

5. Цедрик М.С., Демидович Н.П. В сб.: Кристаллизация и фазовые превращения. Минск, 1971.
6. Stankowska J., Grosnowska E. Acta phys.polon., A43,4,64, 1973.
7. Furuh ta Y., Phys.Soc. Japan, 28, Suppl. 425, 1970.
8. Malek Z., Polkarova M., Straiblova J. Santa J. Phys.Stat. Sol. (a), II,I,195,1972.
9. Цедрик М.С., Заборовский Г.А., Демидович Н.П. ДАН БССР, т. 19, № 10, 887, 1975.
10. Tsedrik S., Zabarovski G., Demidovich N., Margolin L. Kristallund Technik, 10,I,55,1975.

УДК 548.54

С.А.Василевский, В.И.Януть

ВЫРАЩИВАНИЕ НОВЫХ СЕГНЕТОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ КРИСТАЛЛОВ TGS_{PF} И $ADTGS_{PF}$

Широкое применение монокристаллов группы триглицинсульфата (TGS) в качестве пироприемников стимулирует работы по выращиванию новых кристаллов данной группы с улучшенными пироприемными параметрами. В этой связи представляет интерес полная или частичная замена анионной группы SO_4^{2-} в кристалле TGS на PO_3F^{2-} или PO_4^{3-} , т.к. согласно /1/ эти ионы подобны.

Авторами /2/ была предпринята неудачная попытка полной замены анионной группы в кристалле TGS и получение таким образом системы $(NH_2CH_2COOH)_2H_2PO_3F$. Однако осуществлена лишь частичная замена группы SO_4^{2-} на PO_3F^{2-} в кристаллах, выращенных методом медленного испарения раствора, а о частичной замене данной группы на PO_4^{3-} сообщалось в /3, 4/. Авторами указанных работ исследованы некоторые сегнетоэлектрические свойства полученных монокристаллов. В то же время не сообщалось о скоростях роста и габитусе названных кристаллов.

Известно, что габитус кристаллов обусловлен двумя фак-

торами: внутренним строением и внешними условиями роста. Внутреннее строение определяет основные морфологические черты кристалла. Многообразие форм кристаллов зависит от действия многих внешних физико-химических факторов.

Изучение влияния внешних факторов на форму и скорость роста кристаллов дает возможность глубже понять механизм роста, а также изменение реальной структуры и физических свойств в зависимости от условий выращивания.

В настоящей работе изучалось влияние степени замещения анионной группы TGS группами PO_3F^{2-} и PO_4^{3-} на скорости роста и габитус выращиваемых кристаллов.

Монокристаллы $(NH_2CH_2COOH)_2 \cdot H_2(SO_4; PO_3F)$ - TGS PF и $(N[H_2O]_2 CH_2COO[H_2O])_2 \cdot ([H_2O]_2 SO_4; [H_2O]_3 PO_4) \cdot 10 \text{ мол } \% L-\alpha$ -аланина ADTGS PF выращивались из водных (H_2O или D_2O) растворов методом циркуляции в двухтермостатных установках /5/. Постоянство пересыщения обеспечивалось постоянной скоростью циркуляции раствора и разностью температур обогатителя и кристаллизатора, поддерживаемой в процессе роста с точностью до $0,05^\circ C$.

Растворы приготавливались посредством синтеза соответствующих количеств гликоля, серной, монофторфосфорной или ортофосфорной кислот и L - α - аланина, для получения систем: $(NH_2CH_2COOH)_2 \cdot (H_2SO_4) \cdot (H_2PO_4) - TGS PF$ и $(N[H_2O]_2 CH_2COO[H_2O])_2 \cdot ([H_2O]_2 SO_4)_x \cdot ([H_2O]_3 PO_4)_y \cdot 10 \text{ мол } \% L-\alpha$

-аланина - ADTGS PF. Затравками служили естественные кристаллики, полученные испарением раствора, с линейными размерами 2-3 мм, которые приводились во вращение с постоянной скоростью, чтобы исключить влияние концентрационных потоков и направленного движения всей массы раствора.

