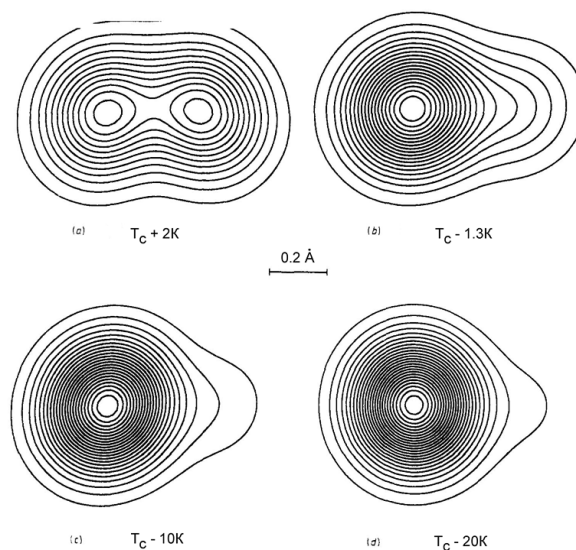


Рис. 1.7. Сечение распределения протонов вдоль водородной связи при различных температурах [3].

Стоит отметить, что положение о существовании двух симметричных относительно центра связи положений атомов водорода и их статистическом упорядочении ниже температуры перехода является основой существующей теории фазового перехода в кристаллах группы KDP.

Протонная подсистема дигидрофосфата калия играет решающую роль не только при фазовом переходе, но и в полярной фазе, при изменении доменной подсистемы, что будет показано в последующих разделах. Как будет выяснено далее, подробное рассмотрение протонной подсистемы приводит к объяснению как механизма фазового перехода, так и аномалий диэлектрических свойств, связанных с доменной структурой.

### **1.1.3. Природа сегнетоэлектрического фазового перехода**

Как было указано в предыдущем параграфе, в настоящее время большинство авторов полагают, что структурный фазовый переход в KDP при  $T=122\text{K}$  обусловлен упорядочением протонов на водородных связях, которое вызывает смещение тяжелых атомов, что, в свою очередь, и приводит к появлению спонтанной поляризации. В этой модели упорядочение протонов является частью процесса фазового перехода и выступает в качестве его пускового механизма. Так как при фазовом переходе происходит упорядочение элементов структуры (протонов на водородных связях), то фазовый переход в KDP можно отнести к типу порядок- беспорядок.

Некоторые трудности в свое время вызвало выяснение рода фазового перехода. Ряд экспериментальных работ, сделанных в 1940-50-х годах, позволили их авторам сделать вывод, что в дигидрофосфате калия имеет место фазовый переход 2-го рода [14-15]. Однако, более точные серии измерений теплоемкости, спонтанной поляризации, диэлектрической проницаемости, сделанные в 1960-х годах, установили, что в KDP происходит фазовый переход первого рода, близкий ко второму [16-19]. Об этом свидетельствовали обнаруженный скачок спонтанной поляризации, наличие скрытой теплоты перехода, температурный гистерезис диэлектрической проницаемости.

Для KDP установлено существование трикритической точки с координатами  $T_t=109.8$ ,  $P_t=2640$  бар [20]. Поэтому при рассмотрении критических явлений в KDP необходимо учитывать близость фазового перехода к критической точке Кюри.

Первую микроскопическую модель фазового перехода в KDP предложил Слейтер [21], который построил статистическую теорию, основанную на предположении о наличии двухминимумного потенциала на водородных связях и упорядочения протонов при фазовом переходе в результате сильного близкодействующего взаимодействия между четырьмя водородными атомами, связанными с фосфатной группой. В основе этой кластерной модели, где в качестве кластера рассматривается совокупность четырех протонов, прилегающих к фосфатным тетраэдрам, лежат два положения: в образовании водородной связи принимает только один протон, с каждой фосфатной группой непосредственно связаны только два протона. Делая это предположение ещё до данных нейтронографических исследований, Слейтер исходил из аналогии между положением водородных связей в решетке KDP и решетке льда, поэтому эти условия Слейтера называют условиями льда (ice rule). Всего, по Слейтеру, допустимы 6 типов конфигураций атомов водорода вблизи фосфатной группы.

Хотя результаты теории Слейтера согласуются с основными экспериментальными данными, из нее следует, что фазовый переход сопровождается скачкообразным изменением спонтанной поляризации от нуля до своего насыщенного значения, т.е., фазовый переход в модели Слейтера является фазовым переходом 1 рода. Но эксперимент показал, что спонтанная поляризация приближается к насыщенному значению хоть и быстро, но плавно. Чтобы объяснить эти данные, необходимо допустить возможность локального отклонения от полностью упорядоченного состояния, т.е., наряду со слейтеровскими конфигурациями, допустить конфигурации с одним или тремя атомами водорода. Такая модель была предложена и исследована Такаги, и привела к фазовому переходу 2 рода, плавному возрастанию спонтанной поляризации, и небольшому увеличению температура перехода по сравнению с моделью Слейтера. Токунага и Матсубара показали [22], что модель Такаги можно свести к варианту модели Изинга.

Силсби, Юлинг, Шмидт предложили учитывать в кластерном микроскопическом приближении ещё и дальнедействующее взаимодействие, которым пренебрегалось в моделях Слейтера и Такаги (теория СЮШ). Варьируя значения микропараметров теории, удастся довольно точно описать совокупность экспериментальных данных для кристаллов группы KDP с фазовыми переходами 1 и 2 рода [23].

Кластерная теория Слейтера и ее дальнейшее развитие, согласуясь со многими экспериментальными данными, испытывает большие трудности при объяснении большого **изотопического эффекта**, имеющего место в кристаллах группы KDP: значительного повышения точки перехода при замене водорода на дейтерий (рис.1.8).

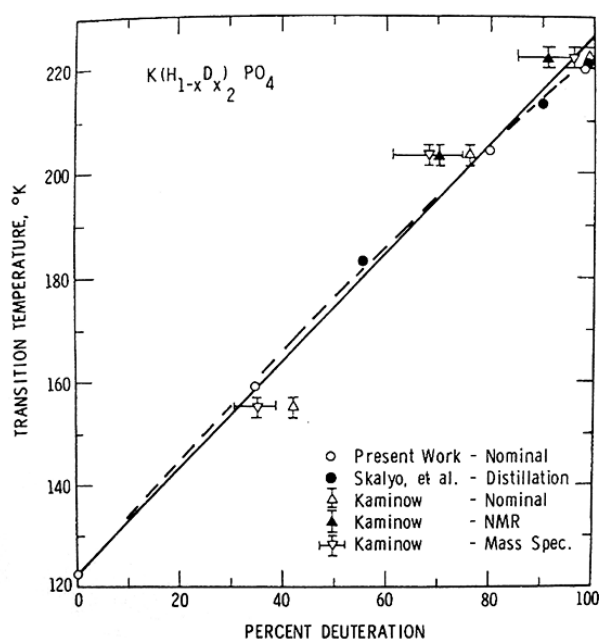


Рис. 1.8. Изменение температуры фазового перехода  $T_c$  при дейтерировании [24]

Одно из объяснений изотопического эффекта было предложено Блинцем и Светиной [25], Токунагой и Матсубарой [22], которые ввели в рассмотрение квантово-механический эффект туннелирования протонов в двухминимумном потенциале водородной связи. Рассмотрение движения протона при наличии туннелирования, показало, что изменение в массе при замене водорода на дейтерий приводит к значительному увеличению  $T_c$ .

Квантово-механическое рассмотрение эффекта туннелирования приводит к следующему уравнению для температуры фазового перехода [5]:

$$T_C = \frac{2J_0}{k_B} \frac{Q/J_0}{\ln \frac{1+Q/J_0}{1-Q/J_0}}, \quad (1)$$

где  $J_0$  - постоянная, характеризующая взаимодействие упорядочивающихся частиц,  $Q$  - энергетический параметр, пропорциональный характерной частоте туннельного эффекта  $\Omega = 2Q/\hbar$  (в классическом пределе  $Q, \Omega \rightarrow 0$ ). Из этой формулы следует, что при увеличении проницаемости потенциального барьера (увеличения частоты туннелирования  $\Omega$ ) температура перехода уменьшается.

Данный результат позволяет объяснить наблюдающийся экспериментально изотопический эффект в KDP, заключающийся в большом увеличении  $T_C$  при замещении водорода на более тяжелый дейтерий (масса протона около 1 а.е.м., масса дейтрона - 2.2 а.е.м.). При увеличении массы частицы частота туннелирования уменьшается, откуда следует, что температура перехода при дейтерировании должна увеличиваться, что и наблюдается во всех дейтерированных кристаллах группы KDP (см. таблицу 1.1).

С помощью анализа расчетов из первых принципов было выяснено, что двухминимумный потенциал не может быть объяснен динамикой только протона, а необходимо рассматривать коллективные кластерные смещения, которые включают в себя также тяжелые атомы. Туннелирование происходит не

изолированными протонами, а туннелирующими кластерами [9].

Модель туннелирования в кристаллах KDP позволила также объяснить эффект аномальной подвижности доменных стенок, который будет рассмотрен в § 1.2.

Главенствующая роль туннелирования при интерпретации изотопического эффекта подверглась сомнению в прецизионных структурных исследованиях *геометрического изотопического*

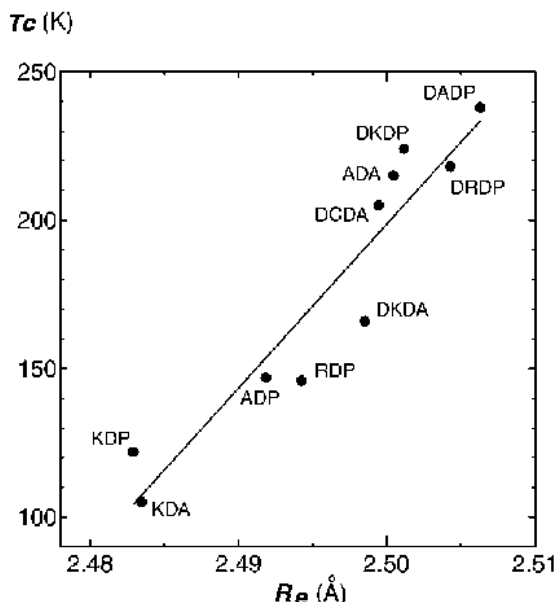


Рис. 1.9. Корреляция между температурой перехода и эффективной длиной водородной связи [11]

*эффекта* — изменения длины и формы водородной связи при дейтерировании. Экспериментально было обнаружено [4], что  $T_C$  для почти всех членов группы KDP

хорошо коррелирует с длиной водородной связи (рис. 1.9). Найдено эмпирическое соотношение между  $T_C$  и длиной водородной связи  $R$  (Å):

$$T_C = 2290(R - 2.428)$$

Таким образом, повышение  $T_C$  при дейтерировании в принципе может быть объяснено только увеличением длины водородной связи без

привлечения туннелирования [3].

Позже геометрический эффект был уточнен утверждением, что упорядочение протонов вместе со

смещением тяжелых ионов приводит к искажению фосфатных групп. Температура фазового перехода определяется не только длиной водородной связи  $R$ , но и искажением тетраэдров  $PO_4$  (через угол  $O-P-O$ ,  $\alpha_1$ ) и степенью упаковки тяжелого иона  $K$  и фосфатной группы вдоль оси  $c$  ( $\theta$ ) [11, 13, 26] (рис. 1.10) Температура фазового перехода может быть выражена эмпирически через линейную комбинацию трех структурных параметров ( $R, \alpha_1, \theta$ ):

$$T_C = C_1 R + C_2 \alpha_1 + C_3 \theta + C_4$$

где,  $C_i$  – коэффициенты. Все три параметра ( $R, \alpha_1, \theta$ ) связаны между собой.

Экспериментально зарегистрировано, что упорядочение протонов сопровождается поворотом дипольного момента фосфатной группы. Из этого сделан вывод, что, так как происходит и упорядочение протонов, и смещение атомов  $K$  и  $P$  в фосфатной группе, то в KDP происходит не чисто переход порядок-беспорядок, а сочетание перехода типа порядок-беспорядок и смещения [11, 13, 26] (это утверждение распространяется авторами на все водородосодержащие сегнетоэлектрики). В [13] предложена модель фазового перехода без привлечения туннелирования, в которой изотопический эффект вызван искажением фосфатных тетраэдров.

Однако, изотопический эффект нельзя объяснить только геометрическим эффектом – установлено, что при постоянной длине водородной связи  $T_C$  увеличивается при дейтерировании на 40K [3]. Авторы [12] считают, что смещение  $T_C$  обусловлено, как изменением частоты туннелирования (изменением массы частицы), так и различной длиной водородной связи. Утверждается, что  $T_C$  зависит линейно от расстояния между двумя минимумами

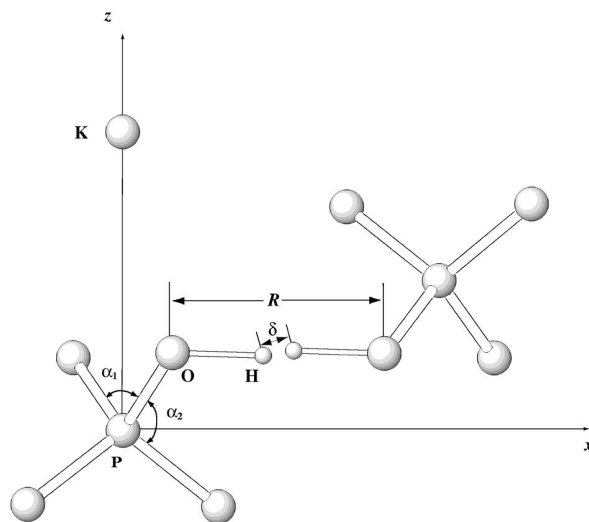


Рис. 1.10. Схематическое изображения элементов структуры KDP и их параметров. Проекция вдоль оси  $c$  [11]

$\delta$  на водородной связи, и эта величина является наиболее существенным структурным параметром, делающим сомнительным прямое влияние на  $T_C$  частоты туннелирования. Из первопринципных расчетов следует, что изотопический сдвиг  $T_C$  в основном, вызван геометрическим эффектом, но запускается он, однако, процессом туннелирования [9].

В целом проблема микроскопического описания изотопического эффекта в кристаллах типа KDP в настоящее время не может считаться полностью решенной.

Важную роль при исследовании природы фазового перехода в KDP сыграли экспериментальные работы по изучению влияния *гидростатического давления* [26]) Ясно, что с повышением давления происходит сжатие водородной связи, вместе с ней уменьшается высота и ширина энергетического барьера между двумя минимумами [3]. Температура перехода монотонно уменьшается с увеличением давления, и сегнетоэлектрическое состояние исчезает при  $P_C = 1.7$  GP для KDP [24] и 6.1 GP для DKDP [26] . При этом

$$\frac{dT_C}{dp} = \frac{dT_C}{dR} \left( \frac{dR}{dp} \right), \text{ R — длина водородной связи.}$$

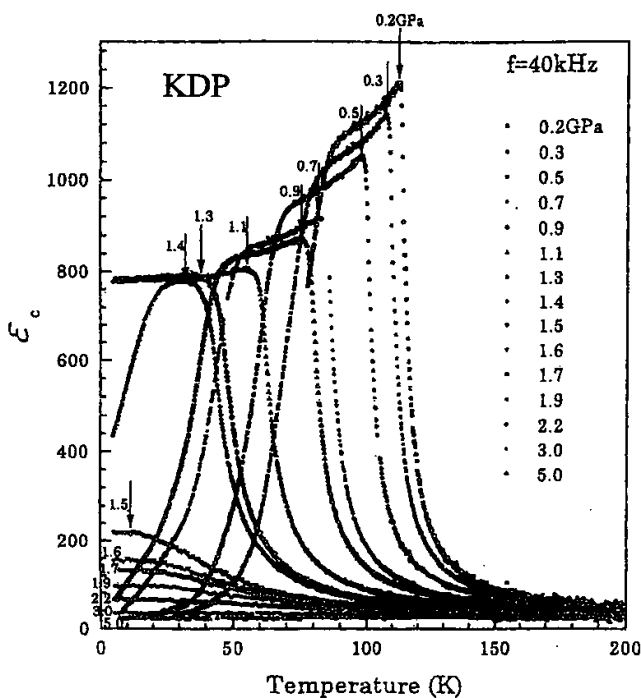


Рис. 1.11. Температурные зависимости диэлектрической проницаемости от гидростатического давления [26]

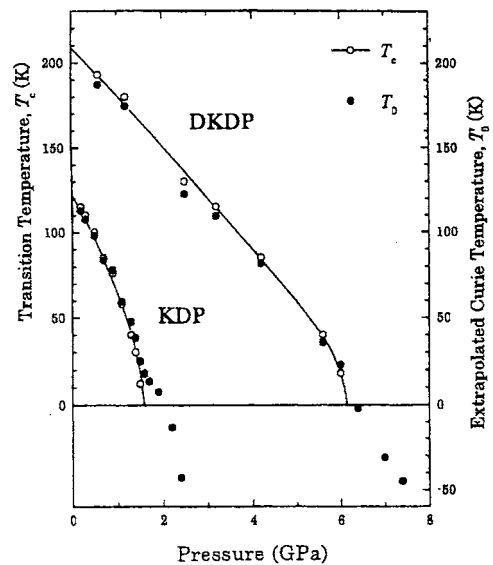


Рис. 1.12. Зависимость точки Кюри и температуры Кюри-Вейса для KDP и DKDP от величины гидростатического давления [26]

Из рис.1.11-1.12 видно, что при увеличении давления происходит монотонное уменьшение  $T_C$ , и при критическом давлении  $P_C$   $\varepsilon$  не имеет максимума и стремится к постоянному значению при 0 К. \*

---

В последние годы получила развитие теория фазового перехода в KDP, основанная, на расчетах структуры кристалла *из первых принципов (ab initio)* [9, 12, 27]

В частности, были выполнены работы по вычислению и моделированию фазового перехода без привлечения туннелирования. В работе [27] высказывается предположение, что протоны не испытывают туннелирования, а следуют динамике фосфатных диполей. Установлено, что движение протонов в парафазе из одного равновесного состояние в другое сопровождается противофазным движением тяжелых атомов вдоль оси  $c$  (в противоположных направлениях), и делается вывод, что наличие и форма двухминимумного потенциала вызваны движением тяжелых атомов. Расчеты авторов из первых принципов подтвердили, что фазовый переход включает черты фазового перехода типа смещения.

То, что в фосфатной группе присутствует как компонента движения порядок-беспорядок, так и смещения, подтвердило также моделирование методом молекулярной динамики [12]. Авторы считают, что водородная связь не должна рассматриваться отдельно от решетки в целом из-за сильной связи с ней – в KDP существует смешанное поведение возникновения поляризации: как упорядочение, так и смещение. Первое доминирует при  $T_C$ , второй – вдали от  $T_C$ . Утверждается, что расстояние между минимумами водородной связи ( $\delta$ ) – наиболее важный параметр, определяющий  $T_C$ .

Первопринципные вычисления позволили авторам работы [9] сделать заключение, что спонтанная поляризация в KDP обусловлена перераспределением электронного заряда во внутренних связях фосфатной группы P-O и P-O-H и перемещениями ионов, которые являются следствием протонного упорядочения. Протонное упорядочение приводит к электронному потоку от кислорода одной фосфатной группы к кислороду другой фосфатной группы, что сопровождается деформацией тетраэдра  $PO_4$ . Микроскопический источник сегнетоэлектрической нестабильности – смещение средневероятного расположения протона из центра водородной связи, приводящее к перемещениям ионов, а не наоборот. Расчеты также подтвердили, что характер фазового перехода имеет компоненту типа смещения [9].

---

\* Исчезновение  $T_C$  при давлениях, больших критического, подавление диэлектрической константы около  $T=0K$ , которая испытывает нисходящий тренд и отклоняется от закона Кюри-Вейса (рис. 1.11), идентифицируется как феномен квантового параэлектричества [26].

## 1.2. Статика и динамика доменной структуры

### **1.2.1. Статическая доменная картина**

Так как KDP – одноосный сегнетоэлектрик (спонтанная поляризация возникает только по одному кристаллографическому направлению), то при переходе в сегнетоэлектрическую фазу кристалл разбивается на  $180^\circ$ -ные домены с антипараллельным направлением спонтанной поляризации (угол между направлением спонтанной поляризации в соседних доменах составляет  $180^\circ$ ).

Первые сообщения о наблюдении доменов в кристаллах KDP были сделаны Митсуи и Фуруичи [28], первые экспериментальные картины доменной структуры были получены Тошевым методом росы [29]. Наиболее подробное и точное наблюдение доменной структуры и ее динамики было проведено Борнарелем в серии работ на протяжении с 1970 по 1990 гг. [30-33]. Несмотря на то, что наблюдение доменной структуры затруднено низкой температурой сегнетоэлектрической области, применяются различные методы визуализации [29, 31, 34, 35].



Рис 1.13.  
Доменная структура при  $T_c - T = 5\text{ K}$  [36].

Доменная структура состоит из регулярных параллельных пластин, вытянутых вдоль всего объема кристалла, доменные стенки которых совпадают с тетрагональными плоскостями (100) и (010). Доменная картина на сегнетоэлектрическом срезе показана на рис. 1.13

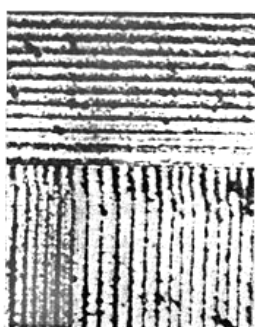


Рис.1.14. Доменная картина кристаллов KDP [29].

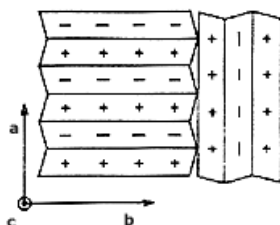


Рис. 1.15.  
Схематическое изображение доменных блоков и границы между ними доменной структуры [30].

Домены сгруппированы в перпендикулярные к друг другу блоки (рис 1.14-1.15). Как показано, на стыках блоков могут возникать значительные механические напряжения, которые приводят к деформации структуры и искривлению стенок.

Спонтанная поляризация придает домену ромбическую симметрию ( $mm2$ ), а так как кристалл при переходе

в полярную фазу должен сохранить макросимметрию исходной неполярной фазы ( $\overline{4}2m$ ), то домены будут обладать элементами двойникования, совпадающими с элементами симметрии, утраченными кристаллом при переходе в полярную фазу [5].

Рентгенографическим методом установлено [37], что граница между полидоменными участками KDP, имеющими разные параметры двойникования, представляют собой переходный слой, вдоль которого происходит непрерывное искажение ромбической ячейки из одной двойниковой ориентации в другую и который в качестве составляющей содержит прослойку парафазы. Слой аналогичной конфигурации находится на поверхности кристалла и представляет собой переходную область с непрерывным искажением ромбической ячейки с переходом ее в тетрагональную на поверхности. Толщина указанных слоев изменяется с температурой и увеличивается при приближении к  $T_C$ .

Осаки в работе [38] сообщает о наблюдении ветвления доменов - периодических и фрактальных доменных структур.

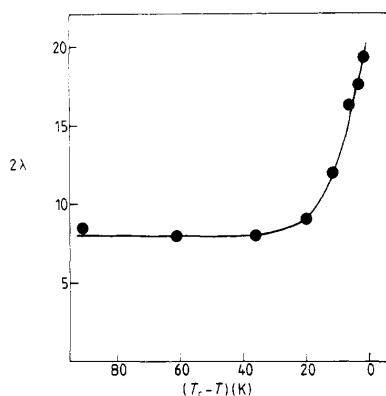


Рис. 1.16. Температурная зависимость ширины доменной стенки  $2\lambda = 2\delta/a$  [39]

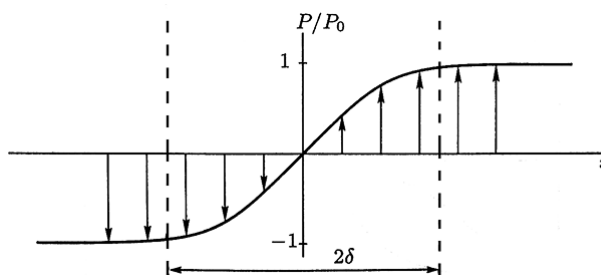


Рис. 1.17. Распределение поляризации в 180-градусной доменной стенке [40]

Ширина доменов, по экспериментальным данным разных авторов, составляет порядка 1 микрона. На протяжении 20 K ниже  $T_C$  домены остаются достаточно широкими и с понижением температуры ширина доменов увеличивается [31]. По классической теории (принимаяющей во внимание электростатическую энергию и энергию доменной стенки) ширина доменов с увеличением толщины образца увеличивается (число доменов, соответственно, уменьшается) и имеет корневую зависимость от толщины образца:  $d \sim D^{1/2}$

Ширина доменной стенки составляет  $\delta \approx 25 \text{ \AA}$  (при  $T_C - 10\text{K}$ ) [40], эффективная ширина (учитывающая неравномерность границ) –  $\delta \approx 50\text{-}100 \text{ \AA}$  [41], 75-750 Å

[42]). Как показали рентгенографические исследования [39], ширина доменной стенки уменьшается при удалении от  $T_C$  (рис.1.16) По данным оптических исследований при температуре 80-100K доменная стенка становится очень узкой (1-2 параметра решетки) [31].

Доменная картина сильно зависит от формы образца, качества кристалла (количества дислокаций, степени мозаичности), градиента температуры, скорости охлаждения [31]. Даже при небольших скоростях охлаждения (0,01 К/мин) существенные изменения доменной структуры происходят на протяжении нескольких градусов ниже температуры перехода и только затем она остается стабильной [31].

Отличие доменной структуры KDP от других классических сегнетоэлектриков состоит в форме и взаимном расположении доменов. Титанат бария, являясь многоосным сегнетоэлектриком, обладает  $180^\circ$  – ми и  $90^\circ$ -ми доменами, доменные стенки могут быть не параллельны друг другу и расположены под различными углами. В одноосном триглицинсульфате наблюдаются только  $180^\circ$ -ные домены, однако форма доменов отличается от KDP – домены представляют собой трубки с овальным сечением. Наиболее похожая на KDP доменная структура наблюдается в сегнетовой соли. Домены представляют собой слои, параллельные плоскостям (010), (001), домены также группируются в блоки. Следует отметить, что и KDP, и сегнетова соль являются сегнетоэлектриками - сегнетоэластиками.

Диэлектрические свойства сегнетоэлектриков в полярной фазе в значительной степени определяются наличием доменов, причем в KDP доменная структура играет более важную роль, чем в остальных сегнетоэлектриках. Одной из причин этого может служить специфика строения доменной структуры и доменных стенок в KDP.

### 1.2.2. Процесс возникновения доменов

В кристаллах KDP домены образуются, даже если кристалл закорочен [43, 44], то есть, когда для идеального кристалла деполяризующее поле отсутствует. При этом, образцы имеют плотную, регулярную доменную структуру идентичную изолированному образцу [32]. Это означает, что деполяризующее поле, наличие которого является энергетической причиной образования доменов, в реальных кристаллах KDP всё же не исчезает. Возможно, домены возникают и по причине неоднородного охлаждения, из-за которого всегда существует градиент температуры на поверхности образца [40]. Как показано, даже небольшие неоднородности в различных частях образца (разница в  $T_c$   $10^{-5} - 10^{-4}K$ ), приводят к разбиению сегнетоэлектрической системы на домены [45]. Также, появление доменов возможно объяснить, если допустить неизбежное существование в образцах поверхностного слоя с малой диэлектрической проницаемостью (*dead layer*) [45].

Фазовый переход в кристаллах группы KDP происходит посредством возникновения и движения *фазового фронта*, который имеет квазиплоскую форму, приблизительно перпендикулярную сегнетооси  $c$ , слегка наклоненную к плоскости (001) [33]. Благодаря прецизионным экспериментам Борнареля [33], непосредственно наблюдавшему движение фазового фронта в окрестности точки Кюри, можно определить точные температуры возникновения фазового фронта, скоррелировать появление фазового фронта, доменной структуры, максимума диэлектрической проницаемости\*.

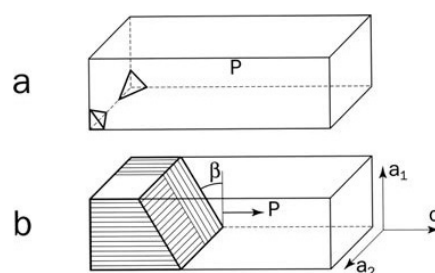


Рис. 1.18. Схематическое и фото- изображение возникновения и продвижения фазового фронта во время фазового перехода в DKDP [33]

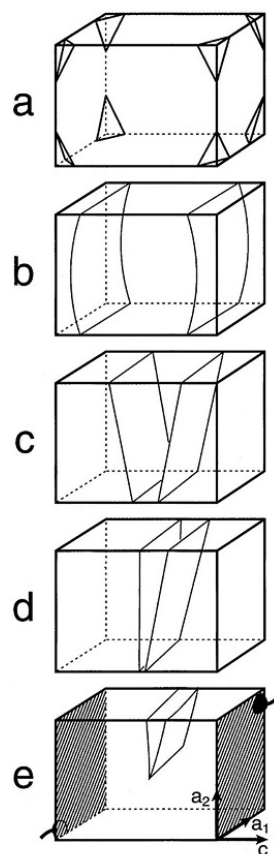


Рис. 1.19. Схематическое и фото- изображение эволюции фазового фронта во время фазового перехода в DKDP [33]

\* Эксперименты Борнареля проводились на кристаллах DKDP, высокая температура фазового перехода которого позволила точно провести эти исследования. Необходимо учитывать, что фазовый переход в DKDP несколько отличается от KDP, но изоморфизм кристаллов позволяет предположить, что похожая картина наблюдается и в KDP [33]

Когда начинается фазовый переход, фазовый фронт появляется одновременно во всех углах образца (рис 1.19). Углы, несомненно, являются предпочтительными для возникновения фронта из-за того, что обмен тепла между образцом и окружением здесь легче, и во вторых, образование новой фазы сопровождается здесь минимальной площадью фронта. Затем фазовый фронт быстро движется в направлении центра образца, где образует клин, который быстро исчезает [33]. В случае если температура неоднородна, фронт возникает в углах с наименьшей температурой и исчезает в стороне с наибольшей (рис. 1.18).

В начале появления фронта сегнетофаза содержит всего несколько доменов. Когда фронт достигает центра образца начинается быстрое образование доменной структуры. После исчезновения фронта уже имеется довольно стабильная плотная доменная структура, однако перестройка доменов происходит ещё несколько градусов ниже  $T_C$  [33].

В дальнейшем было уточнено, что фазовый фронт может появляться также и на боковых сторонах образца (в областях с наименьшей температурой) и далее пробегать через весь образец. Фазовый фронт имеет зигзаго-крышеобразную форму (рис 1.20-1.21), и при этом установлено, что регулярная доменная структура образуется только под тем уровнем, где

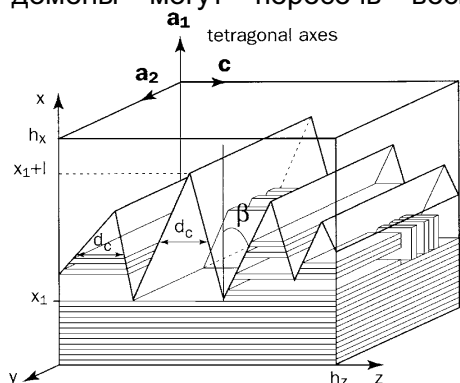


Рис.1.21. Схематическое изображение формы фазового фронта и доменной текстуры [33]

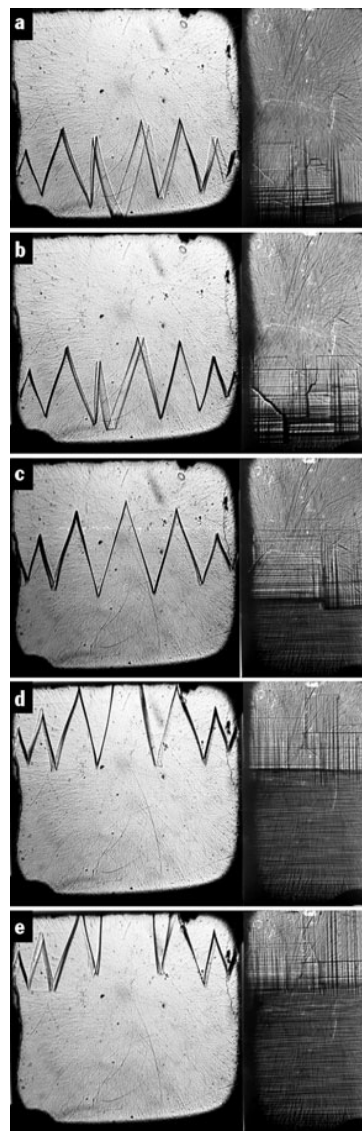


Рис. 1.20. Фотографии движения фазового фронта (сечение a) и доменной текстуры (сечение c) [33]

домены могут пересечь весь образец вдоль оси  $c$  (рис.1.25). Внутри клинообразных выступов фазового фронта домены крайне неустойчивы и определено, что когда ширина (вдоль оси  $c$ ) этих клиньев меньше, чем критическое значение  $d_c=0.5$  мм, то домены вообще не наблюдаются. В этом случае в клиньях зарегистрированы монодоменные области с одним-двумя нестабильными доменами (рис. 1.21) [33].

### 1.2.3. Динамика доменных границ

Доменная структура KDP не является статической – ее изменение происходит в достаточно широком интервале температур в несколько градусов ниже  $T_C$ . В частности, при понижении температуры происходит укрупнение доменов, что непосредственно наблюдалось на эксперименте (рис 1.23). Изменение доменной картины при переполяризации образца в электрическом поле показана на рис. 1.22.

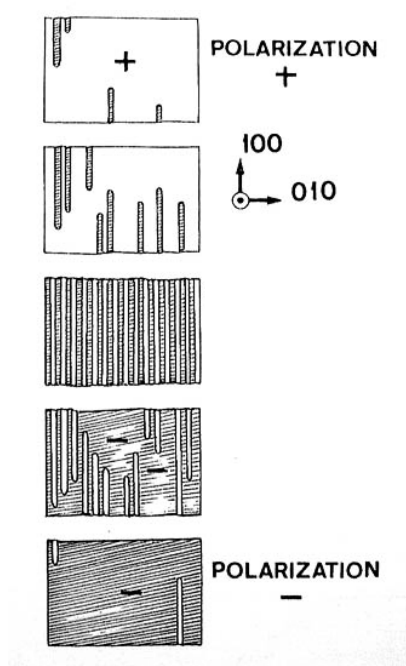


Рис 1.22  
Схематическое представление доменной текстуры при переполяризации кристалла [31]

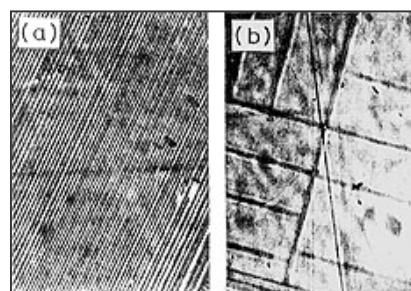


Рис 1.23. Изменение доменной структуры с температурой (закороченный кристалл) [36].  
**a** – сразу после  $T_C$   
**b** –  $(T_C - T) = 10K$

Внешнее электрическое поле создает «давление» на стенку, и она начинает двигаться под действием силы, направленной перпендикулярно оси  $z$   $F_x = 2P_s E_z$  (на единицу площади). При этом движение стенки подчиняется

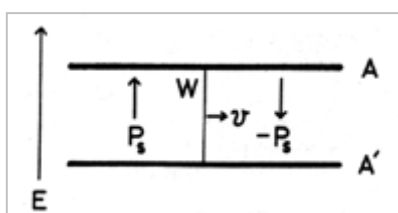


Рис 1.24. Схематическое изображение движения доменной стенки

закону движения  $\hat{m}\ddot{x} + \eta\dot{x} = F_x = 2P_s E_z$  [5], решение которого дает выражение для скорости доменной стенки  $v = \frac{2P_s E_z}{\eta} \left( 1 - e^{-\frac{\eta}{\hat{m}} t} \right)$ , где  $\hat{m}$  –

эффективная масса доменной стенки на единицу площади,  $\eta$  – коэффициент вязкости.

Микроскопический механизм движения доменных границ состоит из трансляционных (боковых) и изгибных смещений [42, 46].

Согласно общим представлениям о движении доменных стенок сегнетоэлектриков, а также рассмотренной модели для случая KDP [46-47], боковое движение доменных границ как целого является кажущимся\*, а реальное движение осуществляется путем термофлуктуационного образования и последующим расширением во внешнем поле зародышей обратных доменов на боковой поверхности доменной стенки

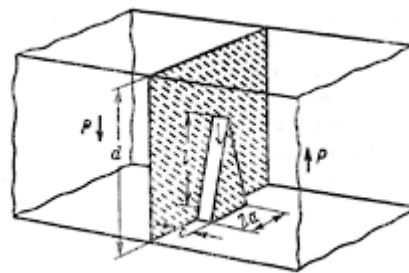


Рис. 1.25. Схематическое изображение образования зародыша на доменной стенке

Спектр колебаний доменных границ состоит из квазиоптической и квазиакустической ветви. Первой соответствуют смещения соседних доменных границ, происходящие в разные стороны, второй – в одну сторону (рис. 1.26) [42]

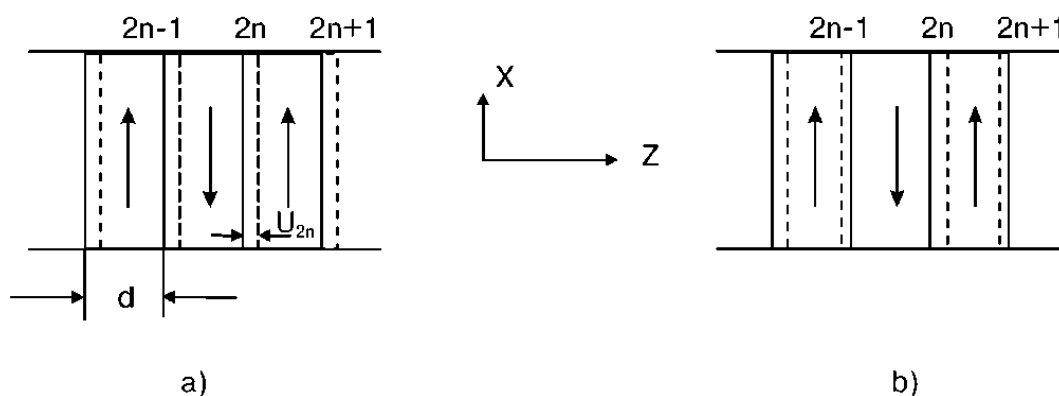


Рис. 1.26. Два типа боковых смещений доменных границ – однонаправленное и разнонаправленное [46]

В работе [48] рассматривается 3 режима движения доменных границ: 1. скользящий – «ползучее» движение при малых частотах. 2. случайный – прыжки доменной стенки как целого (рис 1.27). 3 – закрепленный, имеющий место при высоких частотах, и представляющий собой суперпозицию движения центра масс и релаксационного движения.

Кроме боковых смещений доменных границ Борнарель [31] визуально наблюдал *продольные вибрации* концов доменов (рис. 1.28) Амплитуда продольных колебаний гораздо больше боковых смещений, и именно они, по этой версии, должны давать большой вклад в диэлектрическую проницаемость из-за большой боковой площади доменных стенок.

\* Боковое движение как целого маловероятно из-за малой толщины  $180^\circ$ -ной стенки.

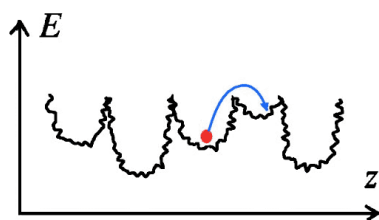


Рис. 1.27. Энергетический профиль для центра масс доменной стенки [48]

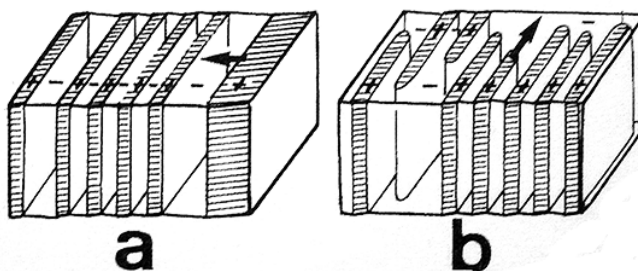


Рис. 1.28. Два типа смещения доменных стенок: боковое и продольное [31]

Релаксационные свойства доменной структуры описываются временем релаксации доменных стенок, которое подчиняется активационному закону Аррениуса [49]:  $\tau = \tau_0 \exp\left(\frac{U}{kT}\right)$ , где  $U$  - энергия активации процессов, ответственных за движение доменных стенок. Однако, как показало экспериментальное рассмотрение, температурная зависимость времени релаксации не может быть описана только простым уравнением Аррениуса, так как энергия активации и, возможно, предэкспоненциальный множитель, зависят от температуры [50]. Экспериментальная величина времени релаксации доменных границ имеет порядок:  $10^{-8} - 10^{-9}$  с. [46].

### Подвижность доменных стенок

В малых полях скорость доменной стенки линейно зависит от поля через подвижность, определяемую соотношением  $\mu = \frac{3}{2} \frac{\delta}{P_0} \frac{1}{\eta}$ , где  $\delta$  - ширина доменной стенки,  $P_0$  - поляризация, возникающая из-за смещения стенки,  $\eta$  - коэффициент вязкости:  $v = \mu E^*$ .

Подвижность доменных стенок определяется двумя факторами: «собственной» подвижностью, определяемой структурой и шириной стенки, подвижностью ее внутренних элементов и прилегающих комплексов в направлении бокового перемещения (например, дефектов Такаги  $H_3PO_4^+$ ) и «вынужденной» подвижностью, определяемой взаимодействием доменных границ с дефектами [40, 41].

Очень большая концентрация доменов одного знака уменьшает «собственную» подвижность из-за большого количества окружающих соседей, в то время как изолированный домен будет иметь большую подвижность [50]. Наличие дефектов и примесей, в большинстве случаев, уменьшает эффективную подвижность доменных стенок.

\* При этом установлено, что для движения доменной стенки существует минимальное критическое электрическое поле [31].

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 (даже при малых полях).

С помощью нейтронной дифракции было выяснено [7], что в движение доменных стенок вовлечены протоны, и при частичном переключении поляризации, связанном с движением стенки, протоны смещаются из одного минимума в другой. То есть, движение доменных стенок скоррелировано с движением протонов на водородных связях. Однако, оставалась не понятной причина интенсивных перемещений протонов.

Для объяснения этого явления было высказано теоретическое предположение о том, что микроскопический механизм подвижности доменной стенки может быть связан с эффектом туннелирования протонов в водородных связях [51-52].

Согласно современным представлениям, строение доменной границы в KDP является одним из важнейших факторов, определяющих ее собственную подвижность в кристалле [40]. Исходным фактором, контролирующим ее перемещение, является решеточный потенциальный рельеф, связанный с пространственной зависимостью плотности поверхностной энергии доменной стенки [46]. 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 [40].

Теоретическое рассмотрение зависимости энергетического барьера, в котором двигается стенка, от параметров доменной стенки дает выражение для зависимости боковой скорости движения доменной стенки от ее ширины  $\delta$  [40]:

$$v = v_{\infty} \exp \left\{ -A \exp \left( -\frac{3\pi^2}{4} \frac{\delta}{a} \right) \right\},$$

где  $A$  – константа квазиспинового взаимодействия с соседями,  $a$  – размер элементарной ячейки.

Как видно, зависимость оказывается очень сильной и, следовательно, даже небольшое увеличение  $\delta$  за счет туннелирования должно привести к существенному росту скорости стенки,

В результате теоретических расчетов параметров доменных стенок кристаллов KDP было получено, что выражение для ширины доменной стенки в континуальном приближении (в пренебрежении дискретности кристаллической решетки) имеет вид[40] :

$$\delta = a \sqrt{\frac{2A}{T - T_c} \frac{T_c \operatorname{ch}(\Omega/T_c)}{(J + 2A)}},$$

где  $\Omega$ - константа туннелирования,  $A, J$  – константы квазиспинового взаимодействия с соседями,  $a$  – размер элементарной ячейки. Из этого выражения следует, что вблизи  $T_c$  ширина доменной границы достаточно велика благодаря отличному от нуля туннелированию (рис. 1.29-1.30). Таким образом, большая ширина доменных стенок приводит к увеличению их подвижности и скорости

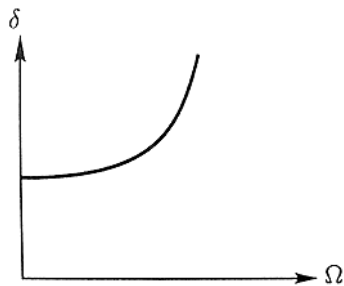


Рис. 1.29. Изменение ширины доменной стенки в зависимости от величины интеграла туннелирования. Схем. представление [40]

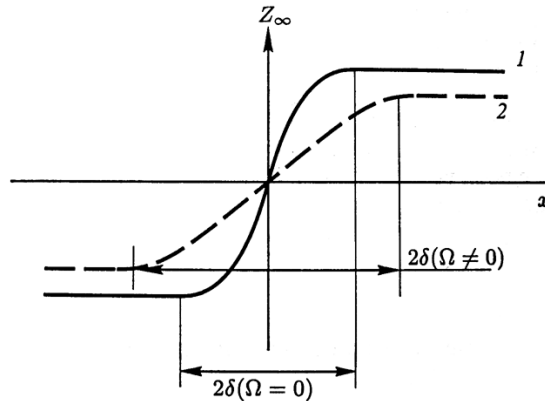


Рис. 1.30. Изменение доменной границы при отсутствии и наличии туннелирования [40]

Хорошим подтверждением выводов о влиянии туннелирования на скорость движения доменных стенок является данные о подвижности доменов в KDP и DKDP, которая на несколько порядков ( $10^5$ - $10^6$ ) меньше для дейтерированного аналога [44, 46]. Большой изотопический эффект для подвижности был объяснен с использованием модели, учитывающий туннелирование протонов [24], Блинц и Светина [25] получили следующее отношение для подвижностей доменных стенок для KDP и DKDP:

$$\frac{\mu_H}{\mu_D} = \left( \frac{\Gamma_H}{\Gamma_D} \right)^2, \text{ где } \Gamma - \text{ интеграл туннелирования.}$$

Таким образом, согласно современным воззрениям, 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.

Несмотря на детальные теоретические работы и отдельные экспериментальные исследования, проблема динамики реальной доменной структуры кристаллов

KDP остается актуальной [53], по причине отсутствия экспериментальных возможностей визуализации при столь низких температурах.

#### **1.2.4. Взаимодействие доменных стенок с дефектами**

При наличии в кристаллической матрице дефектов статика, и особенно, динамика доменной структуры KDP существенно изменяются [5, 42]. Доменные стенки в кристалле всегда взаимодействуют друг с другом, и это взаимодействие является дальнедействующим [30]. При наличии различных дефектов оно видоизменяется из-за появления дополнительного взаимодействия, при этом, чем тоньше доменная стенка, тем сильнее она взаимодействует с дефектами.

Взаимодействие доменной границы с дефектами реального кристалла, приводит к деформации ее формы, к закреплению (*пиннингу*) доменной стенки на дефектах. В зависимости от типа дефекта, расположенного в области стенки, возникают различные напряжения и соответствующие механизмы закрепления границы [5]. При этом рассматриваются два основных типа дефектов: дефекты типа случайное поле (вызывающее в кристалле локальное упорядочение), и дефекты типа случайная температура (дефекты типа дилатационных центров), которые не приводят к появлению параметра порядка, но локально изменяют константы кристалла, определяющие в частности, температуру перехода [5].

Взаимодействие доменной границы с точечным заряженным дефектом представляет собой главным образом эффект электростатического притяжения между зарядом дефекта и индуцированным им связанным зарядом на доменной стенке, обусловленным ее прогибом в поле заряженного дефекта [46].

Движение доменных границ при наличии системы дефектов рассматривается как вязкое движение доменных стенок, взаимодействующих с атмосферой подвижных дефектов и системой неподвижных стопоров [46]. При этом можно выделить два основных механизма [46, 49]:

- безотрывное движение доменных стенок с увлечением за собой атмосферы подвижных дефектов (захват дефекта границей).
- отрыв доменной стенки от системы случайных дефектов и продвижение через систему неподвижных стопоров,

Если закрепляющие доменную стенку дефекты имеют ограниченную подвижность и могут перемещаться с доменной границей с определенной скоростью, то такое взаимодействие приводит к торможению доменной границы.

При взаимодействии с системой дефектов различной подвижности происходит изгибные смещения доменных границ, при этом происходит локализация области прогиба вблизи закрепляющего ее дефекта [41, 46].

Энергия взаимодействия дефекта с доменной стенкой определяется силой, с которой дефект действует доменную стенку [49]. Так как ширина доменной границы растет с повышением температуры [5], то можно сказать, что при прочих равных условиях взаимодействие дефектов с доменной границей будет возрастать с понижением температуры. При достаточно низких температурах, когда среднее расстояние между дефектами много больше ширины границы, для доменной границы будут существовать выделенные (с максимальной энергией) положения в кристалле, совпадающие с локализации дефектов. Таким образом, движение узкой границы в кристалле с дефектами аналогично движению границы в дополнительном (помимо решеточного) потенциальном рельефе, с периодом, равным среднему расстоянию между дефектами [49]. При высоких температурах, когда ширина доменной границы много больше среднего расстояния между дефектами, для доменной границы не существует выделенного положения в кристалле, и, следовательно, не существует энергетического барьера, связанного с дефектами. Поэтому на движение широкой границы дефекты влияния практически не оказывают. Ширина доменной границы, при которой её взаимодействие с дефектами становится эффективным, и, следовательно, начинается выключение доменных границ из процессов переполяризации, равна, очевидно, среднему расстоянию между дефектами.

### 1.3. Диэлектрические свойства

Диэлектрические свойства кристалла KDP представляют значительный интерес благодаря своему аномальному поведению в сегнетоэлектрической фазе. Именно поэтому исследованиям в этой области посвящено большое количество работ разных авторов.

Изучение именно диэлектрических свойств позволило Бушу и Шерреру открыть сегнетоэлектричество в кристалле KDP [1]. На рис 1.31 представлена полученная ими температурная зависимость диэлектрической проницаемости. Если не считать точности определения температуры перехода и максимального значения диэлектрической проницаемости, качественный вид зависимости был подтвержден всеми последующими исследованиями.

Основной вклад в исследование диэлектрических свойств кристаллов KDP был сделан группами французских [30-33], японских [24, 54] и русских ученых [40, 50, 55, 56].

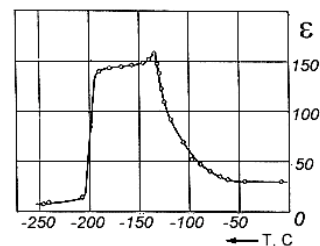


Рис. 1.31  
Температурная  
зависимость  
диэлектрической  
проницаемости,  
впервые  
полученная  
в 1935 г. [1].

#### 1.3.1. Параэлектрическая фаза

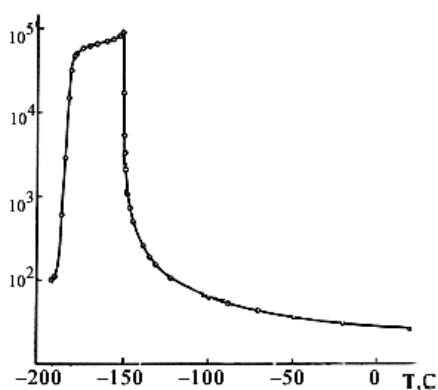


Рис. 1.32. Температурная  
зависимость продольной и  
поперечной диэлектрической  
проницаемости кристалла KDP  
[55].

При комнатной температуре кристалл KDP является хорошим изолятором (удельное сопротивление  $\rho \sim 10^{13}-10^{15}$  Ом·см [23]), продольная (вдоль оси  $c$ )  $\epsilon_c$  и поперечная  $\epsilon_a$  диэлектрическая проницаемости составляют величину порядка 10, при этом  $\epsilon_a/\epsilon_c \approx 2$ ; тангенс угла диэлектрических потерь  $\text{tg}\delta$  составляет величину порядка  $10^{-3}$ . В параэлектрической фазе при приближении к точке Кюри  $\epsilon_c$  начинает сильно возрастать;  $\text{tg}\delta$  остается практически постоянным вплоть до точки фазового перехода.

Температурная зависимость *продольной диэлектрической проницаемости*  $\varepsilon_c$  выше точки сегнетоэлектрического фазового перехода хорошо описывается законом Кюри-Вейса (рис. 1.33):

$$\varepsilon_c \approx \frac{C_{KB}}{T - T_0},$$

$T_0 = 122.0$  – температура Кюри-Вейса [24],

Константа Кюри-Вейса составляет величину, лежащую по данным разных авторов в пределах 2500-3000 К [см. например, 24, 26]. Стоит отметить, что закон Кюри-Вейса соблюдается только в диапазоне температур от  $T_0$  до 150-170 К [8, 24], выше этих температур наблюдается отклонение от этого закона, которые обусловлены малым фоновым (решеточным) вкладом в  $\varepsilon_c$ , который может быть учтен добавлением к закону Кюри-Вейса константы [24]:

$$\varepsilon_c = \frac{C_{KB}}{T - T_0} + C_{HT}$$

Решеточный вклад проявляется в основном при высоких температурах.

*Поперечная диэлектрическая проницаемость* выше  $T_c$  изменяется незначительно, монотонно увеличиваясь при  $T \rightarrow T_c$  по закону «анти Кюри-Вейса»

$$\chi_a \approx \frac{C_a}{T + T_a} \quad [8] \quad (C_a = 2910 \text{ К}, \quad T_a = 122 \text{ К} - \text{соответственно, константа Кюри-Вейса и}$$

Точка Кюри для поперечной диэлектрической проницаемости) [57]. Поведение  $\varepsilon_a$  в парафазе напоминает поведение восприимчивости, наблюдаемую в антиферромагнетиках, так что было сделано естественное предположение о том, что поперечный параметр порядка связан с антисегнетоэлектрическим упорядочением [8].

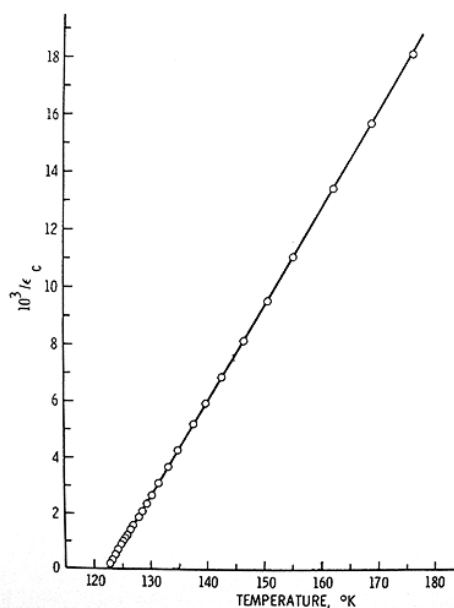


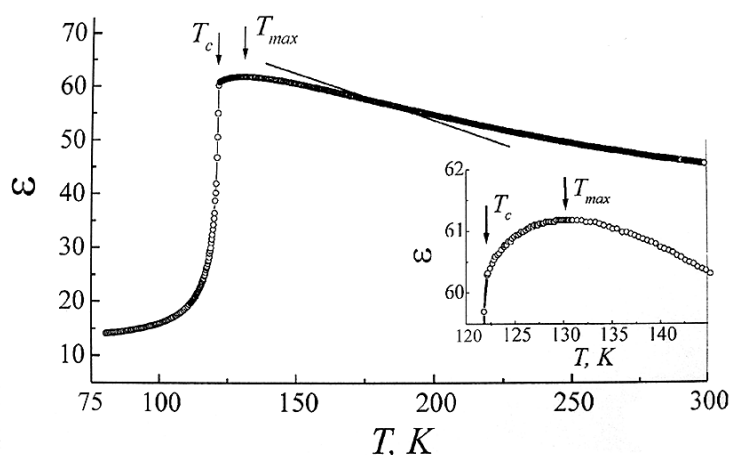
Рис. 1.33. Температурная зависимость обратной продольной диэлектрической проницаемости в параэлектрической фазе [24]

### 1.3.2. Диэлектрические аномалии при фазовом переходе

Как и многие физические свойства кристаллов группы KDP, в области фазового перехода диэлектрические свойства испытывают аномальное поведение.

