

1 ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ I ТЭАРЭТЫЧНАЯ Ф131КА

С. М. Барайшук, В. И. Януть

ПРОЦЕССЫ ПЕРЕПОЛЯРИЗАЦИИ ФТОРСОДЕРЖАЩИХ КРИСТАЛЛОВ ТСЗ

Замещение сульфатной и глициновой групп в триглицинсульфате ТСЗ группами $[PO_3P]^{2-}$ и A - α аланином приводит к существенному различию физических свойств кристаллов $ТСЗPP$, $АТСЗ$ и $АТвЗРР[\]$. Исследуемые кристаллы $ТЗЗРР$ и $АТвЗРР$ в значительной степени монодоменизированы. Поэтому мы предприняли попытку микроскопического анализа состояния их структуры и объяснения на этой основе некоторых полученных закономерностей. В первую очередь это относится к зависимостям внутренних полей смещения от содержания модификатора в кристаллах, а также к элементарным процессам переполаризации, во вторых - к закономерностям, полученным в области фазового перехода. Анализ структуры ячейки чистого и легированного A - α аланином триглицинсульфата [2], а также иона $[PO_3P]^{2-}$ дает основание предположить существенное влияние последнего на физическое состояние микроструктуры кристаллов $ТЗЗРР$ и $АТвЗРР$. Известно, что несвязанный ион $[PO_3P]^{2-}$, в отличие от $[8O_4]^{2-}$, характеризуется высокими значениями показателей искажения по сравнению с идеальной симметрией и, вследствие перераспределения электронной плотности, обладает дипольным моментом $P_p = 1,3$ Д, направленным вдоль связи ($P - P$). В процессе изоморфного замещения сульфатной группы в ячейке ГС5 диполь P^2 , казалось бы, может ориентироваться вдоль любого из направлений связи ($5\ 0$) незамещенных групп $3O_4$. Однако, вероятность его ориентации вдоль возможных направлений зависит от условий выращивания. При выращивании кристаллов в параэлектрической фазе наиболее вероятным направлением связи ($P - P$) иона $[PO_3P]^{2-}$, входящего в ячейку, является направление, перпендикулярное сегнетоэлектрическому. Сила взаимодействия диполей P^2 и A оказывает определяющее действие на направление указанной связи. При выращивании кристаллов в сегнетоэлектрической фазе процесс замещения происходит в поле спонтанной поляризации, которое ориентирует диполь P^2 вдоль сегнетоэлектрической оси. Однако, в соответствии со структурой кристалла связь ($P - P$) совпадает по направлению с дипольным моментом незамещенного деформированного тетраэдра $[3O_4]^{2-}$ данной стехиомет-

рической единицы. Изменение направления поляризации на противоположное не может переориентировать диполь P_p в связи со спецификой расположения анионных групп в ячейке кристалла. Таким образом, ион $[PO_3P]^{2-}$ входит в решетку ГС5 в качестве неполяризуемого диполя.

Зная содержание x групп $[PO_3P]^{2-}$ в кристалле [3], можно рассчитать их концентрацию

$$N = \frac{\rho}{M} \cdot N_A \quad (1)$$

Здесь $\rho = 1,68 \cdot 10^3$ кг/м³ - плотность кристалла;

$M = 323,3$ кг/кмоль - его молярная масса;

$N_A = 6,02 \cdot 10^{23}$ моль⁻¹ - число Авогадро.

Расчет дает значения $N = (4 - 11) \cdot 10^{24}$ м⁻³, соответствующие кристаллам, выращенным из растворов с $x = 0,1$ и $0,6$. Наличие такого количества неполяризуемых диполей эквивалентно возникновению эффективного внутреннего поля

$$E_{вн} = P_p N. \quad (2)$$

С учетом направления вектора P_p для кристаллов $ТС8PP$, выращенных в сегнетоэлектрической фазе из растворов с $x = 0,1$ и $0,6$ получим значения $E_{вн} = (1,2 - 3,3)$ кВ/см.

Наблюдаемые по петлям гистерезиса значения смещающих полей $E_{см}$ довольно близки к рассчитанным $E_{вн}$, немного превышая их. Это указывает на возможность участия в процессе формирования полей смещения молекул глицина за счет их деформации [4]. Произведем оценку ее величины. Вошедший в ячейку кристалла диполь P^2 будет оказывать вращающее действие на ион $14Нз^+$ молекулы глицина, деформируя валентный угол связи (С - Н). В случае кристалла, выращенного в сегнетоэлектрической фазе, это должно сказаться на увеличении, а выращенного в параэлектрической фазе на уменьшении компоненты вектора P_p на сегнетоэлектрическое направление. Численное значение момента M силы дипольного взаимодействия можно найти по формуле

$$M = P_p E_p \sin \alpha, \quad (3)$$

где E_p напряженность электрического поля диполя P_p , α - угол между направлениями векторов P_p и E_p .

Подставив в (3) выражение для расчета E_p , получим

$$M = \frac{P_p^2 N}{2\epsilon_0 \epsilon} \sin \alpha \quad (4)$$

(ϵ - половина постоянной a ячейки ГС5). Записав условие равновесия группы глицина и представив момент M_p составляющей силы связи (С - Н) в виде

$$M_p = a A^2 c^2, \quad (5)$$

получим

$$\frac{4P_p^2 N}{2\epsilon_0 \epsilon} T = 51П (P_p = a A^2 c^2), \quad (6)$$

где l — длина связи (С-Н); a — коэффициент упругости валентного угла связи (С-Н).

Из (6) можно выразить величину деформации l/l_0 связи (С-Н) молекулы глицина в сегнетоэлектрическом направлении:

$$l/l_0 = \frac{E_{вн}}{a}$$

Воспользовавшись данными об элементарной ячейке 765 и приняв $a = 9,94$ нм, $a = 10^2$ Н/м, $P_p = 1,33$ Д, $P_s = 2,26$ Д, получим $l/l_0 \approx 10^{12}$ м. Эта деформация эквивалентна возникающему внутреннему полю $E_{вн} = M \cdot D / e$, где N — рассчитанная нами ранее концентрация ионов $[PO_3P]^{2+}$, а e^* — эффективный заряд, который мы принимаем равным заряду электрона. Расчет дает значение $E_{вн} = (100 - 200)$ В/см для кристаллов с наибольшей концентрацией N . Таким образом, вычисленное суммарное внутреннее поле $E_{вн} + E_{вн}$ все же несколько ниже, чем наблюдаемое по петлям гистерезиса $E_{с.м}$. Следовательно, можно предположить, что $E_{с.м}$ формируется и определенным числом молекул глицина за счет их стабилизации. Подтверждением этому являются различия в значениях $E_{с.м}$ кристаллов АТ08РР, выращенных в сегнетоэлектрической и параэлектрической фазах, а также закономерности, наблюдаемые при импульсной переполяризации.

Литература

1. Цедрик М.С. Физические свойства кристаллов семейства триглицинсульфата. - Мн.: Наука и техника, 1986. 216 с.
2. Галстян Г.Т., Рез И.С., Рейзер М.Ю. О природе примесной униполярности кристаллов триглицинсульфата // Физика твердого тела. - 1982. - Т. 24, вып.7. - С. 2186-2190.
3. Василевский С.А., Януг В.И. // Сегнетоэлектрики: Сб. науч. Тр. Мн., 1986. С. 72-76.
4. Василевский С.А., Марголин Л.Н., Януг В.И. // Вестн. БДПУ. 2001 № 2. С.159-165.