По мере приближения к температуре перехода продольная диэлектрическая проницаемость возрастает и достигает в точке Кюри огромных значений порядка  $10^4 - 10^5$  (в зависимости от условий эксперимента и качества образцов) (рис. 1.32).  $\text{tg } \delta$  при фазовом переходе испытывает небольшой скачок и далее проходит через небольшой размытый максимум вблизи  $T_C$ , что соответствует началу формирования регулярной доменной структуры, процессу роста доменов сквозь весь образец и их перегруппировке [33].

Поперечная диэлектрическая проницаемость также обнаруживает специфическую аномалию в области фазового перехода, хотя и более слабо выраженную (рис. 1.34). При приближении к  $T_C$ , в интервале около 20K,  $\epsilon_a$  имеет куполообразную форму [57]. Наибольшее значение  $\epsilon_a$  приходится на  $T_{\text{max}}=130\text{K}$ , то есть, на температуру выше максимума  $\epsilon_C$  на несколько градусов [8, 57]. При температуре фазового



перехода  $\epsilon_a$  обнаруживает резкий скачок вниз и далее понижается.

Рис. 1.34. Температурная зависимость поперечной диэлектрической проницаемости [57]

Температура фазового перехода идентифицируется по максимуму  $\epsilon_C$ , и лежит, по данным разных авторов, в пределах 122-123K (в работах последних лет чаще указывается температура, близкая к 122 K).

В области фазового перехода KDP отчетливо наблюдается гистерезис максимума диэлектрической проницаемости (рис.1.35) с областью метастабильности шириной 0.05-0.1 K [16, 33]. Величина гистерезиса зависит от скорости охлаждения и увеличивается при увеличении скорости прохождения точки фазового перехода [58].

На рисунке 1.35а изображен схематический вид температурного гистерезиса диэлектрической проницаемости. Штриховыми линиями показан ход обратной диэлектрической проницаемости, следующий из феноменологической теории фазовых переходов 1-го рода, когда наблюдаются области метастабильности и скачки диэлектрической проницаемости при нагреве и охлаждении. Вид гистерезиса  $\varepsilon_c$  в эксперименте существенно отличается от характерного для фазовых переходов 1-го рода из-за того, что непосредственно ниже  $T_c$  в сегнетофазе появляется значительный доменный вклад в диэлектрическую проницаемость, изменяющий типичный вид гистерезиса (рис. 1.35б). При ультра-малых скоростях изменения температуры удалось наблюдать скачок диэлектрической проницаемости и при охлаждении, и при нагреве (рис. 1.35в).

Причина гистерезиса связана как с первородностью фазового перехода, так и с конечностью скорости образования доменов и движения доменных стенок. Микроскопическая природа данного гистерезиса обсуждается в 4-й главе данной работы.

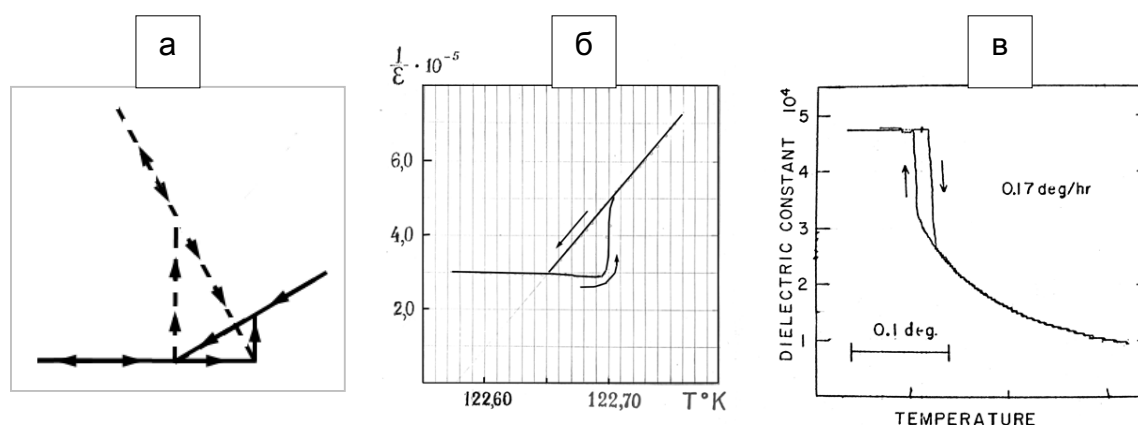


Рис. 1.35. Температурный гистерезис диэлектрической проницаемости в области фазового перехода:

а - схематическое изображение [59]

б - экспериментальные данные [16]

в - экспериментальные данные (при малых скоростях изменения температуры) [58]

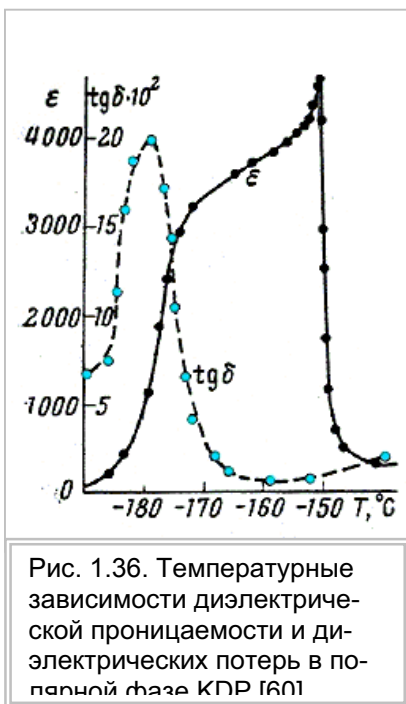
### 1.3.3. Сегнетоэлектрическая фаза

Ниже точки Кюри (рис.1.36) диэлектрическая проницаемость не убывает, как это

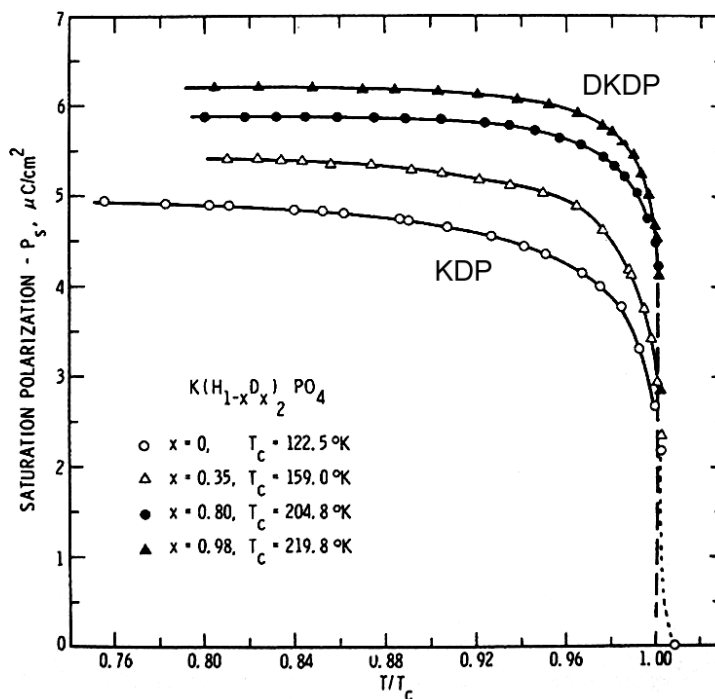
следует из феноменологической теории, а сохраняет аномально большие значения и остается почти постоянной в широком интервале температур (т.н. область «плато»). Данная отличительная особенность поведения диэлектрической проницаемости кристалла KDP объясняется аномально большим доменным вкладом в диэлектрическую проницаемость в сегнетофазе.

При понижении температуры при определенной температуре ниже  $T_C$  на 20-50 К диэлектрическая проницаемость резко снижается и в узком интервале температур достигает значений, предсказанных феноменологической теорией (эффект «замораживания» доменной структуры).

В следующих параграфах эти аномальные явления будут разобраны подробно.



Как уже отмечалось, в кристаллах KDP происходит фазовый переход первого рода, близкий ко второму; скачок спонтанной поляризации при  $T=T_C$  составляет  $\cong 2.0$  мкКл/см<sup>2</sup> [19, 24]. При  $T_C - 10$  К  $P_S$  достигает 90% своего максимального значения, составляющего  $\approx 5.0$  мкКл/см<sup>2</sup> [8, 24]. Температурная зависимость спонтанной поляризации для кристаллов  $K(H_{1-x}D_x)_2PO_4$  показана на рис. 1.37. При этом видно, что с увеличением содержания дейтерия черты фазового перехода первого рода усиливаются.



Коэрцитивное поле имеет значения 100-300 В/см (при 90-100К) [24], сильно отличается по данным разных авторов, и по-видимому, сильно зависит от качества образцов. Величина коэрцитивного поля монотонно

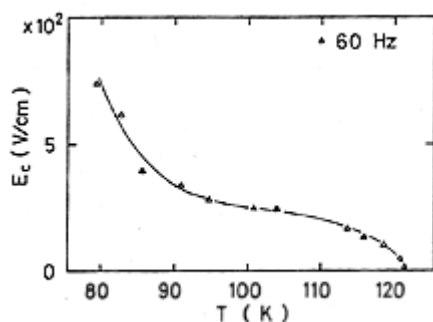


Рис. 1.38. Температурная зависимость величины коэрцитивного поля в KDP [61].

увеличивается с понижением температуры и при температуре ниже 90 К начинает резко возрастать [61]. Температурная зависимость коэрцитивного поля показана на рис.1.38. Видно, что коэрцитивное поле начинает расти при тех температурах, где проявляется эффект «замораживания», который

заключается в резком уменьшении вклада в  $\epsilon_C$  движения доменных стенок. При наблюдении доменной структуры было установлено, что полная

монодоменизация кристалла происходит в поле, намного превышающем коэрцитивное поле  $E_C=400$  В/см, измеренное по петле гистерезиса. Доменная структура исчезает полностью только в поле 630 В/см, являющемся истинным коэрцитивным полем [62]. Из этого можно предположить, что в процессе переполяризации успевает принять участие только наиболее подвижная часть доменов.

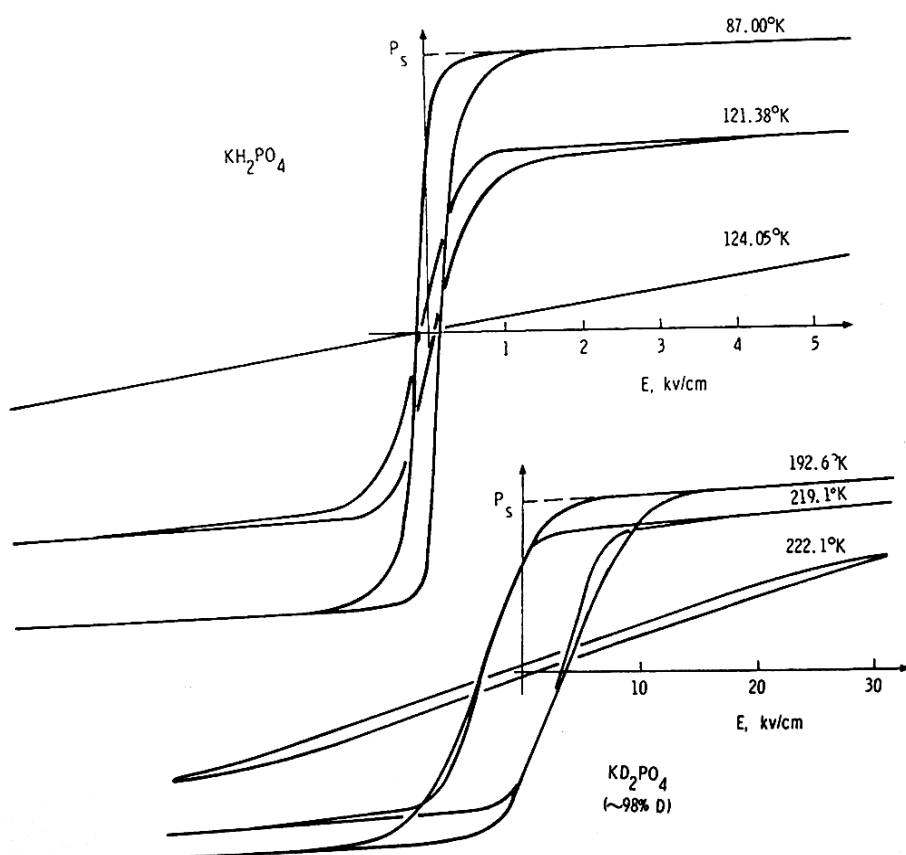


Рис. 1.39. Типичные петли диэлектрического гистерезиса для KDP и DKDP при различных температурах [24].

Типичные петли диэлектрического гистерезиса для KDP и DKDP при различных температурах показаны на рис.1.39. Обращает на себя внимание огромное различие в величине коэрцитивного поля для KDP и DKDP:  $\approx 200$  В/м для KDP и  $\approx 3000$  В/см для DKDP (при  $T_C - 30$ К). Вероятно, это связано с подвижностью доменной структуры, которая в DKDP на порядки меньше, чем в KDP (см. § 1.2)

### Доменный вклад $\varepsilon$ в других сегнетоэлектриках

Хотя столь высокая величина доменного вклада в диэлектрическую проницаемость является исключительной особенностью кристаллов группы KDP, среди сегнетоэлектриков существует несколько кристаллов, в которых доменный вклад также присутствует, но выражен в значительно меньшей степени.

Экспериментально доменный вклад в диэлектрическую проницаемость отмечался в нескольких водородосодержащих сегнетоэлектриках:

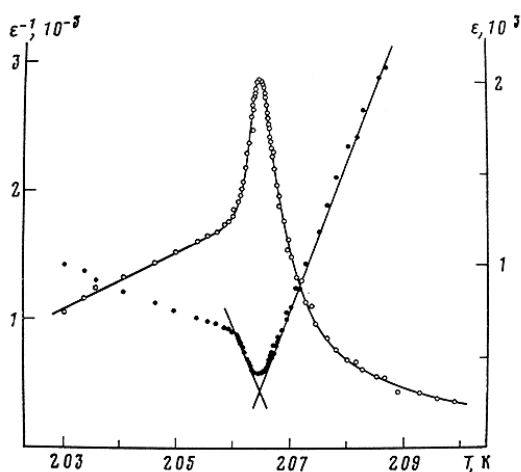


Рис. 1.40. Температурная зависимость прямой и обратной диэлектрической проницаемости диглициннитрата (ДГН) [66].

- *Триглицинсульфат (ТГС)*.  $T_C = 319$ К. Имеет достаточно подвижную доменную структуру и зарегистрированный доменный вклад небольшой величины, исчезающий со временем [53, 63].

- *Диглициннитрат (ДГН)*.  $T_C = 206$ К. Кривая  $\varepsilon_C(T)$  имеет характерную форму, похожую на KDP, и указывающую на наличие доменного вклада в  $\varepsilon_C$  при  $T < 206$  К (рис.1.40) [64, 65, 66].

- *Диметил аммоний алюминий сульфат гексагидрат (DMAAS)*.  $T_C = 150$ К.  $NH_2(CH_3)_2 Al(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ . Имеет в структуре водородные связи N-H...O.. Аномалия, похожая на эффект «замораживания» наблюдается при  $T = 111 \pm 3$  К. [67]

• Литий таллий тартрат (LTT)  
 $\text{LiTiC}_4\text{H}_4\text{O}_6$ .  $T_C = 11\text{K}$ .

Имеет высокоподвижную доменную структуру, при весьма низкой температуре перехода (рис. 1.41). В структуре присутствуют водородные связи  $\text{OH}\dots\text{O}$ . [53, 64, 68]

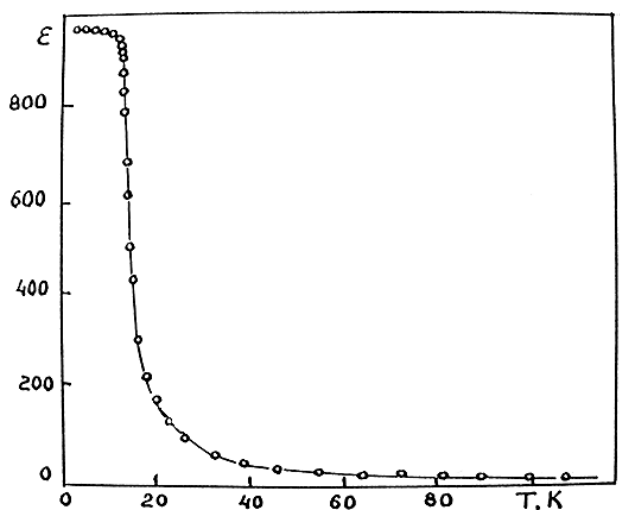


Рис. 1.41. Температурная зависимость диэлектрической проницаемости монокристалла литий таллий –тартрата (LTT) [53].

По-видимому, доменный вклад существует во многих сегнетоэлектриках, но из-за быстрой стабилизации доменной структуры практически незаметен [53]. Однако, из всех известных сегнетоэлектриков, в кристаллах группы KDP доменный вклад наиболее значителен по величине и ярко выражен по форме, и ни в одном сегнетоэлектрике не проявляются такие сильные эффекты, связанные с доменной структурой, как в кристаллах KDP.

Обращает на себя внимание, что доменный вклад присутствует, в основном, в тех сегнетоэлектриках, где фазовый переход и, соответственно, сегнетоэлектрическая область, находятся в области достаточно низких температур. Возможно, наличие доменного вклада, то есть, большая подвижность доменных стенок, может проявляться только при данном условии.

### **1.3.4. Доменный вклад в диэлектрическую проницаемость.**

#### **Аномальное поведение $\varepsilon_c$ и $\operatorname{tg} \delta$ .**

Как было сказано в предыдущем параграфе в кристаллах KDP, ниже точки Кюри диэлектрическая проницаемость имеет аномально высокие значения в довольно широком интервале температур (порядка нескольких десятков градусов), затем она при определенной температуре резко падает до малых значений, предсказанных феноменологической теорией.

С самого первого изучения в работе [69] вопроса о причинах аномального поведения диэлектрических свойств KDP было высказано предположение, что за данное поведение ответственна доменная структура, и что основной вклад в диэлектрическую проницаемость ниже точки Кюри дает обратимое движение доменных стенок.

То, что высокие значения диэлектрической проницаемости коррелируют с наличием доменов и обусловлены микросмещениями доменных границ, позже было показано экспериментально [30].

Из-за высокой подвижности, доменные стенки осциллируют около своих равновесных положений даже в слабом электрическом поле. Благодаря реориентации спонтанной поляризации, которая появляется в определенном объеме около доменной стенки, ориентационная поляризация кристалла увеличивается на величину:  $\Delta P_{\text{DOM}} = 2P_s \Delta V$ , где  $\Delta V$  – изменение объема доменов одного знака за счет доменов другого знака, пропорциональное произведению общей площади доменных стенок и величины смещения доменной стенки от своего равновесного положения.

Таким образом, смещаясь во внешнем поле, доменные границы осуществляют переполяризацию кристалла и увеличивают диэлектрическую проницаемость на величину [40]

$$\varepsilon_{\text{DOM}} = \frac{4\pi\Delta P_{\text{dom}}}{E}$$

Хотя все авторы сходятся во мнении, что аномальное «плато» обусловлено движением доменных стенок, точный механизм этого движения и причина такого поведения доменной структуры в кристаллах KDP не вполне ясна до настоящего времени. Высказывается предположение, что оно может быть следствием самой природы  $180^\circ$ -ной доменной стенки, и аномальная подвижность доменных стенок обусловлена динамикой протонной подсистемы, связанная с туннелированием протонов на водородных связях (см. § 1.2).

Накамура показал [54], что аномальная величина диэлектрической проницаемости ниже  $T_C$  сопровождается аномальной упругой мягкостью кристалла в этой области. Спонтанное тепловое движение стенок приводит к размягчению кристалла, что делает и диэлектрическую проницаемость и упругую податливость аномально большими ниже  $T_C$ .

Из приведенных выше данных следует, что 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 -  $\varepsilon_{\text{DOM}}$  - с доменной структурой и подвижностью доменных стенок [31]:

$$\varepsilon_{\text{FERRO}} = \varepsilon_{\text{MONO}} + \varepsilon_{\text{DOM}}$$

**1. Вклад монодоменного кристалла ( $\varepsilon_{\text{MONO}}$ ).** Диэлектрическая постоянная монодоменного кристалла в сегнетофазе может быть рассчитана из рассмотрения термодинамического потенциала в теории Ландау:

$$\Phi = \Phi_0 + \frac{A}{2}(T - T_0)P^2 + \frac{B}{4}P^4 + \frac{C}{6}P^6 + \dots, \\ (A, C > 0, B < 0),$$

и описывается ниже  $T_C$ , как и в парафазе, законом Кюри-Вейса

$$\frac{1}{\varepsilon_{\text{PARA}}} \sim A(T - T_0), \quad \frac{1}{\varepsilon_{\text{FERRO, MONO}}} \sim 4A(T_0 - T)$$

Соответствующее поведение  $\frac{1}{\varepsilon_c}$  показано на рис.1.35 (пунктирная линия).

Эксперимент обнаруживает, что коэффициент наклона зависимости

$\frac{1}{\varepsilon_{\text{FERRO, MONO}}}(T)$  может варьироваться от 2А до 5А в зависимости от величины

монодоменизирующего поля [31].

**2. Доменный вклад ( $\varepsilon_{\text{DOM}}$ )** обусловлен наличием доменов и дает наибольший вклад в полную диэлектрическую проницаемость в сегнетофазе. Схематически величина доменного вклада и его температурная зависимость показана на рис. 1.42 [31].



Доменный вклад не является термодинамически определяемой величиной, но, как установлено экспериментально, его значение пропорционально монодоменному вкладу с коэффициентом, зависящим от свойств доменной текстуры. Несколько градусов ниже  $T_c$  справедливо соотношение [33]:

$$\varepsilon_{\text{DOM}} \sim \varepsilon_{\text{MONO}}$$

Экспериментально было доказано, что при постоянной температуре наблюдается увеличение  $\varepsilon_c$  при увеличении количества доменов [33]. Позже было показано, что величина доменного вклада зависит в первую очередь не от количества доменов и стенок, а от суммарной площади последних. С помощью данных оптических наблюдений [31] установлено, что диэлектрическая проницаемость пропорциональна суммарной боковой площади доменных стенок  $S$ .  $\varepsilon'_c$  и  $\varepsilon''_c$  при постоянной температуре пропорциональны площади доменных стенок:  $\varepsilon'_c \sim S$ ;  $\varepsilon''_c \sim S$  [31]. Кроме плотности доменных стенок доменный вклад зависит от величины их подвижности.

В самом доменном вкладе можно условно различить 2 компоненты [31]:

1. компонента, обусловленная увеличением объема доменов за счет смещения стенок
2. компонента, появляющаяся из-за изменения структуры стенок.

Ниже определенной температуры движение доменных границ прекращается и доменный вклад исчезает,  $\varepsilon_C$  резко падает до «нормальных» значений ( $\varepsilon_{\text{MONO}}$ ). Данная температура получила [55] название **температуры «замораживания»** движения доменных стенок ( $T_F$ ). С поведением диэлектрической проницаемости коррелирует изменение тангенса диэлектрических потерь (рис 1. 43): в области резкого спада  $\varepsilon_C$  имеет место максимум  $\text{tg} \delta$ , который, как установлено, имеет доменную природу и связан с релаксационным поведением доменных стенок [49, 50]. Экспериментально температуру  $T_F$  принято определять по максимуму  $\text{tg} \delta$ .

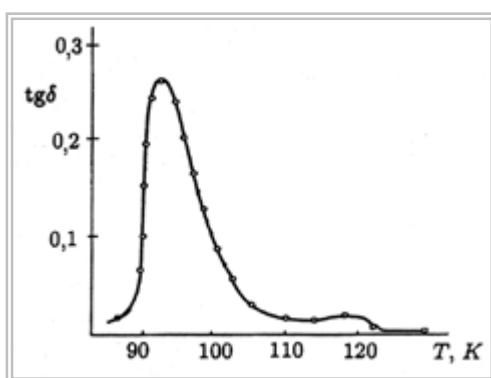


Рис. 1.43. Температурная зависимость тангенса угла диэлектрических потерь кристалла KDP в сегнетоэлектрической фазе

Величина  $\text{tg} \delta$  в сегнетофазе вдали от максимума составляет порядок  $10^{-2}$ , что в 10 раз больше, чем в парафазе. В максимуме  $\text{tg} \delta$  имеет значения порядка 0.3-0.9. Ниже температуры «замораживания»  $\text{tg} \delta$  резко убывает и достигает значений, нормальных для полярной фазы.

Также как и  $\varepsilon_C$ ,  $\text{tg} \delta$  зависит от подвижности доменных стенок, их числа и амплитуды смещения. При резком уменьшении подвижности доменных стенок возрастает также и внутреннее трение [70].

Максимум  $\text{tg} \delta$  возникает из-за резкого уменьшения подвижности доменных границ с последующим замораживанием и выключением благодаря этому большого их числа из процесса смещений.

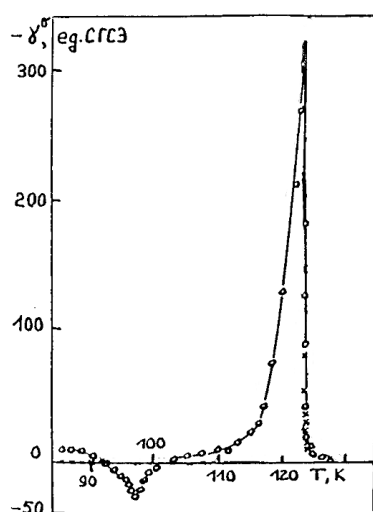


Рис. 1.44. Температурная зависимость пирокоэффициента [53]

Перестройка доменной структуры при температуре замораживания подтверждается поведением пирокоэффициента и внутреннего трения [23, 70], которые кроме аномалии в  $T_C$  имеют дополнительный максимум при температуре  $T_F$  (рис. 144-1.45) [50, 71]. Появление аномалии пирокоэффициента, характеризующего изменение поляризации, и внутреннего трения, которое

чувствительно к структурной перестройке, малым деформациям, связанным с движением атомов, доказывает, что при температуре  $T_F$  происходит определенная трансформация структуры доменов. Также в области  $T_F$  наблюдаются аномалии пьезомодуля  $d_{36}$ , упругих коэффициентов  $S_{66}$ ,  $C_{66}$  [71] затухания ультразвука, времен релаксации ЭПР, ЯМР.

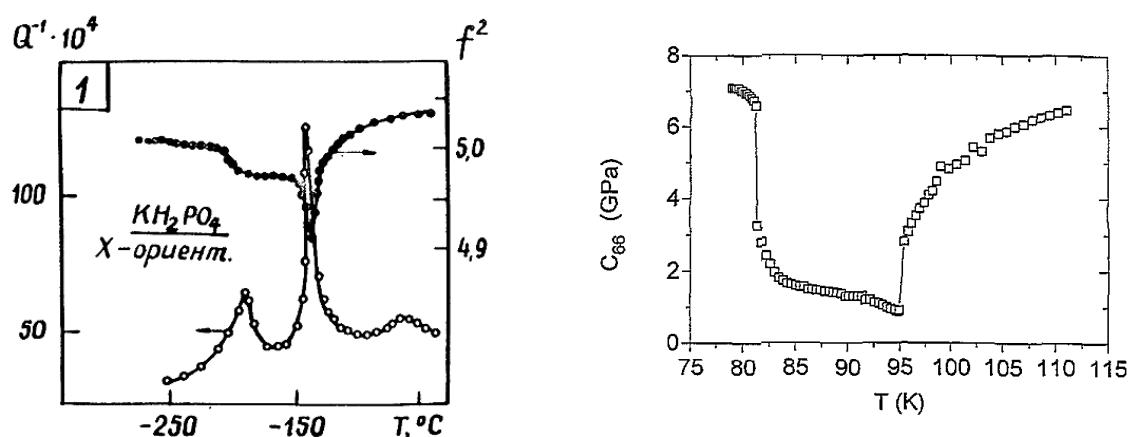


Рис. 1.45. Температурная зависимость коэффициента внутреннего трения  $Q^{-1}$  KDP [70] и упругой постоянной  $C_{66}$  в KDP [72].

В следующем параграфе будут рассмотрены модели, предложенные для объяснения эффекта «замораживания», происходящего при низких температурах и соответствующие возможные причины, приводящие к аномальному поведению доменной структуры в KDP.

### **1.3.5. Природа эффекта «замораживания» доменной структуры**

Природа эффекта замораживания доменной структуры – резкого снижения диэлектрической проницаемости после аномально высоких значений в области «плато» – рассматривалась в ряде работ и продолжает привлекать внимание и в настоящее время. Эффект замораживания является универсальным для всей группы кристаллов KDP, не имея аналогов в других одноосных водородосодержащих сегнетоэлектриках [49].

Калориметрические исследования вплоть до гелиевых температур не обнаружили, что аномалия при  $T_F$  является объемным структурным фазовым переходом [73, 74], также и оптические наблюдения показали, что домены и доменные стенки продолжают существовать при температуре меньшей  $T_F$  [31].

Эксперимент показывает, что температура замораживания  $T_F$  не строго фиксирована и зависит не только от температуры фазового перехода, но и от состояния реальной доменной структуры, которая, в свою очередь, зависит от ряда факторов: условий эксперимента, внешних воздействий, дефектов и примесей [49, 50]. Наиболее важные экспериментальные факты об эффекте замораживания сводятся к следующему: [31]:

- в области  $T_F$  наблюдаются многочисленные аномалии физических свойств: диэлектрической проницаемости, пирозлектрического коэффициента, внутреннего трения, удельного сопротивления, упругих коэффициентов и т.д.
- при  $T < T_F$  происходит увеличение коэрцитивного поля, определяемого по петлям гистерезиса.
- $T_F$  уменьшается при увеличении амплитуды переменного измерительного поля, при приложении постоянного поля, при увеличении толщины образца, с увеличением концентрации введенных примесей.

Большинство авторов связывают эффект замораживания с исчезновением доменного вклада за счет резкого уменьшения подвижности доменных стенок. Причина последнего является предметом дискуссий, и в литературе до сих пор нет единой точки зрения на природу данного явления. Ниже мы рассмотрим основные модели, разработанные для объяснения эффекта. Каждая из предложенных моделей успешно объясняет отдельные экспериментальные факты, но испытывает затруднения при попытке описания всех явлений, сопутствующих этому феномену. В конце параграфа будут подведены итоги рассмотрения всех моделей.

### **а) Модель Борнареля [30-31]**

В данной модели высказано предположение об упругой природе эффекта замораживания. С помощью оптических наблюдений продемонстрировано, что на концах доменов, там, где доменная граница выходит из плоскостей (100) и (010), существует множество краевых дислокаций. Подвижность этих дислокаций при продольном движении конца домена и определяет общую способность доменных границ к смещению. Конец домена, на котором существует квазидислокация, взаимодействуя с механическими дефектами, может увеличить или уменьшить скорость движения доменного конца. При этом существует критическая сдвиговая деформация  $\sigma$ , необходимая для движения концов доменов, которая уменьшается с увеличением температуры и исчезает при  $T_C$ .

Температуре замораживания  $T_F$  соответствует температура, при которой критическая сдвиговая деформация  $\sigma$  становится равной деформации, вызванной внешним переменным полем  $F_A$ . То есть, при  $\sigma < F_A$  домены свободны для движения, при  $\sigma > F_A$  домены заморожены.

В модели предполагается жесткая корреляция между продольными движениями концов доменов и боковыми смещениями границ (см. §1.2.3 рис.1.28). Микроскопическое исследование показало, что при  $T_F$  концы доменов прекращают продольные движения, пиннигуя доменные стенки на краевых дислокациях. Это приводит к взаимодействию между продольными вибрациями концов доменов и боковыми движениями доменных стенок, что приводит к уменьшению последних, и, следовательно, к резкому падению подвижности доменных стенок и диэлектрической проницаемости.

Результаты данных оптических наблюдений были подтверждены в работе [75], в которой на примере кристалла CDP изучены характеры низкочастотных (НЧ) и высокочастотных (ВЧ) диэлектрических спектров, и установлено, что они типичны для обратимого движения доменных стенок. Анализ спектров позволили сделать авторам вывод, что ВЧ-область дисперсии в CDP обусловлена боковыми движениями доменных стенок, тогда как НЧ-часть – торцевыми движениями доменов. Предполагается, что выключение соответствующей части релаксационного механизма (ВЧ область) происходит в точке замораживания.

Модель Борнареля наглядно объясняет зависимость температуры «замораживания» от амплитуды измерительного поля: при большем поле домены могут вибрировать и при меньших температурах, однако согласно этой модели  $T_F \rightarrow T_C$  при нулевой амплитуде поля, что не было подтверждено экспериментально при измерении диэлектрической проницаемости методом тепловых шумов [76].

## б) Модель Курамoto-Накамура [77]

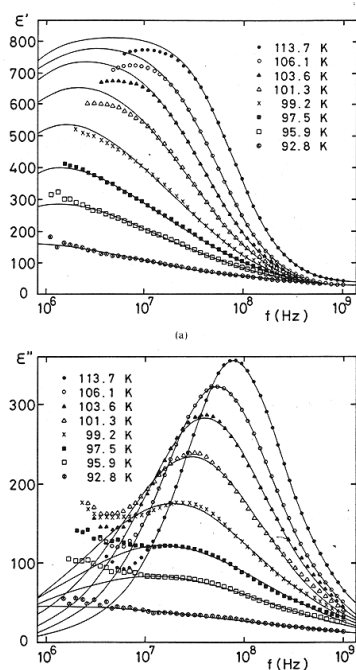


Рис. 1.46.  
Релаксационная  
дисперсия диэ-  
лектрической про-  
ницаемости в области  
«плато».

Группой Курамoto и Накамуры были проведены частотные измерения комплексной диэлектрической проницаемости кристаллов группы KDP в диапазоне частот  $10^2$ – $10^9$  Гц, на основе которых был проведен анализ характера дисперсии  $\epsilon$  и исследовано ее изменение с температурой.

Авторы интерпретируют явление замораживания как результат наложения двух типов дисперсий: резонансной на частотах  $10^5$  Гц, которая зависит от размеров образца, доменной текстуры и связана с пьезоэффектом, и обнаруженной релаксационной дисперсии на частотах порядка  $10^8$  Гц, которая связана с реориентацией структурных элементов на доменной стенке (рис. 1.46).

В результате феноменологического описания высокочастотной релаксационной дисперсии было установлено, что время релаксации резко возрастает при приближении к температуре «замораживания» и при  $T_F$  стремится к бесконечности (рис.1.47), при этом подчиняется закону Вогель-Фульчера:

$$\tau = \tau_0 \exp\left(\frac{E_a}{T - T_0}\right)$$

где  $T_0$  – температура

Вогель-Фульчера, при которой  $\tau \rightarrow \infty$ ;  $E_a$  – энергия активации.

В результате увеличения  $\tau$  релаксационная дисперсия смещается к низким частотам (рис. 1.46), и при понижении температуры до  $T_F$  релаксационная дисперсия оказывается ниже частоты пьезоэлектрического резонанса, что значительно уменьшает диэлектрическую проницаемость (рис 1.46). Таким образом, аномальное увеличение времени релаксации связано с эффектом «замораживания».

Для объяснения природы релаксационной дисперсии и причины увеличения времени релаксации была предложена модель, согласно которой дисперсия обусловлена существованием дипольной переориентации, которая имеет место около доменной стенки. Реориентация диполей может иметь место в определенной микроскопической области (двумерном кластере) и может быть связана, например, с локальными атомными смещениями на доменной стенке. При  $T=T_F$  время релаксации дипольной переориентации резко

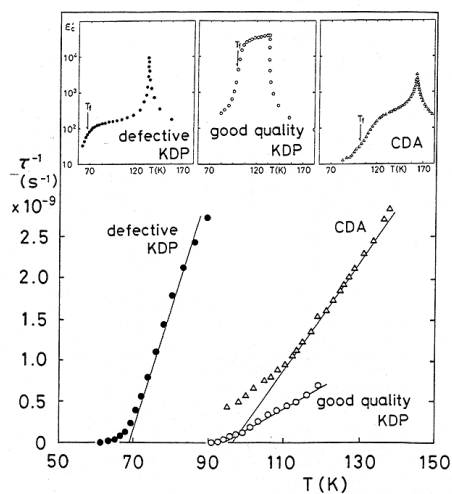


Рис. 1.47. Температурные  
зависимости обратных времен  
релаксации в области  
«замораживания» для  
Различных кристаллов KDP  
На врезках: зависимости  $\epsilon_c(T)$

возрастает и стремится к бесконечности, при этом конфигурационная энтропия диполей становится меньше критического значения, необходимого для переориентации.

Важно отметить, что в данной модели для наличия дипольной переориентации требуется некоторый беспорядок в протонной конфигурации, поэтому дипольная переориентация прекращается при достижении полного упорядочения протонов. Таким образом, переориентация диполей существует только при наличии перескоков протонов вдоль водородных связей, а когда они прекращаются – дипольная переориентация прекращается.

Исходя из данной модели предложена следующая картина, происходящая в сегнето-электрической области KDP: при  $T_F < T < T_C$  происходит тепловое движение доменных границ связанное с дипольной переориентацией двумерных кластеров вблизи доменных границ, что смягчает кристалл и определяет большие значения диэлектрической проницаемости в области «плато». При  $T_F$  из-за резкого увеличения времени релаксации дипольной переориентации, ответственной за релаксационную дисперсию, тепловое движение подавляется, и при  $T < T_F$  домены не вносят вклад в размягчение кристалла, а диэлектрическая проницаемость резко понижается, достигая малых значений.

#### **б) Модель Федосова-Сидоркина [40- 41, 46- 47, 49]**

Идея модели, предложенной Федосовым и Сидоркиным [41], и далее детально разработанной Сидоркиным [40, 46], состоит в том, что доменная граница при своем движении преодолевает энергетический барьер, величина которого резко возрастает при температуре замораживания. Причиной последнего, как следует из микроскопического анализа, является изменение конфигурации доменной стенки.

Вследствие периодичности кристалла, структура и, как следствие, энергия доменной стенки при движении также изменяется периодически. По результатам микроскопического рассмотрения структуры доменных границ была выявлена координатная зависимость энергии доменных границ, наличие которой связано с неэквивалентностью различных положений доменной границы в дискретной решетке. Смещение центра доменной стенки на половину межатомного расстояния качественно меняет симметрию относительного расположения атомов и связанных с ними дипольных моментов в доменной границе. В соответствии с этим может различаться и энергия соответствующих конфигураций доменной стенки, что приводит к периодическому решеточному рельефу для доменной стенки.

Геометрическое рассмотрение показывает, что форма переходного слоя между двумя 180- доменами противоположной ориентации может иметь два качественно различных типа (рис. 1.48):

1 тип ( $\uparrow 0 \downarrow$ ), плоскость симметрии границы совпадает с атомной плоскостью кристалла, середина граничного слоя характеризуется средним значением параметра порядка  $\langle z \rangle$ , равным нулю.

2 тип ( $\uparrow\downarrow$ ), плоскость симметрии границы находится посередине элементарной ячейки.

(стрелка или ноль отвечает значениям поляризации в определенной ячейке)  
Середина граничного слоя в конфигурации 1 представляет собой квазидвумерный слой параэлектрической фазы, находящийся из-за асимметрии окружения в нулевом эффективном поле соседей.

Этим двум конфигурациям доменной стенки соответствует разная поверхностная энергия. Та конфигурация, которая обладает наименьшей энергией, определена как равновесная («основная»), конфигурация с большей энергией – барьерная («седловая»). Какая из конфигураций является основной или седловой определяются конкретными силовыми взаимодействиями в кристалле.

Разница в энергиях между двумя конфигурациями доменной стенки представляет величину *решеточного потенциального барьера*  $V_0$ , который преодолевает стенка при своем движении  $V_0 = |\gamma_1 - \gamma_2|$ , где  $\gamma$  - энергия конфигурации.

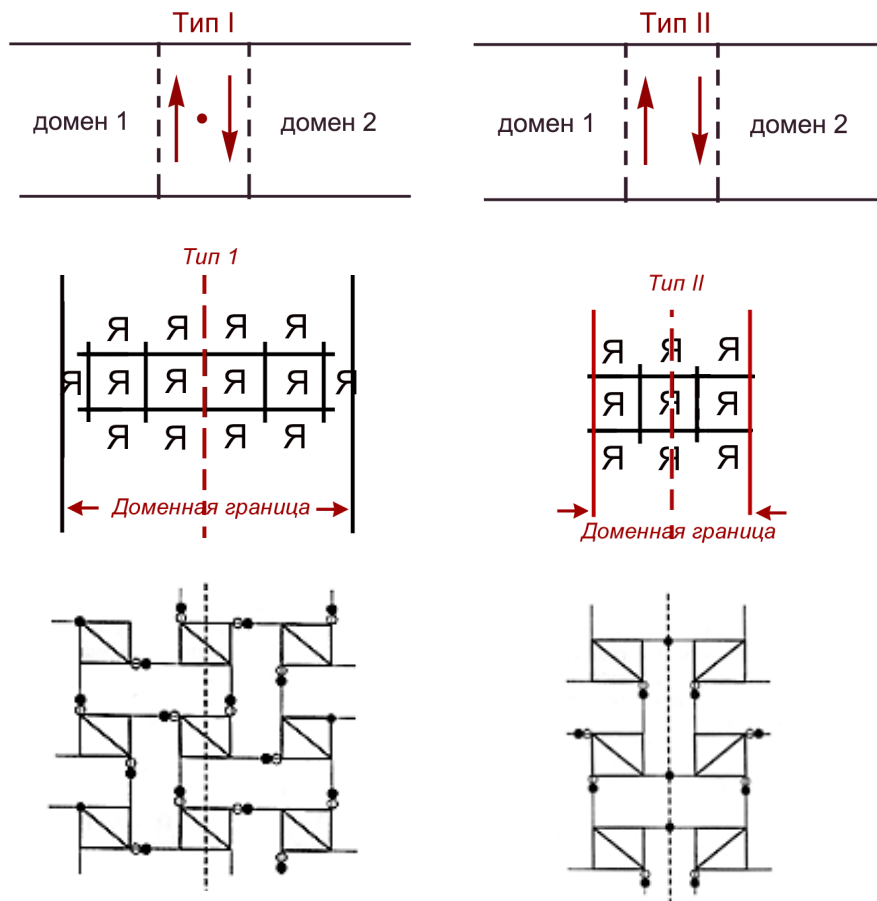


Рис. 1.48. Два типа конфигурации доменной границы в кристалле KDP. Штриховая линия – середина границы. «Я» - элементарная ячейка. [40]

Микроскопический расчет структуры и энергии конфигураций показывает, что величина энергетического барьера  $V_0$  существенно зависит от температуры,

вследствие принципиального различия строения основной конфигурации доменной границы выше и ниже  $T_F$  (рис. 1.49).

**В интервале  $T_c > T > T_F$**  основной конфигурацией является тип 1. При этом энергии двух конфигураций близки к друг другу и результирующий барьер очень мал (несколько сотых эрг/см<sup>2</sup>)\*. Малая величина этого барьера приводит к высокой подвижности доменных стенок. При понижении температуры до  $T_F$  величина  $V_0$  достигает минимума, что соответствует максимуму доменного вклада.

**При  $T = T_F$ ,** согласно расчетам модели, температурные зависимости энергии конфигураций  $\gamma_1$  и  $\gamma_2$  пересекаются, и при дальнейшем понижении температуры происходит структурная перестройка доменной границы, в результате которой основной конфигурацией ниже  $T_F$  становится конфигурация второго типа, при этом величина решеточного потенциального барьера возрастает по закону, который можно приблизительно аппроксимировать степенной зависимостью

$$V_0 = c\Delta T^n,$$

где  $\Delta T = T_F - T_0$  и индекс  $n > 1$ .

Поскольку в скорости бокового движения доменной стенки зависимость  $V_0(T)$  содержится в экспоненте [40], это вызывает резкое уменьшение ее подвижности и как следствие – выключение из процессов переполяризации – замораживание доменного вклада в диэлектрическую проницаемость.

Физическая причина смены конфигурации доменной границы может быть объяснена разной температурной зависимостью различных вкладов в поверхностную плотность энергии границы. Прямые вычисления показывают, что рост энергетического барьера в окрестности  $T_F$  связан с тенденцией середины граничного слоя с нулевым параметром порядка к упорядочению, что делает конфигурацию первого типа энергетически невыгодной. Как и трехмерный кристалл, этот слой парафазы имеет свою температуру упорядочения, которая из-за меньшего числа соседей должна быть меньше температуры упорядочения трехмерного кристалла. Исчезновение при  $T < T_F$  слоя парафазы в середине равновесной конфигурации доменной стенки сопровождается резким ростом энергетического барьера, что соответствует тому, что рост барьера связан с действительным запретом на доменную конфигурацию с нулевым параметром порядка в середине доменной границы.

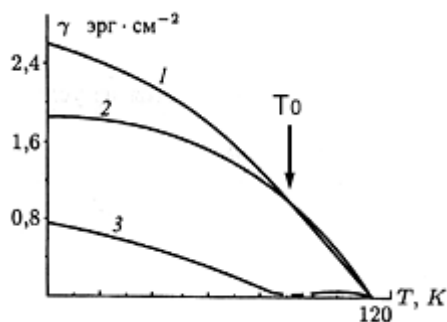


Рис. 1.49. Температурная зависимость энергии граничных конфигураций (1,2) и величины решеточного барьера (3) [40]

Таким образом, согласно данной модели, при  $T_F$  происходит структурная перестройка в доменной стенке, которую можно трактовать как

\* В кристаллах с менее подвижной доменной системой – на порядок больше.

своеобразное фазовое превращение в центральном слое доменной границы, характеризующееся определенной температурой.

Стоит заметить, что смена конфигураций доменных границ связана и с изменением их *ширины*. В области аномальных значений подвижности доменных границ их ширина больше размера элементарной ячейки  $\delta > a$  (в том числе за счет расширяющего действие туннелирования\*), при приближении к  $T_F$  доменная стенка, уменьшая свою ширину, становится особенно чувствительной к своему положению в кристаллической решетке. При понижении температуры сужение доменной стенки до размера элементарной ячейки  $\delta \sim a$ , сопровождается структурной перестройкой в границе и соответствует резкому росту энергетического барьера. Совпадение температуры замораживания с температурой, при которой ее толщина становится равной постоянной решетки, было обнаружено в экспериментах по анализу спектров рассеяния рентгеновских лучей [39]– см. §1.2.

Таким образом, согласно данной модели первопричина эффекта замораживания – сужение доменных границ с понижением температуры. А причина того, что различные факторы и воздействия изменяют величину  $T_F$  (см. §1.4) состоит в том, что они препятствуют или способствуют сужению доменной границы.

При рассмотрении данной модели авторами было отмечено, что основная причина наблюдения эффекта «замораживания» – *особое устройство доменной границы в KDP*. Структурная перестройка, в результате которой меняется тип основной конфигурации доменной границы, является довольно специфичным, не характерным для других типов доменной структуры явлением. Это и является, возможно, отличительной особенностью кристаллов группы KDP, приводящей к аномальному поведению диэлектрических свойств в сегнетоэлектрической фазе.

#### г) Модель Шмидта [74]

Шмидт рассматривает эффект замораживания доменной структуры как *переход типа порядок-беспорядок в доменной стенке*. Теоретическое рассмотрение позволило автору сделать предположение, что доменная стенка изменяется от широкой и шероховатой в области плато до плоской и тонкой при низких температурах ниже  $T_F$ . При температуре  $T_F$  упорядочение протонов приводит к выравниванию доменной стенки, делая невыгодным индивидуальным протонам двигаться из одного потенциального минимума в другой, и не позволяя таким образом двигаться стенке. Когда стенка становится плоской, протоны перестают совершать перескоки, и тем самым перестают менять направление поляризации в доменах. Упорядочение протонов может быть индуцировано локальным взаимодействием между протонами, как одной, так и соседних водородных связей.

---

\* Наличие туннелирующего движения протонов приводит к уширению доменной границы и вдвое снижает величину энергетического барьера [46].

Таким образом, в данной модели предполагается изменение структуры доменной стенки и наличие температурной зависимости ее подвижности. А температурная зависимость мобильности доменных стенок и, следовательно, доменного вклада в диэлектрическую проницаемость есть следствие температурной зависимости частоты перескоков протонов между потенциальными минимумами (частоты туннелирования).

---

С изложенной выше моделью согласуются предположения, высказанные в [64, 71 и 78]. По мнению авторов, первопричина аномальных явлений в KDP – особенность строения водородной связи и температурная зависимость динамики протона в двухминимумном потенциальном рельефе водородной связи. Аномалии диэлектрических свойств и эффект замораживания доменной структуры связаны с перестройкой протонной подсистемы при уменьшении температуры и соответствующей реакцией подсистемы доменов.

Согласно данному представлению, при температуре  $T_F$  происходит замораживание протонов в одном из минимумов водородной связи, в результате чего прекращаются протонные осцилляции, доменные стенки прекращают свои смещения, их подвижность резко падает, и в результате мы наблюдаем резкое уменьшение доменного вклада и полной диэлектрической проницаемости. Таким образом, причиной аномальных явлений в KDP являются особенности протонной подсистемы, а именно, наличие в структуре кристалла коротких водородных связей и зависимость динамики протонов от температуры, которая обусловлена различием энергетических уровней в двухминимумном потенциале связи.

Явление замораживания интерпретируется авторами и с феноменологической точки зрения, предполагается наличие в кристаллах KDP *легкой мобильной подсистемы*, которая взаимодействует с каркасом тяжелых атомов. В рамках этого подхода фазовый переход в KDP рассматривается как переход в *двухподрешеточной системе*. При  $T_C$  происходит упорядочение каркаса тяжелых атомов, а затем при  $T_F$  происходит *доупорядочение протонной подсистемы*, которое может являться ещё одним фазовым переходом без изменения симметрии кристаллической решетки. В рамках этого теоретического подхода предложена феноменологическая модель *изоструктурного фазового перехода* внутри низкосимметричной фазы [78], в которой термодинамическое поведение допускает объяснение существования «плато» диэлектрической проницаемости и его эволюцию.

---

Подводя итог рассмотрения различных моделей формирования аномальных диэлектрических свойств можно сделать следующие выводы:

- аномально-высокая величина диэлектрической проницаемости в сегнетоэлектрической фазе обусловлена большой подвижностью доменных стенок, которая является следствием особенности строения кристалла KDP, и может быть связана, в том числе, с динамикой протонной подсистемы.
- многочисленные аномалии (диэлектрической проницаемости, коэрцитивного поля, удельного сопротивления, пьезоэлектрического коэффициента, внутреннего трения, упругих коэффициентов и т.д.), наблюдаемые при температуре  $T_F$ , не позволяют объяснять феномен «замораживания» только лишь на уровне прекращения движения доменных стенок. Скорее всего, за ним стоят изменения в определенной структурной подсистеме кристалла.
- феномен «замораживания» доменной структуры во всех рассмотренных моделях имеет микроскопическое происхождение и связан с особенностями строения доменных стенок кристаллов KDP. При этом, процессы происходящие в стенке видятся авторам несколько различными: в модели Сидоркина [40] при  $T_F$  изменяется конфигурация стенки, у Борнареля [30] изменяются упругие свойства конца доменной стенки, у Накамура [54] прекращают переориентацию дипольные кластеры в доменной стенке, у Шмидта [74] – изменяется структура стенки.
- следует отметить, что различные модели, описывающие эффект «замораживания», не противоречат, а дополняют друг друга и описывают стороны одного и того же физического явления.

Обращает на себя внимание то, что в четырех из пяти моделей изначальная причина эффекта сводится к поведению протонной подсистемы. В модели Накамура при  $T_F$  происходит прекращение дипольной переориентации из-за исчезновения протонного беспорядка. У Сидоркина – сужение доменных границ из-за прекращения туннелирования протонов. Шмидт и другие авторы прямо утверждают, что при  $T_F$  прекращаются перескоки протонов на водородных связях, которые окончательно упорядочиваются в одном из минимумов.

Предположение Шмидта о том, что доменная стенка становится плоской ниже  $T_F$  подтверждается оптическими экспериментами Борнареля [31], по которым сделан вывод, что при температуре меньшей  $T_F$  доменная стенка становится очень узкой (1-2 параметров решетки). Именно при этих размерах в модели Сидоркина происходит изменение основной конфигурации стенки, в результате которого она перестает двигаться. А поскольку ширина стенки связана с туннелированием (см. § 1.2.3.) – наличие туннелирования уширяет доменные стенки и снижает величину энергетического барьера между ними [40].

Предположение о том, что в  $T_F$  происходит прекращение перескоков протонов подтверждается нейтронографическими исследованиями Нелмса, согласно которым при понижении температуры от  $T_C$  до  $T_F$  происходит увеличение степени упорядочения протонов [3], (см. §1.1.2 и таблицу 1.3). Из данных таблицы 1.3. также видно, что в случае дейтерированного аналога, DKDP, упорядочение в 95% наступает уже при

$T - T_C = 10\text{K}$ , т.е. происходит быстрее. Это означает, что в случае замены протона на более тяжелый дейтерий осцилляции происходят гораздо труднее. Этим возможно объяснить практически отсутствие доменного вклада в диэлектрическую проницаемость и крайне малую подвижность доменных стенок в DKDP.

В итоге, объединив все представленное, можно изобразить картину происходящего при аномальном поведении KDP следующим образом:

- В интервале  $T_C < T < T_F$  происходят надбарьерные и туннельные осцилляции протонов вдоль водородной связи. Перескоки протонов из одного положения на водородной связи в другое - есть изменение направления поляризации в определенной области, а благодаря *коллективности и скоординированности* этого процесса происходит движение границ доменов. Из-за наличия туннелирования доменные стенки имеют большую ширину. Таким образом, высокая подвижность доменных стенок есть следствие массового переноса протонов на водородных связях, в том числе и за счет туннелирования.

- При температуре  $T_F$  происходит прекращение коллективных скоординированных осцилляций протонов, что приводит к уменьшению толщины доменной стенки, изменению ее конфигурации. В результате увеличивается барьер для движения стенок, что приводит к резкому уменьшению их подвижности. Возможные начальные причины эффекта «замораживания» – окончательное упорядочение протонов на водородных связях, прекращение их туннелирования, которое происходит при низких температурах. *Также можно предположить, что в  $T_F$  происходит прекращение не осцилляций протонов, а именно коллективности и скоординированности этого процесса.* В любом случае, в  $T_F$  происходит своего рода «доупорядочение» структуры, и в каком-то смысле температурный промежуток  $T_C - T_F$  можно рассматривать как «растянутый фазовый переход».

В конечном итоге можно заключить, что первопричина аномального доменного вклада в диэлектрическую проницаемость KDP – наличие в кристалле однородной сетки сильных водородных связей, а эффекта «замораживания» – прекращение коллективных осцилляций протонов при низкой температуре.

## **1.4 Влияние дефектов, внешних воздействий и условий на диэлектрические свойства**

С механизмом аномального поведения диэлектрических свойств в полярной фазе кристаллов KDP тесно связаны эффекты влияния примесей, внешних факторов и воздействий на диэлектрическую проницаемость и другие физические свойства. Особенно подвержены этому влиянию доменный вклад в  $\varepsilon_c$  и эффект «замораживания» доменных стенок – из-за высокой чувствительности доменной структуры кристалла. В этом направлении проводятся многочисленные экспериментальные и теоретические исследования.

Зависимости  $\varepsilon_c(T)$ ,  $\operatorname{tg} \delta(T)$  в работах разных авторов довольно сильно различаются как количественно, так и по форме. Это объясняется тем, что на величину диэлектрической проницаемости в области «плато» и значение температуры «замораживания» существенное влияние оказывают качество кристаллов, степень их дефектности, режимы измерения и внешние воздействия: амплитуда измерительного поля, наложение постоянных смещающих полей, диапазон измерительных частот. Также, характер доменного вклада изменяется при дейтерировании KDP и изоморфных ему кристаллов.

### ***1.4.1. Влияние изоморфных и изотопных замещений***

В кристаллах, изоморфных KDP, вид зависимости диэлектрической проницаемости от температуры в целом сходен с KDP. В сегнетофазе ниже  $T_c$  наблюдается аномальная область высоких значений диэлектрической проницаемости и последующий её резкий спад. Аномальные «плато» диэлектрической проницаемости наблюдаются в RDP, KDA, RDA, CDA, CDP

[10, 54, 56]. На рис.1.50, представлены зависимости  $\varepsilon_c(T)$  для RDP, CDA и CDP. Исследования диэлектрических свойств кристаллов группы KDP позволяют утверждать, что доменный вклад в различных подгруппах количественно различен - вклад динамики доменной структуры в величину диэлектрической проницаемости составляет ~90% в дигидрофосфатах и ~50 % в дигидроарсенатах, так что расположение кристаллов в порядке уменьшения подвижности доменных стенок имеет следующий вид: CDP-RDP-KDP-CDA-RDA-KDA [49, 50].

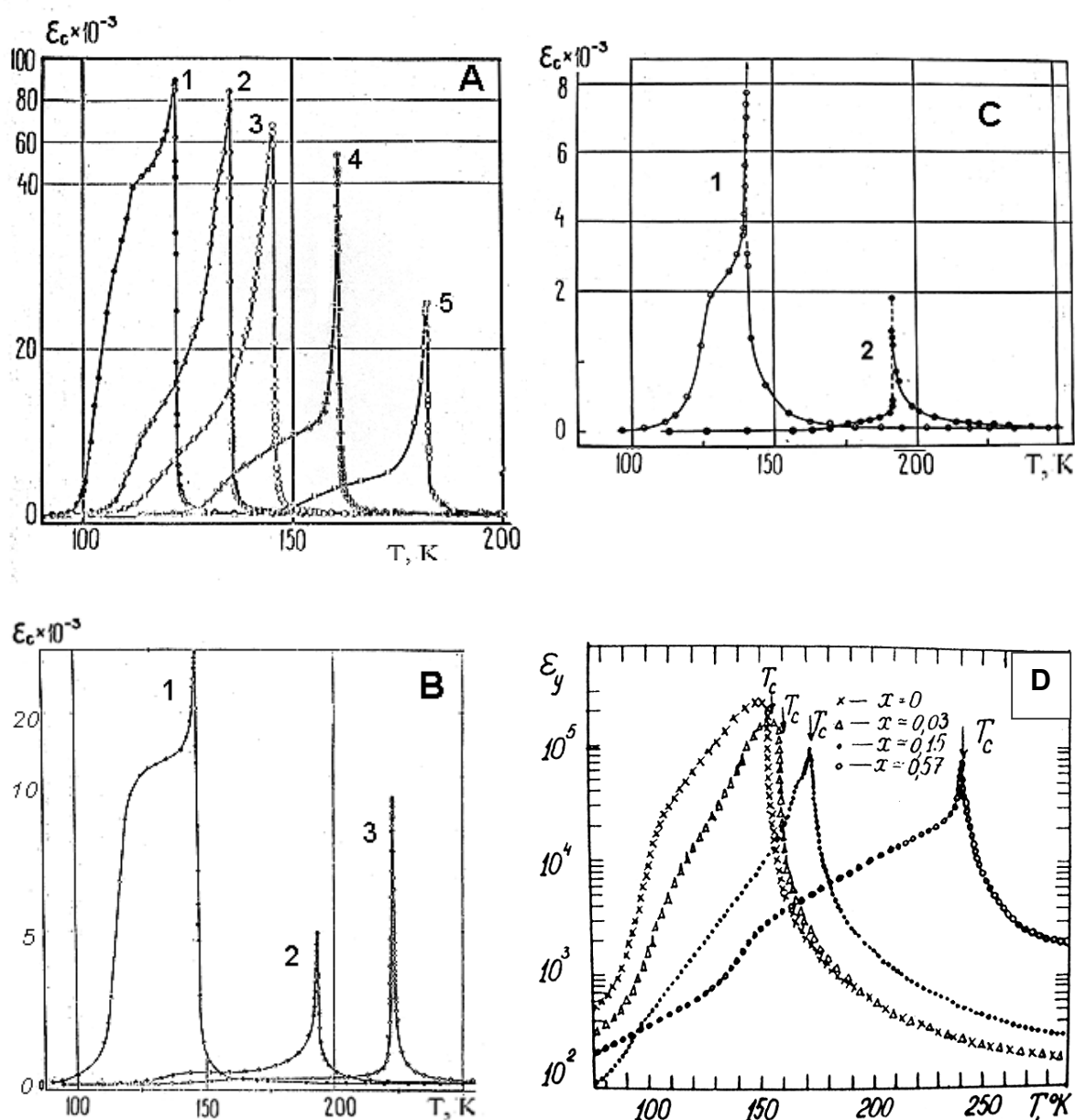


Рис. 1.50. Температурные зависимости диэлектрической проницаемости смешанных кристаллов  $M H_{2(1-x)} D_{2(x)} RO_4$  [56]

A: KDP-DKDP 1-  $x=0$ , 2-  $x=0.08$ , 3-  $x=0.17$ , 4-  $x=0.29$ , 5-  $x=0.46$

B: RDP-DRDP 1-  $x=0$ , 2-  $x=0.5$ , 3-  $x=0.8$

C: CDA-DCDA 1-  $x=0$ , 2-  $x=1$

D: CDP-DCDP 1-  $x=0$ , 2-  $x=0.03$ , 3-  $x=0.15$ , 4-  $x=0.57$  [10]

Среди всех изоморфов наибольший доменный вклад, сравнимый с KDP, наблюдается в CDP и RDP [49], и большинство экспериментальных данных по изучению аномальных диэлектрических свойств сходны для этих кристаллов.

Ситуация меняется в случае замены водорода на дейтерий. На рис.1.50(A) представлены экспериментальные зависимости диэлектрической проницаемости смешанных кристаллов KDP – DKDP с различным содержанием дейтерия ( $\text{KH}_{2(x)}\text{D}_{2(1-x)}\text{PO}_4$ ). По мере возрастания содержания дейтерия, в сегнетофазе происходит постепенное уменьшение доменного вклада и при максимальной концентрации - его исчезновение (рис.

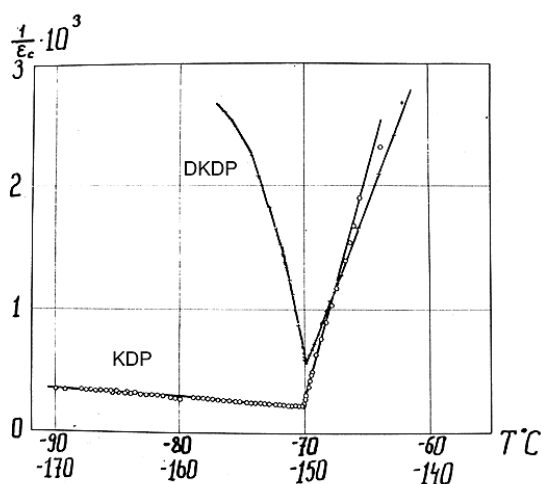


Рис. 1.51. Температурные зависимости обратной диэлектрической проницаемости для кристаллов KDP и DKDP [79]

1.51). Аналогичное поведение наблюдается в кристаллах RDP-DRDP, CDA-DCDA, CDP-DCDP (рис. 1.50).

Такая зависимость доменного вклада в диэлектрическую проницаемость от степени дейтерирования интерпретируется в рамках модели Сидоркина (см. §1.3.5) как зависимость подвижности доменных границ от их ширины: показано, что увеличение ширины, которое происходит за счет эффекта туннелирования, приводит к существенному росту подвижности

[40]; предполагается, что при дейтерировании доменный вклад исчезает из-за того, что в случае дейтронов эффекты туннелирования проявляются в значительно меньшей степени (см. §.1.2.3).

Отметим также, что при дейтерировании в системе KDP-DKDP возрастают признаки фазового перехода первого рода и фазовый переход в DKDP становится переходом чисто первого рода [79].

### 1.4.2. Влияние примесей простого состава

Динамические свойства доменной структуры кристаллов KDP сильно зависят от наличия в них дефектов различной природы, поэтому, внося в кристаллы примеси, удастся проследить изменение диэлектрических свойств, получить информацию о свойствах доменных стенок и характере их взаимодействия с дефектами кристаллической решетки [46, 50].

Примеси вызывают деформацию кристаллической решетки в своем ближайшем окружении и создают тем самым, вокруг себя определенное распределение механических напряжений [42]. При введении в растущий кристалл примесей возникает вопросы о месте расположении чужеродных атомов в матрице KDP и типом производимых ими дефектов. В соединениях с ионным типом связи, к которым относится KDP, примесные атомы могут занимать узлы, принадлежащие изовалентным атомам решетки: атомы металлов могут занимать катионные узлы, а атомы неметаллов – анионные. Небольшие по размеру атомы могут входить в междоузлия, в случае если их локализация несильно искажает решетку [80]. Если радиус атома примеси гораздо больше, чем у «материнских» атомов кристалла, то атом примеси предпочтет расположиться вблизи линии дислокации, в той области, где действуют локальные напряжения.

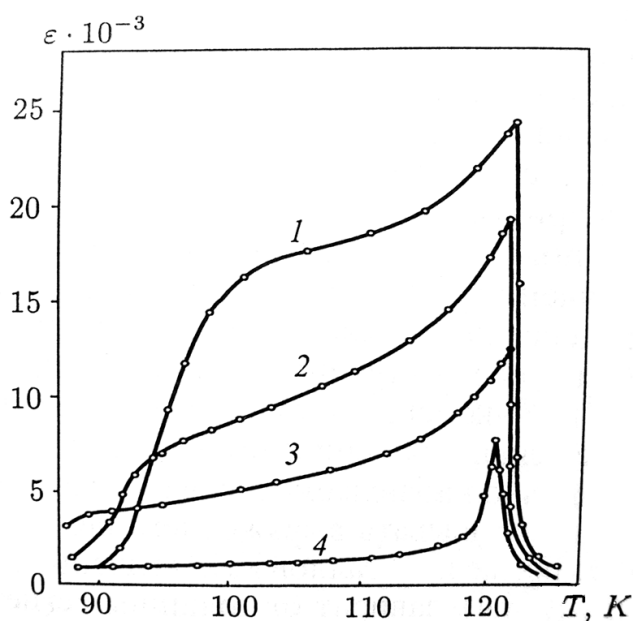


Рис. 1.52. Температурные зависимости диэлектрической проницаемости KDP с различным содержанием хрома [40, 82]  
1- чистый KDP  
2- KDP+ 0,0001 вес. %  $\text{Cr}^{3+}$  ( $10^{18} \text{ см}^{-3}$ )  
3- KDP+0,001 вес. %  $\text{Cr}^{3+}$  ( $10^{19} \text{ см}^{-3}$ )  
4- KDP+0,09 вес. %  $\text{Cr}^{3+}$  ( $10^{20} \text{ см}^{-3}$ )

Существенно, что время достижения термодинамического равновесия в дефектной системе может оказаться значительно больше соответствующего времени в совершенном кристалле и результаты эксперимента могут зависеть от продолжительности его проведения [81].

Наиболее полное исследование влияния примесей на диэлектрические свойства кристалла KDP, было проведено на примере ионов хрома  $\text{Cr}^{3+}$  [82]. Многочисленные эксперименты показали, что примеси оказывает существенное влияние на

диэлектрические свойства (рис. 1.52): точка Кюри сдвигается в сторону низких температур, максимум диэлектрической проницаемости в  $T_C$  заметно подавляется, доменный вклад в диэлектрическую проницаемость в области «плато» постепенно уменьшается с ростом концентрации примеси [50].

Эксперименты с добавлением ионов  $Mn^{3+}$  дают похожие результаты. В последнем случае измерение петель гистерезиса обнаружило их трансформацию, что может служить подтверждением наличия внутреннего смещающего поля в кристалле [50]

Результаты изучения влияния ионов хрома аналогичны результатам, полученным по влиянию примесей гидроокиси калия (KOH) [54]. Кристаллы с различной концентрацией дефектов имеют одинаковую

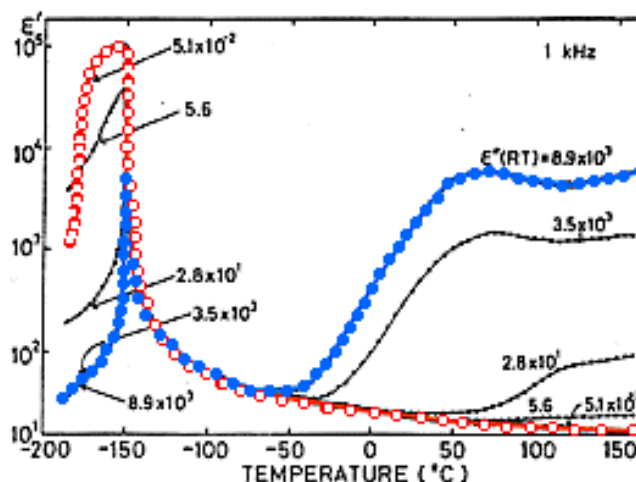


Рис. 1.53. Температурные зависимости диэлектрической проницаемости KDP с различным содержанием гидроокиси калия KOH [54]

- Максимально чистый кристалл
- Максимально дефектный кристалл

точку Кюри, величина  $\epsilon'$  максимум в  $T_C$  подавляется (рис. 1.53). Диэлектрическая проницаемость в полярной фазе становится значительно

меньше для образцов с большей концентрацией дефектов. При этом,  $\epsilon''$  приобретает большие значения при комнатной температуре, что является характерным показателем степени дефектности для образцов с примесями.

Исследование влияния примесей на физические свойства кристаллов KDP также проводилось в кристаллах со следующими допантами:

- $KDP+Fe^{3+}$ ,  $KDP+Se$  (селен),  $KDP+Tl^{2+}$  (таллий) – изучение электронно-спинового резонанса (ESR) [83].
- $KDP+KI$ ,  $KDP+NaI$ ,  $KDP+KBr$ ,  $KDP+NaBr$ , допированные золотом (Au) [84]. При исследовании проводимости данных кристаллов, выяснено, что при всех случаях допирования происходит увеличение электропроводности при комнатных температурах и соответствующие энергии активации.
- Также, в связи с исследованием механизма скоростного выращивания кристаллов KDP, в настоящее время проводятся многочисленные работы по

изучению влияния вхождения различных соединений на кристаллохимические свойства и адсорбционных механизмы кристаллов (см Гл. 2).

Всевозможные одноатомные и многоатомные примеси производят различные дефекты и напряжения в кристаллической матрице, которые оказывают влияние разной силы на физические свойства кристалла. Поэтому можно говорить о такой условной характеристике как «сила дефектов» [81]. При одинаковой концентрации одни дефекты оказываются «сильнее» других.

Влияние примесных дефектов на диэлектрические свойства в полярной фазе можно описать с единой точки зрения, исходя из рассмотрения динамики доменной структуры. При добавлении примесей, в кристаллической матрице образуются дефекты, которые в полярной фазе захватываются доменными стенками и в качестве стопоров закрепляют ее в определенных участках, таким образом тормозя ее движение (пининг доменных стенок). Из-за этого происходит уменьшение амплитуды смещений доменных стенок, часть их, вообще выключается из процессов смещений. И, как следствие уменьшения подвижности доменных стенок, наблюдается понижение доменного вклада в диэлектрическую проницаемость. Степень уменьшения подвижности доменных стенок подчиняется нескольким факторам – в зависимости от типа дефектов, их концентрации и подвижности, действуют различные механизмы закрепления как доменной стенки целиком, так и ее участков [46].

Наблюдаемое постепенное уменьшение доменного вклада в диэлектрическую проницаемость с ростом концентрации примеси, объясняется прямой зависимостью подвижности доменных стенок от степени их закрепления, которая растет с концентрацией дефектов. Теоретическое рассмотрение взаимодействия доменных стенок с дефектами, и сравнение с экспериментальными данными на примере примесей хрома, позволило сделать вывод, что величина диэлектрической проницаемости в области «плато» обратно пропорциональна первой степени объемной концентрации дефектов, закрепляющих стенки [46]. Заметное влияние примесей на свойства кристалла в случае малой их концентрации, показывает, что закрепление даже части доменных стенок приводит к существенному уменьшению общего доменного вклада в диэлектрическую проницаемость.

При этом необходимо учитывать, что наличие примесей в кристалле может изменить конфигурацию доменной структуры, что приводит к модификации диэлектрических свойств кристалла [31].

Наблюдаемое смещение точки Кюри в сторону низких температур при введении примесей согласуется с результатами общего теоретического рассмотрения поведения сегнетоэлектрических кристаллов с дефектами [81].

Интересна интерпретация зависимости температуры замораживания  $T_F$  от концентрации примесей: как показывают экспериментальные данные,  $T_F$  понижается с ростом концентрации примесей  $n$ . [31, 40]. Согласно модели Сидоркина (см. § 1.3.5) сдвиг  $T_F$  можно связать с уменьшением температуры структурной перестройки в «прогнутой» (отклоненной от равновесного положения в бездефектном кристалле) доменной границе. Все процессы, происходящие в доменной стенке, в том числе обуславливающие эффект замораживания, затруднены при наличии в дефектов [46]. Уменьшение  $T_F$  происходит из-за взаимодействия доменной границы с дефектами: захват доменной границы неподвижными дефектами приводит к деформации ее формы, в результате чего, хотя локально доменная граница остается узкой, ее эффективная ширина (с учетом прогибов) существенно возрастает [46, 85]. Поэтому температура, при которой ширина стенки становится порядка параметра решетки, и при которой происходит ее структурная перестройка, уменьшается. В простейшем случае закрепления границы на линейных дефектах, параллельных полярной оси, величина сдвига температуры «замораживания» зависит от концентрации следующим образом [85]:

$$\Delta T_F \sim n^{2/3}.$$

Сдвиг  $T_F$  можно объяснить также из рассмотрения релаксационного поведения диэлектрических потерь. При наличии в кристалле примесей диэлектрические потери связаны с релаксационным движением доменных стенок, взаимодействующих с точечными дефектами. При наличии дефектов происходит измельчение доменной структуры (уменьшение ширины доменов), что приводит к уменьшению времени релаксации доменных стенок, так как  $\tau$  прямо пропорционально квадрату ширины доменов [49]. Из-за уменьшения времени релаксации максимум диэлектрических потерь ( $T_F$ ), имеющий релаксационную доменную природу, сдвигается в сторону низких температур.

### 1.4.3. Воздействие радиации

Дефекты могут быть образованы в кристалле введением примесей в процессе выращивания, либо посредством воздействия на кристалл ионизирующей радиации. Исследования влияния  $\gamma$ -излучения, потоков электронов и нейтронов на диэлектрические свойства кристаллов KDP были проведены в [86-87], рентгеновских лучей – в [88]. Было показано, что электрическая поляризация кристаллов очень чувствительна ко всем видам радиации. Воздействие радиации при комнатных температурах приводит к созданию устойчивых радиационных дефектов, которые изменяют диэлектрические и пьезоэлектрические свойства водородосодержащих сегнетоэлектрических кристаллов в сегнетоэлектрической области даже при малых дозах.

При исследовании влияния  $\gamma$ -радиации  $\text{Co}^{60}$  (с энергией квантов 1-10 МэВ) на диэлектрические свойства [86] было обнаружено, что гамма-облучение приводит к изменению хода температурной кривой диэлектрической проницаемости даже при малых дозах (150-300 рентген). Во всем интервале ниже  $T_C$  происходит модификация уровня плато диэлектрической проницаемости, в области замораживания доменной структуры спад диэлектрической проницаемости в происходит более резко (рис. 1.54). Изменения величин температур  $T_C$  и  $T_F$  при этом не наблюдается. Изменение характера зависимостей связано с динамикой доменной структуры и обусловлено уменьшением подвижности стенок, которое вызвано закреплением участков доменных стенок точечными радиационными дефектами, уменьшающих амплитуду колебаний доменных границ. Основным эффектом, обуславливающим уменьшение движения доменных стенок, в данном

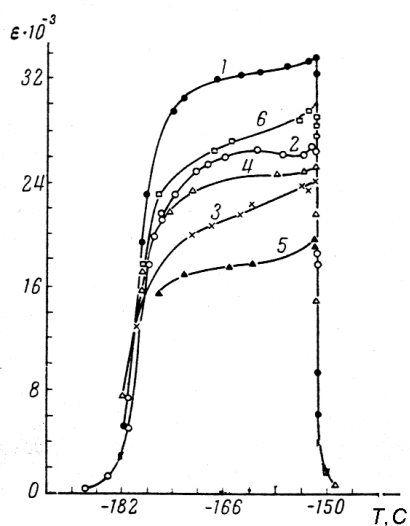


Рис. 1.54. Изменение диэлектрической проницаемости KDP при гамма-облучении [87]  
1 – отсутствие облучения  
2-6 – различные дозы облучения (1-120 Mr)

случае является, скорее всего, взаимодействие структурных точечных дефектов или их скоплений с доменными стенками, имеющее характер вязкого трения.

В [50] было показано, что тангенс угла диэлектрических потерь весьма чувствителен к радиации. При облучении происходит уменьшение максимума  $\text{tg } \delta$  и при  $T=T_F$ , а также появляется второй максимум  $\text{tg } \delta$  в интервале  $T_F < T < T_C$ , имеющий доменное происхождение и релаксационную природу.

Установлено, что радиационные дефекты, возникающие в кристаллах группы KDP при их облучении в параэлектрической фазе, являются устойчивыми во времени и обуславливают изменения диэлектрических свойств кристаллов в

сегнетоэлектрической фазе, которые зависят от дозы облучения  $D$ , мощности дозы  $N_D$   $\gamma$ -радиации, а также от исходной величины подвижности доменных стенок [50].

Анализ радиационных исследований показывает, что облучение в пара- и в сегнетофазе отличается по своему воздействию на свойства кристалла, вызывая появление двух различных типов дефектов. Низкотемпературное облучение кристаллов вызывает в кристалле появление относительно малоподвижных дефектов, к которым жестко прикреплены доменные стенки [50, 87]. Высокотемпературное облучение приводит к созданию мобильных дефектов [47]. Такими дефектами могут быть образующиеся радикалы  $(H_2PO_4)^{-2}$ , взаимодействия которых со стенками носит характер вязкого трения. При этом отмечается, что дефекты первого типа неустойчивы по температуре и при  $T \sim 190$  К могут превращаться в дефекты второго типа при понижении температуры [50].

Результаты облучения *электронами* качественно аналогичны облучению  $\gamma$ -лучами [50]. Как показано, облучение потоками быстрых электронов оказывает значительное влияние на свойства кристалла: резко изменяются температурные зависимости диэлектрической проницаемости, тангенса диэлектрических потерь, уменьшается точка Кюри, аномальное «плато» подавляется [50, 87]. Порождение большого количества мобильных дефектов в кристалле при облучении  $\gamma$ -лучами и потоками электронов может быть связано с их действием на протонные подрешетки и с повреждениями электронной подсистемы [50].

Влияние облучения потоком *быстрых нейтронов* отличается от  $\gamma$ -облучения:  $T_C$  смещается в сторону низких температур, аномалия диэлектрической проницаемости значительно уменьшается и приобретает вид острого пика, тангенс диэлектрических потерь подавляется [87]. Вероятно, такое поведение является результатом неупругих столкновений нейтронов с атомами решетки KDP, приводящих к образованию устойчивых дефектов во всех подрешетках. Облучение потоком нейтронов вызывает тяжелые повреждения кристалла, которые фиксируют доменные стенки. Дефекты, возникающие при этом облучении, связаны не только с нарушениями электронной подсистемы, но и со смещениями более тяжелых ионов [50].

Таким образом, экспериментально установлено, что при воздействии радиации существенно изменяются диэлектрические свойства - за счет порождения большого количества мобильных или стационарных дефектов, связанных либо с повреждениями протонной подсистемы, либо со смещениями тяжелых атомов. Однако, сложность трактовки экспериментов по влиянию радиационного облучения состоит в том, что природа возникающих дефектов точно не идентифицируется.

#### 1.4.4. Влияние внешнего электрического поля

При приложении вдоль сегнетоэлектрической оси постоянного электрического поля диэлектрическая проницаемость в полярной фазе KDP существенно изменяется. При малых полях ( $<1$  кВ/см) происходит постепенное уменьшение значений  $\epsilon_C$  в области «плато» по мере увеличения значения смещающего поля за счет снижения величины доменного вклада в диэлектрическую проницаемость (рис. 1.57-1.58). При больших полях ( $>1$ кВ/см), превышающих коэрцитивное, аномальное плато  $\epsilon_C$  исчезает, и зависимость диэлектрической проницаемости соответствует результатам, предсказанным феноменологической теорией (рис.1.55). При снятии смещающего поля диэлектрическая константа возвращается к большим значениям.

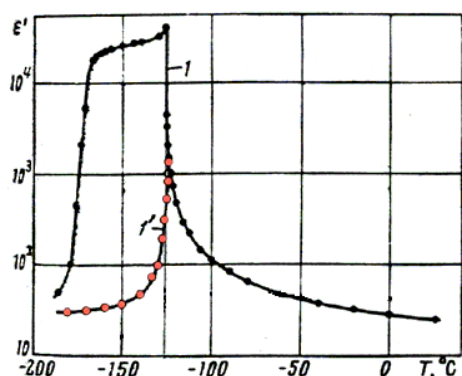


Рис. 1.55. Температурная зависимость диэлектрической проницаемости кристалла RDP в отсутствии и при приложении постоянного поля [55]  
1 –  $E_{dc} = 0$ , 1' –  $E_{dc} = 4.8$  кВ/см

Существенное уменьшение диэлектрической проницаемости при наличии постоянного смещающего поля объясняется воздействием поля на доменную структуру, снижающим вклад доменных эффектов за счет упрощения доменной текстуры и укрупнения доменов [55]. Прямыми оптическими наблюдениями показано, что при приложении поля диэлектрическая проницаемость уменьшается за счет уменьшения площади доменных стенок [50]. При больших смещающих полях ( $>1$  кВ/см) кристалл KDP становится монокристаллом [33, 36], и доменный вклад исчезает (рис. 1.55).

Факт отсутствия аномально высоких значений диэлектрической проницаемости для монокристалла является главным доказательством того, что за аномальное «плато»  $\epsilon_C$  ответственна доменная структура. Поэтому диэлектрическая проницаемость, измеренная при наложении сильного постоянного электрического поля, соответствует значениям  $\epsilon_C$  для монокристалла в этом поле.

Все эти факты позволили Борнарелю [31], проанализировав экспериментальные зависимости  $\epsilon_C$  при приложении постоянных полей различной величины, количественно

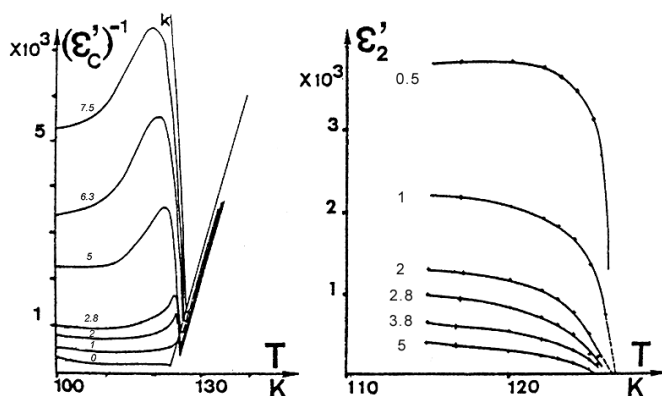


Рис. 1.56. Температурные зависимости обратной диэлектрической проницаемости и вычисленных значений доменного вклада в кристалле KDP при различных смещающих полях [31]. Поля – в кВ/см.

оценить величину доменного вклада в диэлектрическую проницаемость и его предположительную температурную зависимость при разных величинах  $E_{DC}$  (рис.1.56).

Интересно поведение диэлектрической проницаемости в окрестности точки Кюри. При приложении промежуточных полей, ниже температуры перехода отчетливо наблюдается острый локальный минимум диэлектрической проницаемости в узкой области около  $T_C$  (рис.1.57-1.58). При больших полях, когда доменный вклад подавлен полностью, минимума не наблюдается. Появление минимума объясняется тем, что вблизи  $T_C$ , где доменная структура особенно «мягка», воздействие даже

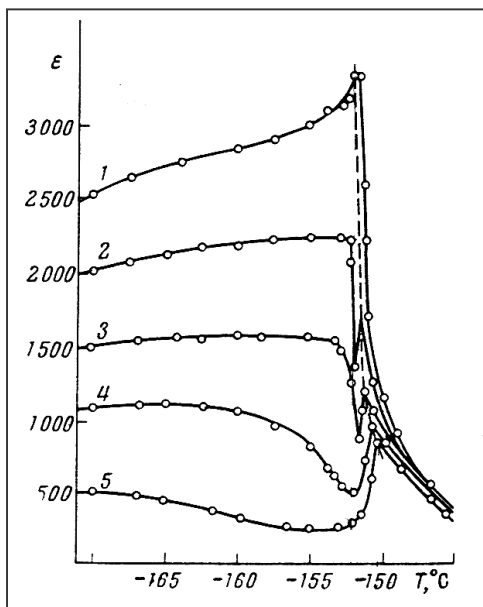


Рис. 1.57. Влияние смещающих полей на диэлектрическую проницаемость KDP в точке Кюри и области плато [60]  
1-  $E=0$ , 2-  $E=1,1$  кВ/см, 3-  $E=2$  кВ/см  
4-  $E=2,8$  кВ/см, 5-  $E=3,6$  кВ/см

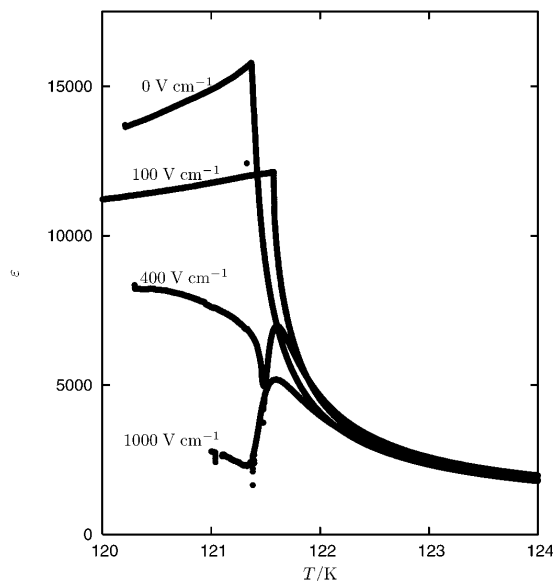


Рис. 1.58. Влияние смещающих полей на диэлектрическую проницаемость KDP в области фазового перехода, 0,1-1 кВ/см [89].

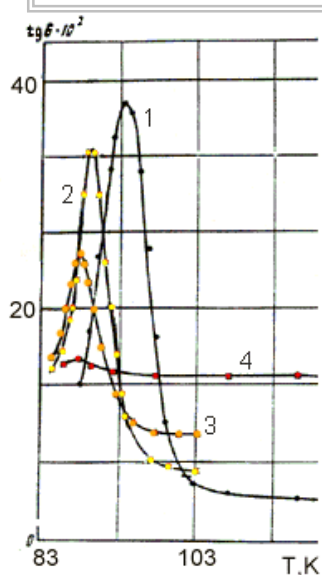


Рис. 1.59. Изменение максимума  $\text{tg} \delta$  в области «замораживания» при приложении смещающих полей [86]  
1-  $E=0$   
2-  $E=0,7$  кВ/см  
3-  $E=1,4$  кВ/см  
4-  $E=2,3$  кВ/см

малого постоянного поля приводит к частичной монодоменизации кристалла в узкой температурной области [49, 50]. По-видимому, ослабленные смещающим полем, регулярная доменная структура и доменный вклад в диэлектрическую проницаемость возникают в данных условиях при температурах ниже  $T_C$  - в точке локального минимума.

Постоянное смещающее поле оказывает влияние и на температуру замораживания доменной структуры, которая смещается в сторону более низких температур при приложении поля [49]. Это хорошо видно по температурной зависимости тангенса диэлектрических потерь (рис.1.59). При больших полях, когда

кристалл монодоменизируется, максимум  $\text{tg}\delta$ , соответствующий температуре замораживания, исчезает.

Таким образом, поведение диэлектрической проницаемости в области «плато» при приложении постоянного электрического поля, которое сопровождается монодоменизацией кристалла, является надежным подтверждением того, что, за аномальное поведение диэлектрических свойств в сегнетофазе кристалла KDP ответственна доменная структура.

#### **1.4.5. Зависимость от амплитуды измерительного поля и других условий эксперимента.**

Так как измерения диэлектрических свойств сегнетоэлектриков происходит в переменном электрическом поле, на получаемые значения диэлектрических величин может оказывать влияние величина измерительного поля.

Впервые зависимость диэлектрической проницаемости от амплитуды переменного поля  $E_{AC}$  была подробно изучена в работе [90] при исследовании кристаллов RDP. При разных значениях  $E_{AC}$  выше точки Кюри кривые практически совпадают друг с другом, при температурах ниже  $T_C$  в области «плато» диэлектрическая проницаемость имеет большую величину при большем поле и область спада диэлектрической проницаемости смещается в область низких температур. Тем самым было показано, что не существует фиксированной области замораживания доменных стенок, и аномально высокие значения диэлектрической проницаемости в области плато проявляются даже в очень слабых полях – вплоть до 0.03 В/см.

Такое же поведение диэлектрической проницаемости при изменении амплитуды поля было подтверждено для KDP [91]: с увеличением амплитуды происходит возрастание диэлектрической проницаемости в сегнетоэлектрической фазе, расширение области высоких значений диэлектрической проницаемости, сдвиг максимума тангенса в сторону низких температур (рис.1.60).

Оптическими наблюдениями установлено, что при изменении амплитуды поля доменная структура не изменяется, то есть не происходит большого изменения числа доменов и доменных стенок, как в случае приложения постоянного смещающего поля [31]. При увеличении амплитуды переменного поля скорее изменяются динамические характеристики

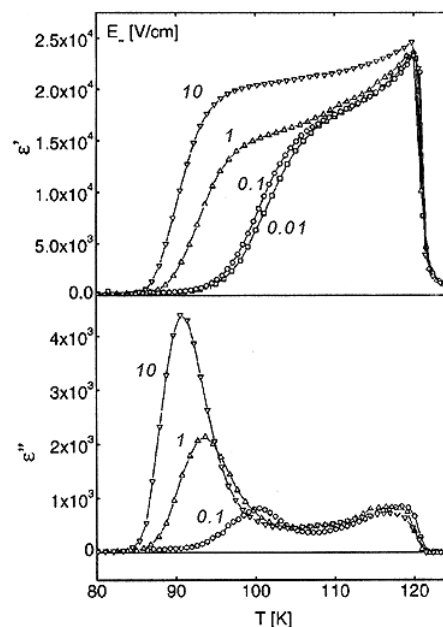


Рис.1.60 Температурная зависимость диэлектрической проницаемости и диэлектрических потерь KDP при разных амплитудах измерительного поля [92].

существующих доменов и стенок, трансформируется характер их смещения [50]. По-видимому, наблюдаемые эффекты при росте амплитуды поля происходят за счет увеличения подвижности и амплитуды смещений доменных стенок и количества стенок, участвующих в этих смещениях [91]. Вероятно, при больших амплитудах становится возможным отрыв части доменных стенок от закрепляющих их точечных дефектов – ростовых или специально внедренных (при малой их концентрации) [49].

Борнарель [30] связывал наблюдаемые эффекты с тем, что при увеличении амплитуды поля к боковым колебаниям доменных стенок, которые дают основной вклад в диэлектрическую проницаемость, добавляются продольные вибрации доменов со значительной амплитудой.

Из серий зависимостей  $\varepsilon_c(T)$  и  $\text{tg}\delta(T)$ , измеренных в широком диапазоне амплитуд измерительного поля в [91] были рассчитаны амплитудные зависимости температуры замораживания  $T_f$ , максимума тангенса диэлектрических потерь  $\text{tg}\delta_{\text{max}}$  и значения диэлектрической проницаемости в области плато  $\varepsilon$  (рис 1.61). Данные зависимости хорошо качественно соответствуют результатам многих экспериментов.

Из зависимостей диэлектрической проницаемости от амплитуды поля видно, что при малых амплитудах  $\varepsilon_c$  практически не зависит от  $E_{AC}$  [31], а выше некоторого порогового значения поля  $E^*$ , диэлектрическая проницаемость начинает существенно возрастать [91]. Пороговое поле, очевидно, разделяет области с существенно различными механизмами поляризации. В слабых полях (не превышающих нескольких В/см) возможны только малые боковые смещения доменных границ либо как целого, либо фрагментарно, путем прогибов стенки, закрепленной на отдельных узлах дефектами [50]. В области выше  $E^*$  имеет место макроскопическое движение доменных границ путем возникновения и роста зародышей, дополняемое изгибными смещениями [50], при этом становится возможным отрыв доменных стенок от центров закрепления и начало их поперечного смещения на большие расстояния, дающего дополнительный вклад в диэлектрическую проницаемость.

С другой точки зрения, как было установлено из непосредственных наблюдений за

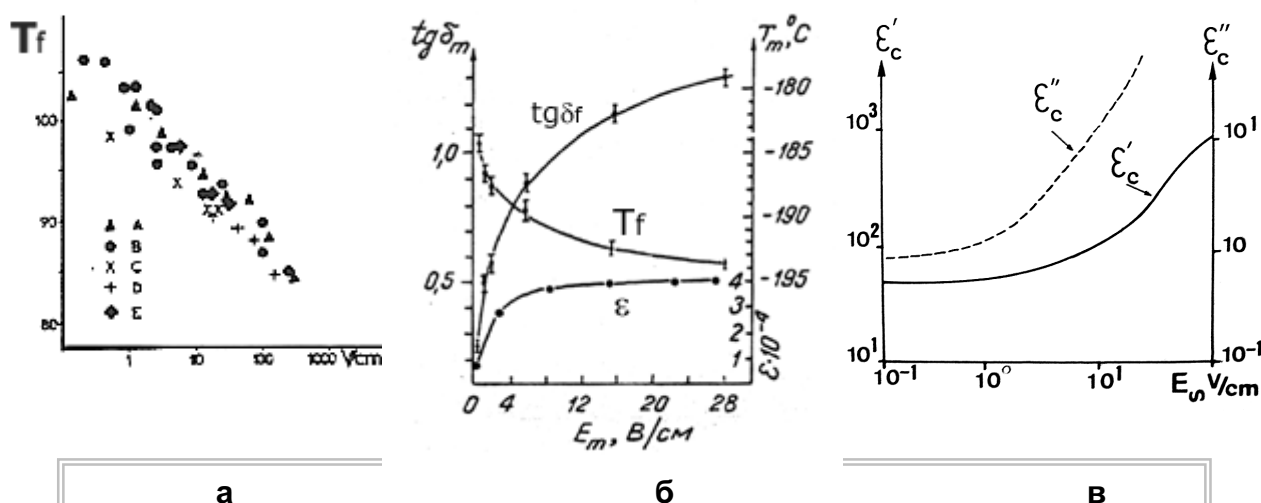


Рис. 1.61. Амплитудные зависимости диэлектрических параметров кристалла KDP.

а – Температура замораживания [31]

б – Температура замораживания,  $\text{tg}\delta_{\text{max}}$ ,  $\varepsilon'$  в области плато [91]

в –  $\varepsilon'$  и  $\varepsilon''$  в области плато (при  $T=89$  K) [31]

доменами [31], пороговое поле соответствует началу продольных движений доменов ( $E = 5-10$  В/см), которые не осуществляются при полях, меньших критического, а боковые движения становятся нелинейными по полю. Однако, вопрос порогового поля неоднозначен, так как критическое поле само изменяется с температурой –  $E^*$  растет с уменьшением температуры (при 100 К  $E^* \sim 0.1$  В/см, при 90 К,  $E^* \sim 1$  В/см) [31].

Зависимость диэлектрической проницаемости от амплитуды переменного поля можно выразить формулой [93]:

$$\varepsilon^*(f, E_{AC}) = \varepsilon_0^*(f) + \Delta\varepsilon^*(f, E_{AC})$$

где  $\varepsilon_0^* = \varepsilon_0' - i\varepsilon_0''$  – амплитудно-независимый член, соответствующий линейному режиму движения доменных стенок, а  $\Delta\varepsilon$  – нелинейный член, возникающий из-за высокого переменного поля и отсутствующий выше  $T_C$ . Авторы [93] предположили, что нелинейная компонента при постоянной частоте подчиняется закону  $\Delta\varepsilon^*(E_{AC}) = \varepsilon_0^* + \varepsilon_{nl}^* E_{AC}^\beta$ , с показателем  $\beta=1$ ,  $\varepsilon_{nl}$  – коэффициент, зависящий от частоты.

При увеличении амплитуды переменного поля происходит возрастание максимума  $\text{tg } \delta$  с одновременным смещением  $T_F$  в область низких температур (рис. 1.61А). Как видно из рисунка, на котором представлена зависимость  $T_F(E_{AC})$  при больших переменных электрических полях доменные границы могут совершать колебания и при более низких температурах [31]. Зависимость температуры «замораживания» от

амплитуды измерительного поля хорошо объясняются качественно и количественно в рамках модели, предложенной Сидоркиным [40, 46]. Знание температурной зависимости энергетического барьера для движения доменной стенки  $V_0(T)$  и общих выражений, определяющих скорость бокового движения доменных границ в условиях термофлуктуационного образования и последующего разрастания зародышей обратных доменов, позволяет непосредственно определить величину  $T_F$ , а также ее зависимость от амплитуды измерительного поля. Согласно расчетам модели при росте амплитуды поля, сдвиг температуры замораживания происходит в сторону низких температур по закону:

$$\Delta T_F \approx (10^{-2} - 10^{-1}) E^{2/3},$$

что соответствует экспериментальным данным, из которых следует, что с ростом амплитуды смещение  $T_F$  постепенно замедляется.

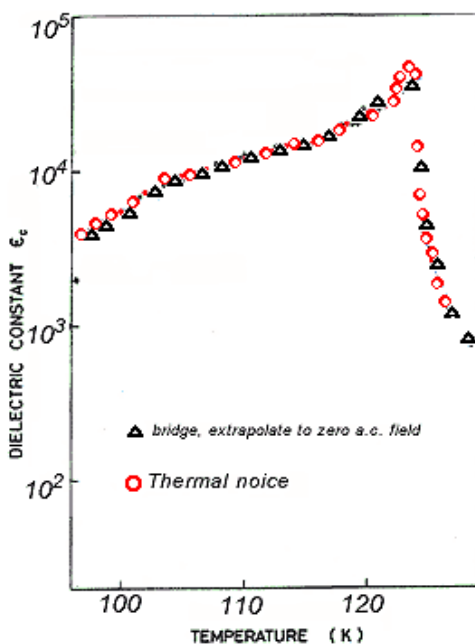


Рис. 1.62. Диэлектрическая проницаемость KDP[76]

- △ Мостовой метод
- Метод тепловых шумов ( $E_{AC}=0$ )

Важный эксперимент провели Тсукамото и Накамура [76], которые установили, что вклад движения доменных стенок в аномально высокие значения диэлектрической проницаемости в области «плато», наблюдаются и при отсутствии внешнего переменного поля – при измерении  $\epsilon_C$  с помощью *метода тепловых шумов*\*\* (рис.1.62). Этот эксперимент опроверг предположения о том, что доменный вклад должен исчезнуть при  $E_{AC} \rightarrow 0$ , то есть, когда движение доменных стенок, как предполагалось, должно было стремиться к нулю.

Таким образом, рассмотрение влияния амплитуды измерительного поля на аномальное «плато»  $\epsilon_C$  в сегнетоэлектрической фазе показывает, что большой доменный вклад проявляется и в слабых полях. Однако, смещение доменных стенок, вызываемое переменным электрическим полем увеличивает величину аномальных значений диэлектрической проницаемости в области «плато».

Кроме амплитуды измерительного поля, диэлектрические свойства KDP зависят и от других условий эксперимента, в частности важную роль играет скорость охлаждения (нагрева) образцов. Слишком большая скорость изменения температуры может привести к значительному сдвигу характеристических температур, а большой градиент температур на образце может привести к появлению двух максимумов, разделенных на некоторый интервал температур [32].

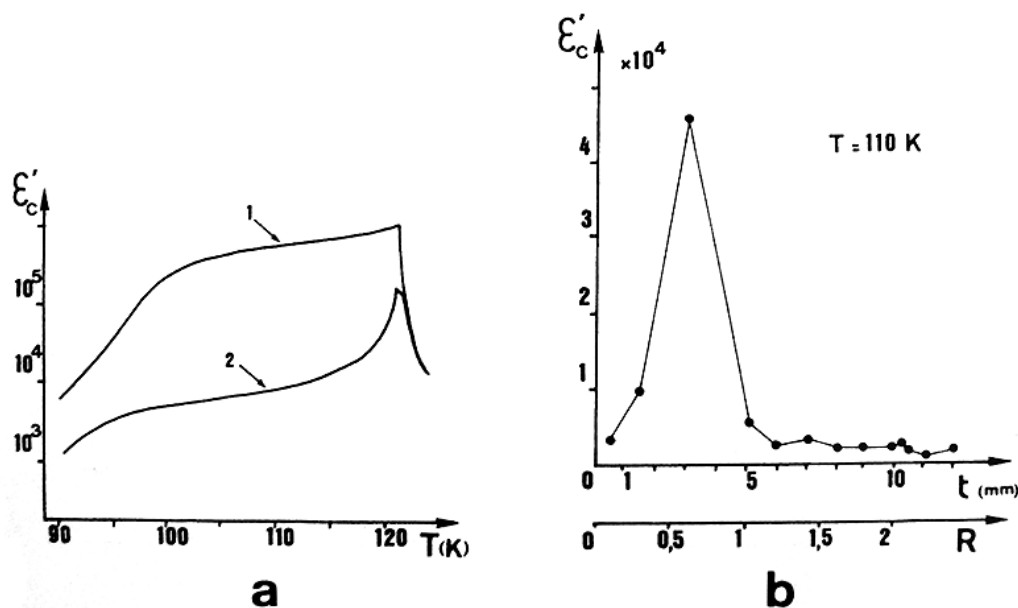


Рис. 1.63.

а – Температурная зависимость диэлектрической проницаемости для двух различных толщин образца. 1 – 2.8 mm, 2 – 11 mm.

б – Зависимость диэлектрической проницаемости от толщины образца при постоянной температуре в сегнетоэлектрической фазе [32]

\*\* метод основывается на измерении шумового напряжения Найквиста, связанного с проводимостью кристалла, амплитуда которого зависит от емкости образца.

Оказалось также, что диэлектрические параметры изменяются с *толщиной образца*  $D$  [32]. Как показывает эксперимент, при одной и той же температуре в полярной фазе  $\epsilon_C$  может иметь различные значения для разных толщин (рис. 1.63а).

При  $D > 5$  мм ( $R > 1^*$ ), величины  $\epsilon_C$  небольшие. Причина этого - в наличии монокристаллических областей или комплексов доменов, не пересекающих образец по всей его высоте, что приводит к уменьшению общей площади доменных стенок. Соответственно, в толстом образце наблюдается меньший доменный вклад в диэлектрическую проницаемость. При  $D < 4.5$  мм ( $R < 1$ ) величина  $\epsilon_C$  достигает максимального значения, которое (при заданной температуре) наблюдается при толщине, равной приблизительно половине линейного размера образца ( $D \approx A/2$ ,  $R = 1$ ). Для толщин меньших 2 мм ( $R < 0.5$ ) опять наблюдаются небольшие значения  $\epsilon_C$  (рис. 1.63б). При малых толщинах образца, по-видимому, доменные стенки подвижнее и взаимодействие между ними более выражено – их время релаксации становится больше, чем 10 минут (при 110К). Можно предположить, что уменьшение  $\epsilon_C$  в этом случае происходит вследствие пининга доменных стенок из-за высокой степени их взаимодействия друг с другом.

Температура замораживания  $T_F$  уменьшается с ростом толщины по логарифмическому закону (рис. 1.64 б).

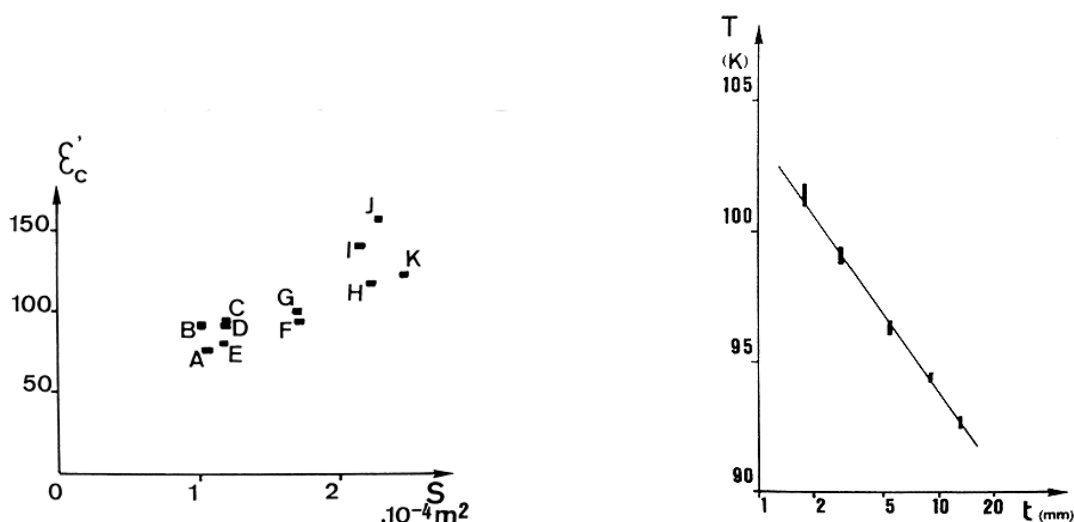


Рис. 1.64.

- а – Зависимость диэлектрической проницаемости при постоянной температуре в области «плато» (90К) от суммарной площади доменных стенок  
 б – Зависимость температуры замораживания от толщины образца [32]

\*  $R$  – отношение толщины к линейному размеру образца

---

## **Заключение к главе I**

По результатам литературного обзора по основным сегнетоэлектрическим свойствам кристаллов группы KDP, их аномальным диэлектрическим свойствам можно сделать следующие выводы.

В структуре кристаллов KDP особую роль играет протонная подсистема – и при фазовом переходе, и в сегнетоэлектрической фазе. Теоретические и экспериментальные работы последних лет, в том числе и основанные на расчетах из первых принципов, показывают, что фазовый переход в сегнетоэлектрическую фазу имеет смешанную природу: переход при 122K имеет как компоненту упорядочивания, так и смещения. При этом упорядочивание протонов, являясь частью фазового перехода, рассматривается как пусковой механизм, приводящий к смещению тяжелых атомов. Квантово-механический эффект туннелирования протонов в двухминимумном потенциале водородной связи играет большую, если не определяющую, роль в объяснении природы фазового перехода. Туннелирование состоит не только из динамики одиночного протона, а из коллективных кластерных смещений, включающих в себя также тяжелые атомы. Изотопический эффект точки Кюри также определяется двумя факторами – массовым и геометрическим и связан как с массой туннелирующей частицы, так и длиной и формой водородной связи.

Доменная структура KDP определяет многие физические свойства кристалла. Особенно это относится к динамике доменов – в сегнетоэлектрической фазе во всех кристаллах группы KDP наблюдается аномально высокая подвижность доменных стенок. Микроскопический механизм движения доменных стенок состоит из трансляционных (боковых) и изгибных смещений. На величину подвижности доменных стенок большое влияние оказывает эффект туннелирования. Статика, и особенно, динамика доменной структуры KDP существенно зависят от присутствия в системе дефектов.

Благодаря высокой подвижности доменной структуры, диэлектрические свойства кристаллов группы KDP обладают аномальным поведением: в сегнетоэлектрической фазе ниже точки Кюри наблюдаются крайне высокие значения диэлектрической проницаемости, которая резко падает при определенной низкой температуре (температура замораживания доменной структуры). Высокие значения  $\varepsilon$  в сегнетоэлектрической фазе связывается с динамикой доменной структуры, которая определяет доменный вклад в диэлектрическую проницаемость кристалла. Аномальное поведение доменной

---

подсистемы и, как следствие, диэлектрических свойств кристалла, обусловлено особенностью кристаллической структуры, а именно водородной подсистемой.

Систематизированы и обобщены модели, рассматривающие эффект «замораживания» доменной структуры при низких температурах. В большинстве моделей феномен связывается 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 динамики протонов на водородной связи.

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. 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  $\epsilon_C$  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.

## Глава II.

### Методы получения кристаллов KDP и механизмы вхождения примесей

Объектами исследования в данной работе являлись чистые кристаллы KDP полученные различными методиками роста, кристаллы KDP с введенными примесями простого и сложного состава. Поэтому для анализа экспериментальных результатов важно знать методику и параметры выращивания кристаллов, механизм вхождения в кристалл различных примесей, степень влияния ростовых факторов на свойства кристаллов. Данная глава посвящена этим вопросам.

#### 2.1. Общие представления о механизме роста

Кристаллы KDP выращиваются методом кристаллизации из водного раствора при непрерывном понижении температуры [94-95]. Наиболее совершенные кристаллы получаются при использовании условий роста, максимально приближенных к равновесным, то есть при минимальных пересыщениях раствора и градиенте температуры.

Микромеханизм роста имеет дислокационную природу: благодаря наличию винтовых дислокаций на гранях кристалла образуются ступеньки, которые закручиваются в спирали и формируют холмики роста (спиральные горки), которые постепенно занимает всю поверхность грани [96] (рис. 2.1.). Винтовые дислокации - типичные дефекты структуры кристалла, которые наследуются из затравочного кристалла, а также возникают благодаря внутренним напряжениям при наличии посторонних включений.

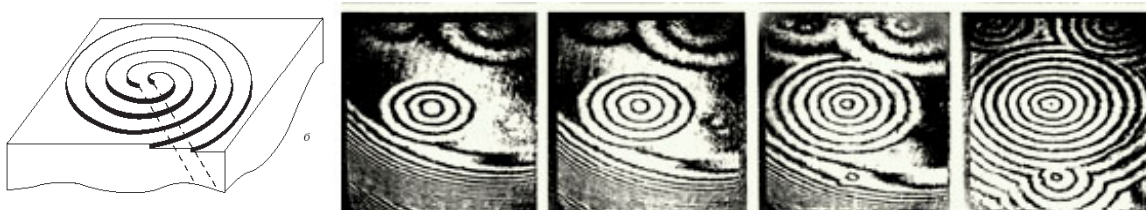


Рис. 2.1. Схематическое изображение холмика роста и фотографии процесса его роста на поверхности грани кристалла [96]

*Габитус* кристалла. Монокристаллы KDP образуются в виде комбинации тетрагональной призмы и тетрагональной дипирамиды, что определяется симметрией его кристаллографической формы (рис.2.2). Соответственно, отличают призматический  $\{100\}$  и пирамидальный  $\{101\}$  сектора роста\*.

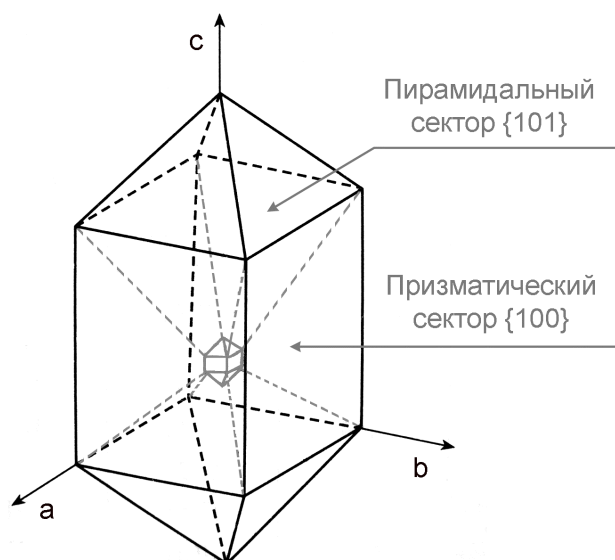


Рис. 2.2. Габитус кристалла KDP.

Физические свойства разных этих пирамид (секторов) роста, как и у многих реальных монокристаллов [97] – различны. Неодинаковость свойств пирамид роста вызывается тем, что грани разных простых форм имеют неодинаковую структуру, и в силу этого могут по-разному относиться к образованию дислокационных источников [94,97]; как выяснено, для разных граней эти источники (дислокационные холмики роста) имеют различную геометрическую форму [98]. Отсюда следуют неодинаковые механизмы роста граней: разная эволюция ступенек и холмиков роста, различные скорости роста граней, селективное отношение к захвату примесных атомов [98, 99]. Более подробно этот вопрос будет разобран в следующих параграфах.

\* В дополнение к этому каждый сектор можно разделить на определенные зоны роста.

## **2.2. Методы выращивания**

### ***А. Классический (медленный рост)***

|                                                                        |                       |              |
|------------------------------------------------------------------------|-----------------------|--------------|
| <i>Типичная скорость роста<br/>(нормальная скорость роста граней):</i> | <i>0.5-1 мм/сутки</i> | <i>[ 98]</i> |
| <i>Максимальный линейный размер конечного кристалла:</i>               | <i>10 см</i>          | <i>[96]</i>  |
| <i>Начальная температура кристаллизации:</i>                           | <i>35-45 °С</i>       | <i>[98]</i>  |
| <i>Пересыщение раствора <math>\sigma</math></i>                        | <i>1-2%</i>           | <i>[96]</i>  |
| <i>Оптимальная кислотность раствора, pH</i>                            | <i>4.8-4.9</i>        | <i>[23]</i>  |
| <i>Кристалл весом 400 грамм получают за 1,5-2 месяца</i>               |                       | <i>[95]</i>  |

При традиционном методе роста поддерживаются малые пересыщения, малые скорости роста, так как при больших пересыщениях и скоростях возникает вероятность спонтанной кристаллизации и образования макродефектов [98]. Общепринято, что чем медленнее рост кристалла, тем более вероятен рост однородного и совершенного кристалла. В процессе кристаллизации скорость роста граней замедляется, что обусловлено накоплением примесей на поверхности кристалла.

Традиционно для приготовления раствора используют несколько раз перекристаллизованную (очищенную) соль и дистиллированную воду, помещаемые в кристаллизаторы объемом 5-20 л. [100]. После растворения соли полученный раствор фильтруется через активированный уголь, затем обрабатывается щелочью и кислотой для удаления примесных ионов трехвалентных металлов, избавиться от которых путем перекристаллизации не удастся. Затравка при классическом методе представляет собой ориентированную пластину с линейными размерами в несколько сантиметров, вырезанную из ранее выращенного кристалла перпендикулярно полярной оси [95]. Таким образом линейный размер затравки определяет конечные размеры кристалла.

В процессе кристаллизации раствор должен быть стабильным; его устойчивость зависит от ряда факторов (температуры, пересыщения, наличия примесей, природы растворителя, гидродинамических условий, внешних воздействий) [23]. Скорость роста зависит от пересыщения, чистоты раствора, его pH, качества и размера затравки. Также эти условия влияют на отношение скоростей роста различных граней, что приводит к изменению формы конечного кристалла. На форму кристалла очень большое влияние оказывает кислотность раствора - при увеличении этого параметра увеличивается скорость роста грани [100].

Введение в раствор ионов металлов даже в небольшом количестве приводит к уменьшению скоростей роста всех граней. Влияние примесей настолько значительно, что даже ничтожное количество инородных ионов может изменить конечную форму кристалла и его структурно-физические свойства [23].

Главная особенность классического роста состоит в том, что новые слои в основном нарастают только по пирамидальным граням  $\{101\}$ , а роста кристалла по призматическим граням почти не происходит [94, 95, 98].

Поэтому кристаллы вырастают вытянутыми по направлению  $\langle 100 \rangle$  с практически отсутствующими призматическими секторами (рис. 2.3.). При этом, увеличение пресыщения почти не увеличивает скорости роста граней призмы [95]. Данная особенность, причины которой будут объяснены в следующем параграфе, сильно затрудняет выращивание крупных кристаллов KDP по классической методике [95].

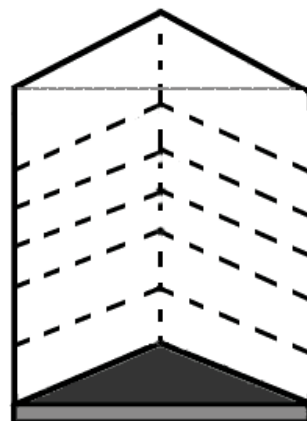


Рис. 2.3.  
Схематическое изображение роста кристалла при классическом методе

Традиционный метод позволяет выращивать бездефектные, оптически однородные монокристаллы, однако ее существенные недостатки – это невозможность вырастить кристаллы больших размеров (больше 10 см) и большая продолжительность роста (до нескольких месяцев).

## Б. Метод скоростного роста

|                                                                |                                               |
|----------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------|
| Типичная скорость роста<br>(нормальная скорость роста граней): | 1-25 мм/сутки<br>(максимальная - 50 мм/сутки) |
| Линейный размер конечного кристалла:                           | 10-50 см (максимальный – 90 см)               |
| Начальная температура кристаллизации:                          | ~ 80 °C (с понижением до ~ 5 °C )             |
| Пересыщение раствора $\sigma$                                  | до 40%                                        |
| Оптимальная кислотность раствора, pH                           | ~ 4.0                                         |
| Объем кристаллизаторов:                                        | до 1000 л.                                    |
| Кристалл весом 300 кг получают за 1-2 месяца.                  |                                               |

По данным [98, 101, 102]

В связи с интенсивным развитием в последние десятилетия лазерной техники появилась необходимость в получении крупных нелинейно-оптических монокристаллов для управления параметрами оптического излучения. Кристаллы группы KDP идеально подходят для этих целей. При этом требуются кристаллы с линейными размерами до 1 м<sup>2</sup> – именно такие габариты имеют сечения световых пучков, генерируемых некоторыми лазерными комплексами. Классическим методом получить кристаллы таких размеров невозможно. Это стимулировало разработку нового, скоростного метода выращивания кристаллов KDP, со скоростями, превышающими классический рост в десятки раз.

Разработка методики скоростного выращивания кристаллов KDP и его физико-химических основ была начата в 1980-е гг. в МГУ (Рашкович Л.Н., Зайцева Н.П.) [103], в Институте прикладной физики АН [104], а также в институтах Японии [105], США и Франции. Наибольшее развитие получило направление, заложенное в МГУ, которое было успешно продолжено Зайцевой Н.П. в 1990-е гг. в Ливерморской национальной лаборатории (США) [98]. Методика позволяет получать кристаллы больших размеров (до 1 м в сечении) за сравнительно короткое время (несколько недель). К настоящему моменту методика получила большое распространение по всему миру и большинство кристаллов KDP и DKDP выращиваются по данной технологии.

Главная особенность скоростной методики – рост осуществляется с огромными пересыщениями при поддержании режима близкого к кинетическому. При том, что метод базируется на классическом механизме дислокационного роста [103], между классической и скоростной методикой существует фундаментальная разница [96]. Как выяснено, при скоростном росте при больших пересыщениях в дополнение к винтовым дислокациям возникают двумерные зародыши, которые возникают на террасах между ступенями холмиков роста. Благодаря этому скорость роста слоев существенно возрастает, так как на поверхность в единицу времени начинает осаждаться существенно больше вещества [96]. Кроме этого, установлено [99], что скоростной рост сопровождается формированием нового объекта – макроступени, состоящей из сотен и тысяч элементарных ступеней,двигающихся как единая ступень (рис. 2.5) Важен обнаруженный факт, что макроступени мобильны даже тогда, когда элементарные ступени запиннированы.

В скоростной методике значительно усовершенствована техника выращивания. Затравка используется не в виде пластины, а в виде маленького мини-кристаллика – уменьшенной копии конечного кристалла (объемом около 1 см<sup>3</sup>); используются соли высокой чистоты; во время роста осуществляется непрерывная фильтрация раствора; предотвращается спонтанная кристаллизация; обеспечивается стабильность процесса выращивания [98, 103]. Принципиальная схема кристаллизатора для скоростного выращивания кристаллов KDP показана на рис. 2.6. Этапы роста кристалла в кристаллизаторе изображены на фотографиях рисунка 2.4.

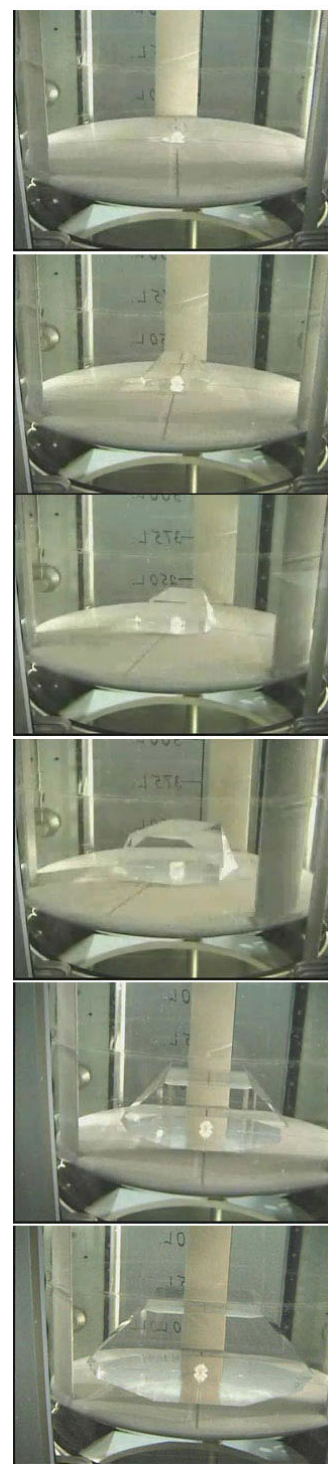


Рис. 2.4. Фотографии процесса роста кристалла [ \* ]

\* <http://lasers.llnl.gov> (web-сайт Ливерморской национальной лаборатории)

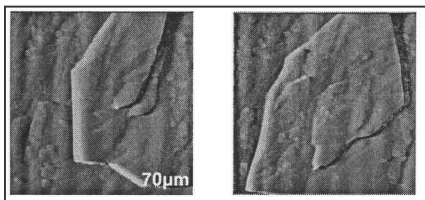


Рис. 2.5. Примеры макро-  
ступеней, образующихся на  
поверхности при скоростном  
росте [99]

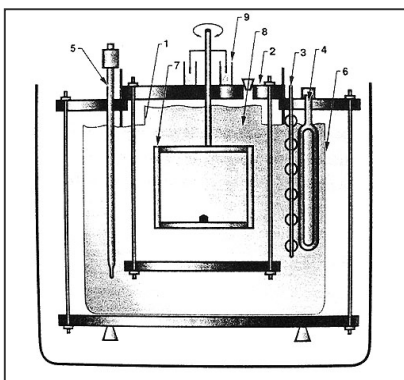


Рис. 2.6. Принципиальная  
схема кристаллизатора для  
скоростного роста [98]

Процесс роста сильно зависит от многих факторов: дефектности затравки, наличия примесей в растворе, кислотности, гидродинамических условий. Соответственно, при выращивании кристалла по скоростной методике качество кристалла и его физические свойства становятся сильно зависящими от параметров роста (больше, чем при классической методике): величины и однородности пресыщения, скорости роста, кислотности, температуры кристаллизации, чистоты раствора. При этом нет полной ясности, какой из этих факторов оказывает наиболее существенное влияние.

В быстрорастущих кристаллах имеются все типы дефектов роста, что и в медленнорастущих. Однако, по некоторым данным в них выражены ярче секториальные, зональные неоднородности, включения, напряжения, полосчатость, дезориентированные относительно основных геометрических граней блоки (рис. 2.8); появляется новый тип де-

фектов – межвинициальные границы [103]. Увеличение скорости не является непосредственной причиной образования дополнительных дефектов, но при нестационарности условий роста концентрация дефектных кластеров повышается.

Одна из причин возникновения неоднородностей заключается в том, что скорость роста монотонно уменьшается по мере роста кристалла [98]; это означает что область вблизи затравки имеет максимальную дефектность и адсорбирует большую часть примесей, а области по внешнему периметру кристалла имеют минимальную дефектность. В частности, из за этого при

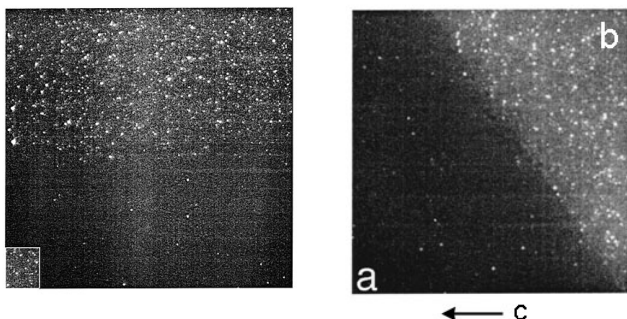


Рис. 2.7. 1- Снимок среза кристалла при  
изменении скорости роста от 1 (нижняя часть)  
до 8 мм/день (верхняя часть)  
2- Снимок среза кристалла на границе  
пирамидального (a) и призматического (b)  
секторов роста ;  
Люминесцентная спектроскопия [106]

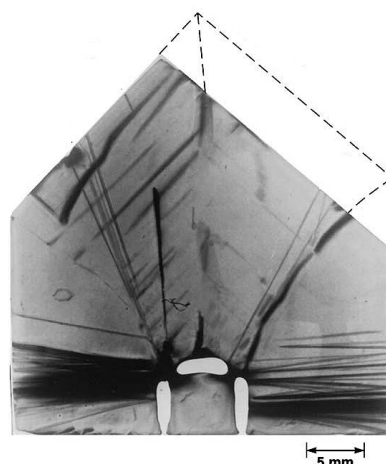


Рис. 2.8. Рентгеновская  
топограмма, показывающая  
дефектную структуру  
одного из кристаллов KDP,  
полученного по скоростной  
методике [101].

скоростном росте дефектность и по кристаллу, и по сектору не одинакова, иногда радикально различна (рис. 2.7), и кроме того, зависит от ряда факторов, перечисленных выше. *Дефектность и физические свойства у каждого кристалла оказываются в сильной мере индивидуальными.*

Общепринято, что увеличение скорости роста должно приводить к увеличению точечных дефектов – образованию вакансий и включений. Однако предполагается, что в случае скоростного роста кристаллов KDP захват включений может наоборот уменьшаться, так как уменьшается время экспозиции терасс между ступенями роста до их закрытия следующим слоем, то есть время, необходимое для адсорбции этих частиц поверхностью [96].

Замечательной особенностью скоростной методики выращивания кристаллов KDP является появление при росте одинаково хорошо развитых призматического и пирамидального секторов роста, что практически невозможно получить при традиционном способе роста кристаллов [98]. То есть, при скоростном методе нарастание слоев происходит по обоим граням (рис.2.9). Как выяснено, при традиционном методе грани призмы не растут из-за того, что пересыщение находится в мертвой зоне (dead zone)\*, а при скоростном методе, при больших пересыщениях удается осуществить выход из нее. Однако, разница в скоростях роста граней все же сохраняется: например, при скорости роста пирамидальных граней по 10 – 15 мм/день, призматические растут по 7-8 мм/день [103]. Появление двух развитых секторов роста приводит к возможности модификация габитуса с помощью варьирования параметров роста [101].

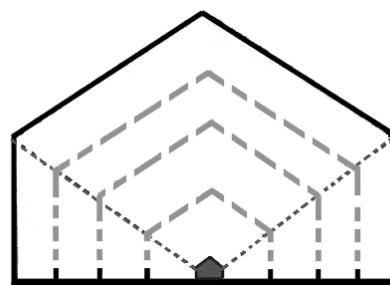


Рис. 2.9. Схематическое изображение роста кристалла при скоростном методе

Развитие скоростной методики роста не только сделало кристаллы KDP уникальными элементами для крупноразмерных лазерных систем, но и стимулировало многочисленные современные исследования его структуры, механизмов роста как кристаллов группы KDP, так и монокристаллов вообще [107, 108].

Не смотря на возможные недостатки, связанные с увеличением скорости роста, по своим характеристикам кристаллы KDP, выращенные скоростным методом, сохраняют структурное и оптическое совершенство, удовлетворяют требованиям нелинейной оптики и показывают оптические свойства (рассеяние, поглощение света, оптическая прочность в мощном лазерном излучении), мало отличающиеся от кристаллов, выращенных традиционным методом [96, 109]. Возникает вопрос о других физических свойствах данных кристаллов, в частности, диэлектрических. Часть данной экспериментальной работы посвящена изучению диэлектрических свойств таких кристаллов и проводится сравнение с кристаллами, выращенными традиционным методом.

\* интервал значений пересыщений раствора, при которых скорость роста граней стремится к нулю.

## 2.3. Вхождение простых примесей (катионы металлов)

Наибольшую роль в степени дефектности кристаллов KDP при его росте играет наличие различных примесей в исходных растворах. Из неорганических примесей это прежде всего ионы многовалентных металлов  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Na}^{2+}$ ,  $\text{Ti}^{4+}$ ,  $\text{Sn}^{4+}$  и др. В концентрациях  $10^{-5}$  -  $10^{-3}$  масс. % эти катионные примеси, именуемые «фоновыми», практически всегда присутствуют в кристаллизационных растворах\*. Из них наибольшую концентрацию имеют трехвалентные катионы  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ , и именно они определяют формирование дефектной структуры кристаллов KDP в процессе их роста [96, 102, 110]. Источником таких примесей являются исходные соли, используемые для приготовления раствора, и конструкционные детали кристаллизатора, загрязнение от которых трудно контролируемо [100, 103, 111].

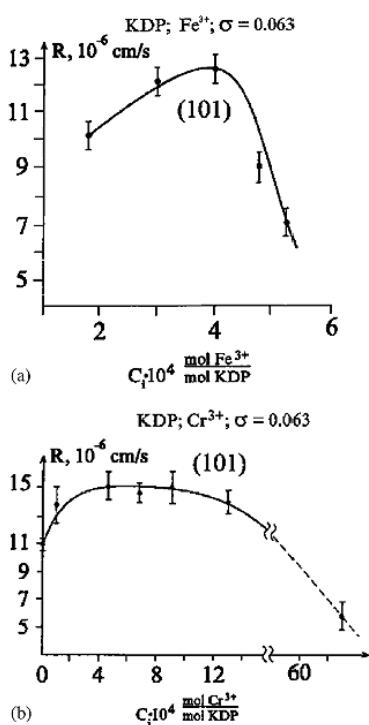


Рис. 2.10. Зависимость скорости роста от концентрации катионов железа (а) и хрома (б) [116]

Наличие примесей катионов трехвалентных металлов существенно влияет на процесс роста кристалла – образуется большое число дефектов и дислокаций, что значительно уменьшает скорость роста или даже блокирует его [96, 112, 113]. Экспериментально установлено, что при увеличении концентрации фоновых примесей в растворе происходит уменьшение скорости роста граней (рис. 2.10). Микроскопическая причина формирования препятствий росту связана с развитием ростовых слоев: адсорбируясь на растущей поверхности, ионы примесей формируют примесные стопоры, которые адсорбируются растущими гранями и тормозят тангенциальное движение ступенек роста [102, 114, 115].

Как упоминалось в предыдущем параграфе, при традиционном методе выращивания кристаллов KDP рост призматических граней практически не происходит. Концентрация дефектных кластеров (вакансии, включения, дефекты в протонной подсистеме) в призме выше на порядок, чем в пирамиде. Как установлено, прекращение роста призматических секторов происходит из-за того, что они адсорбируют значительно больше фоновых примесей, чем пирамидальные – в 10-100 раз [96, 102]. А в количествах  $10^{-3}$  масс. % катионные примеси  $\text{M}^{3+}$  почти полностью блокируют рост граней призмы, при этом слабо влияя на пи-

\* Раствор считается чистым при содержании в нем фоновых примесей в количестве  $10^{-5}$  –  $10^{-4}$  масс % (1-3 ppm).

раминальный сектор, что обуславливает его сравнительную чистоту [110, 117]. В работе [118] приводятся примеры величин коэффициентов захвата катионов призматическим и пирамидальным секторами для одного из кристаллов KDP:  $\text{Fe}^{3+}$  (2.4 – 0.5),  $\text{Cr}^{3+}$  (3.0 – 0.6),  $\text{Al}^{3+}$  (1.6-0.4).

Причина вхождения металлических катионов преимущественно в призматический сектор была объяснена, когда была определена структура граней KDP на атомном уровне [119]. С помощью рентгеновской дифракции с использованием синхротронного излучения обнаружено, что пирамидальные грани ограничиваются слоем катионов  $\text{K}^+$ , тогда как призматические грани имеют на поверхности оба иона  $\text{K}^+$  и  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  (рис. 2.11) То есть, грани пирамиды имеют положительный заряд, в то время как призматические грани нейтральны. С этим связывают избирательность катионов при адсорбции из раствора на грани растущего кристалла: притяжение катионов металлических примесей  $\text{M}^{3+}$  к положительно заряженным пирамидальным граням менее предпочтительно, чем к нейтральным призматическим. Поэтому большая часть катионов  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$  и др. присоединяются к призматическим граням, тормозя их рост, а при больших концентрациях –

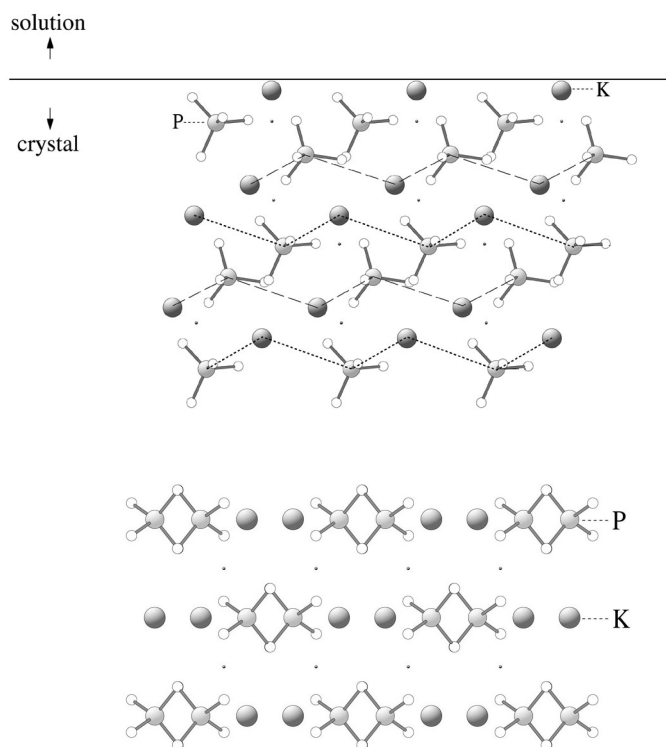


Рис. 2.11. Схематическое изображение структуры пирамидальных (вверху) и призматических (внизу) граней [119].

блокируя его.

Как упоминалось ранее, при скоростном методе роста картина роста секторов кристалла кардинально меняется: и пирамидальный, и призматический сектор получают сильное развитие. Как показал спектральный анализ, в кристаллах, выращенных скоростным методом, фоновые примеси входят в призматический сектор в гораздо меньших количествах, чем при традиционном росте, то есть, различие в примесном составе секторов становится не столь различным [101]. За счет ослабления стопорящего действия фоновых примесей рост призматического сектора восстанавливается, что и обуславливает его значительное развитие.

Причин уменьшения адсорбции фоновых примесей в призматические сектора при скоростном росте несколько: более высокая температура кристаллизации [111], большие пересыщения, большая скорость наращивания слоев [96]. При

торможении примесной частицей ступеньки роста, последняя «прогибается» между соседними примесными стопорами и останавливается, достигнув критического радиуса; с ростом пресыщения этот критический радиус уменьшается и ступень «прорывается» сквозь частокол стопоров [96]. При этом примесные стопоры могут диффундировать по поверхности и распределены на ней хаотично, то есть не мешают росту. При увеличении скорости роста уменьшается время экспозиции терасс между ступеньками роста до их закрытия следующим слоем [96] – атомы примеси просто не успевают адсорбироваться на поверхности, если время жизни терасс меньше, чем время необходимое для их адсорбции [99].

Стоит отметить, что большая концентрация примесей в призматическом секторе все же сохраняется (в 1-3 раза по сравнению с пирамидальными) [101, 117]. При этом концентрации меняются не монотонно в обеих пирамидах роста, они максимальны в призатравочных областях и снижаются по мере удаления от затравки [117]. Это может быть связано с различием гидродинамических условий в процессе роста, например, по температуре раствора и скорости роста.

В кристаллической решетке примесные катионы могут замещать места ионов  $K^+$  или междоузельные позиции, создавать протонные вакансии [120] и деформировать водородные связи.

С помощью электронно-спинового резонанса (ESR) в кристалле  $KDP+Fe^{3+}$  было установлено, что ионы  $Fe^{3+}$  занимают место ионов  $K^+$ , а место водорода около примесных ионов оказывается вакантным [121]. Методами ЭПР, электронно-ядерного резонанса и спектроскопии определено, что при вхождении ионов  $Cr^{3+}$  происходит увеличение параметров кристаллической решетки [122] и замещение ионов  $K^+$  с потерей двух протонов, расположенных на водородных связях, следующих за ионом примеси [122]. Это приводит к некоторому искажению кристаллического окружения – возникают дополнительные силы отталкивания между кислородами на разорванной водородной связи, что, в свою очередь, должно привести по одним данным к повороту фосфатных групп  $PO_4$  вокруг кристаллографических осей [122], по другим - к сжатию, без воздействия на водородные связи [123]. Аналогичный результат был получен для ионов  $Mn^{3+}$  – анализ данных по рентгеновскому и оптическому комбинационному рассеянию показал, что ионы  $Mn^{3+}$  также входят в позиции калия с потерей двух протонов [124].

При больших концентрациях (больше  $10^{-3}$  масс. %) фоновые примеси увеличивают степень деформации фосфорного тетраэдра, изменяют параметр «с» кристаллической решетки, вызывают макроблочность.

В серии работ [116, 125] с помощью кристаллохимического анализа и компьютерного моделирования кристаллической структуры KDP с примесями трех и двухвалентных ионов установлено, что:

– Основным типом дефектов, образуемым трехвалентными катионами является

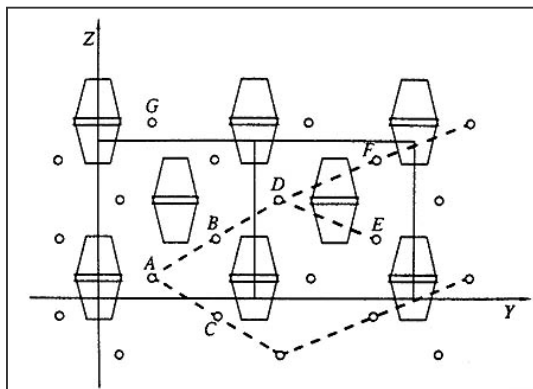


Рис. 2.12. Схематическое изображение ориентации примесных цепочек в плоскости (100), образуемых трехвалентными катионами [116]

изолированные дефектные центры - междоузельные позиции с координатами примесного иона (0,25, 0,35, 0,125). Эти дефектные центры формируют каналы (разреженные примесные «сетки») параллельно плоскости {100} – вдоль оси  $c$  (рис. 2.12.) При внедрении каждого катиона  $M^{3+}$  из кристаллической решетки удаляются 2 катиона калия и один протон для соблюдения электронейтральности. Это приводит к некоторой деформации в окрестности иона и вращению ближайших фосфатных групп  $PO_4$  [125].

– Двухвалентные ионы  $M^{2+}$  с ионным радиусом более  $0.9 \text{ \AA}$  формируют кластерные цепочные центры, ориентированные под углом  $60-75^\circ$  к оси  $c$ . При внедрении катиона  $M^{2+}$  удаляются только два катиона калия, но при этом искажается водородная связь. Утверждается, что катионы  $M^{2+}$  более сильно деформирует структуру KDP по сравнению с катионами  $M^{3+}$  и энергии образования таких дефектов существенно выше.

– Крупные ионы, с ионным радиусом большим  $1.1 \text{ \AA}$ , замещают ионы калия.

Установлено, что энергия образования дефектов увеличивается с ростом ионного радиуса примесных ионов; это связано с тем, что более крупным катионам труднее встраиваться в структуру, так как при этом необходимо сильнее ее деформировать.

Кроме катионов двух, трех -валентных металлов, естественно присутствующих в кристаллизационных растворах, проводились исследования по искусственному добавлению в растворы простых неорганических примесей: таллия [126], хлорида калия KCl [108, 127].

Естественный вывод из рассматриваемых выше работ - при анализе экспериментальных данных по физическим свойствам кристаллов KDP, степени влияния на них различных искусственно вводимых примесей, необходимо учитывать эффекты «фоновых» примесей, всегда естественно присутствующих в растворах и кристаллах.

## 2.4. Введение сложных примесей (органические соединения)

В отличие от одноатомных примесей, вхождение сложных примесей в KDP, в том числе органических соединений – синтетических красителей, гораздо сложнее: в большинстве случаев их структура не соответствует неорганической решетке и они не внедряются в неорганические матрицы [128]. Тем не менее, издавна известны эксперименты по внедрению красителей сложного состава в кристаллы  $K_2SO_4$ ,  $KClO_3$ ,  $K_2CrO_4$ , в которых наблюдалось вхождение таких красителей как *Ализариновый небесно-голубой*, *Бриллиантовый конго*, *Гвинейский фиолетовый* и др. [94]. Тогда же был обнаружен эффект селективного вхождения красителей в разные грани, в том числе в виде секториальных структур типа «песочных часов» [94, 129] (рис. 2.13). Установлено, что даже в небольших концентрациях примеси способны изменять огранку кристалла, любая добавка влияет на скорость его роста [129]; при этом один и тот же краситель может влиять на один тип кристаллов, а на другой – нет. Однако, до последнего времени кристаллы с

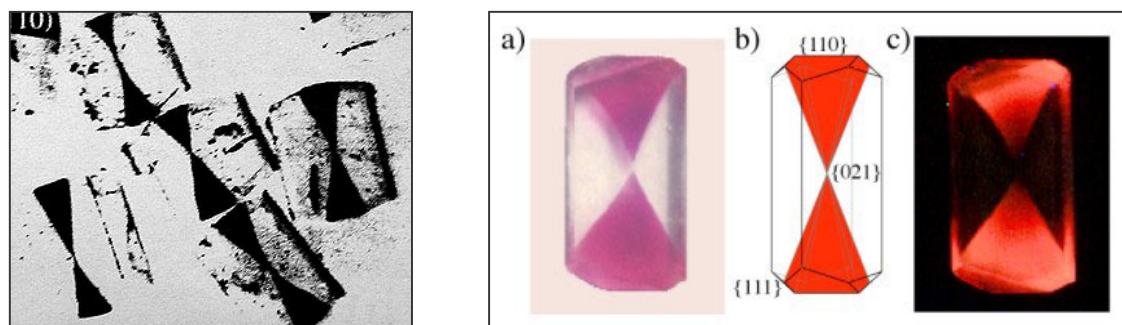


Рис. 2.13. Кристаллы  $K_2SO_4$  с введенными красителями Azo-orselline B (слева), Sulfonodamine B (справа) [129].

примесями красителей не были объектами интенсивного изучения – эксперименты носили эпизодический характер, а исследования физических свойств отсутствовали, и только в последнее время к ним стали проявлять значительный интерес [129].

Для кристаллов KDP до самого последнего времени был известен только один случай внедрения органической примеси, описанной в работе [130], в которой сообщалось о получении кристалла KDP с примесью *гематеина*, входящей в призматический сектор. При этом зарегистрировано смещение точки Кюри на 2 К в сторону низких температур. Рассматривая принцип изоморфизма, авторами утверждалось, что молекула примеси может внедряться лишь в плоскости кристаллической решетки, параллельной оси *c*, и отмечалось, что строение гематеина схоже со строением кристаллов с водородными связями. Однако, результаты этой работы не смогли быть повторены, и этот случай оставался единственным на протяжении нескольких десятилетий.

Ситуация изменилась с появлением скоростного метода выращивания кристаллов KDP. Выяснилось, что при скоростном росте некоторые органические

добавки могут стабильно инкорпорироваться в матрицу KDP. Было обнаружено, что кристаллом KDP адсорбируются азо-красители **Chicago Sky Blue** и **Amaranth**, а также **Direct Blue**, **Trypan Blue**, **Fast Red** [128, 129], **Sunset Yellow** [131]. Концентрации примесей в растворах составляли  $\sim 10^{-5}$ – $10^{-6}$  моль/моль KDP [128]. Найдено, что вхождение примесей красителя начинается только при температурах ниже  $35\text{ }^{\circ}\text{C}$ , когда кристалл достигает достаточно больших размеров – это может быть объяснено увеличением абсорбции примесей при понижении температуры [111]. При вхождении этих примесей наиболее отличительной особенностью является селективность адсорбции – примеси красителей внедряются только в пирамидальный сектор, а призматический сектор остается полностью неокрашенным. При этом, концентрации молекул красителя в окрашенном секторе составляли приблизительно 1 моль красителя на  $5 \cdot 10^3$ – $10^4$  молей KDP [128].

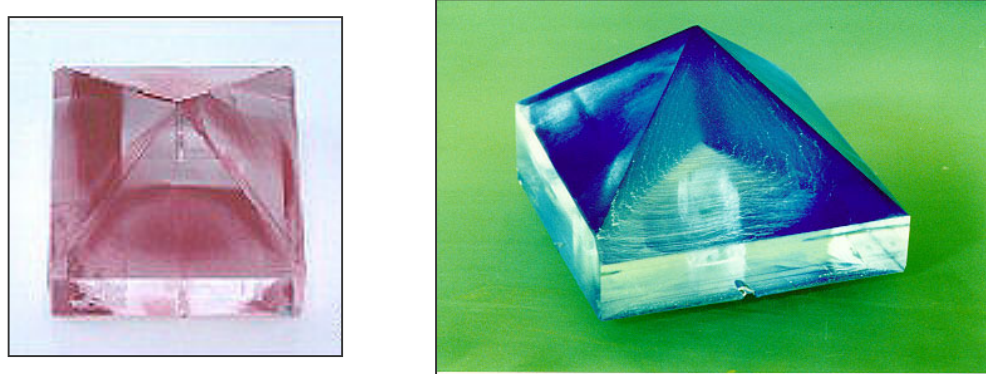


Рис. 2.14. Кристаллы KDP, выращенные с примесями красителей **Amaranth** и **Chicago Sky Blue**

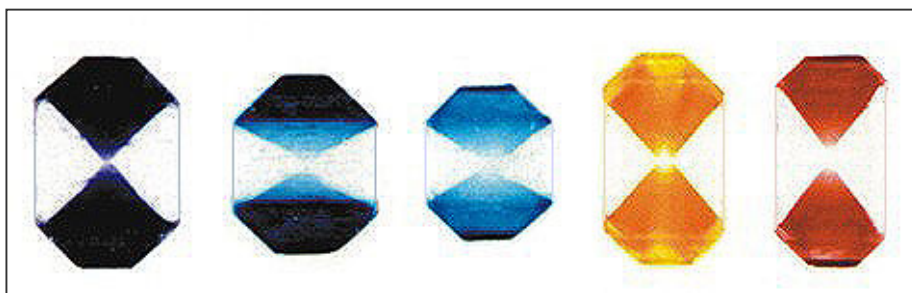


Рис. 2.15. Кристаллы KDP с красителями (слева направо): **Chicago Sky Blue**, цианиосульфонат цинка, цианиосульфонат кобальта, **Sunset Yellow**, **Amaranth**, внедряющимися в пирамидальные сектора роста  $\{101\}$ . Вид вдоль  $[010]$ , [129].

**Возможность внедрения** сложных органических соединений в неорганическую матрицу KDP рассматривается как следствие частичного изоморфизма - сходства по форме и размерам структур граней материнского кристалла и кристалла примеси [94, 130]; предполагается, что частицы примеси будут присоединяться к грани материнского кристалла так же, как они присоединялись бы к соответствующей грани собственного кристалла. Несмотря на отсутствие изоморфизма между структурными единицами неорганического кристалла и органическими молекулами,

вдоль определенных плоскостей межатомные расстояния в кристаллических решетках обоих компонентов могут отличаться незначительно [94]. В случае такого стереохимического «сродства» грань кристалла, параллельная указанной плоскости, может, слегка деформировавшись, оказаться локально изоморфной молекуле красителя. Что же касается конкретных соединений, то подчеркивается, что многие красители, адсорбирующиеся в кристаллы, содержат тетраэдральные радикалы  $\text{SO}_3^-$  и присоединение молекул красителя к поверхности, возможно, происходит через замещение этими группами сходных элементов материнского кристалла [94]. Также отмечается способность некоторых соединений образовывать водородные связи, позволяющая им адсорбироваться на грани [132].

Кроме этого, важную роль играет увеличенная скорость роста. В процессе адсорбции на грани растущего кристалла, молекулы «цепляются» за ступеньку роста или закрепляются на террасах между ними, а затем окончательно захватываются внутрь кристалла, путем быстрого покрытия их растущими слоями, движущимися вдоль грани [97]. При малых скоростях многоатомным примесям довольно сложно закрепиться и удержаться долгое время на поверхности грани. При больших же скоростях, когда уменьшается время экспозиции терасс, они не успевают «улететь» с поверхности (диссорбироваться), прежде чем будут покрыты следующими слоями роста. Вероятно, именно поэтому, при скоростной методике адсорбция сложных органических соединений оказывается возможной. Еще одна возможная причина захвата сложных примесей из раствора - образование при скоростном росте макроступеней (см. §2.2) [96], которые, превышая сотни и тысячи элементарных ступеней, могут легко захватывать сложные молекулы внутрь кристалла.

Причина селективного вхождения только в определенные сектора кристалла, по-видимому, объясняется из тех же соображений, что и в случае одноатомных металлов – в различной «поляризованности» растущих граней кристалла (см. § 2.3). Как установлено, пирамидальные грани KDP, ограничиваются ионами  $\text{K}^+$  и имеют положительный заряд, тогда как призматические – нейтральны. С другой стороны, большинство молекул красителей, входящих в пирамидальные сектора имеют в своем составе несколько анионных сульфатных групп  $\text{SO}_3^-$  [102, 129] – из-за этого они испытывают меньшее «сопротивление» при адсорбции в положительно заряженные грани пирамиды, чем в нейтральные призматические [94, 131]. Пирамидальные грани могут притягивать анионные группы, а грани призмы не обладают такой способностью. Более подробно выяснено, что диссоциированные в растворе органические молекулы захватываются пирамидальными гранями только в том случае, если органические молекулы имеют в своем составе как минимум 2 функциональные группы  $\text{SO}_3^-$ , пространственное расположение которых и расстояние между ними незначительно отличается от расположения и расстояний между ионами  $\text{K}^+$ , которые образуют положительно заряженную грань пирамиды. В этом случае обеспечивается сопряжение кристаллохимических параметров решетки

с молекулой органического соединения и последняя может быть расположена в межплоскостном пространстве при послойном наращивании кристалла [133].

Другие органические красители (например, **гематеин**), не имеющие в своем составе анионных функциональных групп, входят, наоборот, в призматический сектор KDP, оставляя пирамидальный неокрашенным [128]. Таким образом, можно заключить, что внедрение в призматические сектора для органических добавок должно быть более вероятным процессом - для адсорбции в призму достаточно стереохимического сродства, для вхождения в пирамиду еще необходимо ещё и наличие анионных функциональных групп.

Стоит отметить, что факт выборочной адсорбции примесей только определенными секторами роста не является исключительной особенностью KDP - для других кристаллов такой тенденция также прослеживается – например, у кристаллов  $K_2SO_4$  молекулы абсорбируются на различные грани – в зависимости от типа красителя [129].

Интересен эффект, проявляющийся при росте кристалла и обнаруживаемый при добавлении некоторых органических добавок. Установлено, что при добавлении в раствор **глицерина, фенола, аскорбиновой кислоты, этиленгликоля, EDTA\*** и др. происходит заметное увеличение скорости роста призматических граней кристалла

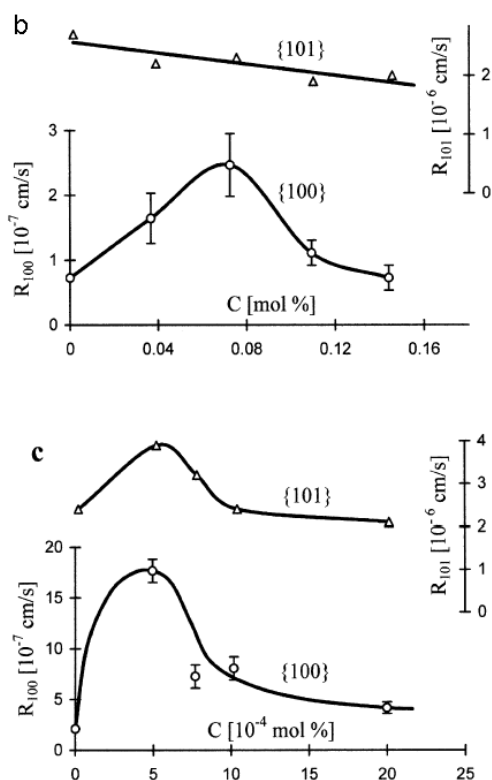


Рис. 2.16. Зависимость скорости роста секторов кристалла от концентрации органических добавок б- глицерин, с – EDTA [135]

[134-136], которая становится равной скорости пирамидальных граней. При этом анализ обнаруживает снижение концентрации фоновых неорганических примесей в этих секторах [135]. Объяснение данного эффекта заключается в способности данных органических соединений к комплексообразованию: взаимодействуя в растворе с катионами металлов, они образуют с ними комплексные соединения [137], что приводит к устранению известного тормозящего действия фоновых примесей на рост кристалла. В результате этого, скорость роста призматических граней возрастает – подавляя активность катионов металлов, органические соединения выступают

катализаторами роста. Величина изменения скорости роста зависит от типа примеси (например для **EDTA** – скорость увеличивается в 8 раз, для глицерина – в 3

\* натриевая соль этилендиаминтетрауксусной кислоты

раза), и концентрации, проходя в своей зависимости через максимум (рис. 2.16). Стоит отметить, что данный эффект «очистки» наблюдается при небольших «оптимальных» концентрациях примесей (например, для EDTA  $4\text{--}5 \cdot 10^{-4}$  мол%) – когда превалирует комплексообразование, при больших концентрациях происходит подавление роста за счет начала адсорбции [132, 135–136]. (рис. 2.16). Таким образом, в зависимости от концентрации, органические добавки могут выступать как катализаторами, так и ингибиторами роста.

Обнаружение возможности внедрения органических добавок в кристаллы KDP стимулировало многочисленные эксперименты по выращиванию различных кристаллов, исследования влияния различных соединений на кристаллохимические свойства и адсорбционные механизмы кристаллов. Кроме упомянутых красителей, были получены кристаллы KDP со следующими органическими соединениями:

- Xylenol Orange, Methilthimol Blue [138], Brilliant Blue, Sky Blue [139]
- Метафосфат натрия, Пирофосфат калия, аминокислоты [132], борная и сульфосалициловая кислота [137], трилон Б, добавки микробиологического характера [140] и другие [141].

Обнаружено, что большинство из этих примесей имеют определенное влияние на рост кристалла; анионные добавки, в основном, адсорбируются пирамидой, а при больших концентрациях подавляют ее рост; часть органических соединений ускоряют рост призматических секторов [132]. Все это, в частности, позволяет управлять габитусом кристаллов [131, 136].

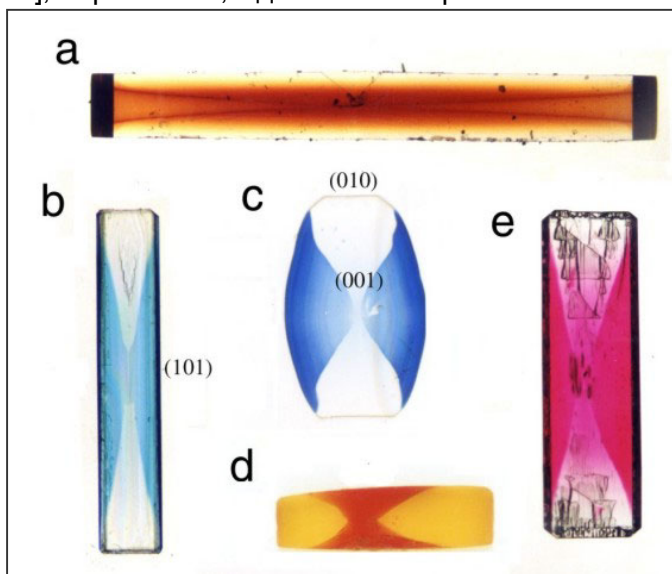


Рис. 2.17. Кристаллы, выращенные с различными красителями [129]

Однако диэлектрические свойства таких кристаллов и фазовые переходы в них практически не исследованы. Получение кристаллов KDP со сложными примесями, в частности, органическими соединениями – красителями открывает новые возможности для изучения физических свойств кристаллов, их модифицирования, а селективное вхождение в определенные сектора роста позволяет также дифференцировать свойства различных секторов.

## **2.5. Оптические свойства и применение в лазерной технике**

Благодаря своим нелинейно-оптическим и электро-оптическим свойствам кристаллы группы KDP нашли широкое применение в технике [142]. Обладая высокой оптической активностью [142] они широко применяются в оптоэлектронике, акусто-электрооптике [143], спектроскопии, фотонике. Кристаллы группы KDP используются в устройствах отображения цифровой информации (проекционные дисплеи), в приборах контроля высоких напряжений, в электрооптических модуляторах [23], в качестве отражателей света, перестраиваемых световых фильтров, в устройствах компьютерной памяти; для приложений в биологии (анализ биополимеров) и астрономии [144]. Кристаллы KDP с введенными красителями используются в качестве новых лазерных сред и в ювелирной промышленности [145].



Рис. 2.18. Кристаллы группы KDP и полученные из них различные элементы для технических применений.

KDP является ключевым элементом квантовой электроники [146] – кристаллы этой группы широко используются для преобразования и управления лазерным излучением в современных нелинейно-оптических системах [147]: контроля и модуляции частоты, вращения плоскости поляризации. KDP – единственные кристаллы, которые по своим характеристикам подходят для этих приложений, учитывая их прозрачность в широком диапазоне оптического спектра, высокую оптическую прочность, высокую нелинейность. В дополнение к этому, благодаря использованию методики скоростного роста, KDP – единственный кристалл, из которого возможно изготовление элементов лазерных систем крупных размеров.

Чаще всего кристаллы KDP используют в импульсных лазерах на неодимовом стекле ( $\lambda = 1060 \text{ nm}$ ), в которых необходимо преобразовывать излучение из инфракрасного в ультрафиолетовый диапазон. С помощью нескольких пластин KDP последовательно генерируется 3-я и 4-я гармоника (530-353-265 nm,  $2\omega$ - $3\omega$ - $4\omega$ ). Аналогично кристаллы группы KDP используются в лазерах ND:YAG (Yttrium Aluminium Garnet), ND:YLF, Xe:Cl, Ti:Sapphire [148]

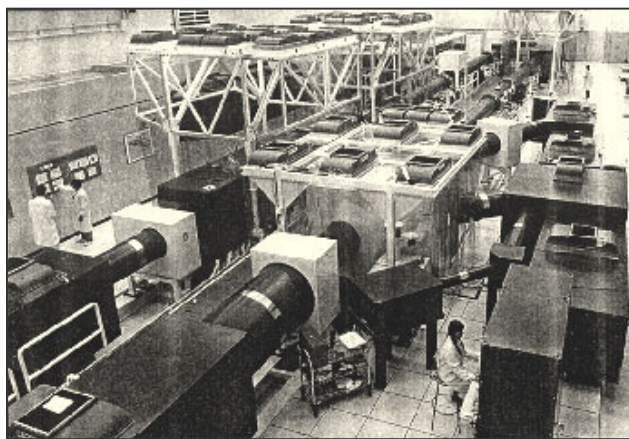


Рис. 2.19. Одна из лазерных линий проекта управляемого термоядерного синтеза (США) [96]

Первостепенное техническое применение кристаллов KDP – в высокомоощных лазерных системах, в частности, крупнейшей в мире лазерной установке *National Ignition Facility* (NIF), состоящей из 192 пучков [98], и являющейся частью проекта по моделированию

реакций управляемого термоядерного синтеза *Inertial confinement Fusion program* (ICF),

разрабатываемого в Ливерморской национальной лаборатории (США) (рис. 2.19).

В том числе и для целей этого проекта так интенсивно развивалась скоростная методика роста, позволяющая получать гигантские кристаллы KDP: для лазерных линий необходимо 600 кристаллов KDP с сечением  $40 \times 40 \text{ см}^2$ , при весе каждого около 320 кг. (рис. 2.20.) Подобные кристаллы используются и во французском ядерном центре (Laser Megajoule Project, LMJ), где разрабатывается аналогичный проект.

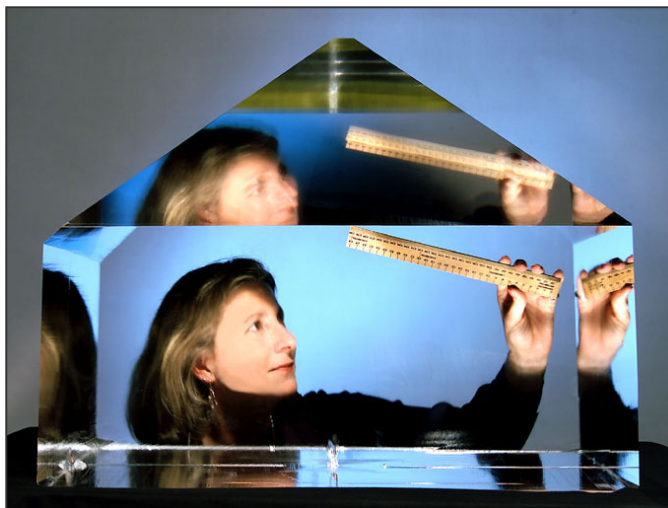


Рис. 2.20. Кристалл KDP, полученный в Ливерморской национальной лаборатории (США) для использования в крупнейшей лазерной установке в мире

В связи с важными техническими применениями кристаллов KDP, крайне важно знать их качество, влияние на их свойства методик роста, наличия различных примесей. Понимание физических процессов, происходящих в реальном кристалле открывает возможности для создания материалов с заданными свойствами. Например, известно, что наибольшим набором свойств имеют наименее симметричные кристаллы, и, соответственно, наиболее десимметризированные пирамиды роста [97]. В частности, зная степень влияния примесей можно осуществлять искусственную десимметризацию секторов роста, управлять габитусом кристалла.

## **Заключение к главе II**

Монокристаллы KDP образуются в виде комбинации тетрагональной призмы и тетрагональной дипирамиды. Соответственно, отличают призматический {100} и пирамидальный {101} сектора роста, физические свойства которых различны, что вызвано неодинаковостью структуры соответствующих граней.

Существуют две основные методики роста кристаллов группы KDP – *классический* и *скоростной*. При первом поддерживаются малые пересыщения, малые скорости роста. Главная особенность классического роста состоит в том, что новые слои в основном нарастают только по пирамидальным граням {101}, а рост кристалла по призматическим граням практически не происходит. Несмотря на совершенство и однородность получаемых монокристаллов, существенные недостатки метода – это невозможность вырастить кристаллы больших размеров и большая продолжительность роста. При скоростном методе, разработанном для целей лазерной оптики, рост кристаллов осуществляется при больших пересыщениях, больших скоростях роста и позволяет получать кристаллы до 1 м в сечении.

В быстрорастущих кристаллах имеются все типы дефектов роста, что и в медленнорастущих, однако по отдельным данным некоторые из них выражены в большей степени. Качество кристалла и его физические свойства становятся более зависимыми от параметров роста, чем при классической методике: величины и однородности пересыщения, скорости роста, кислотности, температуры кристаллизации, чистоты раствора. При скоростном росте дефектность различна для разных секторов и областей кристалла; дефектность и физические свойства кристаллов оказываются в значительной степени индивидуальными.

Замечательной особенностью скоростной методики выращивания кристаллов KDP является появление при росте одинаково хорошо развитых призматического и пирамидального секторов роста - прирост слоев происходит по обоим граням.

По своим характеристикам кристаллы, выращенные скоростным методом, сохраняют структурное и оптическое совершенство, удовлетворяют требованиям нелинейной оптики. Возникает вопрос о других физических свойствах данных кристаллов, в частности, диэлектрических. Часть данной экспериментальной работы посвящена изучению диэлектрических свойств таких кристаллов и проводится в сравнении с кристаллами, выращенными традиционным методом.

Наибольшую роль в степени дефектности кристаллов KDP при его росте играет наличие различных примесей в исходных растворах. Из неорганических примесей это прежде всего ионы многовалентных металлов (*фоновые* примеси), из которых наибольшую концентрацию имеют трехвалентные катионы  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ , и именно они определяют формирование дефектной структуры кристаллов KDP. Наличие фоновых примесей приводит к образованию большого числа дефектов и дислокаций, что значительно уменьшает скорость роста или даже блокирует его. Как установлено, блокирование роста призматических секторов в случае традиционного метода роста происходит из-за того, что они абсорбируют значительно больше фоновых примесей, чем пирамидальные – в 10-100 раз. При этом пирамидальный сектор остается свободным от фоновых примесей, что обуславливает его сравнительную чистоту.

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.

В кристаллах, выращенных скоростным методом, фоновые примеси абсорбируются в призматический сектор гораздо в меньших количествах, чем при традиционном росте, различие в примесном составе секторов становится не столь различным. За счет ослабления стопорящего действия фоновых примесей рост призматического сектора восстанавливается, что и обуславливает его наличие в финальной форме кристалла.

С появлением скоростного метода выращивания кристаллов KDP обнаружена возможность внедрения сложных органических соединений в неорганическую матрицу KDP, в частности синтетических красителей. При этом наблюдается интересный эффект селективности абсорбции – молекулы примеси внедряются только в определенный сектор, при том что другой остается полностью неокрашенным\*.

Причина внедрения сложных органических соединений в неорганическую матрицу KDP рассматривается как следствие частичного изоморфизма - сходства по форме и размерам структур граней материнского кристалла и кристалла примеси (стереохимического «сродства»). Кроме этого, важную роль играет увеличенная скорость роста, когда уменьшается время экспозиции терасс между ступеньками роста – сложные молекулы примесей не успевают диссорбироваться с поверхности и быстро покрываются растущими слоями, движущегося вдоль грани. При малых скоростях многоатомным примесям довольно сложно закрепиться и удержаться долгое время на поверхности грани.

Причина селективного вхождения только в определенные сектора кристалла, по-видимому, также объясняется различной «поляризованностью» граней кристалла. Большинство молекул красителей, входящих в пирамидальные сектора имеют в своем составе несколько анионных групп  $SO_3^-$ , из-за чего они испытывают меньшее препятствие при адсорбции в положительно заряженные грани пирамиды, чем в нейтральные призматические. Другие органические соединения - красители, не имеющие в своем составе этих функциональных групп, входят, наоборот, в призматический сектор KDP, оставляя пирамидальный неокрашенным. Таким образом, можно заключить, что внедрение в призматические сектора для органических добавок должно быть более вероятным процессом - для адсорбции в призму достаточно стереохимического сродства, для вхождения в пирамиду еще необходимо и наличие анионных функциональных групп.

Получение кристаллов KDP со сложными примесями, в частности, органическими соединениями - красителями открывает новые возможности для изучения физических свойств кристаллов и их модификации, а селективное вхождение в определенные сектора роста позволяет также изучить свойства отдельных секторов.

---

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

## Глава III.

### Объекты исследования и описание эксперимента

#### 3.1. Описание и характеристики исследованных кристаллов

Цель настоящей работы заключалась в изучении влияния методики выращивания и наличия различных примесей на диэлектрические свойства кристаллов KDP. Объектами исследования в настоящей работе стали:

- Чистые кристаллы KDP, выращенные по классической и скоростной методике
- Кристаллы KDP с примесью ионов хрома  $\text{Cr}^{3+}$
- Кристаллы KDP с примесью сложных неорганических молекул  $\text{K}_4[\text{Ru}_2\text{OCl}_{10}]$  (potassium m-oxo-bis [pentachlororuthenate[IV]] monohydrate)\*\*.
- Кристаллы KDP с примесью органических соединений (синтетических красителей): Amaranth, Chicago Sky Blue, Xylenol Orange\* (рис. 3.1).

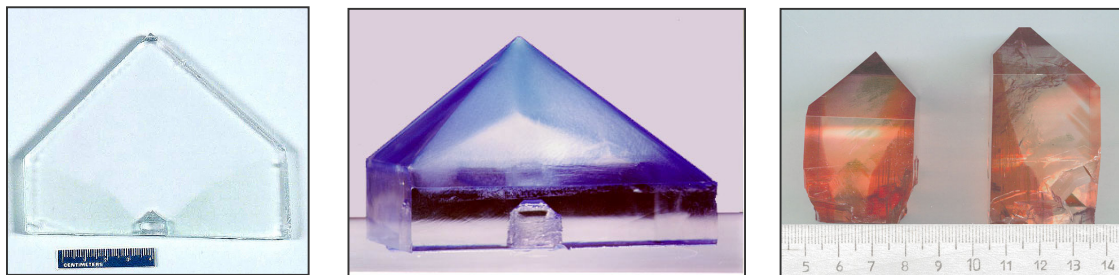
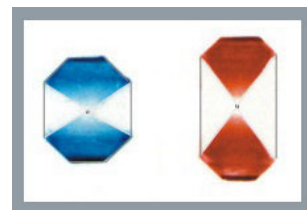


Рис. 3.1. Фотографии кристаллов KDP с примесями (слева направо): ионов хрома  $\text{Cr}^{3+}$ , красителей Chicago Sky Blue и Xylenol Orange.

Примеси входят в кристалл выборочно – только в определенные сектора роста, оставляя другие неокрашенными (рис. 3.2). Неорганические хром, рутениевый комплекс и органический Xylenol Orange адсорбируются в призматический сектор, органические соединения-красители Amaranth и Chicago Sky Blue – в пирамидальный сектор кристалла.

Полный список исследованных кристаллов и их характеристики приведен в таблице, фото кристаллов, химическая структура примесей представлены на рис. 3.3. и 3.4.

Рис. 3.2. Фото кристаллов KDP+CSB и Amaranth, иллюстрирующие селективное вхождение красителей в пирамидальные сектора роста. Вид вдоль оси  $a$  [129]



\*\* оксо-дипентохлорорутенат калия, наше сокращение – «рутениевый комплекс». Структура соединения описана в [149].

\* Названия красителей имеют русский перевод, соответственно: Амарантовый, Чигацкий небесно-голубой, Ксиленоловый оранжевый; однако, для удобства будут использованы англоязычные названия, как принято в научной литературе.

| Кристалл                                                  | Сокращ.   | n\с      | Сектор  | Размеры | C0,<br>ppm | C1,<br>ppm | C2,<br>ppm | Г         |
|-----------------------------------------------------------|-----------|----------|---------|---------|------------|------------|------------|-----------|
| KDP Чистый<br>(классический метод)                        | KDP-0     |          |         |         |            |            |            | A         |
| KDP Чистый<br>(скоростной метод)                          | KDP-1,2,3 |          |         |         |            |            |            | B,E,<br>D |
| KDP + Cr <sup>3+</sup>                                    | KDP+Cr    | неорг    | Prism   | 9-10-12 | 5          | 3-35       | 0-3        | C         |
| KDP + K <sub>4</sub> [Ru <sub>2</sub> OCl <sub>10</sub> ] | KDP+R     |          | Prism   | n\∅     | 100        | n\∅        | n\∅        | 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 3.1. 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, «n\с» - 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.)

Классическим методом роста был получен лишь первый кристалл, из которого был вырезан образец только из пирамидального сектора, так как призматический при данной методике практически отсутствуют (см. §2.2).

Остальные кристаллы, в том числе с примесями красителей, были получены скоростным методом роста, описанным в [98], при скоростях 5-10 см/сутки. Для кристаллов со специально введенными примесями концентрации молекул в исходных растворах составляли  $\sim 10^{-4}$  мол.% (100-700 ppm). Условия получения кристаллов с примесями красителей CSB и Amaranth более подробно описаны в работе [128]. Конечные кристаллы имели линейные размеры 5-10 см, обладали хорошо развитыми, почти равными по размерам пирамидальными и призматическими секторами. Для экспериментов образцы вырезались из каждого сектора роста кристалла.

Сектора вхождения примесей имели насыщенную окраску. Концентрации примесных молекул в окрашенных секторах кристаллов составляли от 3 до 100 ppm в зависимости от примеси (см. таблицу 3.1). Например, для органических молекул CSB и Amaranth концентрации в пирамидальных секторах доходили до 100 ppm, что соответствовало нескольким молекулам примеси на  $10^4$  молекул KDP.\*

\* Концентрация атомов хрома определялась методом атомно-абсорбционного анализа (ГЕОХИ РАН), концентрация органических молекул – методом сравнительного спектрального анализа (Химический факультет МГУ).

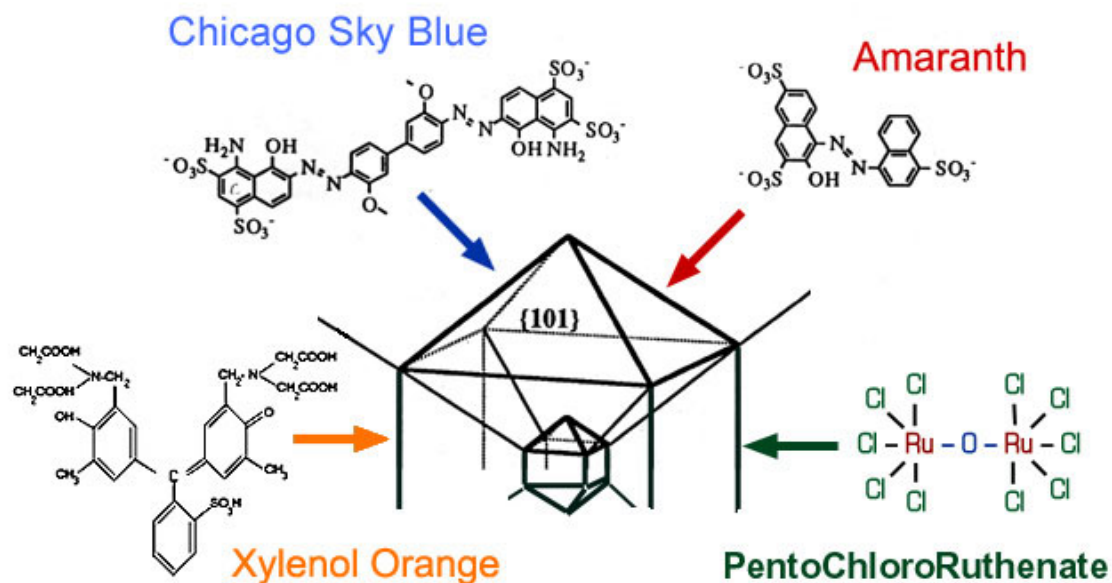


Рис. 3.3. Схематическое изображение вхождения молекул красителей в сектора роста кристалла

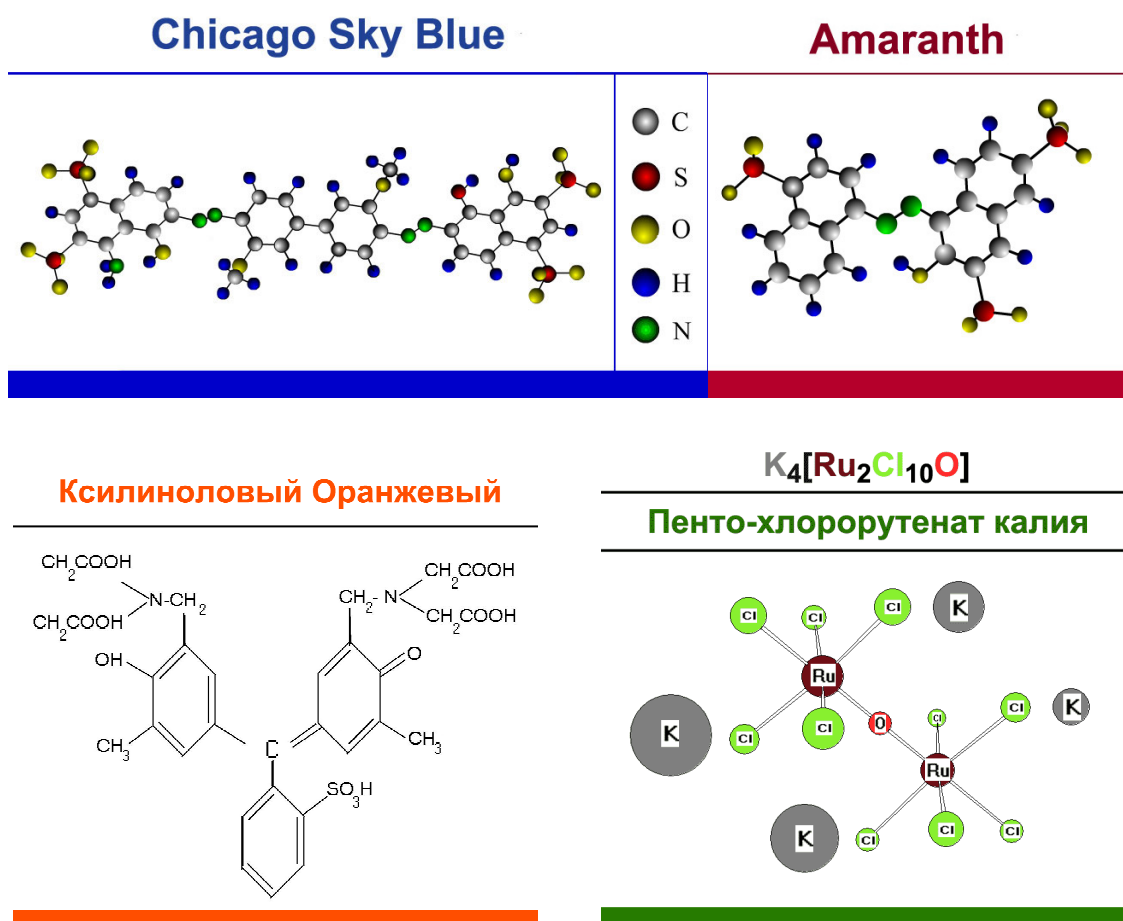


Рис. 3.4. Химическая структура молекул красителей, входящих в кристаллы KDP

### 3.2. Процесс приготовления и параметры образцов

Так как исследуемые монокристаллы KDP состоят из призматического и пирамидального секторов, свойства которых предполагались различными, образцы вырезались из каждого сектора кристалла. Типичные места вырезки показаны на рисунке 3.5.\*

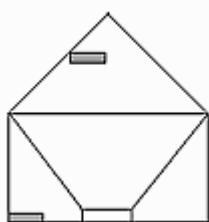


Рис. 3.5.  
Типичные  
места  
вырезки  
образцов

Изготовление образцов проходило в несколько этапов. Из большого монокристалла с помощью водяной пилы вырезалась небольшая пластина толщиной 0,5-1 см, плоскость которой была перпендикулярна полярной оси  $c$ \*\*. Пластина шлифовалась на грубой наждачной бумаге с различной величиной зерна до толщины порядка 2 мм.

Далее, для более качественной полировки использовалось приспособление, изображенное на рисунке 3.6. Оно состоит из двух цилиндров, один из которых (большого радиуса) может свободно двигаться вдоль оси второго (обозначены на рис.3.6 соответственно 2 и 1). Пластинка приклеивалась клеем естественной гранью к основанию цилиндра меньшего радиуса и далее шлифовалась, естественным образом придавливаясь цилиндром к наждачной бумаге. С помощью этого приспособления каждая грань пластинки шлифовалась на абразивной бумаге с мелким зерном (до 3 микрон),

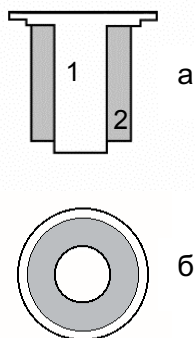


Рис. 3.6.  
Приспособле-  
ние для поли-  
ровки граней  
образцов  
а- продольное  
сечение  
б- вид снизу

чем достигались высокая степень полировки граней образца до оптической прозрачности, их параллельность друг другу и перпендикулярность плоскостей образца

сегнетоэлектрической оси. Получившийся образец имел толщину порядка 1 мм.

Последняя стадия подготовки образца – покрытие граней тонким слоем серебряной пасты (марки «Degussa»), толщина которого на каждой грани была 0,03-0,04 мм.

В результате описанной процедуры получался образец, представляющий собой хорошо отполированную плоскопараллельную пластинку толщиной 1 мм, на грани которой нанесены серебряные электроды (рис.3.7).

Средние размеры приготовленных образцов были: толщина:  $D = 1$  мм, площадь граней:  $S = 5 \times 8$  мм<sup>2</sup>.

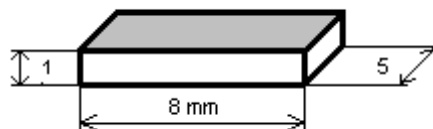


Рис. 3.7. Линейные размеры  
типичного образца

\* В случае кристалла KDP+Cr, вырезалось несколько образцов из одного и того же сектора. Места вырезки показаны в параграфе 4.2, посвященном анализу экспериментальных результатов.

\*\* В случае чистого «классического» кристалла KDP, дополнительно были вырезаны образцы, плоскость которых была перпендикулярна оси  $a$ .

### 3.3. Экспериментальная установка и методика измерений

Для получения температурных зависимостей диэлектрических свойств кристаллов KDP в широком интервале температур использовалась экспериментальная установка, блок-схема которой показана на рис. 3.8.

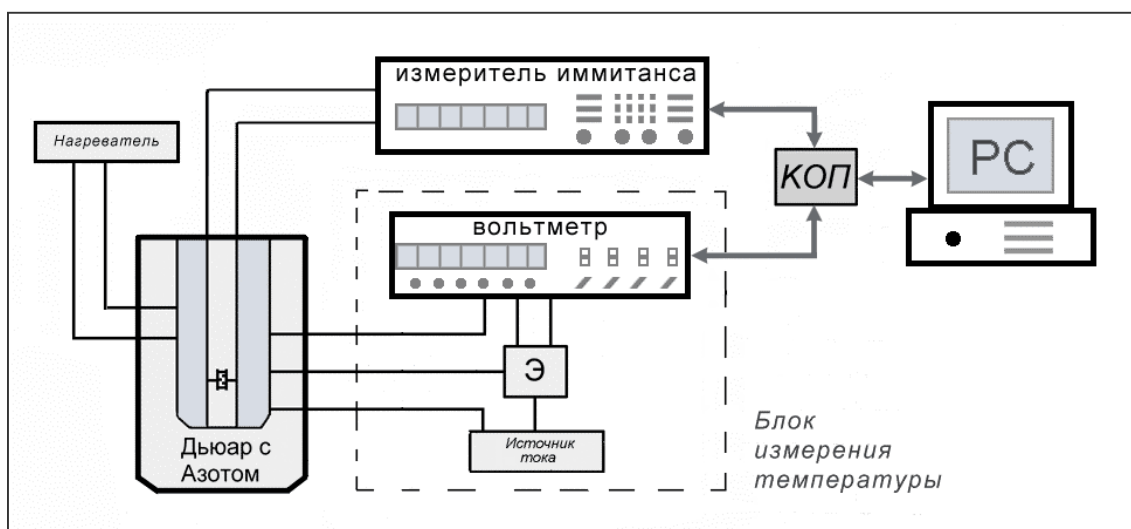


Рис. 3.8. Блок- схема экспериментальной установки.

PC - персональный компьютер

КОП – магистральный канал общего пользования

Э - эталонное сопротивление

Ячейка с образцом крепилась на тefлоновой трубке, которая помещалась в стеклянный сосуд, расположенный в дьюаре для жидкого азота. Между сосудом и внутренними стенками дьюара располагается массивная медная капсула. К электродам держателя образца подведены контакты от измерителя иммитанса (E7-14). Образец в кристаллодержателе был расположен в непосредственном контакте с платиновым термометром сопротивления, данные с которого передавались на вольтметр (B7-14).

Получение диэлектрических параметров образца проводилось по стандартной и общепринятой схеме для таких экспериментов – с помощью автоматического измерителя иммитанса, принцип действия которого основан на схеме измерительного моста переменного тока. Гарантированная паспортом прибора точность измеряемой емкости лежит в пределах 0.5%.

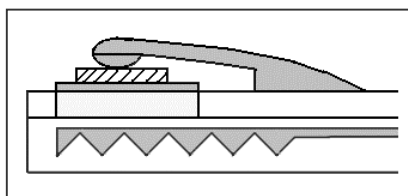


Рис. 3.9. Схема расположения образца в держателе и платинового термометра сопротивления

Измерение температуры производилось стандартным образом с помощью платинового термометра. Цифровым вольтметром снимались напряжения на последовательно соединенных эталонном сопротивлении и платиновом резисторе, по отношению которых определялась температура в ячейке.

Регулировка температуры производилась с помощью нагревателя сопротивлением 1 кОм, намотанного на медный цилиндр, в котором расположена ячейка с образцом, и регулировочного платинового термометра сопротивления. Режимы работы терморегулятора позволяли стабилизировать температуру с точностью 0.02 К либо осуществлять ее линейное со временем изменение со скоростью 0.1-0.5 К/мин.

В процессе работы была проведена автоматизация экспериментальной установки. Налажено автоматическое измерение температуры; измеряющие приборы (вольтметр и измеритель иммитанса) были подсоединены к персональному компьютеру (PC) через магистральный канал общего пользования (КОП). С помощью PC осуществлена возможность управления параметрами работы приборов и выбор режимов измерений. Все данные с вольтметра и измерителя иммитанса передавались в PC и автоматически записывались в файл данных.

Измерения частотных зависимостей комплексной диэлектрической проницаемости проводились с помощью стандартного частотного анализатора марки Solartron (модель 1255), позволявший проводить измерения в диапазоне частот 10 мHz – 1 МHz\*. Экспериментальные данные получались при фиксированных температурах в 30, 40, 60 и 80 °С. Гарантированная паспортом прибора точность измеряемой комплексной диэлектрической проницаемости равнялась 0.2%, точность установки частоты генератора – 100 ppm (0.01% от единицы измерения).

\* Данный комплекс измерений был проведен в лаборатории Университета Васеда (Токио, Япония)

### **3.4. Процедура и условия эксперимента**

Измерения температурной зависимости диэлектрической проницаемости проводились путем охлаждения от комнатной температуры ( $\approx 296$  К) до температуры жидкого азота ( $\approx 77$  К).

Скорость охлаждения в парафазе вдали от точки перехода была равна 0.5 - 1 К/мин, а вблизи точки перехода 0.2-0.5 К/мин. При снятии температурного гистерезиса в узкой окрестности точки перехода скорость охлаждения и нагрева поддерживалась равной 0.1-0.2 К/мин. Чувствительность (шаг) определения температуры составляла 0.01 К. Абсолютное значение температуры определялось с точностью  $\approx 0.5$  К, относительная погрешность измерения составляла  $\approx 0.2\%$ .

Измерения диэлектрических параметров проходило на частоте 10 кГц и уровне измерительного сигнала 2 В, что для типичного образца давало значение амплитуды измерительного поля 20 В/см. Возможности измерителя иммитанса позволяли проводить измерения на двух уровнях сигнала 2 В и 0.04 В. Для наших измерений была выбрана большая амплитуда, так как область «плато» аномальных значений диэлектрической проницаемости, которое является одним из объектов внимания в данной работе, расширяется при большей амплитуде. И хотя при этом величина приложенного измерительного сигнала была несколько больше классических величин (несколько В/см [31], данные напряженности поля практически не выходят в область нелинейности диэлектрической проницаемости (см. §1.4.5) и величины 10-20 В/см подходят для получения результатов, слабо зависящих от амплитуды поля.

Значения диэлектрической проницаемости  $\varepsilon$  получались из значений емкости образца  $C$  с помощью стандартной формулы плоского конденсатора:

$$\varepsilon = k \cdot C, \quad k = \frac{D}{S \cdot \varepsilon_0}, \quad \text{где } D - \text{толщина образца (мм), } S - \text{площадь электродов (мм}^2\text{)}$$

$$\varepsilon_0 = 8.85 \cdot 10^{-15} \text{ Ф/мм} - \text{электрическая постоянная.}$$

Отметим, что использование серебряной пасты в качестве электродов образцов приводит к легкому механическому зажатию кристалла. Это приводит к уменьшению в несколько раз максимального значения диэлектрической проницаемости при температуре фазового перехода [49, 53, 64, 150].

Погрешность в определении значения диэлектрической проницаемости складывалась из ошибки измерения линейных размеров образца и ошибки измерения емкости. В итоге полная систематическая погрешность измерения  $\varepsilon$  составляла  $\approx 10\%$ , случайная  $\approx 1\%$ .

Проверка воспроизводимости результатов измерений на одном и том же образце показала хорошее совпадение в пределах случайной погрешности.

Количество экспериментальных точек на температурной зависимости составляло 5000-7000 при автоматической записи и 300-500 при ручной записи. Снятие одной экспериментальной кривой проходило в течение 8 -10 часов.

## Глава IV.

### Результаты эксперимента и их обсуждение

Первая часть главы посвящена изучению диэлектрических свойств чистых кристаллов KDP, выращенных 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.

Вторая, большая часть главы, посвящена исследованию кристаллов KDP с примесями различного состава – от простых неорганических ионов до сложносоставных неорганических и органических соединений. 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 адсорбции; предложить возможные причины и схемы вхождения сложных примесных молекул в кристаллическую матрицу KDP.

Выше уже отмечалось, что в кристаллах KDP примеси не просто инкорпорируются в кристаллическую решетку кристалла, но входят селективно преимущественно только в определенные сектора роста. Это относится к любым примесям – как к простым неорганическим ионам, так и к сложносоставным органическим молекулам, в том числе и синтетическим красителям. Этот интересный эффект обусловлен избирательной адсорбцией различных молекул на разных гранях кристалла.

Результаты этих исследований не только проясняют фундаментальную природу аномальных диэлектрических свойств KDP, но и открывают возможности направленного, физически обоснованного введения примесей в сегнетоэлектрический кристалл для модификации его свойств.

## **4.1. Диэлектрические свойства кристаллов KDP,** **полученных различными методами роста**

### ***4.1.1. Кристаллы, полученные классическим методом (медленный рост)***

Для сравнительного анализа диэлектрических свойств чистых кристаллов KDP, выращенных при больших скоростях роста, нами были проведены измерения на чистом кристалле KDP, выращенном традиционным методом. Как отмечалось выше, в случае классической методики выращивания при малых скоростях роста, развиваются только пирамидальные сектора кристалла, из которых и были изготовлены образцы (см. § 2.2). На рисунке 4.1 представлены температурная зависимость диэлектрической проницаемости от комнатных температур до температуры жидкого азота. Вид зависимостей совпадает с классическими литературными данными: точка Кюри  $T_C = 121.68 \text{ K}^*$ , ниже точки Кюри наблюдается «плато» аномальных значений диэлектрической проницаемости (доменный вклад за счет большой подвижности доменных стенок), около 80 K  $\varepsilon_C$  резко спадает (эффект замораживания доменной структуры).

По многочисленным экспериментам на различных кристаллах в области сегнетоэлектрической фазы, проведенным в данной работе, мы пришли к выводу, что величину доменного вклада в диэлектрическую проницаемость необходимо оценивать не по абсолютному значению  $\varepsilon_C$  в области плато, а относительно максимального значения в  $T_C$ . По этому принципу приводятся величины доменных вкладов для всех исследуемых в данной работе кристаллов (при фиксированной температуре 110 K). Для классического кристалла доменный вклад составлял максимальную величину среди всех кристаллов - 97% (от значения при  $T=T_C$ )

Следует отметить, что в точке Кюри нами наблюдались значения максимума диэлектрической проницаемости, примерно на порядок меньшие чем в ряде работ других исследователей ( $\varepsilon'_{\max} = 5\text{-}6$  тыс. по нашим данным, и  $\varepsilon'_{\max} = 50\text{-}70$  тыс. например, в [54]). Как уже отмечалось, данное отличие связано с типом используемых нами электродов и не носит принципиальный характер (см. § 3.4).

Для проверки влияния амплитуды измерительного электрического поля были проведены измерения температурной зависимости диэлектрической проницаемости при двух различных амплитудах (20 В/см и 0.4 В/см). Результаты представлены

---

\* Здесь и далее, температура, при которой  $\varepsilon_C$  достигала максимума определялась как точка Кюри,  $T_C$ .

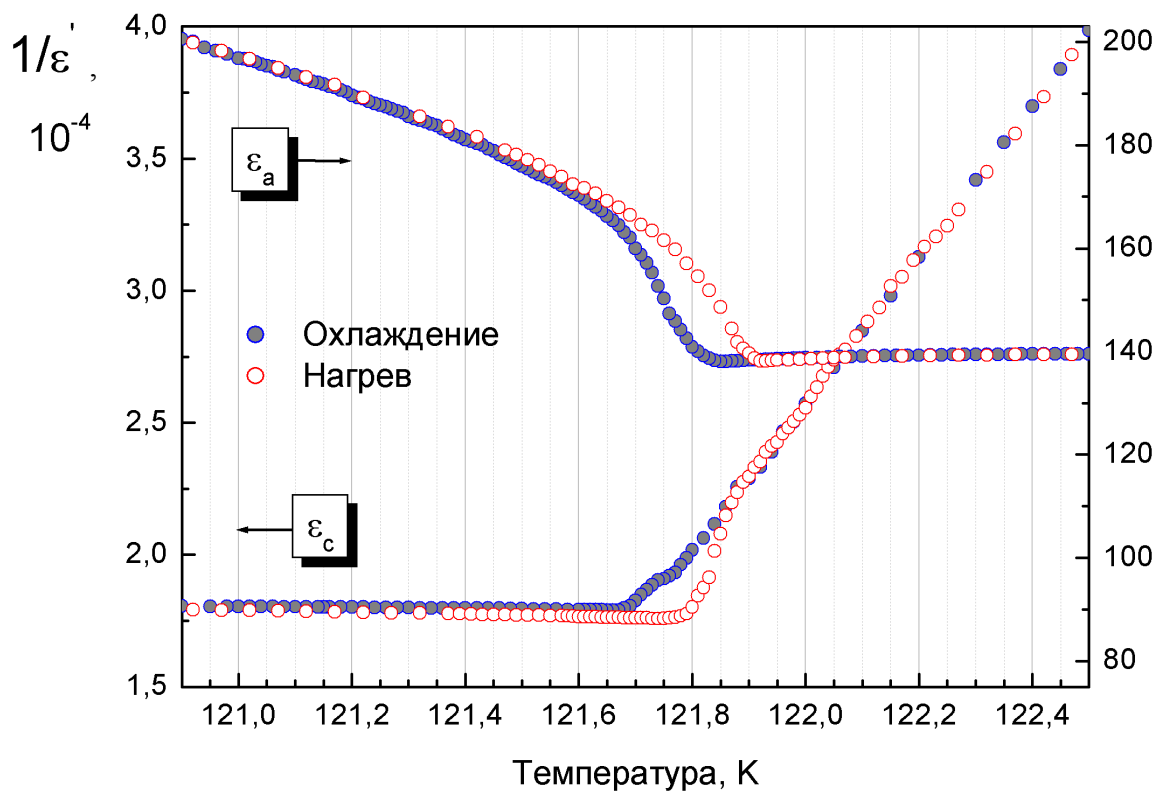
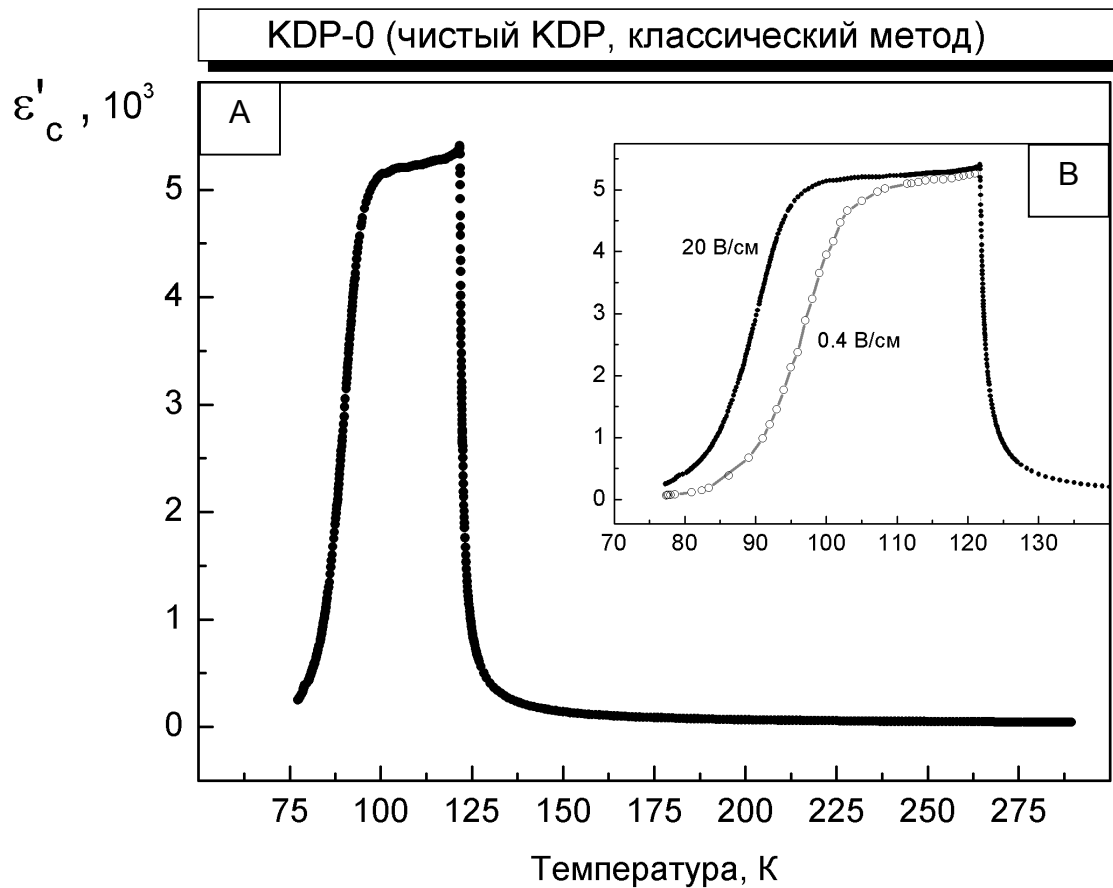


Рис. 4.1. А - Температурная зависимость диэлектрической проницаемости чистого кристалла KDP, выращенного классическим методом.  
В - то же, в области «плато» при двух различных амплитудах измерительного поля.

Рис. 4.2. Температурная зависимость продольной и поперечной диэлектрической проницаемости чистого кристалла KDP в окрестности фазового перехода.

на рисунке 4.1.В. Вид зависимостей согласуется с ранее полученными в литературе результатами (см. § 1.4.5): в области «плато» диэлектрическая проницаемость немного повышается при большей амплитуде за счет нелинейных эффектов, а область «замораживания» смещается более чем на 10К в сторону больших температур. Так как «плато» диэлектрической проницаемости, которое является одним из объектов наших исследований, расширяется при большей амплитуде поля, и величина в 20 В/см не сильно выходит в область нелинейности диэлектрической проницаемости (см. § 3.4), то все дальнейшие измерения проводились при данной амплитуде.

На рисунке 4.2 представлена температурная зависимость диэлектрической проницаемости в узкой окрестности фазового перехода, на которой хорошо виден температурный гистерезис – как для продольной, так и для поперечной  $\epsilon'$ . Величина гистерезиса составляет 0.1 К как для  $\epsilon_c$ , так и для  $\epsilon_a$ . Вид гистерезиса  $\epsilon_c$  хорошо воспроизводит зависимость, впервые полученную в [16]; на графике отчетливо наблюдается непрерывность перехода при охлаждении и скачкообразный характер при нагреве. Наличие данного гистерезиса точки Кюри отражает «первородность» фазового перехода в KDP (см. §1.3.2)

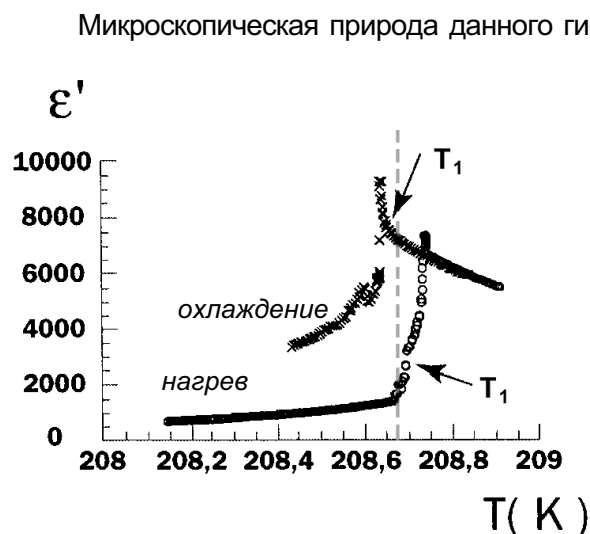


Рис. 4.3. Температурная зависимость диэлектрической проницаемости в области фазового перехода DKDP, Охлаждение и нагрев [151].  $T_1$ - точки возникновения фазового фронта и доменов

экспериментов, проведенных недавно Борнарелем на примере кристаллов DKDP [33, 151]. По данным высокоточных наблюдений, гистерезис максимума диэлектрической проницаемости хоть и существует, *фазовый фронт*, и при охлаждении, и при нагреве, *возникает при одной и той же температуре (рис 4.3, точки  $T_1$ )*. То есть, фазовый переход начинается в одной и той же точке, а гистерезис диэлектрической проницаемости наблюдается, вероятно, из-за присутствия промежутка сосуществования фаз во время прохождения фазового фронта [33, 151].

Большой доменный вклад в области «плато», четкий температурный гистерезис в окрестности фазового перехода показывают хорошее качество данного кристалла и образца, что позволяет использовать его в качестве наиболее «чистого» кристалла для сравнения с другими кристаллами. Отметим ещё раз, что этот кристалл был получен «классическим» методом медленного выращивания и все полученные данные относятся к пирамидальному сектору роста.

### ***О температуре максимума диэлектрической проницаемости.***

Как видно из температурной зависимости  $\varepsilon_C$  в области фазового перехода (это хорошо заметно на обратной диэлектрической проницаемости, рис. 4.2), доменный вклад в диэлектрическую проницаемость оказывается в точности равным величине максимума  $\varepsilon_C$ . Данный факт является одним из неясных вопросов поведения диэлектрической проницаемости в KDP. Однако, такое поведение находит свое объяснение, если предположить, что доменный вклад возникает раньше точки максимума диэлектрической проницаемости, и в самой точке Кюри уже существует большой доменный вклад, превышающий термодинамический. Отсюда может следовать, что фазовый переход в KDP с образованием доменной структуры происходит при температуре, немного превышающей ту, при которой наблюдается максимум диэлектрической проницаемости.

Эти предположения находят косвенное подтверждение в нескольких экспериментальных фактах: значение максимума  $\varepsilon_C$  в точке Кюри на порядок меньше для монокристалла, чем для поликристалла (см. § 1.4.4.); в работе [18] обнаружено, что при одновременных измерениях тепловых и диэлектрических свойств максимум диэлектрической проницаемости лежит ниже максимума теплоемкости на 0.05 K; Это подтверждается также нашими измерениями теплоемкости: максимум теплоемкости наблюдается при температуре  $121.90 \pm 0,05$  K., тогда как  $\varepsilon_C$  - при  $121,68 \pm 0,02$  K .

Также интересны результаты наших измерений продольной и поперечной диэлектрической проницаемости в узкой окрестности фазового перехода (рис.4.4). Результаты выявили отличие температур максимумов аномалий  $\varepsilon_C$  и  $\varepsilon_a$ , как при охлаждении, так и нагреве – на 0.2K ( $\varepsilon_C$ :121.68 K,  $\varepsilon_a$ :121.85K, охлаждение). В работе [152] было проведено подобное исследование этого эффекта и сообщено, что максимум поперечной диэлектрической проницаемости  $\varepsilon_a$  наблюдается выше максимума  $\varepsilon_C$  на 0.5 K. Аномалия поперечной диэлектрической проницаемости, как известно, связана с упорядочением протонов водородных связей, и можно предположить, что температура, при которой начинается резкий спад  $\varepsilon_a$ , соответствует началу фазового перехода.

В связи этим интересны результаты сопоставления диэлектрических аномалий с динамикой *фазового фронта*, что было проделано в серии работ [33] на примере кристалла DKDP. Одновременные измерения  $\varepsilon_C$  и наблюдения фазового фронта показали, что первые домены возникают при температуре, большей максимума  $\varepsilon_C$ : когда фронт появляется (рис. 4.6, точка  $T_1$ ) диэлектрическая проницаемость резко повышается, достигая своих максимальных значений, величина которых зависит от

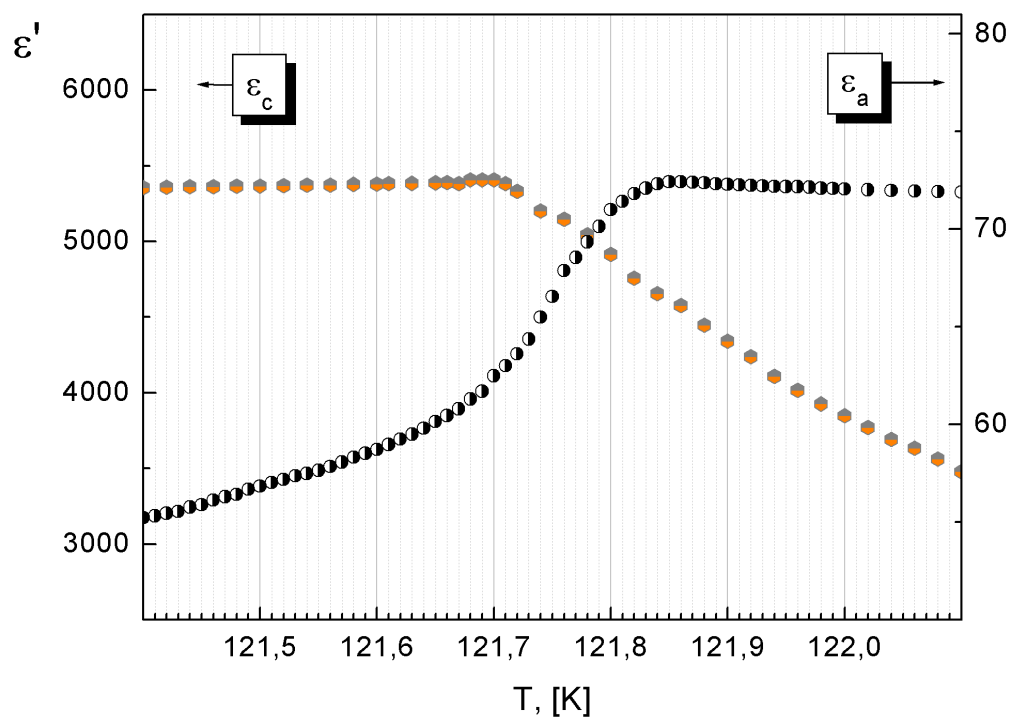


Рис. 4.4. Температурные зависимости продольной и поперечной диэлектрической проницаемости чистого кристалла KDP в окрестности фазового перехода.

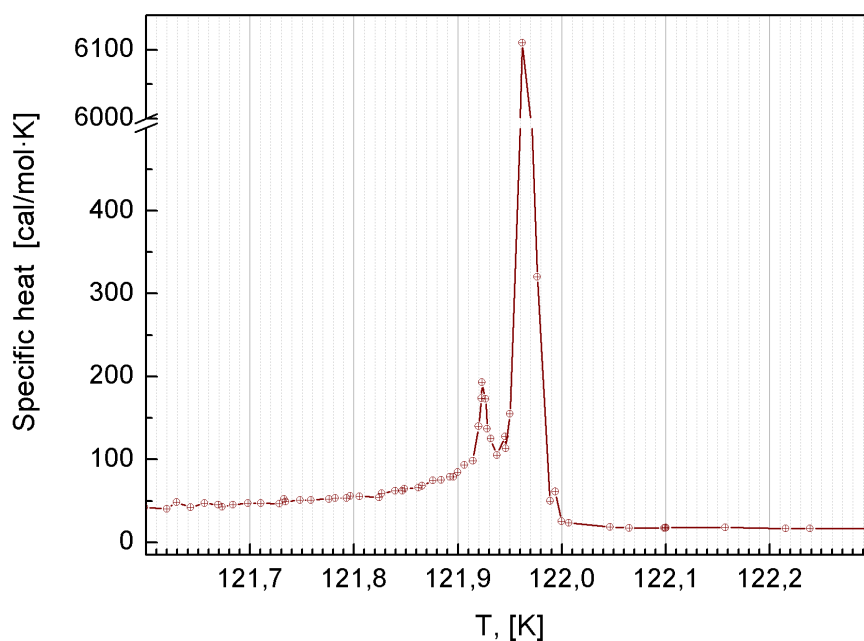


Рис. 4.5. Пример температурной зависимости теплоемкости одного из чистых кристаллов KDP в окрестности фазового перехода (чистый сектор KDP+CSB) [153].

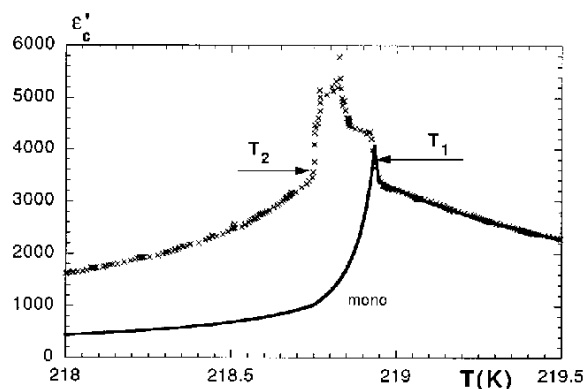


Рис. 4.6. Температурная зависимость диэлектрической проницаемости в области фазового перехода DKDP, и точки возникновения фазового фронта и доменов. Охлаждение [151]

динамики возникновения доменной структуры; при температуре  $T_2$ , когда фронт исчезает,  $\epsilon'_C$  начинает уменьшаться со своего максимума, а  $\epsilon''$ , наоборот, достигает максимального значения [33]. Таким образом, прямое наблюдение доменов и фазового фронта позволяет предположить, что *фазовый переход начинается несколько выше максимума  $\epsilon'_C$  ( $T_C$ )* – при температуре  $T_1$ , когда возникают фазовый фронт и первые домены.

Это же было подтверждено при экспериментах с коллоидальными частицами KDP с достаточно малыми размерами (несколько сотен  $\text{\AA}$ ), в которых доменные стенки не могут образовываться по энергетическим причинам: было выяснено что в этих «монодоменных» образцах фазовый переход происходит при температурах ниже, чем наблюдается в обычных образцах [32]. Таким образом, можно допустить, что наблюдаемый максимум  $T_C$  в объемных образцах сдвинут в сторону низких температур за счет влияния возникающих доменов.

Подытожив все эти факты, можно сделать предположение, что в узкой окрестности фазового перехода в KDP существует две различные аномалии, разделенные на 0.1-0.2 K. Первая, происходящая при более высокой температуре соответствует началу фазового перехода, возникновению фазового фронта и первых доменов, упорядочению протонной подсистемы, и обнаруживается по максимуму теплоемкости и пику поперечной диэлектрической проницаемости. Вторая аномалия, соответствует температуре, при которой реализуется максимальное количество доменных стенок, максимальный доменный вклад в  $\epsilon'_C$ , исчезновение фазового фронта и обнаруживается по максимуму продольной диэлектрической проницаемости  $\epsilon''_C$ .

Наличие этих двух аномалий находит свое подтверждение при прецизионных измерениях теплоемкости [153]: в определенных условиях на температурных зависимостях наблюдается двойные пики теплоемкости, разделенные интервалом температур  $\sim 0.1$  K (см. рис. 4.5), а также диэлектрической проницаемости (рис. 1.57) при измерениях  $\epsilon_C$  в присутствии постоянного смещающего поля (см. §1.4.4).

#### **4.1.2. Кристаллы, полученные методом скоростного роста**

Нами были исследованы несколько кристаллов, выращенных по скоростной методике и полученных в разных лабораториях – на рис. 4.7-4.8 приведены результаты для двух из них (KDP-1 и KDP-2), в сравнении с кристаллом выращенным традиционным методом (KDP-0). Как было отмечено в главе II, кристаллы KDP, полученные «скоростным» методом, имеют одинаково развитые призматические и пирамидальные сектора, поэтому измерения диэлектрических свойств проводились для обоих секторов.

Как видно из сравнения с «классическим» кристаллом KDP, в параэлектрической фазе зависимости диэлектрической проницаемости для исследуемых кристаллов совпадали, точки Кюри не отличались в пределах погрешности. В полярной же фазе диэлектрические характеристики кристаллов значительно отличаются: максимум в точке Кюри подавлен, величина диэлектрической проницаемости в области «плато» значительно меньше, чем у «классического» кристалла. Температурные зависимости тангенса угла диэлектрических потерь (рис.4.7.В) показывают характерное поведение для кристаллов KDP: скачок в точке Кюри, максимум в области замораживания доменной структуры. Отличие заключалось в уменьшении этого максимума, что связано с меньшей величиной доменного вклада. Для скоростных кристаллов температура замораживания  $T_F$  имеет меньшие значения, чем у классического кристалла – что характеризует их как более дефектные.

Обнаруженное нами подавление доменного вклада в случае кристаллов полученных по скоростной методике, происходит, вероятно, из-за известного эффекта вхождения катионов трехвалентных металлов ( $Fe^{3+}$ ,  $Al^{3+}$ ,  $Cr^{3+}$ ), которые всегда присутствуют в кристаллизационных растворах. По видимому, адсорбция этих фоновых примесей в концентрациях, больших, чем в традиционных кристаллах, приводит к появлению определенных дефектов структуры – «стопоров», которые препятствуют движению доменных стенок вследствие пиннинга. То есть, скоростная методика сама по себе не является причиной уменьшения доменного вклада, качества кристалла, но приводит к большей абсорбции фоновых примесей.

Если полагать, что вклад подвижности доменов в диэлектрическую проницаемость может быть взят в качестве степени чистоты кристалла, можно считать, что кристаллы, полученные методом скоростного роста, более дефектные, чем классические. Но при этом, в отличие от классического метода, степень дефектности кристаллов, распределение примесей, и соответственно, физические свойства становятся крайне чувствительными к условиям роста.

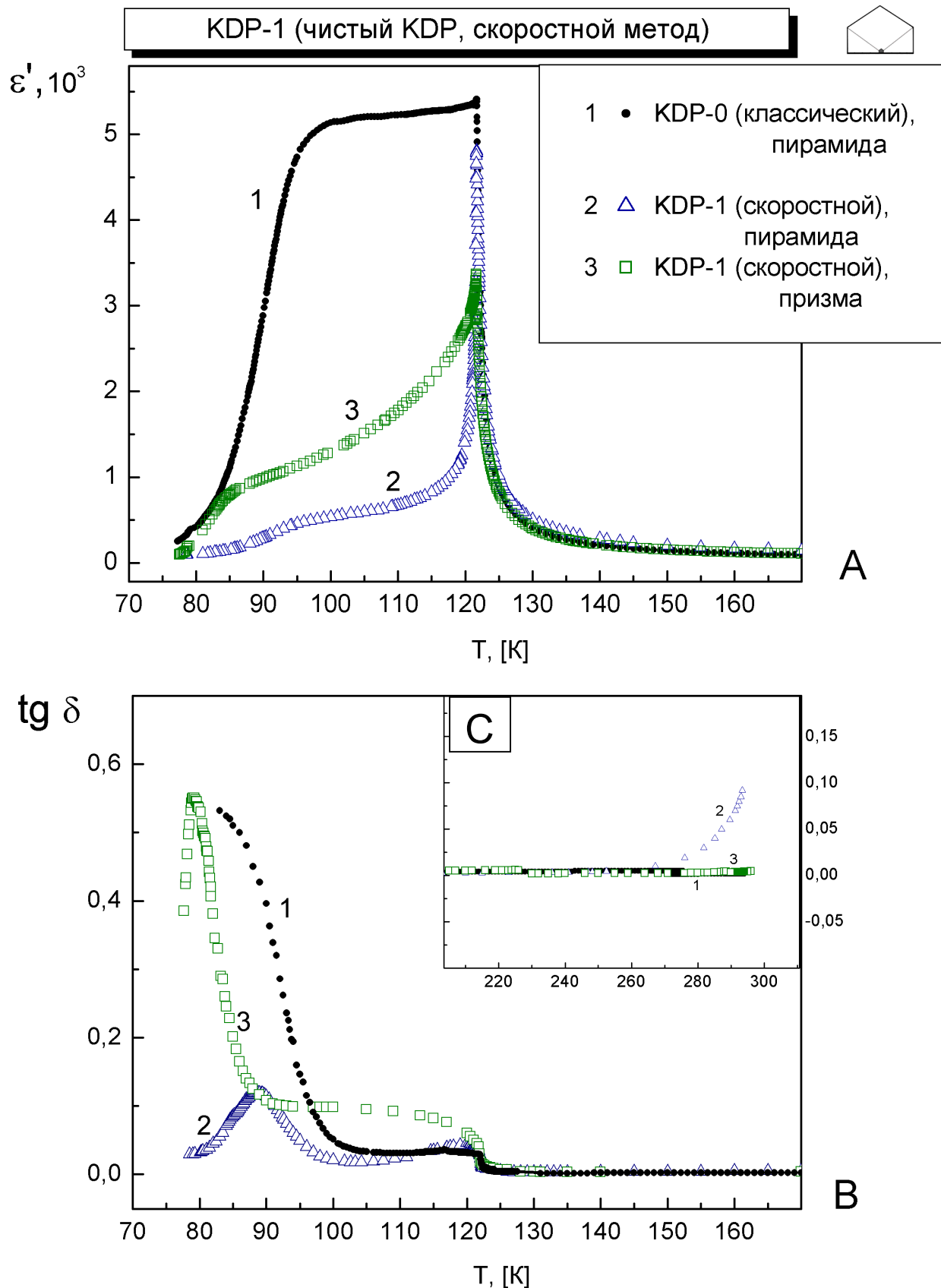


Рис. 4.7. Температурные зависимости диэлектрической проницаемости (A) и тангенса угла диэлектрических потерь (B,C) чистого кристалла KDP, выращенных скоростным методом (KDP-1), в сравнении с классическим (KDP-0).

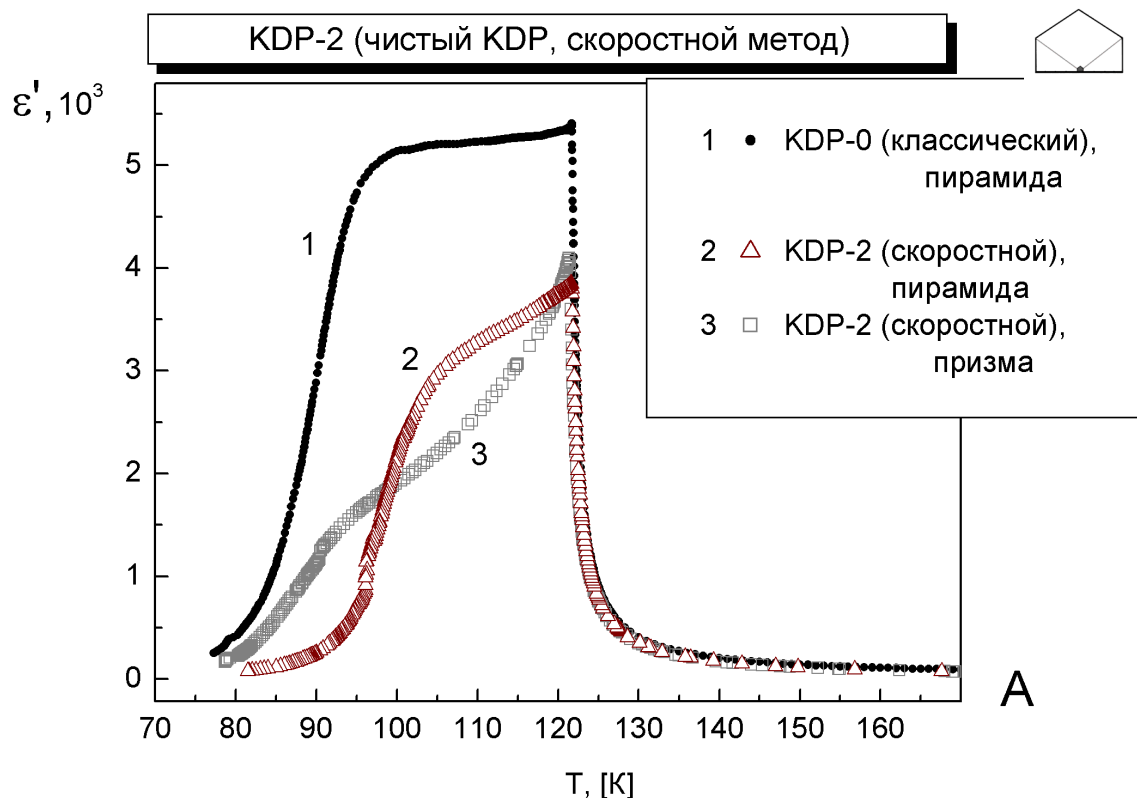


Рис. 4.8. Температурные зависимости диэлектрической проницаемости чистого кристалла KDP, выращенного скоростным методом (KDP-2), в сравнении с классическим (KDP-0).

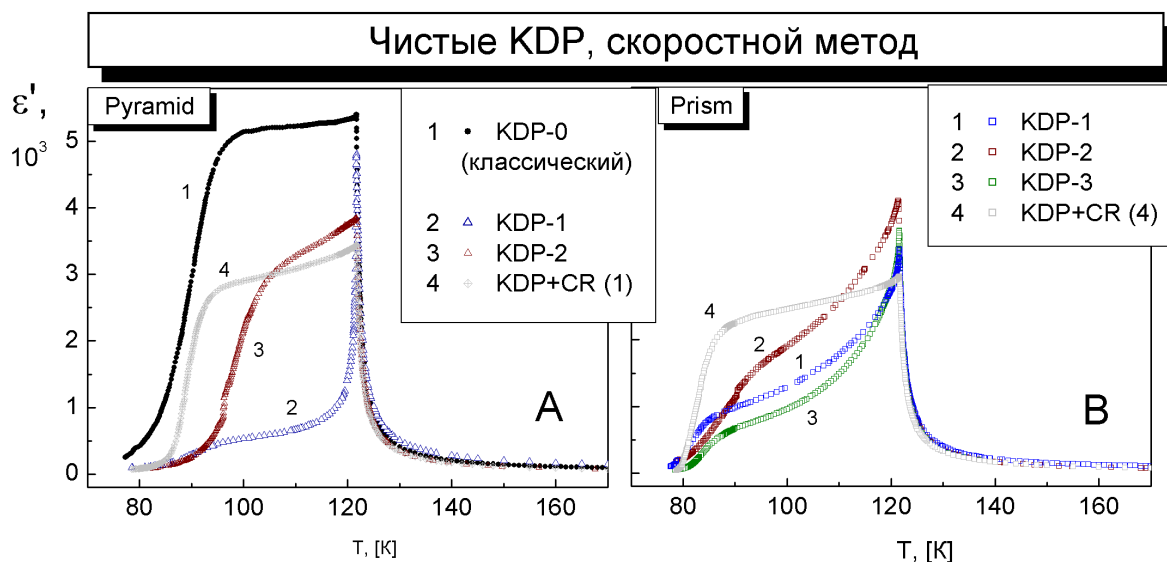


Рис. 4.9. Температурные зависимости диэлектрической проницаемости различных чистых кристаллов KDP, полученных скоростным методом. Посекториальное сравнение: А – пирамидальные сектора, В- призматические.

(скорости роста, величины и однородности пересыщения, гидродинамических условий, кислотности, температуры кристаллизации, чистоты раствора). При различных параметрах роста можно получить как кристалл с чистотой, приближенной к классическому, так и сильно дефектный. Например, нами был обследован быстровыращенный кристалл с полностью подавленным доменным вкладом (доменный вклад  $\approx 3\%$ , полное отсутствие эффекта замораживания), так и кристалл с большим и широким плато (доменный вклад –  $89\%$ , высокая температура замораживания).

### ***Свойства различных секторов кристаллов KDP***

Один из аспектов скоростной методики роста – наличие хорошо развитых пирамидального и призматических секторов роста кристалла, в то время как при традиционном методе призматический сектор практически отсутствует (см. § 2.2); (поэтому в большинстве работ по исследованию физических свойств KDP приводятся данные только по пирамидальному сектору). Данный факт позволяет исследовать диэлектрические свойства призматического сектора KDP и сравнить свойства различных секторов одного кристалла. Результаты для различных секторов кристалла представлены на тех же рис. 4.7.-4.8, из которых видно что диэлектрические свойства призматического и пирамидального секторов кристаллов, выращенного скоростным методом, различны. Наиболее заметное отличие – в величине доменного вклада, которое свидетельствует о разном количественном содержании дефектов роста и фоновых примесей в разных секторах. Уровень доменного вклада для кристалла KDP-1 (пирамида/призма, в %): 14/53, для KDP-2: 85/62, для KDP-3 (график не приведен): 32/41.

Для кристалла KDP-1 видно, что доменный вклад в призматическом секторе имеет значительную величину, наблюдается четкий максимум  $\text{tg} \delta$  в области замораживания доменной структуры, тогда как в пирамидальном секторе доменный вклад сильно подавлен,  $\text{tg} \delta$  имеет гораздо меньший максимум при  $T_F$ .

Отличие в диэлектрических свойствах секторов призмы и пирамиды сказывается и на температурном гистерезисе диэлектрической проницаемости вблизи фазового перехода (рис. 4.22.А,В): для обоих секторов появляется скачок диэлектрической проницаемости при охлаждении, тогда как в классическом кристалле его нет (рис. 4.2). Таким образом, можно предположить, что в классическом кристалле отсутствие скачка при охлаждении может быть объяснено наличием преобладающего доменного вклада, который может превышать  $\epsilon_C$  монодоменного кристалла, сглаживающим его. В случае

ослабленного доменного вклада (как в скоростных кристаллах) этот признак фазового перехода 1-го рода появляется и при охлаждении.

О различии дефектной структуры секторов кристалла свидетельствуют также данные о диэлектрических потерях. На рис. 4.7.С показан участок температурной зависимости  $\text{tg}\delta$  вблизи комнатной температуры. При комнатной температуре в пирамидальном секторе скоростного кристалла величина  $\text{tg}\delta$  составляет  $85 \times 10^{-3}$ , тогда как в призматическом  $3 \times 10^{-3}$  и в традиционном  $1 \times 10^{-3}$ . Это означает, что пирамидальный сектор «скоростного» кристалла имеет электрическую проводимость, более чем на порядок превышающую проводимость пирамидального сектора «традиционного» кристалла. Известно, что номинально чистые кристаллы KDP имеют малые диэлектрические потери при комнатной температуре, тогда как для кристаллов KDP с примесями  $\text{tg}\delta$  существенно возрастает. В этом случае потери, связанные с проводимостью, особенно велики в высокотемпературной области парафазы, что и наблюдается у пирамидального сектора «скоростного» кристалла, свидетельствуя о его повышенной дефектности.

Обращаясь к результатам кристалла KDP-2, приведенным на рисунке 4.8., здесь также видно присутствие значительного доменного вклада в призматическом секторе, и следовательно, его относительную бездефектность, хотя величины диэлектрической проницаемости для разных секторов отличаются не столь радикально. На рис. 4.9. сгруппированы температурные зависимости диэлектрической проницаемости отдельно по пирамидальным и призматическим секторам исследованных чистых кристаллов.

Все эти данные позволяют сделать вывод, что призматический сектор в кристаллах, полученных по скоростной методике роста, значительно менее дефектен, чем при классическом методе. У «традиционных» кристаллов, как известно, призматические сектора абсорбируют большее количество фоновых примесей (в 100-1000 раз), за счет чего являются значительно более дефектными, чем пирамидальные. По этой причине рост происходит практически только за счет пирамидальных граней, а рост призматических секторов заблокирован. При скоростном же методе роста фоновые примеси распределяются более равномерно по двум секторам роста, в результате чего дефектность призмы значительно уменьшается.

В целом по кристаллу, диэлектрические измерения показывают, что скоростная методика роста кристалла KDP приводит к определенному увеличению концентрации дефектов структуры, ограничивающих подвижность

доменных стенок вследствие пининга, что приводит к уменьшению доменного вклада в диэлектрическую проницаемость по сравнению с классическим медленным ростом. Увеличение дефектности, вероятно, происходит из-за большей адсорбции фоновых примесей (катионов трехвалентных металлов  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$   $\text{Cr}^{3+}$ ), чем в традиционных кристаллах.

Диэлектрические свойства различных секторов одного и того же монокристалла KDP различны, и скоростная методика выращивания кристаллов KDP приводит к определенному перераспределению концентрации дефектов структуры по секторам роста в сравнении с традиционной методикой роста. 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 больше 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, неравномерной адсорбцией примесей по времени и температуре 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 крайне чувствительный индикатор степени «чистоты» кристаллов KDP с ростовыми и примесными дефектами. Это позволяет использовать величину доменного вклада в  $\epsilon_c$  для универсального контроля физических свойств кристаллов, в том числе и их оптических параметров.

## **4.2. Диэлектрические свойства кристаллов KDP**

### **с примесями металлических ионов ( $\text{Cr}^{3+}$ )**

Простейшая примесь, которая была использована в данной работе для исследования влияния на диэлектрические свойства KDP – ионы хрома ( $\text{Cr}^{3+}$ ). Как уже отмечалось, подобные исследования уже проводились в серии работ [82]. Результаты эксперимента показали, что примеси хрома оказывает существенное влияние на диэлектрические свойства кристаллов (см. §1.4.2: точка Кюри сдвигается в сторону низких температур, максимум диэлектрической проницаемости в  $T_C$  заметно подавляется, доменный вклад в диэлектрическую проницаемость в области «плато» постепенно уменьшается с ростом концентрации допанта [50]).

Интерпретируются данные результаты исходя из динамики доменной структуры. В результате внедрения ионов примеси искажается кристаллическая решетка и создается эффективное электрическое поле точечных дефектов, под действием которого на них закрепляются доменные стенки, это приводит к уменьшению подвижности последних и появлению макроскопического внутреннего поля смещения. Сдвиг  $T_C$  согласуется с теоретическими выводами [154], согласно которым точка Кюри в дефектном кристалле должна быть смещена в сторону низких температур.

Количественно результаты этих работ выглядят следующим образом: при концентрациях примеси 1-10 ppm,  $T_C$  сдвигается на несколько десятых градуса в сторону низких температур, максимум диэлектрической проницаемости уменьшается в 1.5-2 раза, доменный вклад заметно подавляется. При максимальной концентрации 900 ppm наблюдается сдвиг  $T_C$  почти на 2 К, уменьшение максимума  $\epsilon_C$  в 3 раза, доменный вклад оказывается почти полностью подавленным [40, 82].

Результаты наших измерений показаны на рисунке 4.10, и в целом подтверждают результаты, впервые полученные в [82] и описанные выше. Стоит отметить, что кристалл в нашей работе был получен скоростной методикой роста, и вхождение примесей ионов хрома происходило преимущественно в призматические сектора роста, которые имели зеленую окраску, тогда как пирамидальные сектора оставались неокрашенными. На рисунке 4.10. представлены результаты и для чистого (неокрашенного) пирамидального сектора, диэлектрические свойства которого характерны для очень чистого кристалла, приближенного к «классическому»: большая величина максимума, высокий уровень плато диэлектрической проницаемости (величина доменного вклада 89%).

Исследуемый кристалл имел большие размеры (10x12 см) и хорошо развитый призматический сектор, который имел неравномерную зеленую окраску, уменьшающуюся от центра к краям. Это означало существование градиента концентрации примеси в секторе, вследствие неравномерности вхождения хрома по времени в процессе роста: в начале роста входит максимальное количество

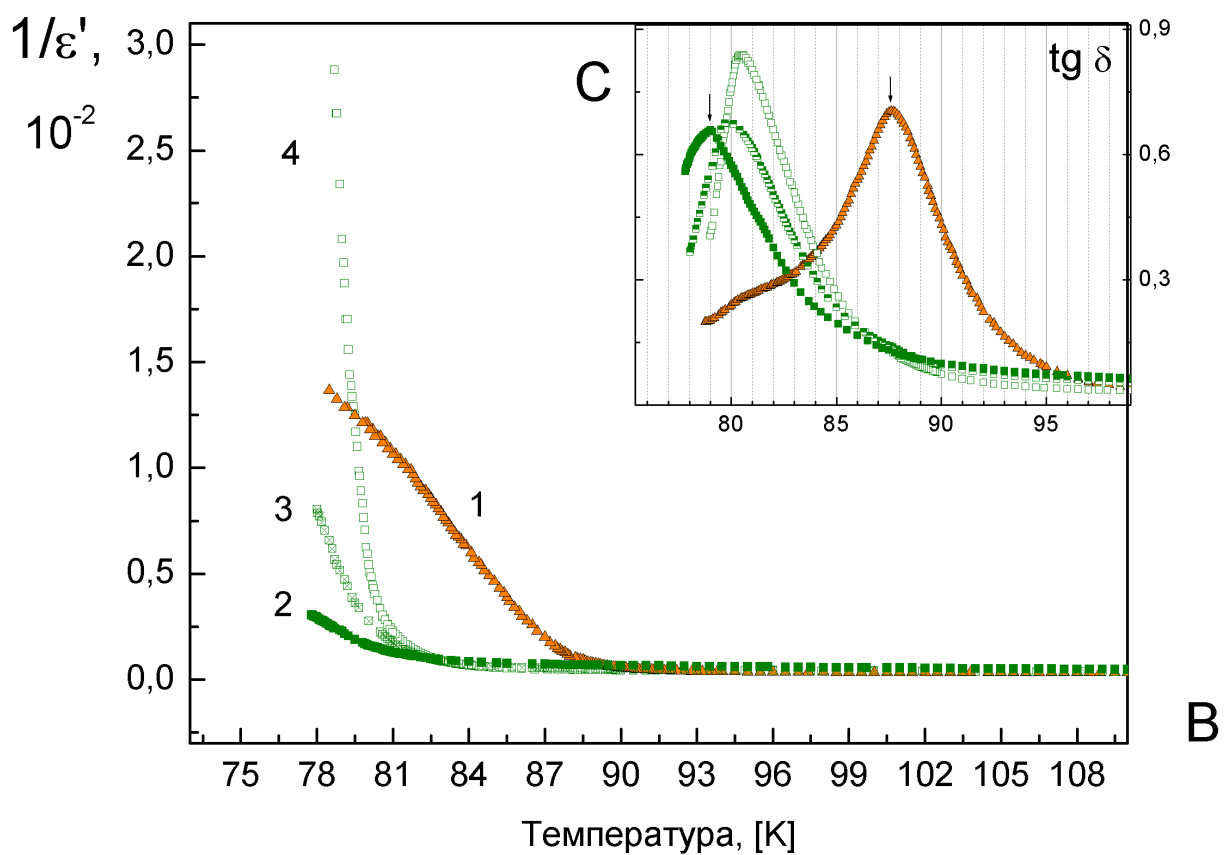
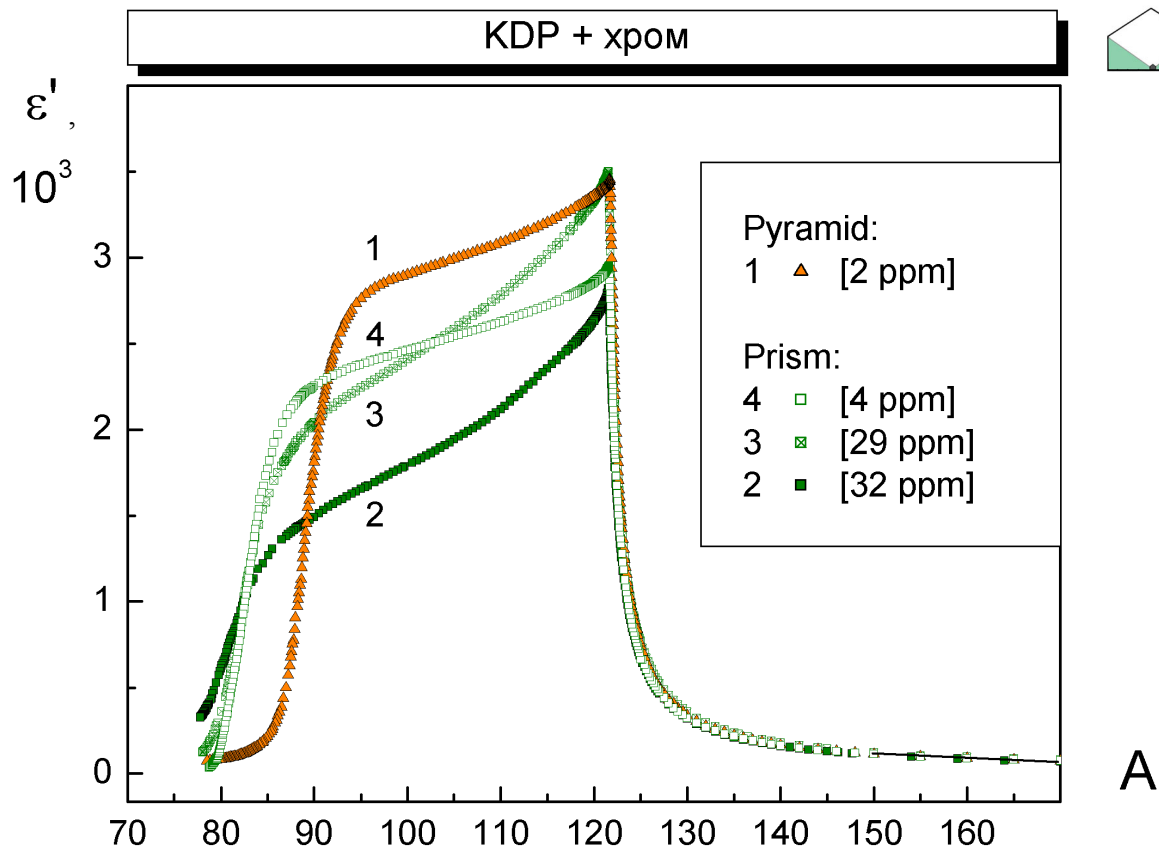


Рис. 4.10. Температурные зависимости прямой (A) и обратной (B) диэлектрической проницаемости, тангенса угла диэлектрических потерь (C) кристалла KDP с примесью ионов хрома ( $\text{Cr}^{3+}$ ). 1 – пирамидальный сектор; 2,3,4 – призматический (с различной концентрацией примеси, в скобках – величина концентрации).

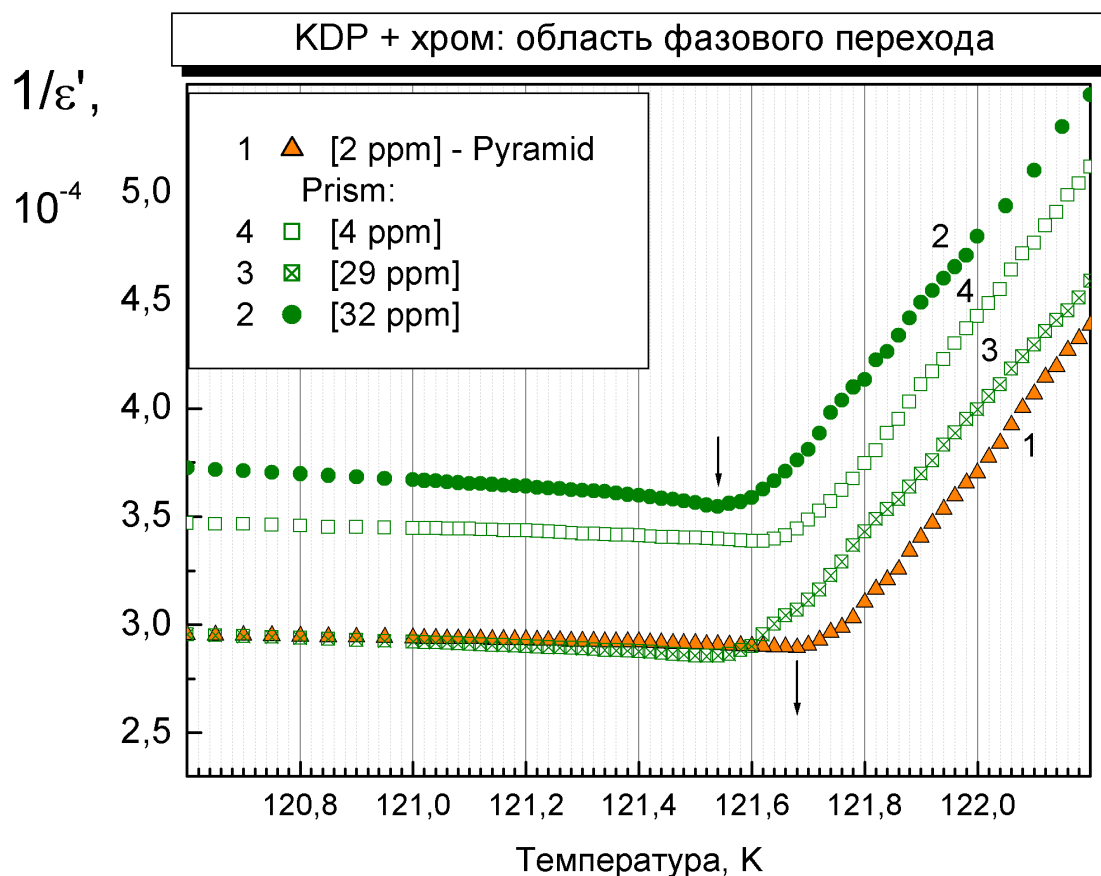


Рис. 4.11. Температурные зависимости обратной диэлектрической проницаемости кристалла KDP с примесью ионов хрома в окрестности фазового перехода.

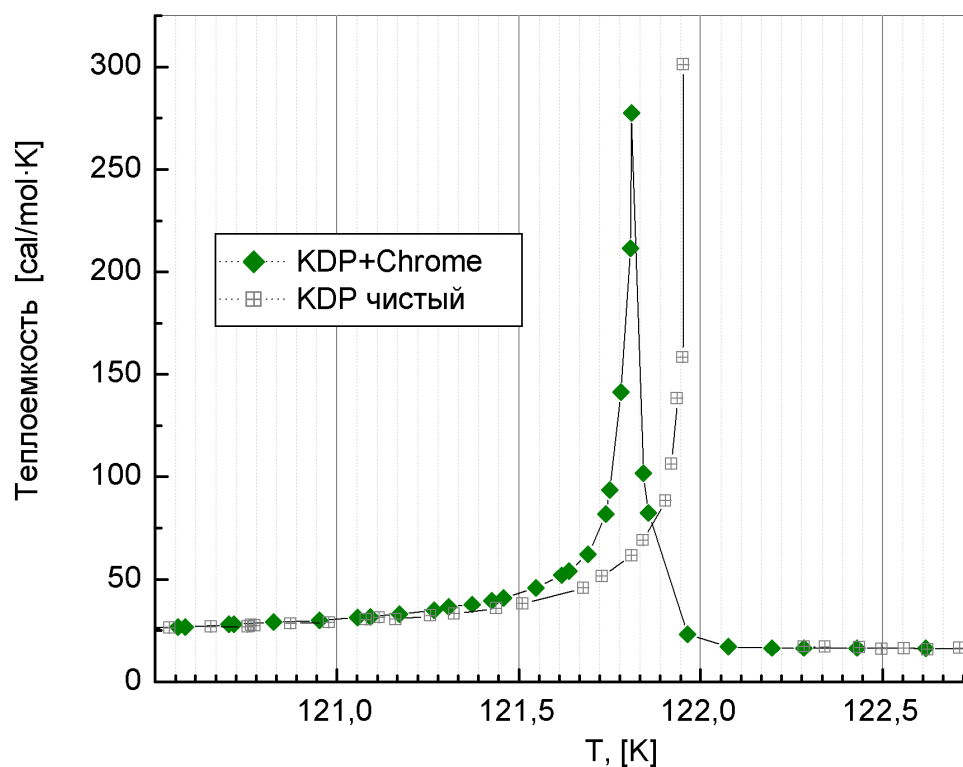
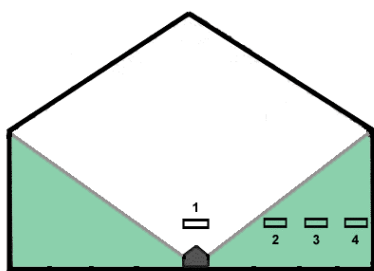


Рис. 4.12. Температурная зависимость теплоемкости в окрестности фазового перехода для кристалла KDP с примесью хрома по сравнению с чистым кристаллом (KDP-1)

примеси, а в конце (на краях кристалла) – минимальное, что подтверждено спектральным анализом. Это позволило исследовать влияние концентрации, изучив образцы, вырезанные из одного и того же сектора на разном расстоянии от затравки. Результаты показаны на том же рис 4.10, где приведены данные для



образцов с концентрациями 4, 29, 32 ppm. Видно, что при максимальной концентрации хрома наблюдается наибольшее подавление максимума  $T_C$ , уменьшение плато диэлектрической проницаемости – уровень доменного вклада для максимальной концентрации составляет 75 %, для минимальной – 89%.

Точные измерения в окрестности фазового перехода зафиксировали сдвиг точки Кюри в образцах содержащих ионы хрома. На рис. 4.11 представлены зависимости в окрестности фазового перехода, из которых заметен сдвиг  $T_C$ , который максимален при наибольшей концентрации и составляет 0,15K. Данный результат подтверждается измерениями теплоемкости, где также обнаружен сдвиг  $T_C$ , составляющий ту же величину 0.15K (рис. 4.12). Малый сдвиг  $T_C$  объясним относительно небольшими концентрациями и соответствует результатам работ [49, 82], в которых при тех же порядках концентраций сдвиг составлял несколько десятых градуса, а при концентрациях, больших наших в 30 раз - 1.5-2K.

Также, в исследованных образцах с примесями хрома наблюдался сдвиг температуры замораживания доменной структуры  $T_F$  в сторону низких температур (рис.4.10С), данный эффект наблюдается у всех дефектных кристаллов и с ростом концентрации увеличивается, что наблюдается в нашем эксперименте. Вероятно, данный эффект обусловлен взаимодействием дефектов с доменными стенками, приводящем к их уширению, что сказывается на задержке наступления температуры замораживания доменной структуре (см. §1.3.5).

Интересно рассмотреть вопрос о природе дефектов, образующихся при внедрении ионов хрома в кристаллическую решетку KDP. Методами ЭПР, электронно-ядерного резонанса и спектроскопии показано, что при вхождении ионов  $Cr^{3+}$  происходит увеличение параметров кристаллической решетки и замещение ионов  $K^+$  с потерей двух протонов, расположенных на водородных связях, следующих за ионом примеси [122]. Это приводит к некоторому искажению кристаллического окружения – возникают дополнительные силы отталкивания между кислородами на разорванной водородной связи, что, в свою очередь, должно привести по одним данным – к повороту фосфатных групп  $PO_4$  вокруг кристаллографических осей [122], по другим – к их сжатию, без воздействия на водородные связи [123].

В другой серии работ [116, 125], посвященной моделированию внедрения трехвалентных металлов, в том числе и хрома, предполагается, что основным типом дефектов, образуемых трехвалентными катионами, является

изолированные дефектные центры в междоузельных позициях. Эти дефектные центры формируют каналы вдоль оси  $c$  - параллельно плоскости  $\{100\}$  и перпендикулярно направлению движения доменных стенок. При внедрении каждого катиона  $M^{3+}$  из кристаллической решетки удаляются 2 катиона калия и один протон для соблюдения электронейтральности. Это приводит к некоторой деформации окружения в окрестности иона и вращению ближайших фосфатных групп  $PO_4$  [125].

Таким образом, можно предположить, что ионы хрома (и, возможно, подобные ему фоновые примеси Fe, Al) замещают элементы кристаллической решетки, искажают водородные связи, и создают междоузельные дефектные стопоры. Все это приводит к препятствиям в свободному движению доменных стенок, которое, в частности, зависит и от водородных связей. Вследствие уменьшения их подвижности и наблюдается уменьшение доменного вклада в диэлектрическую проницаемость в кристаллах с примесями ионов хрома.

Если предположить, что ионы хрома частично замещают ионы калия  $K^+$  (ионный радиус  $1.33 \text{ \AA}$ ), то обнаруженное нами изменение точки Кюри согласуется с ожидаемым эффектом изоморфного замещения: внедрение ионов с большим ионным радиусом  $Rb^+(1.49 \text{ \AA})$  и  $Cs^+(1.65 \text{ \AA})$ , чем ионы калия, – увеличивает температуру перехода, внедрение ионов хрома  $Cr^{3+}(0.62 \text{ \AA})$ , имеющих меньший радиус, – уменьшают  $T_C$ .

Можно заключить, что при наличии в кристалле 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. Сдвиг точки Кюри в сторону низких температур можно объяснить частичным изоморфным замещением в кристаллической решетке ионов калия ионами хрома меньшего радиуса. Понижение  $T_F$  можно трактовать с помощью представления об уширении доменных границ при наличии примесных ионов, приводящем к замедлению наступления замораживания их движения.

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.

### **4.3. Диэлектрические свойства кристаллов KDP** **с примесями неорганических молекул**

Следующим объектом исследования были кристаллы с примесью сложных неорганических молекул  $K_4[Ru_2Cl_{10}O]$ , которые, подобно гематеину [130], внедрялись преимущественно в призматические сектора роста, придавая им зеленую окраску. Молекула  $K_4[Ru_2Cl_{10}O]$  имеет тетрагональную симметрию, ее структура изображена на рис. 3.4. Очевидное кристаллохимическое “сродство” матрицы и примеси обуславливает, вероятно, вхождение примеси именно в сектор  $\{100\}$ ; можно предположить, что образующийся в растворе анион  $[Ru_2Cl_{10}O]^{4-}$  входит в растущий кристалл как целое. Диэлектрические свойства кристаллов KDP с примесями этого типа ранее не исследовались.

На рис. 4.13 представлены температурные зависимости  $\epsilon_c$  и  $\text{tg}\delta$  для кристаллов, вырезанных из пирамидального и призматического секторов кристалла KDP +  $K_4[Ru_2Cl_{10}O]$ , в широком температурном интервале. Видно, что в призматическом секторе наблюдается существенное уменьшение доменного вклада в диэлектрическую проницаемость - вклад оказывается подавленным практически полностью. Об этом свидетельствует почти симметричная аномалия  $\epsilon_c$ , позволяющая описать ее температурную зависимость законом Кюри-Вейсса в обеих фазах (рис. 4.13.D,  $C_{КВ} = 3250\text{K}$  для  $T > T_C$  и  $6750$  для  $T < T_C$ ). Ясно, что “обратный” закон двойки в данном случае свидетельствует о том, что определенный доменный вклад в полярной фазе сектора роста  $\{100\}$  все-таки имеет место, хотя характерный спад  $\epsilon_c$  и аномалия  $\text{tg}\delta$  в окрестности  $80\text{K}$ , иллюстрирующие эффект замораживания доменного вклада, не проявляются. Диэлектрические потери имеют один максимум вблизи  $T_C$ ; кроме того,  $\text{tg}\delta$  возрастает при повышении температуры выше  $250\text{K}$  (рис. 4.13.C). Для прозрачного пирамидального сектора и кристаллов без примеси температурные зависимости диэлектрических параметров практически совпадают, показывая характерное “плечо”  $\epsilon_c$  в полярной фазе, обусловленное доменным вкладом, и две аномалии  $\text{tg}\delta$  - в точке фазового перехода и при температуре замораживания доменной структуры.

Детальные исследования температурной зависимости  $\epsilon_c(T)$  в непосредственной окрестности  $T_C$  позволили обнаружить различие температур фазового перехода в образцах из различных секторов роста примесного кристалла. Соответствующие данные приведены на рис. 4.14, где представлены величины  $\epsilon_c^{-1}(T)$  для секторов  $\{100\}$  и  $\{101\}$ . Видно, что максимумы диэлектрической проницаемости соответствуют температурам  $T=121.26\text{ K}$  для призматического и  $T=121.64\text{ K}$  для пирамидального сектора.

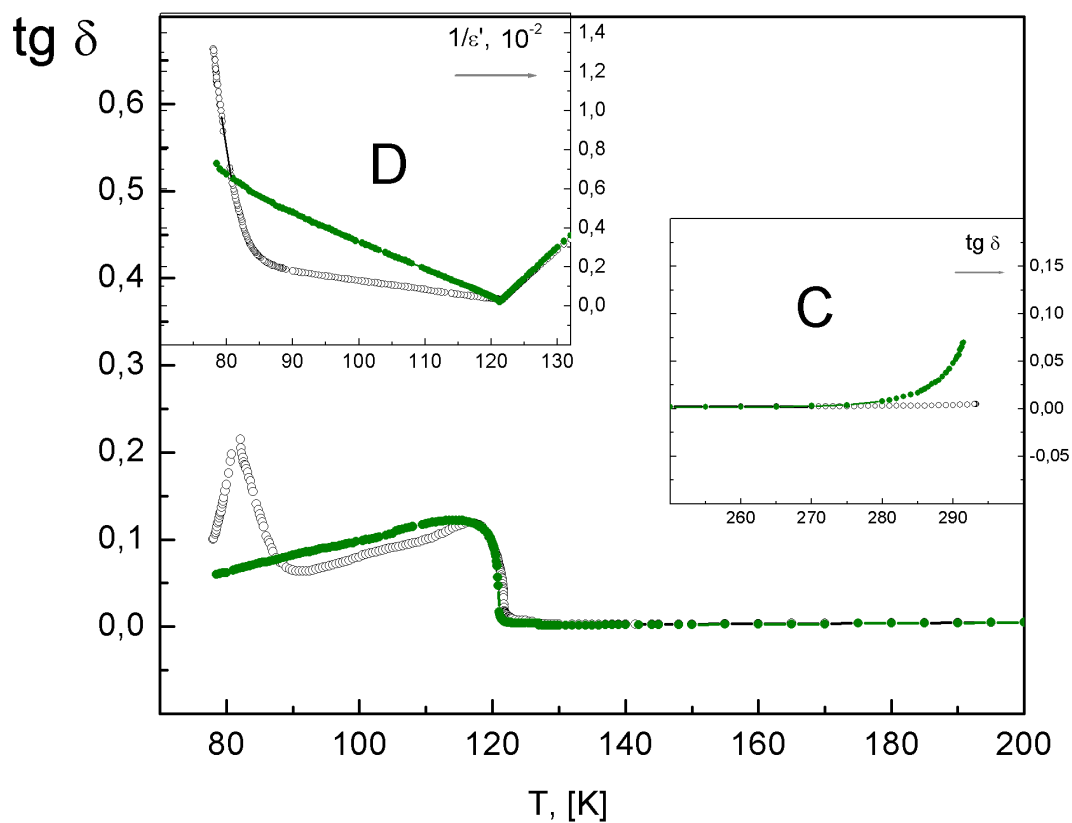
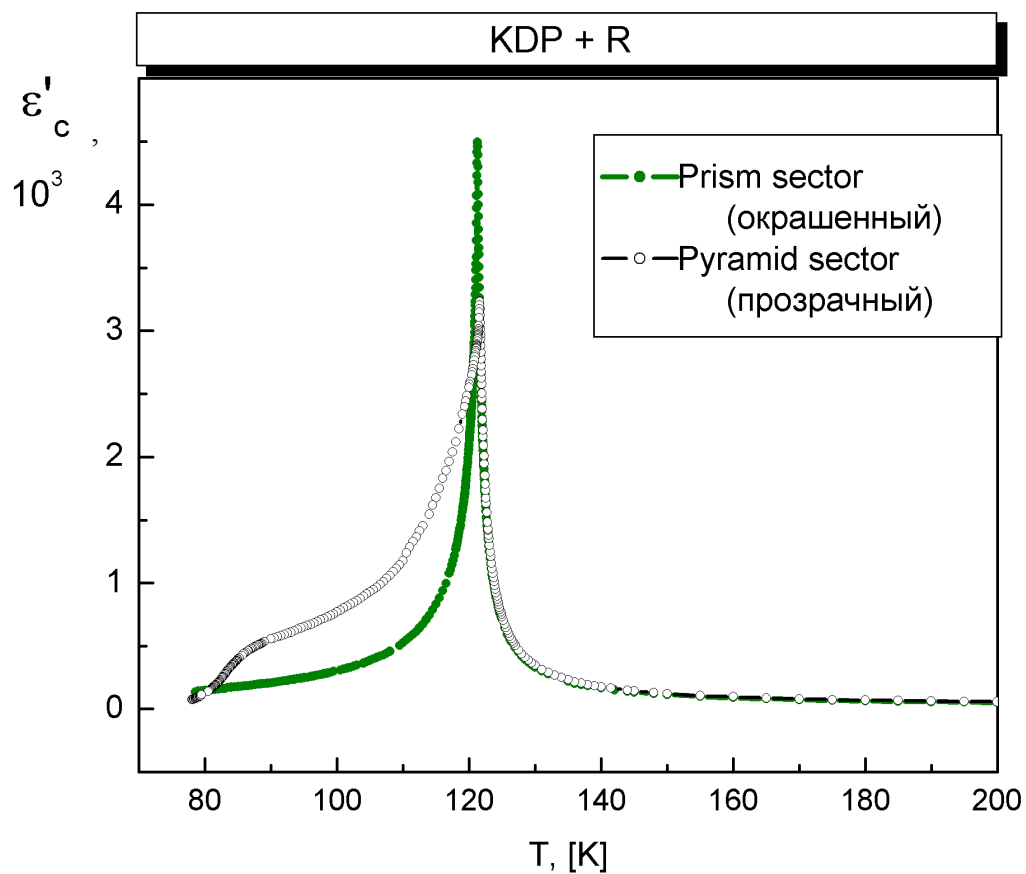


Рис. 4.13. Температурные зависимости прямой и обратной диэлектрической проницаемости (A, D), тангенса угла диэлектрических потерь (B, C) кристалла KDP с примесью молекул рутениевого комплекса.

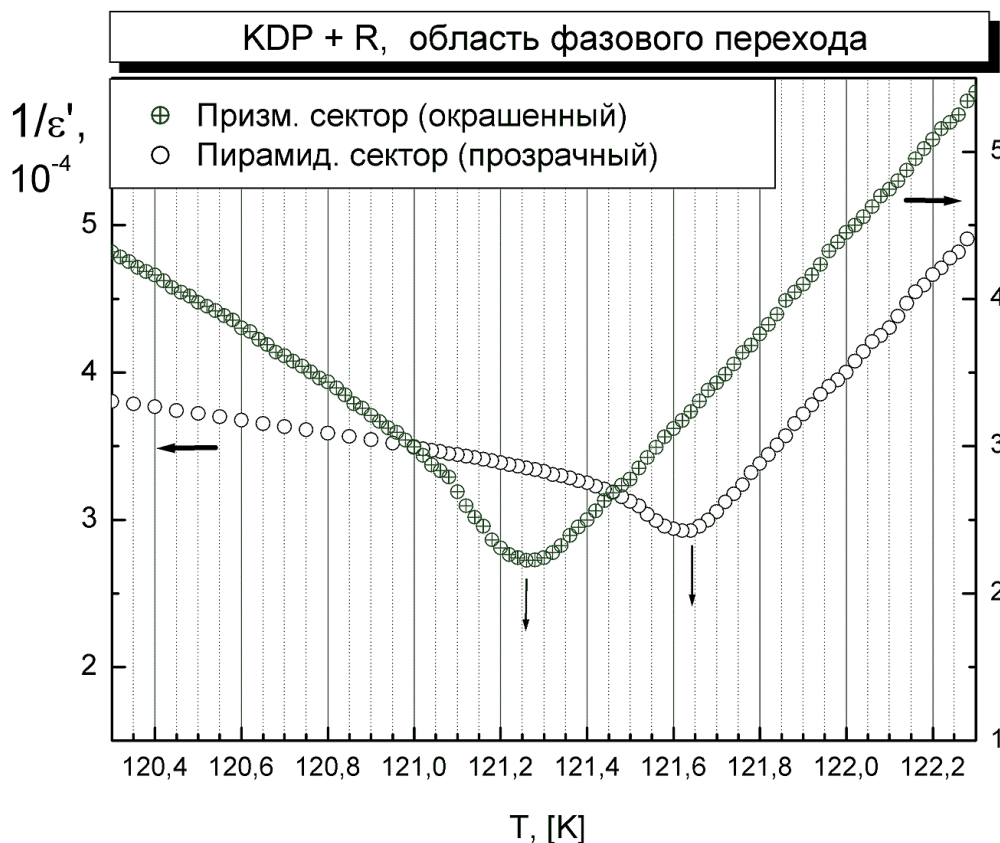


Рис. 4.14. Температурные зависимости обратной диэлектрической проницаемости кристалла KDP с примесью молекул рутениевого комплекса в окрестности фазового перехода.

Таким образом, входящая в призматический сектор примесь приводит к понижению температуры фазового перехода на  $0.38 \pm 0.05$  K. Стоит отметить, что эффект смещения  $T_C$  в сторону низких температур наблюдался в случаях внедрении ионов хрома и молекул гематеина, также адсорбирующихся в призматический сектор кристалла. Можно предположить, что причина уменьшения температуры перехода аналогична случаю ионов хрома, которые частично замещают ионы калия. 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.

Итак, полученные 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), показывают, 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. Измерения вблизи температуры фазового перехода показали, что максимум  $\epsilon_c$  в секторе содержащем примесь сдвинут на  $0.38 \pm 0.05$  K в сторону низких температур, по сравнению с чистым кристаллом.

#### **4.4. Диэлектрические свойства кристаллов KDP** **с примесями органических соединений – красителей**

Следующая группа кристаллов, которая подверглась исследованию – кристаллы KDP с добавками органических соединений (красителей **Amaranth** и **Chicago Sky Blue**), наиболее сложных из исследованных примесей. Эти кристаллы представляют особый интерес не только из-за уникальной комбинации неорганическая матрица – сложно-органическая 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.

Температурные зависимости диэлектрической проницаемости и тангенса диэлектрических потерь для кристаллов KDP с органическими примесями **Chicago Sky Blue** и **Amaranth** представлены на рисунках 4.15 и 4.16. Зависимости снимались для обоих секторов – пирамидального (окрашенного) и призматического (неокрашенного).

В параэлектрической фазе от комнатной температуры до точки Кюри температурные зависимости диэлектрической проницаемости совпадали. Заметного сдвига  $T_C$ , как в случае неорганических молекул, не наблюдается (см. врезки 4.15.С. и 4.16.С.). Можно отметить только несколько большее значение  $T_C$  для пирамидального сектора KDP+CSB (121.82K), однако, это отличие лежит почти в рамках погрешности и не подтверждено данными по аномалиям теплоемкости.

Из рисунков видно, что в окрашенных пирамидальных секторах кристалла наблюдается подавление максимума диэлектрической проницаемости и практически отсутствие аномального «плато» диэлектрической проницаемости. Призматические сектора показывают иные диэлектрические свойства: большие значения  $\varepsilon_C$  в точке Кюри и широкие области аномальных значений диэлектрической проницаемости ниже точки Кюри, четко наблюдается область «замораживания» доменной структуры – область резкого спада  $\varepsilon_C$  и максимума  $\tan \delta$ .

Влияние примесей просматривается с помощью посекториального сравнения с чистым кристаллом, приведенного на рис. 4.17 и рис. 4.18.\* При таком сравнении окрашенных и чистых пирамид, оказывается, что примеси красителя практически

---

\* Везде сравнение проводилось с чистыми кристаллами, полученными тем же способом, что и допированные кристаллы – методом скоростного роста.

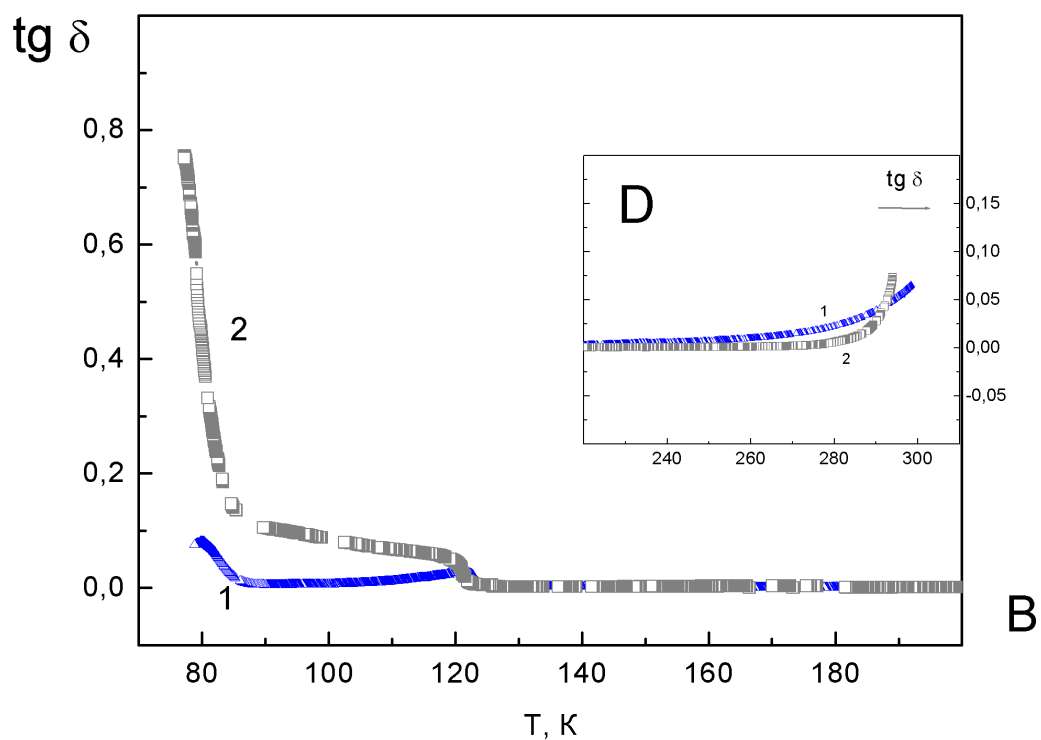
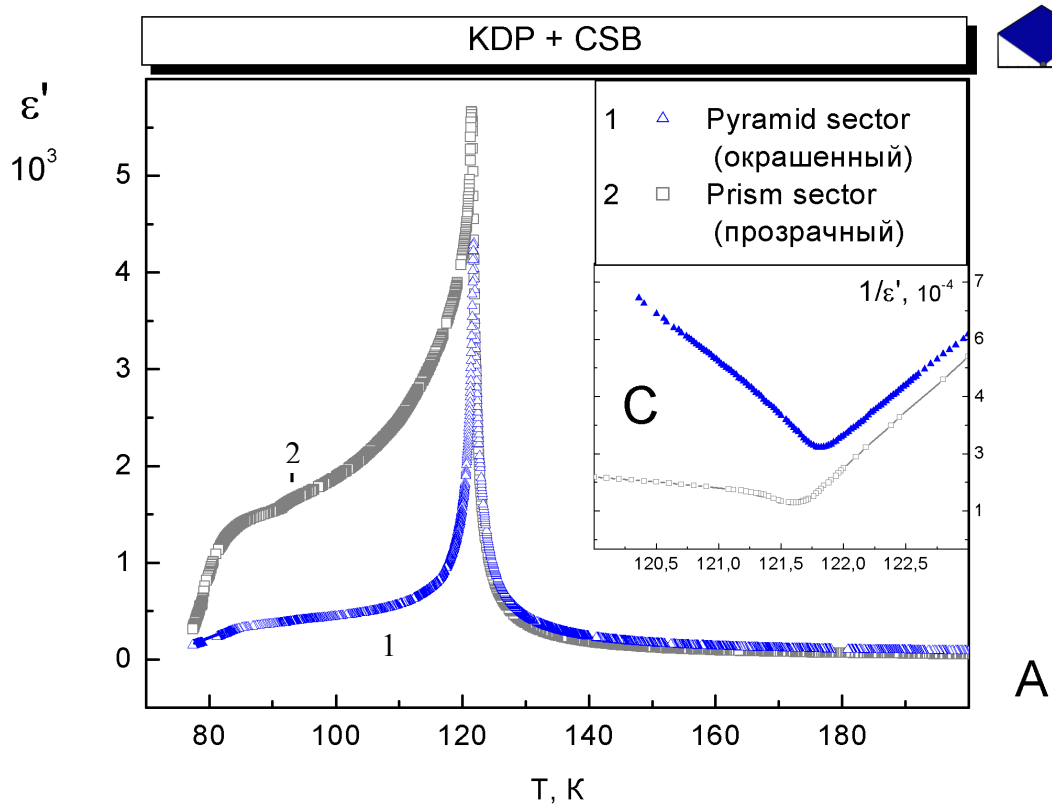


Рис. 4.15. Температурные зависимости диэлектрической проницаемости (А) и диэлектрических потерь (В) кристалла KDP с примесью органического соединения - красителя Chicago Sky Blue. Врезка С - температурная зависимость обратной  $\epsilon'$  в окрестности фазового перехода.

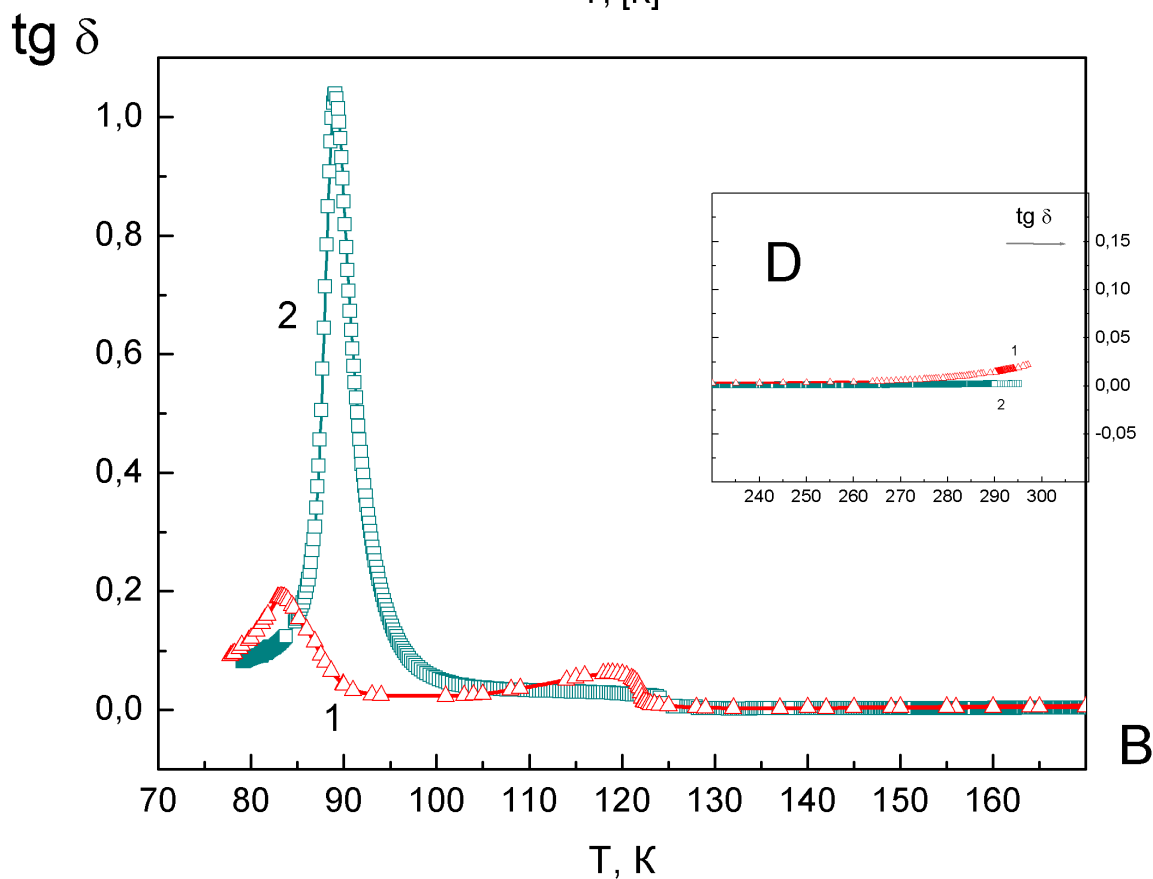
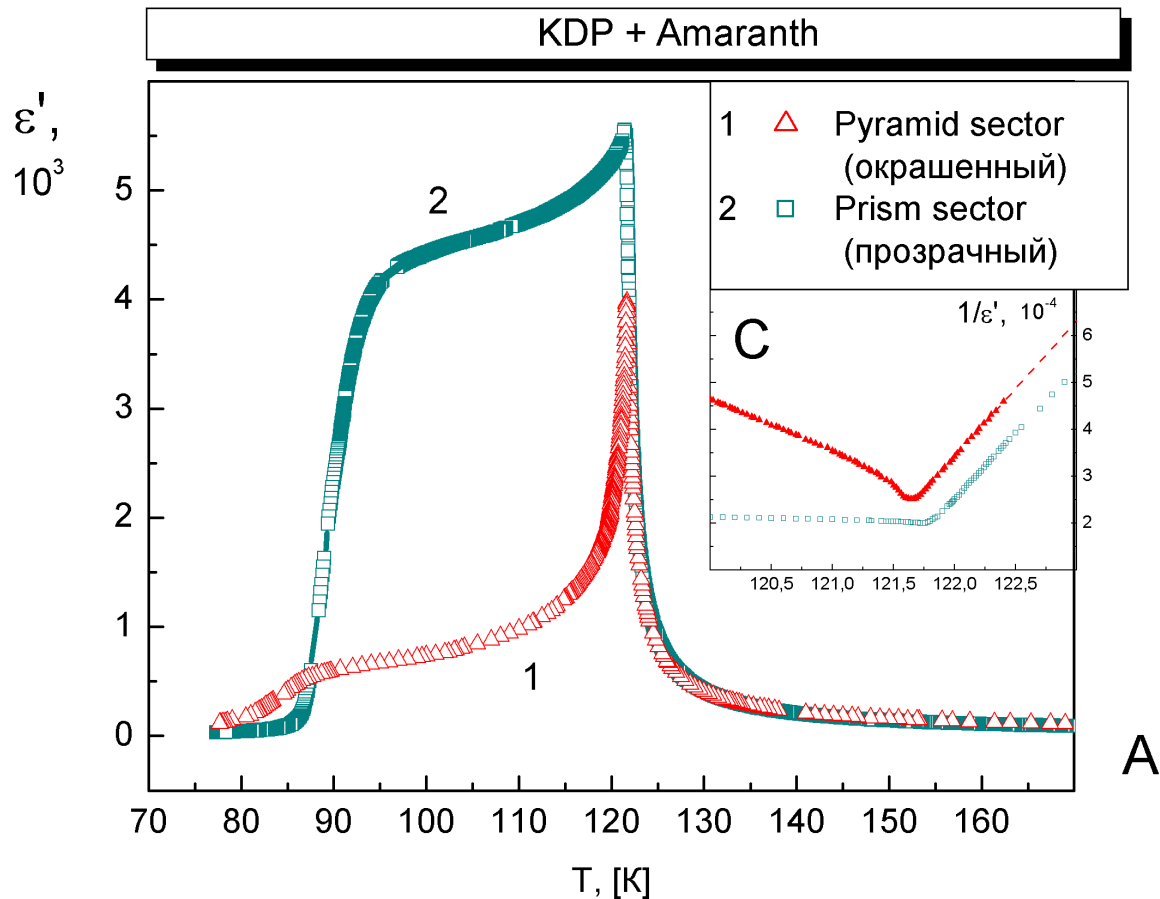


Рис. 4.16. Температурные зависимости диэлектрической проницаемости (А) и диэлектрических потерь (В) кристалла KDP с примесью органического соединения - красителя Amaranth. Врезка С - температурная зависимость обратной  $\epsilon'$  в окрестности фазового перехода.

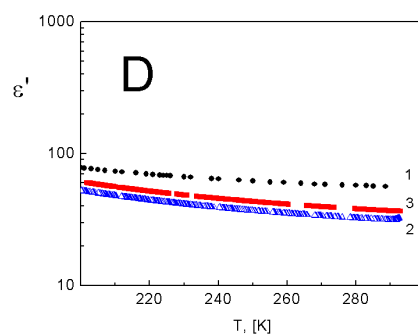
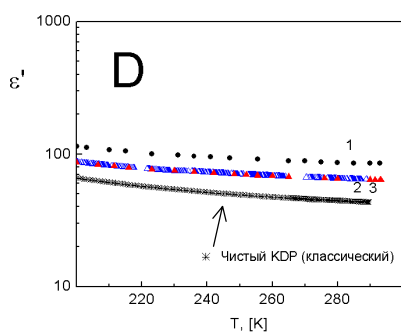
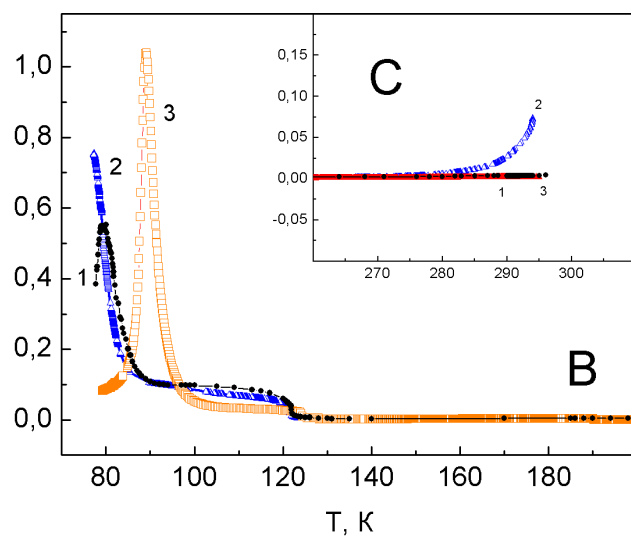
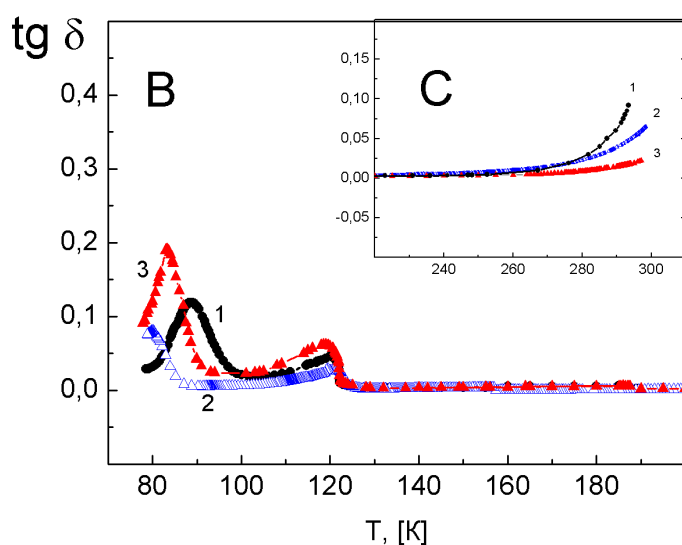
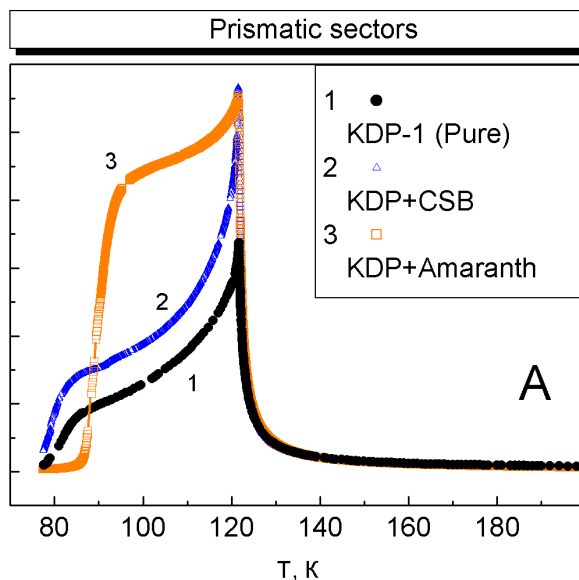
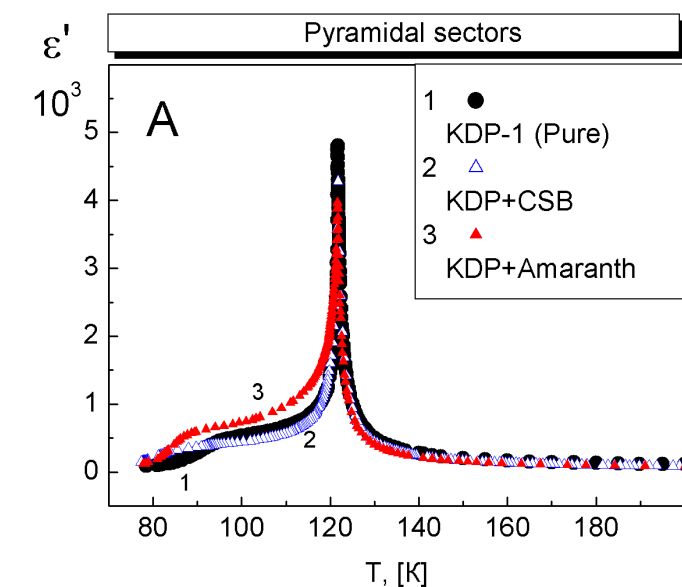


Рис. 4.17. Пирамидальные сектора

Рис. 4.17. Призматические сектора

Рис. 4.17.-4.18. Посекториальное сравнение с чистым кристаллом температурных зависимостей диэлектрической проницаемости (A), диэлектрических потерь (B,C) и  $\epsilon'$  при комнатных температурах (D) кристаллов KDP с примесями органических соединений CSB и Amaranth.

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 исходной дефектности пирамидального сектора кристалла, выращенного скоростным методом. Влияние же примеси органических красителей сказывается в другом: наблюдается небольшое уменьшение максимума диэлектрической проницаемости (рис. 4.17.А), и сдвиг температуры  $T_F$  в сторону низких температур (рисунок 4.17.В), что характерно для всех кристаллов с примесями и объясняется уширением доменных стенок за счет взаимодействия с дефектами (см. §1.3.5)

Также влияние примесей молекул красителей обнаружено из исследований тепловых свойств кристаллов, обнаруживших резкое уменьшение максимума теплоемкости в  $T_C$  и изменение формы аномалии со скачкообразного (для чистого кристалла) до меняющейся по степенному закону. Из анализа этих результатов сделан вывод о появлении микроскопического смещающего поля, направленного против спонтанной поляризации и уменьшающего его среднюю величину; также предполагается, что влияние молекул красителей на фазовый переход подобно влиянию поляризованных дефектов [153].

Что касается призматических секторов, то в кристаллах с органическими красителями платообразные области оказываются гораздо более развитыми даже по сравнению с чистым кристаллом (рисунок 4.18.А). В призматическом секторе кристалла KDP+Amaranth величина диэлектрической проницаемости в области «плато» имеет заметно большую величину, чем у всех других исследуемых кристаллов, наблюдается большой и четкий максимум  $\text{tg}\delta$ , соответствующий температуре замораживания доменной структуры, и эта температура лежит почти на 10 К выше, чем у остальных кристаллов, что говорит о высокой степени его чистоты.

Этот факт может быть объяснен, исходя из рассмотрения механизма вхождения примесей в сектора роста кристалла и результатов работ по наблюдению роста кристаллов KDP в присутствии некоторых органических примесей [134-136, см. §2.4]. В них сообщается, что наличие органических добавок в исходном растворе (глицерин, этиленгликоль, EDTA) при выращивании кристаллов KDP приводит к увеличению скорости роста призмы и значительному уменьшению в ней концентрации фоновых примесей. Это связывается с образованием устойчивых комплексов органических примесей с фоновыми примесями, что нейтрализует их влияние на призму.

Из сравнения величин  $\varepsilon_c$  в чистой призме и в призме с красителями можно сделать вывод, что, по-видимому, в случае примесей органических соединений Amaranth и Chicago Sky Blue имеет место аналогичный процесс: в кристаллическом растворе органические молекулы образуют комплексы с катионами металлов, и тем самым предотвращают вхождение последних в призматический сектор растущего кристалла. При такой нейтрализации фоновых примесей, которые всегда препятствуют росту кристалла и делают его дефектным, призматический сектор оказывается свободным от их влияния, то есть, очищается. Результат этого сказывается на ее диэлектрических свойствах (рис. 4.16А): наблюдается значительное увеличение значений диэлектрической проницаемости в области «плато», что объясняется увеличением вклада движения доменных стенок в более чистом кристалле благодаря освобождению доменных границ от пиннинга на дефектах, производимых фоновыми примесями.

Согласуются с этими выводами также данные о значениях тангенса диэлектрических потерь и диэлектрической проницаемости при комнатных температурах, которые приведены на рис. 4.17-4.18(С, D). Видно, что величины  $\varepsilon_c$  и  $\tan \delta$  и для призматических и для пирамидальных секторов уменьшены по сравнению с чистым кристаллом, что говорит о пониженной проводимости и связанной с ней дефектностью. Возрастание  $\tan \delta$  при приближении к комнатной температуре определятся увеличением электропроводности кристаллов, которая связана с прыжковой диффузией протонов. Известно, что в кристаллах KDP увеличение концентрации некоторых примесей приводит к соответствующему росту протонной электропроводности [19]. 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. 4.18.С., указанная корреляция имеет место для примеси Amaranth; для CSB значительное возрастание  $\tan \delta$  в призматическом секторе возможно указывает на существенно меньшую «очистку» от фоновых примесей по сравнению с Amaranth.

Нами было обнаружено, что 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  $\varepsilon_c$  в окрестности  $T_c$  совпадает с наблюдаемым в классическом кристалле (рис.4.23.С). Другими словами, добавление в раствор этого красителя приводит к повышению качества призматического сектора

кристалла, свойства которого становятся аналогичны свойствам чистого кристалла KDP, выращенного традиционным методом.

Из приведенных экспериментальных данных также следует различие во влиянии на свойства кристалла двух разных красителей. Как видно из рисунка 4.18, 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 в 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 морфологии выращенных кристаллов: призматический сектор у кристалла KDP+Amaranth развит в большей степени, чем у KDP+CSB. Это означает, что скорость роста призмы кристалла KDP+Amaranth была больше, то есть блокирующее влияние примесей на призму KDP+Amaranth сказывалось в меньшей степени, чем на KDP+CSB.

Возможная причина способности красителей *Amaranth* и *CSB* к комплексообразованию с катионами металлов – наличие в их структуре анионных функциональных групп  $\text{SO}_3^-$ . Кроме этого, в случае других органических добавок, при которых происходило комплексообразование, отмечалось, что эффект наблюдается при малых концентрациях ( $\sim 10^{-4}$  мол.%), что соответствует концентрациям наших органических соединений.

Результаты диэлектрических измерений были подтверждены исследованиями тепловых свойств, показавшими также снижение структурных неоднородностей для призматических секторов кристаллов KDP+Amaranth и KDP+CSB, и возрастание максимума теплоемкости в  $T_c$  на несколько порядков, что соответствует выделению скрытой теплоты при фазовом переходе первого рода [153].

Интересно рассмотреть вопрос о причинах вхождения столь сложных соединений в матрицу KDP. Прежде всего, следует отметить наличие в молекулах красителей двух анионных групп  $\text{SO}_3^-$ , которые присутствуют почти у всех примесей, адсорбирующихся на пирамидальных гранях KDP (см. §2.4). Как установлено в [119], пирамидальные грани KDP имеют положительный заряд (см. §2.3) и, видимо, для молекул *Amaranth* и *CSB*, содержащих в своем составе

указанные анионные группы, легче адсорбироваться в положительно заряженные пирамидальные грани, чем в нейтральные призматические.

Кроме этого, конечно, должен существовать частичный структурный изоморфизм. На примере молекулы Amaranth нами показано наличие такого изоморфизма. Качественное сопоставление параметров элементарной ячейки и молекулы красителя с учетом частичного стереохимического сродства (группы  $\text{SO}_3$  могут занимать позиции групп  $\text{PO}_4$ ), показало, что наиболее вероятной областью вхождения является

диагональная плоскость элементарной ячейки (рис. 4.19).

Деформацию, возникающую при внедрении, можно представить как одновременное изменение параметров решетки  $a_1$ ,  $a_2$ ; и сдвиг в базисной плоскости, уменьшающий угол между ними. В дополнение к сдвигу возникает искажение, состоящее в том, что одна из диагоналей грани удлиняется, а другая сокращается.

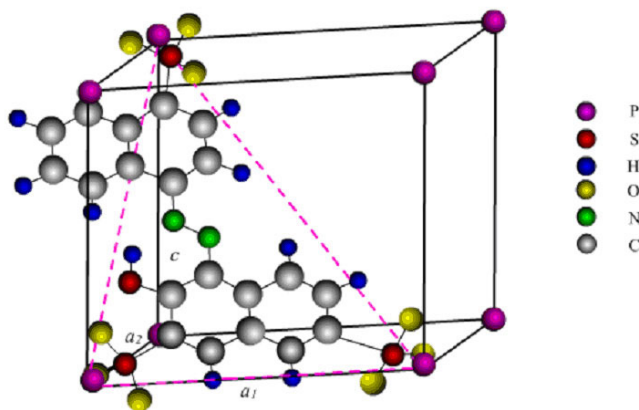


Рис. 4.19. Предположительная схема вхождения молекулы Amaranth в элементарную ячейку KDP. Сплошные линии – ячейка кристалла, штриховые – плоскость молекулы.

Таким образом, молекула Амаранта частично изоморфна диагональной плоскости элементарной ячейки, а так как эта плоскость совпадает с плоскостью пирамидальных граней, на которых при росте оседают молекулы, то вхождение происходит именно в пирамидальные сектора. Итак, на примере молекулы Amaranth можно сделать вывод, что причинами вхождения в кристалл целом, и в пирамидальный сектор в частности, являются наличие в ее составе функциональных групп  $\text{SO}_3^-$  и частичный структурный изоморфизм в плоскости пирамидальных граней.

Кроме молекул Chicago Sky Blue и Amaranth, окрашивающих пирамидальные сектора роста KDP, был исследован кристалл KDP с примесью красителя Xylenol Orange, органические молекулы которого избирательно входили в призматические сектора роста (см. рис. 3.1) Структура данного красителя (рис. 3.4) не имеет черт «сродства» со структурой кристалла, и причины, вызывающие окрашивание именно призматического сектора кристалла, не являются очевидными.

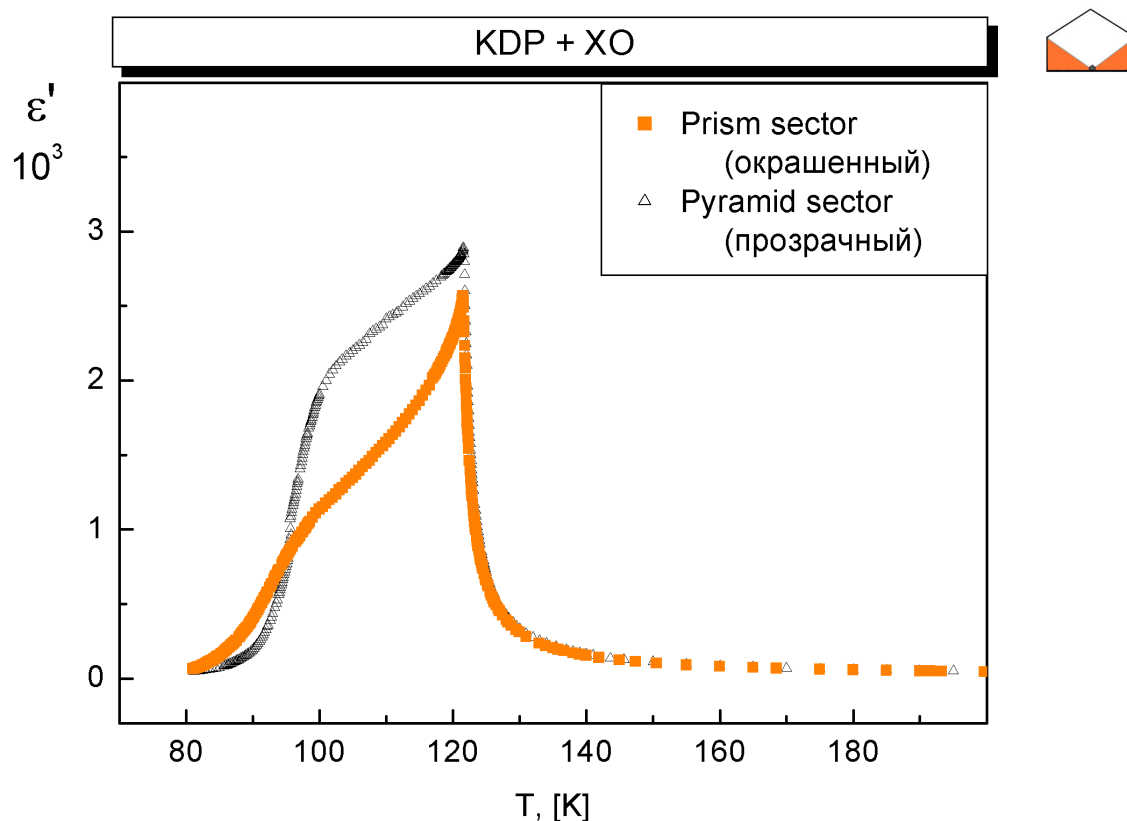


Рис. 4.20. Температурные зависимости диэлектрической проницаемости кристалла KDP с примесью органического соединения – красителя *Xylenol Orange*.

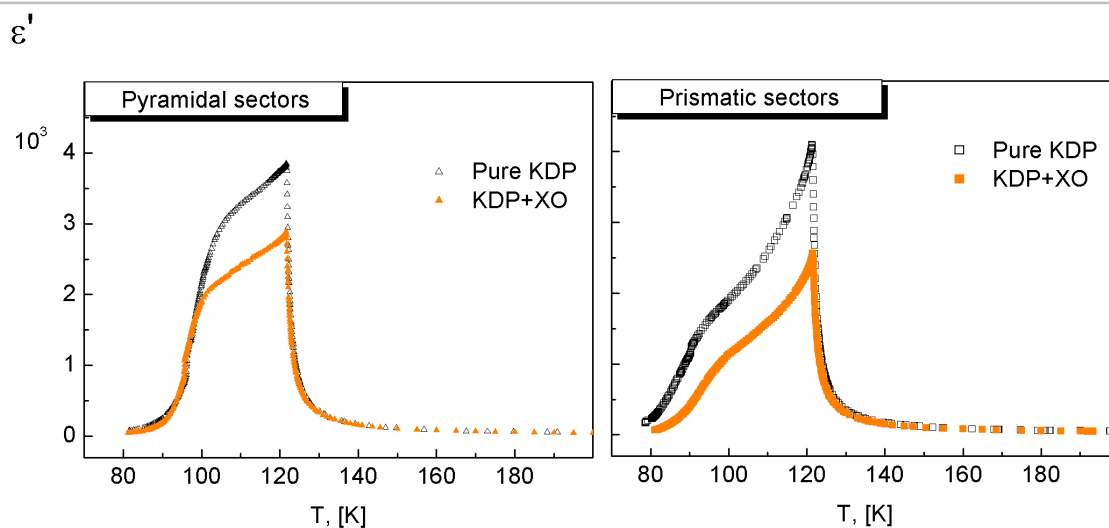


Рис. 4.21. Посекториальное сравнение с чистым кристаллом температурных зависимостей диэлектрической проницаемости кристалла KDP с примесью органического соединения *Xylenol Orange*.

Экспериментальные результаты для кристалла KDP+ХО представлены на рисунке 4.20, и проведено посекториальное сравнение с чистым кристаллом (рис. 4.21. Видно, что, как в окрашенном секторе (призма), так и в пирамиде, по сравнению с чистым кристаллом, наблюдается небольшое уменьшение доменного вклада в диэлектрическую проницаемость в полярной фазе и типичное подавление максимума  $\varepsilon_c$ . Эффект смещения  $T_c$ , как в случае неорганических примесей, входящих в призматические сектора, не зарегистрирован (в пределах погрешности, менее 0.1K), эффекта очистки от фоновых примесей, как в случае других органических примесей, не виден.

По видимому, органические молекулы *Xylenol Orange*, входя в кристалл в крайне малых концентрациях (6 ppm, ранее рассмотренные примеси - до 100 ppm) не оказывает сильного влияния на искажение кристаллической решетки, не производя большого количества дефектов структуры. Также неизвестна способность данных молекул к комплексообразованию, как в примере *CSB* и *Amaranth*. Поэтому, в данном случае сильных эффектов не наблюдается, не происходит сильных изменений доменного вклада в  $\varepsilon_c$  или сдвига точки Кюри.

---

По результатам данного параграфа можно подытожить, что при добавлении примесей органических соединений, несмотря на относительно малую концентрацию, красители заметно влияют на диэлектрические свойства кристалла KDP. По данным диэлектрических измерений, молекулы органических соединений, входя в пирамидальный сектор кристалла KDP, практически не оказывают влияния на степень его дефектности. Но оказывают косвенное действие на диэлектрические свойства призматического сектора, вследствие эффективного взаимодействия 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, в частности, к значительному увеличению доменного вклада в диэлектрическую проницаемость.

Как показано на примере молекулы *Amaranth*, причина вхождения органических молекул в кристаллическую решетку KDP, и в пирамидальный сектор в частности, - наличие анионных групп и совпадение пирамидальной грани и диагональной плоскости ячейки, которая изоморфна молекуле примеси.

#### **4.5. Температурный гистерезис $\varepsilon_c$** **в сегнетоэлектрической области**

Особенности доменной структуры KDP, проявляющиеся в аномально больших значениях диэлектрической проницаемости в полярной фазе, могли бы приводить к определенным температурным гистерезисным явлениям, однако, таких данных не имеется; в то время как такой гистерезис хорошо известен в ряде сегнетоэлектриков [155]. В данных работах, в определенных кристаллах KDP обнаружен температурный гистерезис  $\varepsilon_c$  в полярной фазе.

На рис. 4.22 – 4.23 представлены температурные зависимости обратной диэлектрической проницаемости для всех исследованных кристаллов – как для чистых, так и для примесных. При измерении диэлектрической проницаемости в области фазового перехода в условиях медленного изменения температуры, кроме «тривиального» гистерезиса точки фазового перехода 1-го рода, в некоторых секторах роста был обнаружен гистерезис  $\varepsilon_c$  в полярной фазе. Сам гистерезис представляет собой значительное несовпадение температурных зависимостей диэлектрической проницаемости при охлаждении и нагреве.

Наибольший эффект был обнаружен в пирамидальных секторах чистого кристалла KDP, полученного скоростным методом, и в кристаллах с примесями органических и неорганических молекул. В последнем случае гистерезис наблюдался в основном в секторах внедрения молекул примеси. В пирамидальном секторе классического кристалла гистерезиса не наблюдается, а в остальных имеет незначительную величину.

Нами была оценена величина гистерезиса для каждого кристалла (как относительная разница между значениями  $\varepsilon_c$  при охлаждении и нагреве, при фиксированной температуре 121 K). Большие значения наблюдаются в пирамидальном секторе чистого кристалла, полученного по скоростной методике ( $\approx 15\%$ , рис.4.22B), в пирамидальных секторах кристаллов с примесями органических молекул CSB и Amaranth ( $\approx 16\%$ , рис.4.23.B, 4.23.D и в призматических секторах кристалла с примесью рутениевого комплекса KDP+R ( $\approx 31\%$ , рис. 4.23.E)

Из анализа данных сделан вывод, что гистерезис наблюдается как в пирамидальных, так и в призматических секторах и имеет значительную величину ( $>10\%$ ) только в кристаллах и секторах, имеющих подавленную подвижность доменных стенок (при малых значениях доменного вклада,  $<30\%$ ). В кристаллах с большим доменным вкладом ( $> 70\%$ ) гистерезис отсутствует или очень мал (0-1%), для промежуточных случаев гистерезис составляет 1-5%. Зависимость хорошо прослеживается по итоговой таблице 4.2.

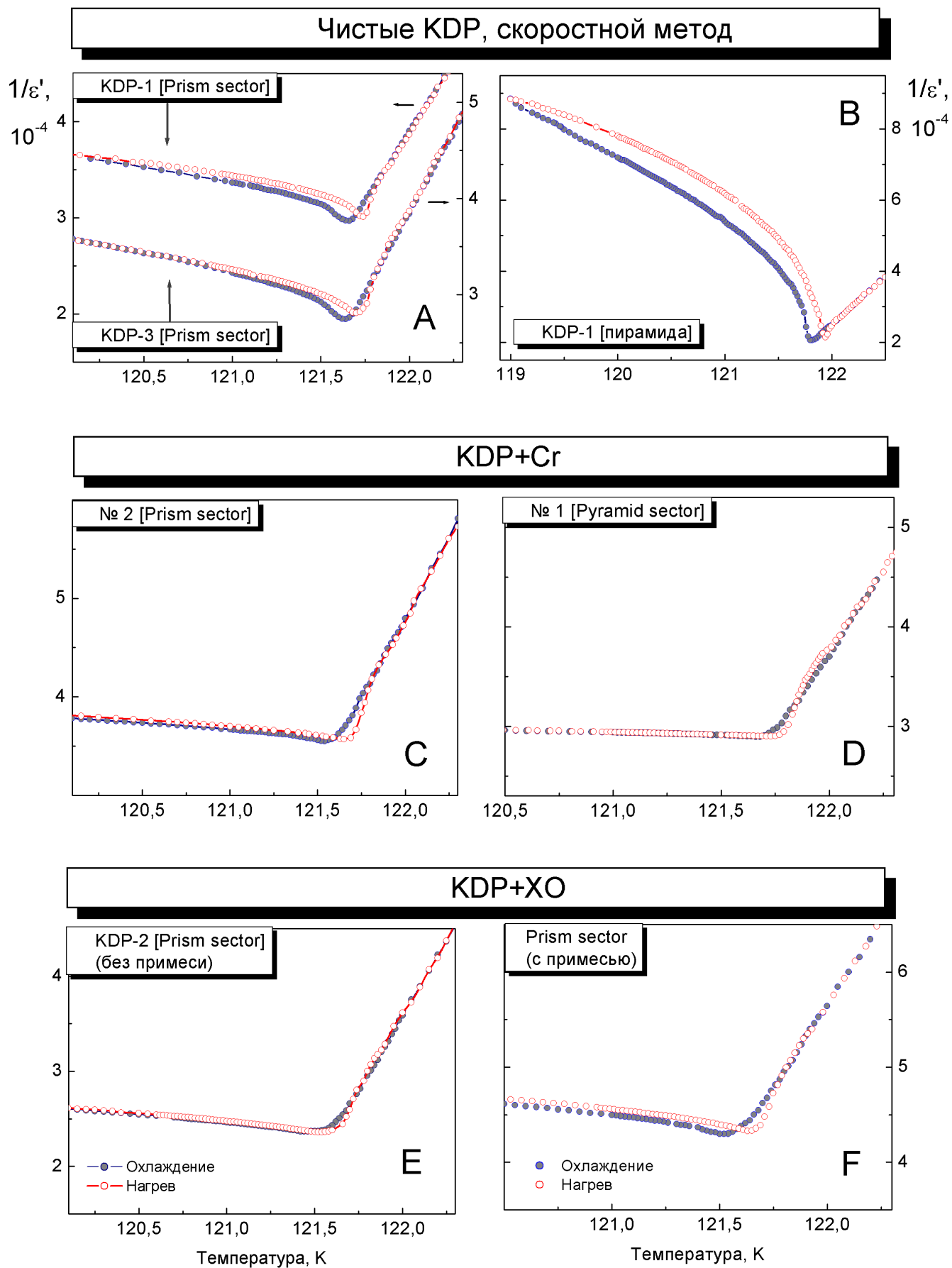


Рис. 4.22. Температурный гистерезис диэлектрической проницаемости чистых и примесных кристаллов KDP. Кристалл и сектор указаны на каждом рисунке.

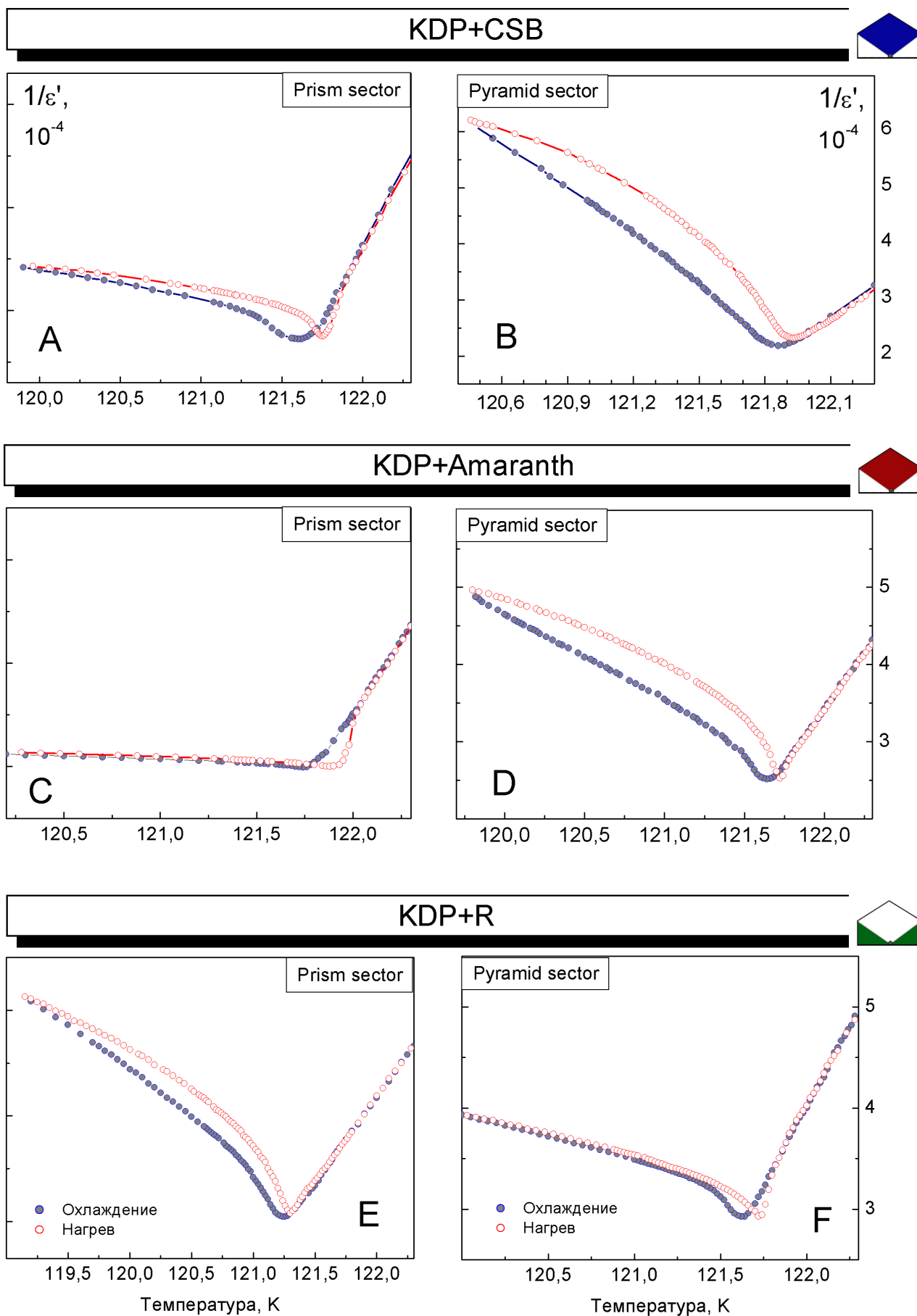


Рис. 4.23. Температурный гистерезис диэлектрической проницаемости с примесями органических и неорганических молекул. Кристалл и сектор указаны на каждом рисунке.

Объяснение обнаруженного эффекта, по-видимому, лежит в рассмотрении динамики доменной структуры. Данный температурный гистерезис логично связать с различием в доменном вкладе при охлаждении и нагреве, и наиболее вероятная причина этого различия – наличие примесей в кристалле. Как установлено, пирамидальные кристаллы полученные по скоростной методике имеют достаточное большое количество дефектов, которые являются центрами пининга доменных стенок, что и приводит, вероятно, к различию в динамике доменных стенок при охлаждении и нагреве. Таким образом, наличие примесей препятствует установлению равновесной доменной картины. Присутствие больших органических молекул замедляет установление равновесия в еще большей степени.

Причина того, что гистерезис отсутствует в кристаллах с большим доменным вкладом в диэлектрическую проницаемость – аномально легкая подвижность доменных стенок и при нагреве и охлаждении, связанная с отсутствием «стопоров». Если в чистом кристалле при изменении температуры происходит обратимое изменение доменной структуры, то в примесном – возникает пининг доменных стенок на дефектах. Вероятно, в дефектных секторах после разбиения кристалла на домены происходит необратимое изменение доменной структуры и ее вклада в  $\epsilon_c$ . Таким образом, данный гистерезис напрямую связан с подвижностью доменных стенок и является следствием пининга их движения.

На рис 4.24. представлено изменение диэлектрической проницаемости со временем, при стабилизации на фиксированной температуре в области «плато». Для чистого кристалла KDP, в котором гистерезис полностью отсутствует, значение диэлектрической проницаемости постоянно (а) – доменная структура находится в равновесном состоянии. В тех же кристаллах, где гистерезис имеет значительную величину, можно наблюдать изменение  $\epsilon'$  (b,c) - доменная структура трансформируется за некоторый характерный промежуток времени, при этом диэлектрическая проницаемость понижается и стремится к кривой нагрева.

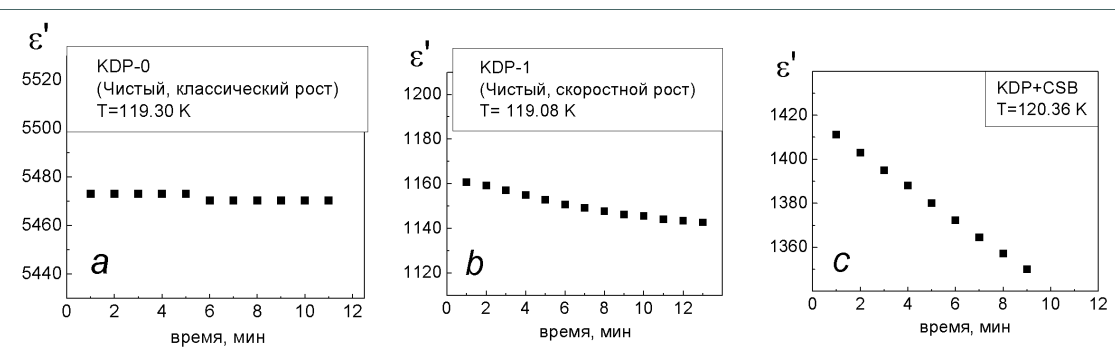


Рис. 4.24. Изменение диэлектрической проницаемости со временем при фиксированной температуре в области «плато». а- чистый «классический» KDP, б- чистый «скоростной» KDP, в- KDP с примесью CSB. Пирамидальные сектора.

Можно предположить, что после фазового перехода в примесном кристалле происходит очень медленное укрупнение доменов (в результате уменьшается диэлектрическая проницаемость, так как доменный вклад в диэлектрическую проницаемость пропорционален площади доменных стенок), и при охлаждении кристалла примеси препятствуют укрупнению доменов, так как не успевают подстроиться под меняющуюся доменную структуру.

Данные выводы находят подтверждение в наблюдениях Борнареля [31,33]. В области ниже  $T_C$  величины доменного вклада имеют большие значения при охлаждении, чем при нагреве, так как при охлаждении, непосредственно после точки перехода, доменные стенки имеют большую плотность, и испытывают перегруппировку доменной структуры, которой при нагреве не наблюдается. Процесс перегруппировки доменной структуры приводит к постепенному уменьшению плотности доменных стенок – как следствие наблюдается уменьшение доменного вклада в  $\epsilon_C$ . При повышении температуры происходит деление некоторых доменов на более мелкие, и таким образом увеличивается общая площадь доменных стенок. Можно заключить, что наблюдаемый температурный гистерезис является следствием различия в суммарной площади доменных стенок, их плотности при охлаждении и нагреве.

Для более подробного изучения температурного гистерезиса, для кристалла KDP+CSB было проведено несколько циклов измерений с разной величиной захода в полярную фазу. Результаты представлены на рисунке 4.25. Видно, что чем глубже заход в область низких температур, тем больше величина гистерезиса за счет уменьшения значений диэлектрической проницаемости на кривой нагрева. Чем больше заход в полярную фазу, тем больше диэлектрическая проницаемость соответствует равновесному состоянию доменной структуры. Результаты изучения гистерезиса в кристалле KDP+Amaranth показали аналогичные результаты.

Стоит отметить, что эти результаты устанавливают некоторое подобие между обсуждаемым гистерезисом и *глобальным гистерезисом*, наблюдаемым вблизи фазовых переходов соразмерная-несоразмерная фаза в сегнетоэлектриках с несоразмерной фазой [156]. Диэлектрическая проницаемость в таких сегнетоэлектриках оказывается неоднозначной функцией температуры, как в значительной части несоразмерной фазы, так и в области соразмерной фазы, примыкающей к  $T_C$ . Гистерезисные явления в данном случае связаны с задержкой в установлении равновесного значения периода несоразмерной структуры, обусловленной также дефектами кристаллической решетки.

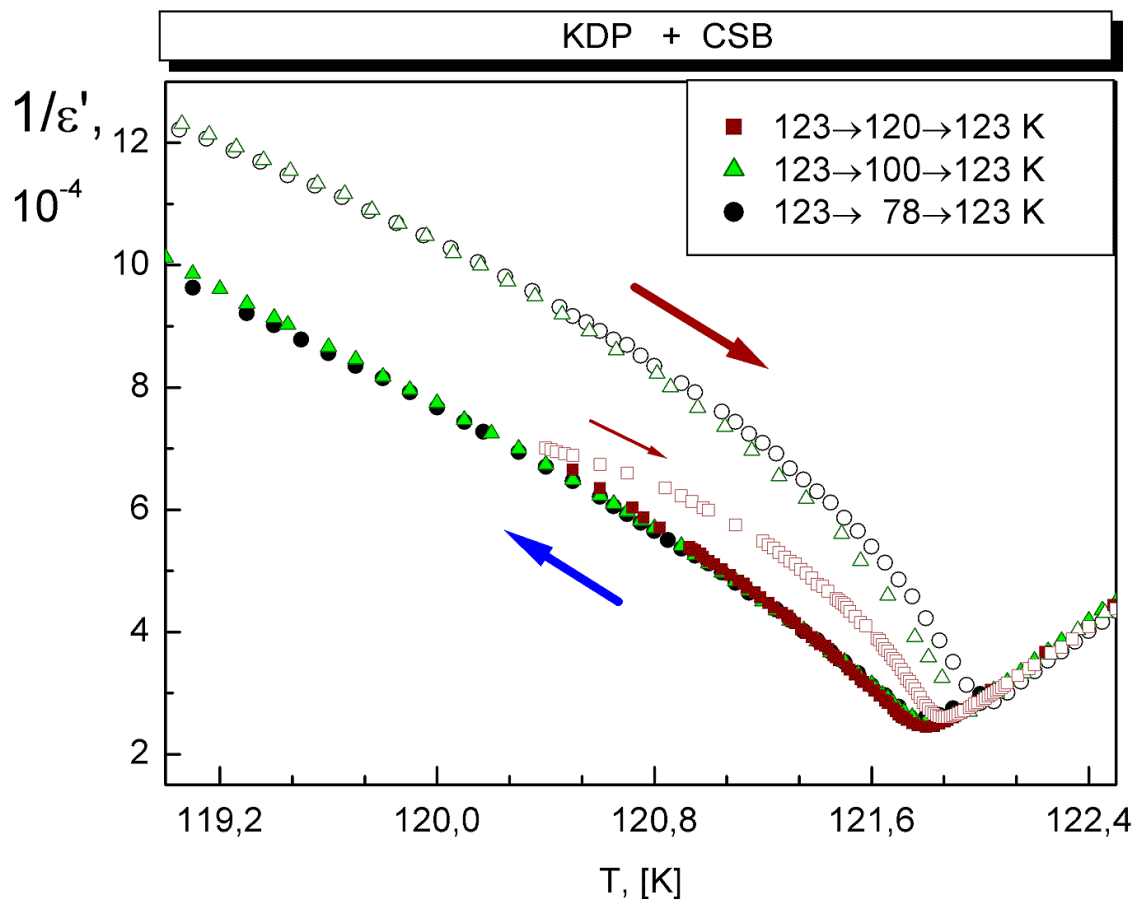


Рис. 4.25. Циклы температурного гистерезиса диэлектрической проницаемости при различной глубине захода в полярную фазу. Кристалл KDP с примесью Chicago Sky Blue (пирамида).

Итак, наряду с тривиальным температурным гистерезисом диэлектрической проницаемости, связанным с первородностью фазового перехода, в некоторых кристаллах KDP обнаружен температурный гистерезис  $\varepsilon_c$  в полярной фазе.

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.

## 4.6. Частотный анализ $\varepsilon_c$ . Электропроводность.

### **А) Дисперсия диэлектрической проницаемости**

Диэлектрическая проницаемость кристаллов группы KDP существенно зависит от частоты переменного электрического поля; дисперсия наблюдается как в сегнетоэлектрической, так и в параэлектрической фазе [77, 93]. 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.

Результаты представлены на рис. 4.27, на котором приведены частотные зависимости действительной и мнимой части  $\varepsilon_c$ . Для всех исследованных кристаллов наблюдается низкочастотная дисперсия до 10-1000 Гц, релаксационного типа. Для чистых кристаллов, с большим уровнем доменного вклада в диэлектрическую проницаемость, ширина дисперсии меньше, чем для кристаллов с подавленной подвижностью доменных стенок. По-видимому, данная дисперсия в параэлектрической фазе связана с электропроводностью, которая обусловлена, в основном, протонной проводимостью кристалла. Последняя зависит от наличия примесных дефектов, так же как и величина доменного вклада в  $\varepsilon_c$ .

В диапазоне 10<sup>5</sup>-10<sup>6</sup> Гц наблюдается резонансная дисперсия (скачки  $\varepsilon'$  и  $\varepsilon''$ ), связанная с пьезоэлектрическим резонансом кристалла KDP в этой области частот. Отмечено, что чем чище кристалл, тем ярче выражена эта дисперсия. В кристаллах с подавленным доменным вкладом (KDP-1(Pyg) KDP+A(Pyg) KDP+CSB(Pyg)) данная дисперсия выражена слабее.

Низкочастотная релаксационная дисперсия является типом Дебая и комплексная диэлектрическая проницаемость описывается зависимостью [50]:

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_{\infty} + \frac{\varepsilon_0 - \varepsilon_{\infty}}{1 - i\omega\tau},$$

действительные и мнимые компоненты которой

$$\varepsilon' = \varepsilon_{\infty} + \frac{\varepsilon_0 - \varepsilon_{\infty}}{1 + \omega^2\tau^2}, \quad \varepsilon'' = \frac{(\varepsilon_0 - \varepsilon_{\infty})\omega\tau}{1 + \omega^2\tau^2},$$

где  $\varepsilon_0$  и  $\varepsilon_{\infty}$  – статическая ( $\omega \rightarrow 0$ ) и высокочастотная диэлектрической проницаемости ( $\omega \rightarrow \infty$ ) – низкочастотный и высокочастотный пределы дисперсии.

В комплексной плоскости дисперсия удобно описывается соотношением Коула-Коула

$$\varepsilon(\omega, T) = \varepsilon_{\infty}(T) + \frac{\varepsilon_0(T) - \varepsilon_{\infty}(T)}{1 + (i\omega\tau)^{1-h}} \quad (4.1),$$

где  $\Delta\varepsilon = \varepsilon_0 - \varepsilon_{\infty}$  – глубина области дисперсии,  $h$  – параметр распределения частот релаксации поляризации.

Диаграммы Коула-Коула в высокочастотной области обычно имеют вид полукруга (рис. 1.26). Низкочастотная часть часто ярко выражена линейным участком, обусловленным граничными эффектами. При увеличении температуры полукруг объемного импеданса смещается к меньшему значению импеданса и высокой частоты, доминирование поверхностного импеданса увеличивается.

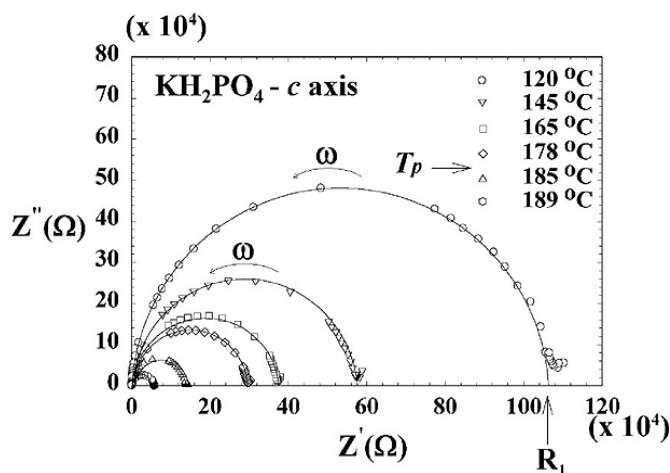


Рис. 1.26. Дисперсия комплексного импеданса (диаграммы Коула-Коула) в параэлектрической фазе кристалла KDP [157].

Экспериментальный анализ комплексного импеданса позволил нам построить диаграммы Коула-Коула на комплексной плоскости для исследованных кристаллов (рис. 4.28)\*.

Диаграммы показывают широкую дисперсию с дебаевским типом релаксации (правильный полукруг). 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(Pyr) KDP+A(Pyr) KDP+CSB(Pyr), в низкочастотной области наблюдается значительное отклонение от релаксации типа Коула, проявляющееся в размытии полукруга и появлению «хвостов» – линейных участков, доминирующих при высоких температурах. Появление последних обычно связывают с граничными эффектами.

\* Диапазон измерений, представленных на графике: 10 mHz – 1 MHz. На каждой кривой обозначены точки со значением характеристической частоты, соответствующей значению  $\omega_0 = 1/\tau = 1/\sqrt{RC}$ , где  $\tau$  – время релаксации,  $R, C$  – параметры эквивалентной схемы.

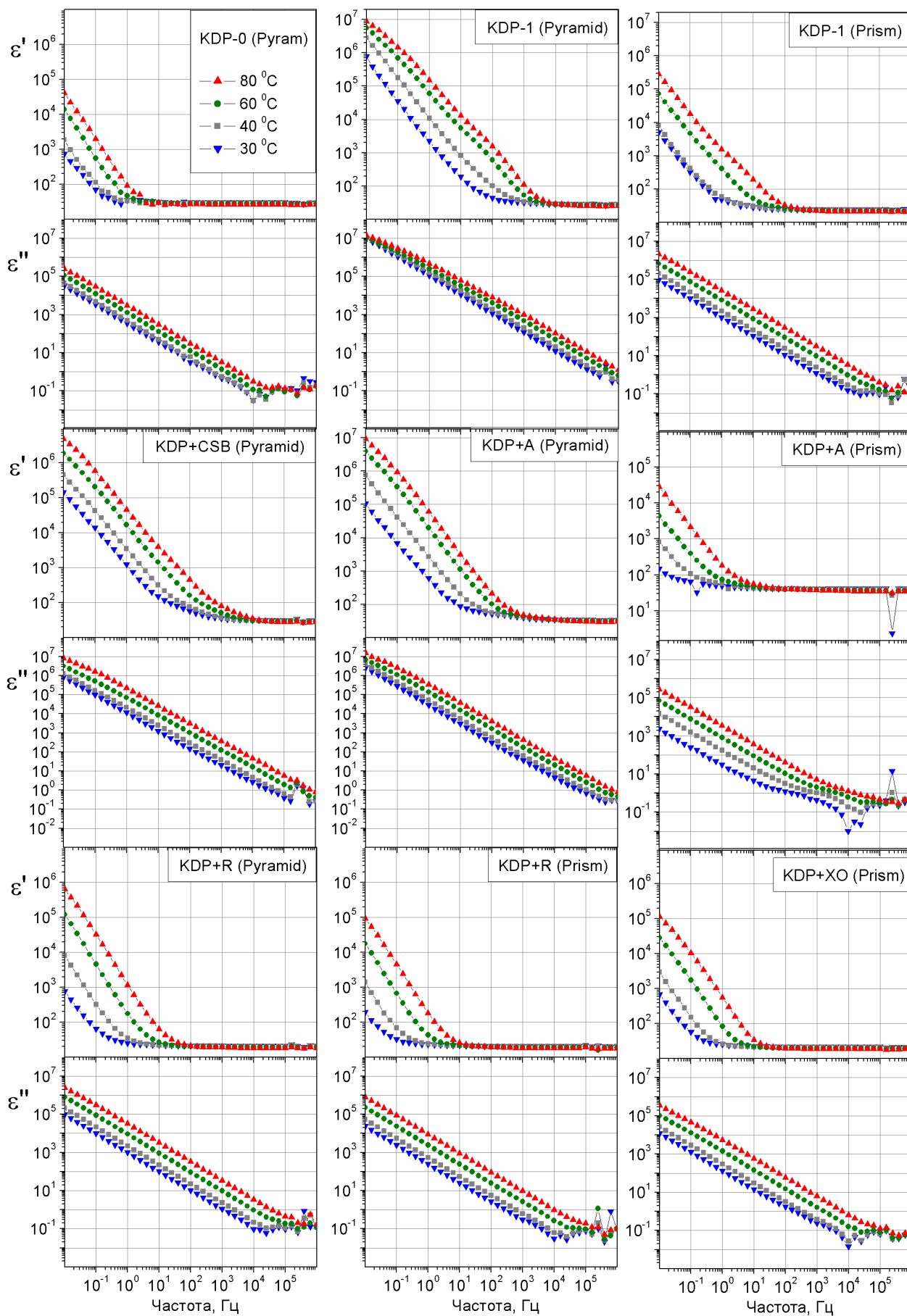


Рис. 4.27. Частотные зависимости действительной и мнимой части диэлектрической проницаемости в паразлектрической фазе для чистых и примесных кристаллов KDP

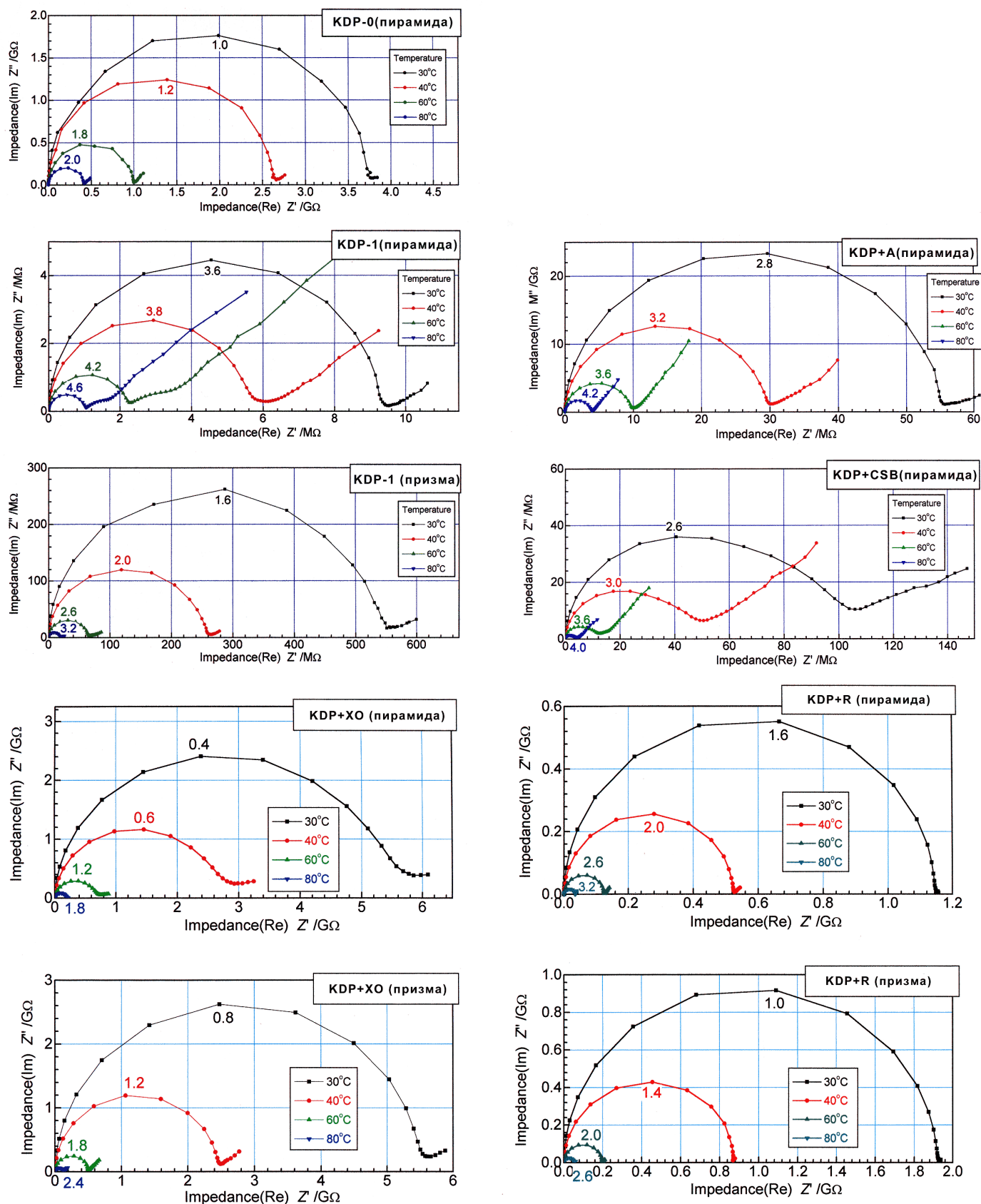


Рис. 4.28. Диаграммы Коула-Коула комплексного импеданса в паразлектрической фазе для чистых и примесных кристаллов KDP. Диапазон изменения частоты: 10 мГц – 1 МГц. Обозначенные точки на каждой из кривой – значение характеристической частоты  $\omega_0$  ( $\text{кГц} \times 10^{-1}$ )

## Б) Электропроводность

Известно, что собственная проводимость кристаллов KDP в высокотемпературной области имеет протонный характер и кристаллы KDP являются практически идеальными протонными проводниками [10]. Носителями

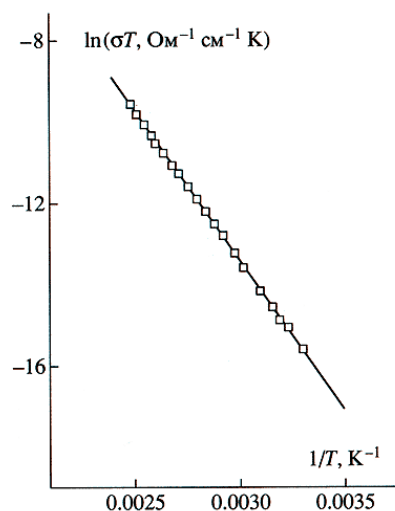


Рис. 4.29. Пример температурной зависимости электропроводности KDP в параэлектрической фазе [120].

заряда являются протоны и их вакансии. Электрическая проводимость обусловлена термоактивационными процессами - миграцией и диффузией протонов, протонных дефектов [10, 120, 157]. Имеет место прыжковая проводимость: осуществляется перенос протонов либо вдоль связи, либо на соседнюю (внутрисвязные и межсвязные перескоки), что приводит к возможности образования вакансий и двойных заполнений) [10, 71, 100]. Наличие примесей, приводящее к искажению структуры, облегчает перемещения протонов, и следовательно, увеличивает проводимость [71].

Низкочастотная собственная электропроводность KDP при высоких температурах хорошо описывается законом Аррениуса:

$$\sigma_{DC} = \frac{A(\sigma_0)}{T} \exp\left(-\frac{W_A}{kT}\right) \quad (4.2)$$

где  $A$  - предэкспоненциальный фактор,  $W_A$  - энергия активации носителей заряда составляет по данным разных авторов от 0.3 eV до 0.8 eV [92, 157, 158]. На рис. 4.29 изображена типичная температурная зависимость логарифма электропроводности для кристалла KDP.

Результаты диэлектрического анализа позволили нам рассчитать электропроводность исследованных кристаллов, используя в качестве эквивалентной схемы кристалла цепочку Максвелла-Вагнера (двух параллельно-последовательных RC - цепочек). Результаты представлены в виде температурных зависимостей удельного сопротивления – рис.4.30. Значения сопротивления при комнатной температуре лежат в диапазоне  $10^7$  -  $10^{11}$  Ом·см для различных кристаллов. Большие значения преимущественно наблюдаются для чистых кристаллов, с большим уровнем доменного вклада, для примесных кристаллов с подавленной подвижностью доменных стенок (KDP+A, CSB (Pyr)) , сопротивление на 1-2 порядка ниже остальных.

Так как собственная проводимость в высокотемпературной области KDP имеет протонный характер, и обусловлена наличием протонных дефектов [10, 71], то повышенные значения проводимости свидетельствуют о более дефектной структуре данных кристаллов. Наличие примесей, приводящее к искажению структуры, облегчает перемещения протонов и, следовательно, увеличивает проводимость [71].

Также из этих данных видно, что в случае чистых кристаллов, полученных методом скоростного роста, пирамидальный сектор обнаруживает большую дефектность – его проводимость в 3-4 раза выше, чем у призматического сектора. Аналогичный экспериментальный результат был получен в работе [120].

Хорошее подчинение температурной зависимости электропроводности (удельного сопротивления) закону Аррениуса (4.2), позволило рассчитать нам энергии активации механизма проводимости  $W_A$ , которые приведены в таблице 4.1. Полученные величины соответствуют диапазонам, рассчитанным другими авторами (0.4-0.8 eV). Хотя значения  $W_A$  и имеют большой 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 подвижности в примесных кристаллах.

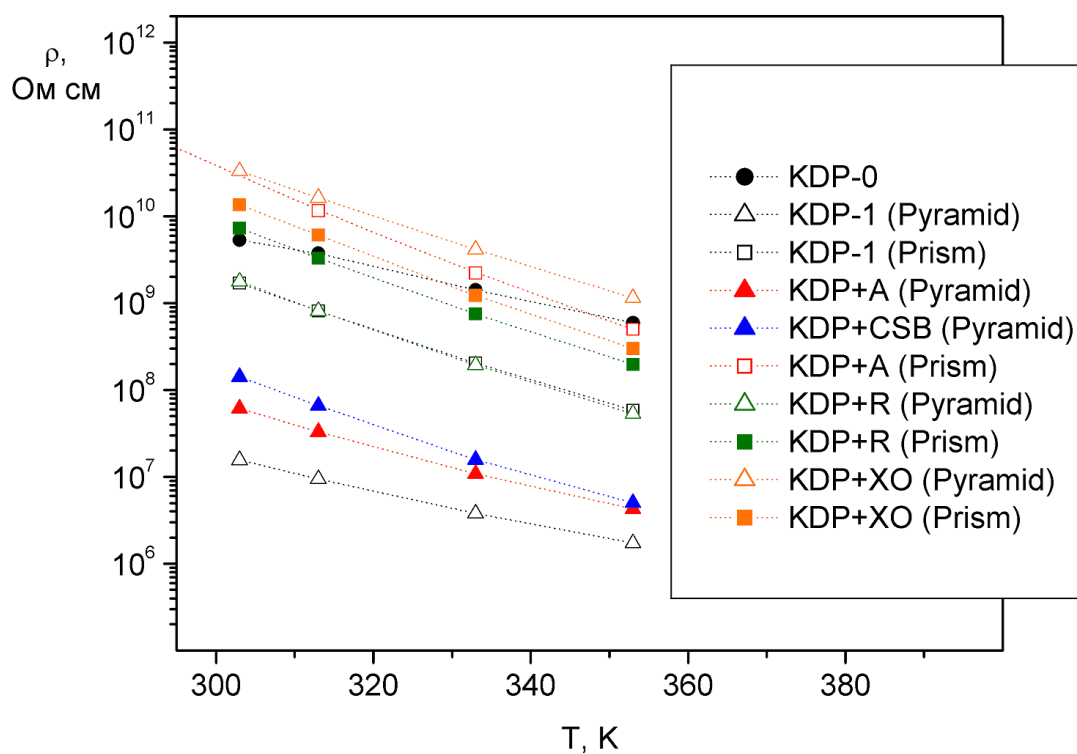


Рис. 4.30. Температурная зависимость удельного сопротивления в параэлектрической фазе чистых и примесных кристаллов KDP.

| кристалл          | $W_A$ , эВ | кристалл         | $W_A$ , эВ |
|-------------------|------------|------------------|------------|
| KDP-0             | 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 4.1. Значения энергии активации механизма проводимости при комнатных температурах для чистых и примесных кристаллов KDP .

## **4.7. Сравнительное описание свойств**

### **всех исследованных кристаллов**

В таблице 4.2. 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  $\varepsilon_C$ . 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 3.1 (§3.1).

«Сектор» – сектор роста кристалла;  
сектор внедрения молекул примеси выделен фоновым цветом.

C – концентрация молекул примеси (ppm)

$T_C$  – точка Кюри (по максимуму  $\varepsilon_C$ ),

$T_F$  – температура замораживания доменной структуры

$\varepsilon_{\max}$  – максимальное значение  $\varepsilon_C$  (в точке Кюри)

$\varepsilon_{\text{DOM}}$  – величина доменного вклада в диэлектрическую проницаемость

(при фиксированной температуре 110 K), в процентах от  $\varepsilon_{\max}$

$\text{tg } \delta_{\max}$  – 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  $\varepsilon_C$  в полярной фазе в окрестности  
фазового перехода (оценена как относительная разница между  
величиной  $\varepsilon_C$  при охлаждении и нагреве при фиксированной температуре  
121 K)

---

| Кристалл                                                       | Сектор  | C, ppm  | T <sub>c</sub> , К | ε <sub>max</sub> ,<br>10 <sup>3</sup> | ε <sub>DOM</sub> , % | T <sub>F</sub> , К | tg δ <sub>max</sub> | tg δ <sub>RT</sub> ,<br>10 <sup>-3</sup> | C <sub>к-в</sub> ,<br>10 <sup>3</sup> | Hyst.,<br>% |
|----------------------------------------------------------------|---------|---------|--------------------|---------------------------------------|----------------------|--------------------|---------------------|------------------------------------------|---------------------------------------|-------------|
| ЧИСТЫЕ КРИСТАЛЛЫ KDP                                           |         |         |                    |                                       |                      |                    |                     |                                          |                                       |             |
| Метод<br>скоростного<br>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                                                         | Pyramid | 2       | 121,68             | 3,5                                   | 89                   | 87,6               | 0,70                | 9                                        | 3,2                                   | <1          |
|                                                                | Prism   | 32      | 121,54             | 2,8                                   | 75                   | 79,0               | 0,66                | 21                                       | 3,0                                   | 1           |
|                                                                |         | 29      | 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                                                          | Pyramid | н/д     | 121.64             | 3,2                                   | 36                   | 81                 | 0,22                | 5                                        | 3,3                                   | 3           |
|                                                                | Prism   | н/д     | 121.26             | 4,5                                   | 12                   | <77                | –                   | ≈70                                      | 3,1                                   | 31          |
| КРИСТАЛЛЫ KDP С ПРИМЕСЯМИ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ – КРАСИТЕЛЕЙ |         |         |                    |                                       |                      |                    |                     |                                          |                                       |             |
| KDP+XO                                                         | Pyramid | 1,4     | 121.7              | 2,9                                   | 84                   | 93                 | н/д                 | н/д                                      | 3,1                                   | н/д         |
|                                                                | Prism   | 5,5     | 121.6              | 2,4                                   | 68                   | 88                 | н/д                 | н/д                                      | 2,9                                   | 2           |
| KDP+CSB                                                        | Pyramid | до 100  | 121.82             | 4,4                                   | 13                   | 80.0               | 0.08                | 45                                       | 4,5                                   | 16          |
|                                                                | Prism   | 0-5     | 121.62             | 5,7                                   | 44                   | 79                 | 0,76                | 54                                       | 3,4                                   | 5           |
| KDP+A                                                          | Pyramid | до 100  | 121.64             | 4,0                                   | 25                   | 83.2               | 0.19                | 17                                       | 4,0                                   | 16          |
|                                                                | Prism   | 0-5     | 121.74             | 5,3                                   | 94                   | 89.1               | 1.04                | 2                                        | 3,8                                   | 1           |

Таблица 4.2. Характеристики всех исследованных кристаллов  
(расшифровка столбцов – на пред. стр.)

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 последних на призматический сектор, приводя к его очищению и как следствие – к 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 сдвиг наблюдался и для органического соединения - гематеина, поэтому, можно сделать вывод, 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 адсорбируют 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 – 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 влияния 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.

---

## Заключение и выводы

В данной работе проведены экспериментальные исследования диэлектрических свойств кристаллов KDP, полученных скоростной методикой роста, и изучено их отличие от свойств кристаллов, выращенных «классическим» методом. Исследованы кристаллы KDP с введенными органическими и неорганическими примесями – от простых неорганических ионов до сложносоставных органических соединений. Впервые исследовано влияние примесей органических молекул на диэлектрические свойства, температуру фазового перехода, динамику доменной структуры, дефектность кристаллов KDP. В широком температурном интервале получены данные о диэлектрических свойствах кристаллов KDP, допированных молекулами синтетических красителей (*Chicago Sky Blue* и *Amaranth u др.*), которые входят в кристаллическую решетку, избирательно окрашивая сектора роста кристалла.

По результатам работы можно сделать следующие заключения и выводы:

1. Установлено, что диэлектрические свойства кристаллов, полученных разными *методиками роста* («классической» и скоростной) – отличны, и в частности, различны величины доменного вклада в диэлектрическую проницаемость. 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. Увеличение дефектности, вероятно, происходит из-за большей абсорбции фоновых примесей (катионов трехвалентных металлов:  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ), чем в «традиционных» кристаллах.

2. Показано, что диэлектрические свойства различных *секторов* одного и того же монокристалла KDP – пирамидального {101} и призматического {100} – отличны, что обусловлено различным распределением фоновых примесей, входящих в кристалл в процессе роста. Скоростная методика выращивания кристаллов KDP приводит к определенному перераспределению концентрации дефектов структуры по секторам роста в сравнении с традиционным методом роста. Вхождение меньшего количества катионов металлов в призму при скоростном росте ослабляет блокирующее действие фоновых примесей 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 больше дефектов. Причем, по сравнению с классической методикой, отличие становится не таким радикальным: различие между разными кристаллами может быть больше, чем между секторами одного кристалла.

---

3. В отличие от классического метода, качество кристаллов, степень их дефектности, распределение примесей по секторам, и, соответственно, физические свойства становятся зависимыми от более широкого круга факторов, сильно чувствительными к условиям роста (скорости роста, величины и однородности пересыщения, гидродинамических условий, кислотности, температуры кристаллизации, чистоты раствора). При различных параметрах роста можно получить как кристаллы с повышенной дефектностью, так и кристаллы, приближенные по своим свойствам к классическим.

---

4. В случае внедрения 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 воздействия ионов хрома на диэлектрические свойства кристалла заключается в возникновении дефектов – искажении элементарных ячеек: изменение параметров решетки, замещении ионов калия и протонов, искажении кристаллического окружения, формирование изолированных дефектных центров в междоузельных позициях. За счет пиннинга доменных границ на этих дефектах происходит определенная фиксация доменной структуры. Сдвиг точки Кюри в сторону низких температур можно объяснить частичным изоморфным замещением в кристаллической решетке ионами хрома ионов калия. Призматический сектор роста, содержащий ионы хрома имеет неравномерную концентрацию примеси. С ростом концентрации допанта (уменьшении расстояния до затравки) – эффект воздействия на диэлектрические характеристики увеличивается.

5. При исследовании кристаллов с примесью сложных неорганических молекул  $K_4[Ru_2Cl_{10}O]$  (**рутениевый комплекс**) обнаружено, что избирательное вхождение молекул примеси в призматические сектора приводит к значительному подавлению доменного вклада в диэлектрическую проницаемость этого сектора кристалла, тогда как диэлектрические свойства пирамидального сектора практически идентичны свойствам кристалла без примеси. Измерения вблизи температуры фазового перехода обнаружили, что максимум  $\epsilon_c$  в секторе, содержащем примесь, сдвинут на  $0.38 \pm 0.05$  К в сторону низких температур по сравнению с чистым кристаллом.

6. Показано, что не смотря на малую концентрацию, молекулы **синтетических красителей Chicago Sky Blue и Amaranth**, избирательно входящие в сектора роста кристалла, оказывают существенное влияние на его диэлектрические свойства. При анализе данных диэлектрических измерений с учетом секториального строения кристаллов установлено, что молекулы органических красителей, входя в пирамидальный сектор кристалла KDP, практически не влияют

---

на степень его дефектности. Но при этом оказывают косвенное воздействие на диэлектрические свойства призматического сектора – вследствие эффективного взаимодействия с фоновыми примесями, которые определяют дефектную структуру этого сектора кристалла. Благодаря эффекту комплексообразования молекул красителей с ионами металлов, нейтрализуется действие последних на величину дефектности призматического сектора, что приводит к заметному изменению его диэлектрических свойств, и в частности – к значительному увеличению доменного вклада в диэлектрическую проницаемость.

На примере молекулы Amaranth показано, что вероятная причина вхождения органических молекул в кристаллическую решетку KDP, и в пирамидальный сектор в частности, – наличие в их структуре анионных групп  $\text{SO}_3^-$  и совпадение плоскости пирамидальной грани с диагональной плоскостью элементарной ячейки кристалла, которая является частично изоморфной молекуле примеси.

7. В полярной фазе примесных кристаллов KDP обнаружен **температурный гистерезис**  $\epsilon_c$ , связанный с динамикой доменной структуры. Эффект объясняется различием в доменных конфигурациях при охлаждении и нагреве, что вызвано присутствием примесей. Установлено, что данный гистерезис наблюдается только в кристаллах с малой величиной доменного вклада, и таким образом напрямую связан с подвижностью доменных стенок и является следствием пиннинга их движения. Возникновение данного гистерезиса происходит из-за наличия дефектов, производимых примесями и отражает существенное замедление установления равновесной доменной структуры в примесных кристаллах. Данный феномен имеет определенное сходство с глобальным гистерезисом, наблюдаемым в сегнетоэлектриках с несоразмерными фазами.

8. Частотный анализ комплексной диэлектрической проницаемости и импеданса в диапазоне 10 мГц – 1 МГц в параэлектрической фазе выявил наличие широкой области релаксационной дисперсии типа Дебая при комнатных температурах во всех исследованных кристаллах. Данная дисперсия связана с электропроводностью, которая обусловлена, в основном, протонной проводимостью кристалла. При этом установлено, что глубина дисперсии имеет большие значения для примесных кристаллов, обладающих малой подвижностью доменных стенок. Также, для примесных кристаллов (KDP+A, CSB (пирамидальные сектора)), в низкочастотной области наблюдается значительное отклонение от релаксации типа Коула, проявляющееся в появлении линейных участков, связанных с граничными эффектами.

9. Выявлено, что температурная зависимость электропроводности при высоких температурах хорошо описывается законом Аррениуса, и значения удельного сопротивления для примесных кристаллов с подавленной подвижностью доменных

---

стенок (KDP+A, CSB (пирамидальные сектора)), на 1-2 порядка ниже, чем у номинально чистых кристаллов.

Рассчитанные величины энергии активации механизма проводимости показали, что увеличение проводимости в примесных кристаллах связано с уменьшением энергии активации переносчиков заряда. Но также нельзя исключать и возможность изменения концентрации переносчиков заряда или их подвижности в примесных кристаллах.

10. Выявлено различие характера влияния примесей различной природы на диэлектрические свойства разных секторов кристалла KDP. Характерной 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 выявлена способность к комплексообразованию с фоновыми примесями, что приводит к косвенному воздействию на свойства призматического сектора – его очищению и увеличению доменного вклада в диэлектрическую проницаемость.

11. Показано, что в случае кристаллов KDP, величину 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. Это позволяет использовать величину доменного вклада в  $\epsilon_c$  для универсального контроля физических свойств кристаллов, в том числе и оптических параметров.

12. По результатам исследований данной работы можно установить *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 с целым рядом факторов, определяющих свойства реального кристалла: скоростью роста кристалла, его секториальным строением и концентрацией фоновых примесей, блокирующих рост определенных секторов кристалла.

---

Результаты данных исследований не только проясняют фундаментальную физическую природу аномальных диэлектрических свойств KDP, но 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.

---

Публикации автора по теме диссертации:

- [1] Шнайдштейн И.В., Струков Б.А., **Грабовский С.В.**, Павловская Т.В., Карман Л.  
«Влияние органического красителя на сегнетоэлектрический фазовый переход в кристалле  $\text{KH}_2\text{PO}_4(\text{KDP})$ ». 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, pp.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, pp.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» Научные технологии, т.4, с.8-18 (2003).
- [7] **Грабовский С.В.**, Шнайдштейн И.В., Струков Б.А.  
«Влияние сложной неорганической примеси  $\text{K}_4[\text{Ru}_2\text{Cl}_{10}\text{O}]$  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  $\text{K}_4[\text{Ru}_2\text{Cl}_{10}\text{O}]$  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).

Результаты работы были доложены на следующих конференциях  
(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 10th 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.**, Shnaidshtein 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., Shnaidshtein 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.**, Shnaidshtein 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.**, Shnaidshtein 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] Shnaidshtein 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).
- 

**Благодарю** научного руководителя этой работы профессора Б.А. Струкова за выбор крайне интересной тематики исследований, которая пришлась мне по душе и способностям; за общее руководство процессом и безупречный пример научной и организационной работы.

Также благодарю С.А. Тараскина за техническую помощь, И.В. Шнайдштейна, под руководством которого была модернизирована экспериментальная установка, и всех сотрудников лаборатории сегнетоэлектричества, где была выполнена эта работа.

---

С.В. Грабовский

---

## Список литературы

---

- 1 **Busch G., Scherrer P.** *Eine neue seignette-elektrische Substanz.* Naturwissenschaften, v.23, p.737 (1935)
- 2 **Matsubara T.** *50 Years of KDP. A Case History of the Theory of Phase Transition in KDP-type Crystals.* Jpn. J. Appl. Phys., v.24, Suppl. 24-2, pp.1-5 (1985)
- 3 **Nelms R.J. et. al.** *Structural ordering below  $T_C$  in KDP and DKDP.* J. Phys. C: Solid State Phys., v.18, p.L711 (1985); *The crystal structure of tetragonal  $KH_2PO_4$  and  $KD_2PO_4$  as a function of temperature* J. Phys. C: Solid State Phys., v.15, p.59 (1982); *On the structural evidence for a direct proton tunneling effect in the  $KH_2PO_4$ -type transition.* J. Phys. C: Solid State Phys. v.21, L881 (1988)
- 4 **Ichikawa M., Motida K.** *Negative evidence for a proton-tunneling mechanism in the phase transition of  $KH_2PO_4$ -type crystals.* PRB, v.36, p.874 (1987)
- 5 **Струков Б.А., Леванюк А.П.** «Физические основы сегнетоэлектрических явлений в кристаллах», М. 1995.
- 6 **West J.** *A quantitative X-ray analysis of the structure of potassium dihydrogen phosphate ( $KH_2PO_4$ ).* Zeits. Kristallogr. v.74, p.306-332 (1930)
- 7 **Bacon G., Pease R.** *A Neutron diffraction study of potassium dihydrogen phosphate by fourier synthesis.* Proc. Roy. Soc. A220. p.397-421 (1953)
- 8 **Havlin S.** *Longitudinal and transverse dielectric constants of KDP-type ferro- and antiferroelectrics.* Ferroelectrics, v.71, p.183 (1987)
- 9 **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); *Ferroelectricity and Isotope Effects in Hydrogen-Bonded KDP Crystals.* PRL, v. 89, p.187602 (2002); *Slater and Takagi defects in  $KH_2PO_4$  from first principles.* PRB, v.72, p.104104 (2005)
- 10 **Баранов А.И.** *Аномальные электрические свойства и структурные фазовые переходы в кристаллах с водородными связями.* Докторская диссертация. М. ИКАН. 1992.
- 11 **Ichikawa M., Amasaki D., Gustafsson T., Olovsson O.** *Structural parameters determining the transition temperature of tetragonal  $KH_2PO_4$  - type crystals.* Phys. Rev. B, v.64, p.100101 (2001)
- 12 **Merunka D., Ravkin B.** *Correlation between hydrogen bond geometry and phase transition temperature in KDP-type ferroelectrics.* Chemical Physics Letters, v.393, p.559 (2004); *Displasive and order-disorder behavior of KDP-type ferroelectrics on the scale.* Solid State Comm., v.129, p.375 (2004)
- 13 **Sugimoto H., Ikeda S.** *Isotope effects in hydrogen-bonded crystal  $KH_2PO_4$ .* PRL, v.67, p.1306 (1991); *Proton transfer in hydrogen-bonded crystalline  $KH_2PO_4$ .* J. Phys.: Condens. Matter, v.8, p.603 (1996)
- 14 **Arx A., Bantle W.** *Dielektrische Messungen an  $KH_2PO_4$ -Kristallen.* Helv. Phys. Acta, v.16, p.211-233 (1943)
- 15 **Иона Ф., Ширане Д.** «Сегнетоэлектрические кристаллы», М. 1965.
- 16 **Струков Б.А. и др.** *Comparative Investigation of the Specific Heat of KDP and DKDP Crystals,* Phys. Stat. Sol., v.27, p.741 (1968); *О Критическом поведении кристаллов KDP и RDP,* Известия АН СССР, Сер. Физ. т.25, с.1846 (1971); *Электрические и тепловые свойства смешанных сегнетоэлектрических кристаллов KDP-DKDP,* Физика твердого тела, т.14, с.1034 (1972); *Experimental and Theoretical Study of Phase Transitions in KDP-crystals.* Ferroelectrics, v.7, p.195 (1974)
- 17 **Tsunegawa S., Ishibashi Y., Takagi Y.** *Note on the Phase Transition of KDP.* Journal of Physical Society of Japan, v.27, p.909 (1969).
- 18 **Reese W.** *Studies of Phase Transitions in Order-Disorder Ferroelectrics. Part 3. The Phase Transition in KDP and comparison with DKDP.* Physical Review, v.181, p.905 (1969)

- 
- 19 **Benepe J., Reese W.** *Electronic Studies of KDP*. Physical Review B, v.3, p.193 (1971)
- 20 **Зисман А.Н., Качинский В.Н., Стишов С.М.** *Критические явления в дигидрофосфате калия*. Письма в ЖЭТФ, т.31, с.172 (1980)
- 21 **Slater J.C.** *Theory of the Transition in  $KH_2PO_4$* . Journ. Chem. Phys., v.9, p.16 (1941).
- 22 **Tokunaga M., Matsubara T.** *Theory of Ferroelectric Phase Transition in  $KH_2PO_4$  Type Crystals*. Progr.Theor. Phys. v. 38., p.581-599 (1966)
- 23 **Гриднев С.А., Камышева Л.Н., Сидоркин А.С.** *Сегнетоэлектрические кристаллы группы  $KH_2PO_4$* . Воронеж: ВПИ, 1981. 116 с.
- 24 **Samara G.A.** *The effects of deuteration on the static ferroelectric properties of  $KH_2PO_4$  (KDP)* Ferroelectrics, v. 5, p.25 (1973)
- 25 **Blinic R.** *On the isotopic effects in the ferroelectric behaviour of crystals with short hydrogen bonds*. J. Phys. Chem. Solids, v.13, p.204 (1960);  
**Blinic R., Svetina S.** *Cluster Approximation for order-disorder type hydrogen-bonded ferroelectrics. Application to  $KH_2PO_4$* . PR, v.147, p.430 (1966)
- 26 **Endo S. et. al.** *Pressure-induced transition of the hydrogen bond in the ferroelectric compounds  $KH_2PO_4$  and  $KD_2PO_4$* . Nature, v.340, p.452 - 455 (1989);  
*Vanishing of the ferroelectric state with a finite Curie constant in the hydrogen-bond crystal  $KD_2PO_4$  at high pressure*. Solid State Communications, v.112, p.655 (1999)  
*Vanishing of  $T_C$  and appearance of quantum paraelectricity in  $KD_2PO_4$  and  $KH_2PO_4$  under high pressure*. J. Phys.: Condens. Matter, v.14, p.11275 (2002)  
**Kobayashi Y., Endo S., Ming L., Kikegawa T.** *Phase transitions and amorphization in  $KD_2PO_4$  and  $KH_2PO_4$  under high pressure*. PRB, v.65, p.132105 (2002)
- 27 **Zhang Q., Kioussis N., Demos S., Radousky H.** *New evidence of the displacive feature of the ferroelectric transition in KDP-type crystals*. J. Phys.: Cond. Matter, v.14, L89 (2002)
- 28 **Mitsui T., Furuichi J.** *Domain Structure of Rochelle Salt and KDP*. Physical Review, v.90, №2, p.193 (1953)
- 29 **Тошев С.Д.** *Наблюдение доменной структуры в кристаллах KDP методом «росы»*. Кристаллография, т.8, с.680 (1963).
- 30 **Bornarel J. et. al.** *Electrical and Optical Investigation of Ferroelectric properties of KDP*. Proc. Int. Meeting on Ferroelectricity, Prague, 1966. Vol.2. p.81  
*Experimental Evidence for the Long-Range Interaction of Domains in Ferroelectric KDP*. Journal of Applied Physics, v.39, №9, p.4339 (1968).  
*Existence of Dislocations at Domain Tips in Ferroelectric Crystal KDP*. Journal of Applied Physics, v.43, №3, p.845 (1972).
- 31 **Bornarel J.** *Domains in  $KH_2PO_4$* . Ferroelectrics, v.71, p.255 (1987);  
*Signification of the dielectric and loss constant in the ferroelectric phase of  $KH_2PO_4$* . Ferroelectrics, v.54, p.245 (1984)  
**Bornarel J., Torche B.** *Initial dielectric properties and domain walls area in KDP crystals at low temperatures*. Ferroelectrics, v.76, p.201 (2004)
- 32 **Bornarel J., Torche B.** *Dielectric properties versus sample thickness in  $KH_2PO_4$  ferroelectric crystals*. Ferroelectrics, v.132, p.273 (1992)
- 33 **Bornarel J., Cach R.** *Phase front and dielectric measurements in  $KD_2PO_4$* . Ferroelectrics, v.124, p.345 (1991); *Phase front and domains during the paraelectric-ferroelectric transition in  $KD_2PO_4$ : Optical observation and dielectric contributions*. Phys. Rev. B, v.60, p.3807 (1999); *Monodomain ferroelectric region near the factory-roof-shaped phase front in the  $KD_2PO_4$  218 K transition*. J. Phys.: Cond. Matter, v.15, p.4371 (2003); *Phase Coexistence Phenomena and Experimental Conditions in the Ferroelectric-Ferroelastic DKDP 218 K Transitions* Ferroelectrics, v. 302, p.71 (2004)
- 34 **Величкина Т.С., Голубева О.Н., Шустин О.А., Яковлев И.А.** *Исследование доменной структуры кристалла KDP оптическими методами*. Письма в ЖЭТФ, т.9, с.261 (1969)
- 35 **Алешко-Ожевский О.П.** *Переходная структура в кристаллах дидейтерофосфата калия (DKDP) в момент фазового перехода*. Письма в ЖЭТФ, т.35, с.119 (1982)
-

- 
- 36 **Abe K.** *Optical and X-Ray Studies of Domain Formation in KDP Crystal.* Journal of Physical Society of Japan, v.56, p.757 (1987)
- 37 **Афоникова Н.С., Боровиков В.В., Шмытько И.М.** *Строение межфазных границ и границ между доменами в KDP.* ФТТ, т. 29, с.813 (1987)
- 38 **Ozaki T. et. al.** *Pre-fractal domain patterns optically observed in KDP-type ferroelectrics  $KD_2PO_4$  and  $RbH_2PO_4$ .* Physica B., v.219, p.581 (1996); *Ferroelectric Domain Branching in KDP.* Ferroelectrics, v.269, p.183 (2002)
- 39 **Andrews S., Cowley R.** *X-ray scattering from critical fluctuations and domain walls in KDP and DKDP* J. Phys. C: Solid State Phys. v.19 p.615 (1986)
- 40 **Сидоркин А.С.** «Доменная структура в сегнетоэлектриках и родственных материалах», М. 2000.
- 41 **Федосов В.Н., Сидоркин А.С.** *Квазиупругие смещения доменных границ в сегнетоэлектриках.* Физика твердого тела, т.18, с.1661 (1976); *Влияние двумерного упорядочения на подвижность доменных границ.* Физика твердого тела, т.19, с.1322 (1977); *Подвижность доменных границ в кристаллах группы  $KH_2PO_4$ .* Кристаллография, т.21, с.1113 (1976)
- 42 **Шевченко А.А.** *Особенности образования доменной структуры и движения доменных границ в реальных сегнетоэлектриках.* Кандидатская диссертация. Воронеж, ВПИ, 1995.
- 43 **Nakamura E., Ushio S., Abe K.** *Ferroelectric Domain Formation in Short Circuited KDP.* Journal of Physical Society of Japan, v.53, p.403 (1984).
- 44 **Bjorkstam J., Oettel R.** *180-domain formation in ferroelectrics with shorted electrodes* PR, v.159, p.427 (1967)
- 45 **Bratkovsky A., Levanyuk A.** *Formation and rapid evolution of domain structure at phase transitions in slightly inhomogeneous ferroelectrics and ferroelastics.* PRB, v.66, p.184109 (2002)
- 46 **Сидоркин А.С.** *Движение доменных границ и электрические свойства реальных сегнетоэлектрических кристаллов.* Докторская диссертация, Харьков, ХГУ, 1989; *Translational vibrations of domain structure in ferroelectrics.* J. Appl. Phys. v.83, p.3762 (1998); **Kamysheva L.N., Fedosov V.N., Sidorkin A.S.** *Temperature dependence of the domain wall mobility in crystals of the  $KH_2PO_4$  group.* Ferroelectrics, v.13, p.463 (1973)
- 47 **Даринский Б.М., Сидоркин А.С.** *Колебания доменных границ в сегнетоэлектриках и сегнетоэластиках.* ФТТ. т.29, с.3 (1987). *The motion of the domain boundaries in crystals of  $KH_2PO_4$  group.* Ferroelectrics, v.71, p.269 (1987)
- 48 **Fedorenko A., Mueller V., Stepanow S.** *Dielectric response due to stochastic motion of pinned domain walls.* PRB, v.70, p.224104 (2004)
- 49 **Камышева Л.Н.** *Макроскопические свойства совершенных и дефектных водородосодержащих монокристаллов сегнетоэлектриков, связанные с доменной структурой.* Докторская диссертация. Рига, ЛГУ, 1988  
**Камышева Л.Н., Сердюк О.М., Дрождин С.Н.** и др. *Взаимодействие точечных дефектов с доменными стенками в водородосодержащих сегнетоэлектриках.* ФТТ, т.32, с.1667 (1990).  
**Камышева Л.Н., Дрождин С.Н., Сидоркин А.С.** и др. *Особенности поляризационных свойств дигидрофосфата цезия, обусловленные наличием доменной структуры.* Кристаллография, т.26, с.540 (1981)
- 50 **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)
- 51 **Bjorkstam J., Oettel R.** *The effect of deuteron substitution on domain dynamics in KDP.* Proc. Int. Meeting on Ferroelectricity. Prague, 1966. v.2. p.91
- 52 **Schmidt V.H.** *Theory of domain wall motion in KDP type crystals.* Proc. Int. Meeting on Ferroelectricity. Prague, 1966. v.2. p.97
- 53 **Дрождин С.Н.** *Динамика макроскопической поляризации спонтанно-поляризованных диэлектриков.* Докторская. диссертация., Воронеж, ВПИ, 1993
- 54 **Nakamura E.** *Anomalous Dielectric Behavior of KDP type Crystals in the Ferroelectric Phase.* Ferroelectrics, Vol.135, p.237 (1992).
-

- 55 **Шувалов Л.А., Мнацаканян А.В.** Изучение аномалий внутреннего трения сегнетоэлектрических фосфатов в окрестности их точек Кюри. Известия АН СССР, Сер.Физ., т. 29, №11, с.1974 (1965). **Шувалов Л.А., Желудев И.С., Мнацаканян А.В. и др.** Сегнетоэлектрические аномалии диэлектрических и пьезоэлектрических свойств кристаллов RDP и DKDP. Известия АН СССР, Сер.Физ., т.31, с.1919 (1967).
- 56 **Струков Б.А.** Экспериментальное исследование фазовых переходов в сегнетоэлектрических кристаллах. Докторская диссертация, М. МГУ, 1973.
- 57 **Kedyulich V.M., Slivka A.G. et. al.** The effect of hydrostatic pressure on transverse dielectric permeability of  $KH_2PO_4$ . Condensed Matter Physics, v.5, p.761 (2002)
- 58 **Sugie H., Okada K., Kanno K.** Thermal Hysteresis of the Ferroelectric Transition in  $KH_2PO_4$ . J. Phys. Soc. Japan, v. 33, p.1727 (1972)
- 59 **Санников Д.Г.** К феноменологической теории сегнетоэлектрических фазовых переходов. Кристаллография, т.50, с.127 (2005)
- 60 **Камышева Л.Н., Жуков О.К., Бурданина Н.А. и др.** Нелинейные свойства кристалла KDP в сильных полях. Известия АН СССР, Сер.Физ., т.31, с.1180 (1967).
- 61 **Abe K., Nakamura E., Ushio S.** The Anomalous Behavior of the Coercitive Field in Lossy KDP. Journal of Physical Society of Japan, Vol.53, №9, p.3220 (1984); **Sekimoto K., Yoshimitsu K., Matsubara T.** On the anomalous behavior of the coercive field of dirty KDP crystals J. phys. Soc. Japan. v. 51. p. 3236 (1982).
- 62 **Гладкий В.В., Сидненко Е.В.** Поляризация кристалла RDP в области фазового перехода. ФТТ, т.13, с.1642-1648 (1971)
- 63 **Mazur J., Jaskiewicz A.** The temperature hysteresis of electric permittivity of TGS crystals. Acta Phys. Polonica, v. 34, p.859 (1968)  
**Цедрик М.С.** Структура и свойства реальных кристаллов группы ТГС. Сегнетоэлектрики. Сб. научных трудов. Минск. 1983, с. 24.  
**Сафонова И.А.** Диэлектрическая релаксация в сегнетоэлектриках с водородными связями, обусловленная динамикой доменных границ. Кандидатская диссертация, Воронеж, ВГТУ, 1996
- 64 **Гаврилова Н.Д.** Пироэлектричество монокристаллов с водородными связями. Докторская диссертация. М., МГУ, 1989.  
**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)
- 65 **Гаврилова Н.Д., Лотонов А.М., Шагина Н.М.** Метастабильное поведение пирокоэффициента и удельного сопротивления кристаллов диглициннитрата и тригидроселенита натрия. Известия АН СССР, сер. Неорг. материалы, т. 27, с.1517 (1991)
- 66 **Тараскин С.А., Савилова З.В., Струков Б.А., Варикаш В.М.** Теплоемкость кристалла диглициннитрата в области фазового перехода. Известия АН СССР, сер. Физ., т.49, с.268 (1985)  
**Бондаренко В.В., Варикаш В.М., Гриднев С.А., Шувалов Л.А.** Особенности частотных зависимостей низкотемпературных диэлектрических свойств диглициннитрата. Известия АН СССР, сер. физ., т.47, с.825 (1983)
- 67 **Кирпичникова Л.Ф., Иванов Н.Р., Гаврилова Н.Д. и др.** Электрические свойства кристаллов диметил аммоний алюминий сульфата гексагидрата. Кристаллография, т. 36, с.1241 (1991)  
**Kapustianik V., Fally M. Kabelka H. Warhanek H.** Anomalous dielectric behaviour of  $NH_2(CH_3)_2 Al(SO_4) 6H_2O$  crystals in the ferroelectric phase. J. Phys.: Condens. Matter, v.9, p.723–733 (1997)
- 68 **Abe R., Kamija N., Matsuda M.** Dielectric behavior of LTT and calculation of dipole-dipole interaction in LAT. Ferroelctrics, v.8. p.557 (1974)
- 69 **Barkla H.M., Finlayson D.M.** The properties of KDP below the Curie Point. Philosophical Magazine, v.44, p.109 (1953)
- 70 **Гриднев С.А.** Механизмы внутреннего трения в сегнетоэлектриках и сегнетоэластиках. Докторская диссертация, Ленинград, ЛПИ, 1983.

- 71 **Лотонов А.М.** Аномалии пьезоэлектрических свойств кристаллов с водородными связями в сегнето- и парафазе. Кандидатская диссертация, М. МГУ, 1994
- 72 **Kubinec P., Fally M., Fuith A. et. al.** A dielectric study of the domain freezing in  $\text{KH}_2\text{AsO}_4$ . J. Phys.: Condens. Matter, v.7, p.2205 (1995)
- 73 **Stephenson C.C., Hooley J.G.** J. Amer. Chem. Soc. v.66, p.1397 (1944).
- 74 **Schmidt V.H., Bohannon G., Arbogast D., Tuthill G.** Domain wall freezing in KDP-type ferroelectrics. Journal of Physics and Chemistry of Solids, v.61, p.283 (2000)
- 75 **Вологирова Л.Х., Галиярова Н.М., Горин С.В., Шильников А.В., Шувалов Л.А.** О природе плато на температурных зависимостях диэлектрической проницаемости дигидрофосфата цезия. Кристаллография, т.36, с.152 (1991)
- 76 **Tsukamoto M., Nakamura E., Ozaki T.** Measurement of Initial Dielectric Constant of KDP by Thermal Noise Method. Journal of Physical Society of Japan, v.42, p.190 (1977).
- 77 **Nakamura E., Kuramoto K. et. al.** Mechanism of Domain Freezing in KDP Type Ferroelectrics Ferroelectrics, v.98, p.51 (1989); Resonance and Relaxational Dispersions around the Domain Freezing Temperature in KDP. Journal of Physical Society of Japan, v.57, p.2182 (1988); Dielectric Dispersion Accompanied with the Domain Freezing in KDP Single Crystal. Journal of Physical Society of Japan, v.56, p.1859 (1987).
- 78 **Кутын Е.И., Лорман В.Л., Павлов С.В.** Методы теории особенностей в феноменологии фазовых переходов. УФН, т.161, с.109 (1991)
- 79 **Амин М.** Влияние дейтерирования на тепловые свойства кристаллов  $\text{KH}_2\text{PO}_4$ . Кандидатская диссертация. М.МГУ, 1970; **Баддур А.И.** Изотопический эффект в кристаллах группы  $\text{KH}_2\text{PO}_4$ . Кандидатская диссертация, М.МГУ, 1973.
- 80 **Третьяков Ю.Д.** Точечные дефекты и свойства неорганических материалов. М. Знание. 1974
- 81 **Леванюк А.П., Сигов А.С.** Структурные фазовые переходы в кристаллах с дефектами. Известия АН СССР, сер. Физ., т.49, с.219 (1985)
- 82 **Камышева Л.Н., Бурданина Н.А., Жуков О.К. и др.** О диэлектрических свойствах кристалла KDP с добавками Хрома. Кристаллография, т.14, с.941 (1969).  
**Бурданина Н.А., Камышева Л.Н., Гриднев С.А. и др.** Диэлектрические и механические потери кристаллов KDP со специально введенными дефектами. «Механизмы релаксационных явлений в твердых телах», сб. статей. Каунас, 1974.
- 83 **Weilert M., Msall M., Andersen A.** Phonon Scattering from ferroelectric domain walls: Phonon imaging in KDP. PRL, v.71, p.735 (1993)  
**Tsuchida K., Abe R.** ESR Study of  $\text{Fe}^{3+}$  Ions Doped in KDP Crystal. JPSJ, v.40, p.204-211 (1976)  
**Grinberg E., Stepanov V., Trofanchuk L.** Local changes in the structure of  $\text{Ti}^{2+}$  impurity centers in crystals belonging to the potassium dihydrogen phosphate group. Sov. Phys. Sol. St., v.28, p. 648 (1986)
- 84 **Kumari A.** Electrical conductivity and dielectric properties of  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  crystals modified with KBr and NaBr. Indian Journal of Physics, v.79, p.31-35 (2005)
- 85 **Сидоркин А.С., Бурданина Н.А., Лазарев А.П.** Амплитудная зависимость эффекта «замораживания» доменной структуры. Физика твердого тела, т.26, с.1419 (1984).
- 86 **Бурданина Н.А., Камышева Л.Н. и др.** Диэлектрические свойства гамма-облученного кристалла KDP. Кристаллография, т.15, с.834 (1970); Влияние мощности дозы гамма-излучения на свойства кристаллов KDP. Кристаллография, т.17, с.1171 (1972).
- 87 **Пешиков Е.В.** Действие радиации на сегнетоэлектрики. Ташкент. 1972. 136 с.; Структурная чувствительность сегнетоэлектрического фазового перехода и диэлектрических свойств кристаллов KDP, облученных быстрыми нейтронами. Кристаллография, т.16, с.947 (1970).  
**Пешиков Е.В., Мухтарова Н.Н.** Влияние структурных дефектов, возникающих при гамма- и реакторном облучении, на фазовые переходы и диэлектрические свойства кристаллов KDP Известия АН СССР, Сер.Физ., т. 35, с.1939 (1971).
- 88 **Truesdale R., Farach H., Poole Ch.** Hysteresis effects in x-irradiated  $\text{KH}_2\text{PO}_4$ ,  $\text{KD}_2\text{PO}_4$  and  $\text{RbH}_2\text{PO}_4$  ferroelectric single crystals observed with electron-spin resonance. PRB, v.22, p.365 (1980)  
**Usher T. D.** Suppression of switchable polarization in KDP by ionizing radiation. PRB, v.58, p.2462 (1998)

- 89 **Delgado-Sanchez J., Martin-Olalla J., Gallardo M., Ramos S. et al.** *The influence of an electric field on the latent heat of the ferroelectric phase transition in KDP.* J. Phys.: Condens. Matter, v.17, p.2645–2654 (2005)
- 90 **Малек З., Шувалов Л.А., Фиала И. и др.** Об аномальном поведении диэлектрической проницаемости кристаллов RDP ниже точки Кюри. Кристаллография, т.13, с.825 (1968).
- 91 **Пешиков Е.В.** Амплитудные зависимости диэлектрической проницаемости и потерь в кристаллах KDP. Физика твердого тела, т.20, с.3741 (1978); **Пешиков Е.В., Шувалов Л.А.** Амплитудные зависимости диэлектрических характеристик кристаллов RDP. Кристаллография, т.26, с.855 (1981).
- 92 **Fally M., Fuith A., Schranz W., Muller V.** Comment on "Origin of the low frequency dispersion in KDP and RDP ferroelectric crystals". Physical Review B, v.64, p.026101 (2001).
- 93 **Mueller V., Shchur Y., Beige H. et .al.** Non-Debye domain wall response in  $KH_2PO_4$ . Europhys. Lett., v.57(1), p.107 (2002); *Dielectric dispersion due to weak domain wall pinning in  $RbH_2PO_4$ .* Phys. Rev. B, v.65, p.134102 (2002); *Aging, Thermal Hysteresis and Domain-Freezing in  $KH_2PO_4$ .* Ferroelectrics, v. 290, p.151 (2003); *AC-Field Nonlinearity of  $KH_2PO_4$ .* Ferroelectrics, v.303, p.75 (2004)
- 94 **Баркли Г.** Рост кристаллов, М., 1954 г. Главы 2, 10.  
**Вильке К.Т.** Методы выращивания кристаллов. Л., 1968. стр. 68-75.
- 95 **Гаврилова И.В., Кузнецова Л.И.** Особенности роста монокристаллов дигидрофосфата калия. Сб. статей "Рост кристаллов", т. 4, с. 85 (1964), М. Наука, АН СССР
- 96 **Rashkovich L.N.** *KDP-family Single Crystals.* Adam Hilger, Bristol, 1991; *Как растут кристаллы в растворе.* Соросовский образовательный журнал, № 3 (1996)
- 97 **Шубников А.В.** Симметрия и физические свойства пирамид роста. Кристаллография, т.6, с.319 (1961)
- 98 **Zaitseva N.P., Yoreo J.J., Dehaven M.R. et al.** *Rapid growth of large scale  $KH_2PO_4$  crystals.* Journal of Crystal Growth, v.180, p.255 (1997)  
**Zaitseva N., Carman L.** *Rapid Growth of KDP-type Crystals.* Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials, v.43, p.1-118 (2001)
- 99 **Thomas T., Land T. et .al.** *Emergence of Supersteps on  $KH_2PO_4$  Crystal Surfaces.* Phys. Rev. Lett., v.92, p.216103 (2004). **Land T., Yoreo J. et. al.** *A comparison of growth hillock structure and step dynamics on KDP {100} and {101} surfaces using force microscopy.* Crystallography Reports, v.44 pp.655-666 (1999)
- 100 **Локшин Э.П.** Выращивание и свойства кристаллов группы KDP. Кристаллография, т.41, с.1115-1134 (1996)
- 101 **Zaitseva N., Carman L., Smolsky I. et al.** *The effect of impurities and supersaturation on the rapid growth of KDP crystals.* Journal of Crystal Growth, v.204, p.512 (1999); *Habit control during rapid growth of KDP and DKDP crystals.* Journal of Crystal Growth, v.241, p.363 (2002)
- 102 **Rashkovich L.N., Kronsky N.V.** *Influence of  $Fe^{3+}$  and  $Al^{3+}$  ions on the kinetics of steps on the {100} faces of KDP.* Journal of Crystal Growth, v.182, p.434 (1997)  
**Gliko O.A., Zaitseva N.P., Rashkovich L.N.** *Growth of the 101 face of KDP crystals in the presence of dye Chicago Sky Blue.* Mat.Res.Soc.Symp. v. 620, p.M991 (2002)
- 103 **Рашкович Л.Н.** Скоростное выращивание из раствора крупных кристаллов для нелинейной оптики. Вестник АН СССР, №9, с.15 (1984)  
**Зайцева Н.П.** Скоростное выращивание кристаллов KDP и DKDP из высокопересыщенных водных растворов. Кандидатская диссертация, М. МГУ. 1989.
- 104 **Беспалов В.И., Кацман В.И.** Выращивание крупных водорастворимых кристаллов для лазерной оптики. Вестник АН СССР, №9, с.11 (1984)
- 105 **Takatomo S., Atsushi Y.** *Growth of large KDP crystals for laser fusion experiments.* Journal of Crystal Growth, v.99, pp.820-826 (1990)
- 106 **Demos S., Staggs M., Radousky H.** *Bulk defect formations in  $KH_2PO_4$  crystals investigated using fluorescence microscopy.* Phys. Rev. B, v.67, p.224102 (2003)

- 107 **Garces N., Stevens K., Halliburton L.** *Identification of electron and hole traps in KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> crystals.* JAP, v.89, p.47 (2007)  
**Kaminski D., Radenovic N., Deij M., Enckevort V., Vlieg E.** *pH-dependent liquid order at the solid-solution interface of KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> crystals.* PRB, v.72, p.245404 (2005)
- 108 **Li G., Lipingb X., Sua G. et al.** *Study on the growth and characterization of KDP-type crystals.* Journal of Crystal Growth, v.274, pp.555–562 (2005); **Podder J.** *The study of impurities effect on the growth and nucleation kinetics of potassium dihydrogen phosphate.* Journal of Crystal Growth v.237-239, p. 70-75 (2002)
- 109 **Колыбаева М.И., Сало В.И., Притула И.М., Велихов Ю.Н. и др.** *Выращивание крупногабаритных кристаллов KDP для ультрафиолетовой области спектра.* Кристаллография, т.49, с.320 (2004)  
**Pritula I.M., Salo V.I., Kolybaeva M.I.** *Laser damage threshold and UV absorption of doped potassium dihydrogen phosphate crystals.* Inorganic materials, v.37, p.184 (2001)
- 110 **Belouet C., Dunia E., Petroff J.** *X-ray topographic study of defects in KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> single crystals and their relation with impurity segregation.* Journal of Crystal Growth, v.23, p.243 (1974)
- 111 **Велихов Ю.Н., Демирская О.В., Пуляева И.В.** *Некоторые аспекты роста кристаллов KDP.* Кристаллография, т.38, с.239 (1993)
- 112 **Bredikhin V., Ershov V., Korolikhin V., Lizyakina V.** *Influence of impurities on the growth kinetics of a KDP crystal.* Soviet Physics Crystallography, v.32, pp.122-125 (1987)
- 113 **Triboulet P., Cournil M.** *Growth of potassium dihydrogen phosphate crystal nucleated in the presence of aluminium (III).* Journal of Crystal Growth, v.118, pp.231-242 (1992)
- 114 **Молдажанова Г.Т.** *Кристаллизация дигидрофосфата калия из растворов нестехиометрического состава.* Кандидатская диссертация, М. МГУ, 1994
- 115 **Land T., Martin T., Potapenko S., Palmore G., Yoreo J.** *Recovery of surfaces from impurity poisoning during crystal growth.* Nature, v.399, p.442 (1999)  
**Salter E., Wierzbicki A., Land T.** *Ab initio Study of Al(III) Adsorption on Stepped 100 Surfaces of KDP Crystals.* Structural chemistry, v.16, p.111 (2005)
- 116 **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); *On the mechanism of impurity influence on growth kinetics and surface morphology of KDP crystals. II. Experim. study of influence of bivalent and trivalent impurity ions.* J. Cryst. Growth, v.273, p.586 (2005)
- 117 **Ефремова Е.П., Зайцева Н.П., Климова А.Ю., Охрименко Т.М., Барсукова М.Л.** *Особенности кристаллизации KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>.* Неорганические материалы, т.27, с.2600 (1991)
- 118 **Efremova E.P., Sukhanovakaya A.I., Kuznetsov V.A.** *Effective distribution coefficients of cation impurities in KDP crystals.* Inorganic materials, v.40, p.636 (2004)
- 119 **Vries S.A., Goettkindt P. et.al.** *Surface atomic structure of KDP crystals in aqueous solution: explanation of growth shape.* PRL, v.80, p.2229 (1998); *X-ray diffraction studies of potassium dihydrogen phosphate (KDP) crystal surfaces* Journal of Crystal Growth, v.205, p.202 (1999)
- 120 **Якушкин Е.Д., Ефремова Е.П., Баранов А.И.** *Условия выращивания и электрические свойства кристаллов KDP. 1.Измерения проводимости.* Кристаллография, т.46, с.904 (2001)
- 121 **Tsuchida K., Abe R.** *ESR Study of Fe<sup>3+</sup> Ions Doped in KDP Crystal.* Journal of the Physical Society of Japan, v.40, pp.204-211 (1976)  
**Garces N., Stevens K., Halliburton K., Yan M., Zaitseva N., DeYoreo J.** *Optical absorption and electron paramagnetic resonance of Fe ions in KDP crystals.* Journal of Crystal Growth, v.225, pp.435-439 (2001)
- 122 **Bravo D., Bottcher R., Lopez F.** *Electron nuclear double resonance spectroscopy of Cr<sup>3+</sup> ions in potassium dihydrogen phosphate.* J. Phys.: Condens. Matter, v.4, p.2297 (1992)
- 123 **Varma K., Prasad K.** *The effect of CrO<sub>4</sub><sup>(2-)</sup> ions on the electro-optic properties of KDP single crystals.* J. Phys.D: Appl. Phys., v.23, p.1723 (1990)
- 124 **Remédios C., Paraguassu W., Freire P. et al.** *Temperature studies of KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>:Mn crystals using x-ray diffraction and polarized Raman scattering.* PRB, v.72, p.014121 (2005)

- 125 **Rak M., Eremin N., Eremina T, Kuznetsov V. et. al.** *On the mechanism of impurity influence on growth kinetics and surface morphology of KDP crystals. I. defect centers formed by bivalent and trivalent impurity ions.* Journal of Crystal Growth, v.273, pp.577–585 (2005)
- 126 **Alves E., Sampaio J., Gazzinelli R., Chaves A., Ribeiro G.** *Proton-Thallium Coupling in Thallium Doped Crystals of the KDP family.* Journal of the Physical Society of Japan, v.56, pp.4551-4558 (1987)
- 127 **Li G., Xue L., Su G. et al.** *Rapid growth of KDP crystal from aqueous solutions with additives and its optical studies.* Crystal Research and Technology, v.40, pp.867-870 (2005)
- 128 **Subramony J., Jang S., Kahr B.** *Dyeing KDP.* Ferroelectrics, v.191, p.293 (1997)
- 129 **Kahr B., Gurney R.W.** *Dyeing Crystals.* Chemical Reviews, v.101, p.893 (2002)
- 130 **Blattner H., Matthias B., Merz W.** *Charakteristische Farbstoffeinlagerungen in seignettelektrischen Kristallen.* Helv. Phys. Acta, v.19, p.415 (1946)
- 131 **Hirota S., Miki H., Fukui K., Maeda K.** *Coloring and habit modification of dyed KDP crystals as functions of supersaturation and dye concentration.* Journal of Crystal Growth, v.235, p.541 (2002)
- 132 **Fu Y., Gao Z., Liu J. et. al.** *The effects of anionic impurities on the growth habit and optical properties of KDP.* Journal of Crystal Growth, v.198/199, p.682 (1999)
- 133 **Воронов А.П., Сало В.И., Пузиков В.М. и др.** *Выращивание активированных органическими люминофорами монокристаллов дигидрофосфата калия.* Кристаллография, т.51, с.158 (2006)
- 134 **Велихов Ю.Н., Демирская О.В.** *Влияние некоторых органических добавок на процессы роста кристаллов KDP.* Кристаллография, т.37, с.509 (1992)
- 135 **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)  
**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)  
**Kuznetsov V., Okhrimenko T., Rak M.** *Growth promoting effect of organic impurities on growth kinetics of KAP and KDP crystals.* Journal of Crystal Growth, v.193, p.164 (1998)
- 136 **Fu Y., Gao Z. Sun X. et al.** *Effects of anions on rapid growth and growth habit of KDP crystals.* Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials, v.40, pp.211-220 (2000)
- 137 **Li G., Su G., Zhuang X. et.al.** *Rapid growth of KDP crystal with new additive.* J. Cryst. Growth, v.269, p.443 (2004)
- 138 **Притула И.М., Велихов Ю.Н., Колыбаева М.И. и др.** *Выращивание и свойства монокристаллов дигидрофосфата калия с органическими красителями.* Тезисы 11-й национальной конференции по росту кристаллов. М. 2004 г. с.1.2.
- 139 **Maeda K. , Sonoda A. et al.** *Synergy of organic dyes for KDP crystal growth.* Crystal Research and Technology, v.39, pp.1006-1013 (2004)
- 140 **Велихов Ю.Н., Гранова Н.С.** *Микроорганизмы: влияние на рост и качество кристаллов KDP.* Кристаллография, т.38, с.283 (1993)  
**Sasaki T., Yokotani A., Fujioka K, et al.** *Influence of Bacteria in a Potassium Dihydrogen Phosphate Solution on the Growth Habit of Crystals.* Jpn. J. Appl. Phys. v.26, L1767-L1769 (1987)
- 141 **Shangfeng Y., Genbo S. et. al.** *Rapid growth of KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> crystals in aqueous solution with additives.* J. Cryst. Growth, v.197, p.383 (1999)  
**Mahadevan C.** *Effect of organic impurities on the nucleation parameters of KDP single crystals.* Indian Journal of Physics, v.79, pp.305-307 (2005)
- 142 **Lin Z., Wang Z., Chen C.** *Mechanism of linear and nonlinear optical effects of KDP and urea crystals* J. Chem. Phys., v.118, p.2349 (2003)  
**Nelson A., Buuren T., Miller E., Land T.** *X-ray absorption analysis of KDP optics.* Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena, v.114–116, p.8730 (2001)
- 143 **Vlokh O., Klepach N., Shopa Ya.** *Measurement of optical activity of crystals of KDP type at a phase transition.* Soviet Physics Crystallography, v.31, pp.116-117 (1986)  
**Shopa Y., Lutsiv-Shumskiy L., Serkiz R.** *Optical Activity of the KDP Group Crystals.* Ferroelectrics, v.317, pp.79-82 (2005)

- 144 **Epikhin V., Rokos I.** *A Double Acousto-optic Monochromator for the UV Region with Improved Optical Characteristics Based on a KDP Single Crystal.* Optics and Spectroscopy, v.96, pp.465-469 (2004)  
**Voloshinov V., Gupta N.** *Ultraviolet-Visible Imaging Acousto-Optic Tunable Filters in KDP.* Applied Optics, v.43, pp.3901-3909 (2004)
- 145 **Kahr B., Vasquez L.** *Painting crystals.* Cryst. Eng. Comm., v.4(85), p.514 (2002)
- 146 **Ахманов С.А., Хохлов Р.В.** *Параметрические усилители и генераторы света.* УФН, т. 88, с.439 (1966)  
**Ахманов С.А., Ковригин А.Н., Колосов В.А. и др.** *Перестраиваемый параметрический лазер генератор света на кристалле KDP.* Письма в ЖЭТФ, т.3, с.372 (1966)
- 147 **Андреев Н.Ф., Беспалов В.И., Бредихин В.И. и др.** *Новая схема петаваттного лазера на основе невырожденного параметрического усиления гирпированных импульсов в кристаллах DKDP.* Письма в ЖЭТФ, т.79, с.178 (2004)  
**Falcão E., Steimacher A., Medina A. et al.** *Temperature dependence of the thermo-optical properties of KDP single crystal measured by thermal relaxation and thermal lens methods.* J. Phys. IV France, v.125, p.391-394 (2005)
- 148 **Tamaki Y., Obara M., Midorikawa K.** *Second-Harmonic Generation from Intense, 100-fs Ti:Sapphire Laser Pulses in, Cesium Lithium Borate and  $\beta$ -Barium Metaborate.* Jpn. J. Appl. Phys. v.37, pp. 4801-4805 (1998)
- 149 **Deloume P.J., Faure R. et. al.** *X-ray structure of potassium m-oxo-bis [pentachlororuthenate[IV]] monohydrate.* Acta cryst., B35, p.558 (1979)
- 150 **Камышева Л.Н., Бурданина Н.А., Дрождин С.Н.** *Влияние электродов на электрические свойства кристаллов  $KH_2PO_4$ .* Электр. техн. Сер.6. материалы- неорганические диэлектрики. 1972. №3, с.109.
- 151 **Kvitek Z., Bornarel J.** *Thermal hysteresis and phase front shape at para-ferro transition in DKDP crystals under small dc applied electric fields.* J. Phys.: Condens. Matter, v.12, p.7819 (2000)
- 152 **Коротков Л.Н.** *Упорядочение протонов и спонтанная поляризация в смешанных кристаллах KDP-ADP.* Физика твердого тела, т.43, с.1076 (2001)
- 153 **Шнайдштейн И.В.** *«Неклассические» тепловые явления в реальных сегнетоэлектрических кристаллах.* Кандидатская диссертация. М.МГУ, 2007
- 154 **Леванюк А.П., Осипов В.В., Сигов А.С., Собянин А.А.** *Изменения структуры дефектов и обусловленные ими аномалии свойств веществ вблизи точек фазовых переходов.* ЖЭТФ, т.76, с.345-368 (1979)
- 155 *см. например: Merz W.J. The Dielectric Behavior of  $BaTiO_3$  Single-Domain Crystals.* PR, v.75, p.687-687 (1949); **Mazur J., Jaskiewicz A.** Acta Physica Polonica, v.34, с.859 (1968)
- 156 **Струков Б.А.** *Аномальные Гистерезисные явления вблизи фазовых переходов соразмерная-несоразмерная фаза в сегнетоэлектриках.* Известия АН СССР, Сер. Физ., т.51, с.1717 (1987); *Global hysteresis in ferroelectrics with incommensurate phases.* Phase Transitions, v.15, p.143-179 (1989)
- 157 **Park J.H.** *Separation of surface and bulk electrical conductivity in  $KH_2PO_4$  and  $KH_2AsO_4$  crystals at high temperatures.* Solid State Communications, v.123, p.291 (2002)
- 158 **Diosa J., Vargas R., Albinsson I., Mellander B.** *Dielectric relaxation of  $KH_2PO_4$  above room temperature.* Physica status solidi (b), v.241, pp.1369-1375 (2004)