Рассмотрим изменение скоростей роста и габитуса выращенных кристалликов. На рис. I (а,б) представлены зависимости скорости роста различных граней кристаллов TGS PF и ADTGS PF от концентрации H_2PO_3F и H_3PO_4 в растворе соответственно.

Как следует из графиков, абсолютные скорости роста граней кристаллов с повышением содержания H_2PO_3F и H_3PO_4 в растворе уменьшаются, причем неодинаково для различных направлений роста.

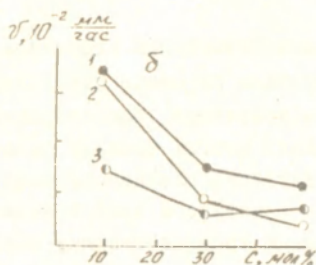
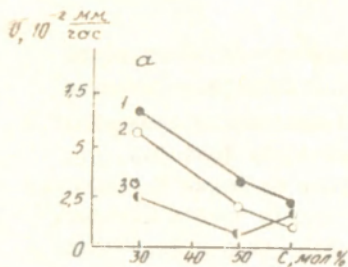


Рис.1. Зависимости скоростей роста граней монокристаллов Т6СПФ (а) и АДТ6СП (б) от концентрации H_2PO_3F и H_3PO_4 соответственно в растворах: 1 - грань 100, 2 - грань 010, 3 - грань 001.

Изменение отношения скоростей роста граней кристаллов с различным содержанием H_2PO_3F и H_3PO_4 приведены на рис. 2 (а, б).

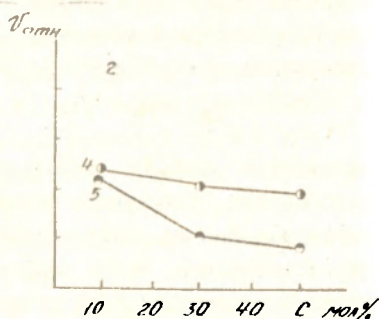
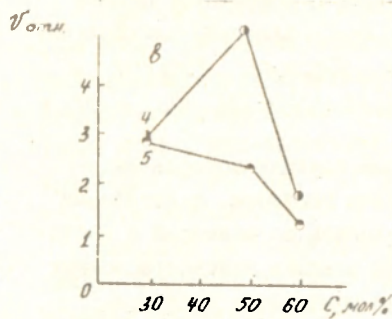


Рис.2. Зависимости отношения скоростей роста граней монокристаллов Т6СПФ (а) и АДТ6СП (б) от концентрации H_2PO_3F и H_3PO_4 соответственно в растворах: 1 - $\frac{v_{010}}{v_{001}}$; 2 - $\frac{v_{010}}{v_{001}}$.

Видно, что увеличение содержания H_2PO_3F от 30 до 50 мол% приводит к возрастанию отношения скоростей роста $\frac{v_x}{v_{001}}$ и уменьшению $\frac{v_z}{v_{001}}$. При дальнейшем увеличении концентрации отношение скоростей роста уменьшается. Поэтому при увеличении концентрации H_2PO_3F в растворе до 50 мол% кристаллы становятся вытянутыми вдоль оси X и сжатыми вдоль оси y. При дальнейшем увеличении содержания в растворе H_2PO_3F скорости роста в направлении осей y и z выравниваются и кристаллы становятся более изометричными.

Внешний вид кристаллов представлен на рис. 3. Видно, что все кристаллы имеют меньшее число граней по сравнению с чистым ТГС. Однако при повышении концентрации H_2PO_3F в растворе от 30 до 60 мол% общее число граней увеличивается от 10 до 16. При этом у кристаллов ТГСРF (рис. 3б, в, г) несколько уменьшаются размеры граней (001), (101), увеличиваются (010) и (111).

При увеличении содержания H_2PO_4 в растворе отношение скоростей роста $\frac{v_x}{v_{001}}$ и $\frac{v_z}{v_{001}}$ уменьшается (рис. 2б), причем наиболее резко уменьшается скорость роста грани (010) (рис. 1, 2 б). Это приводит к резкому изменению габитуса кристаллов.

Кристаллы, выращенные из растворов с малым содержанием H_2PO_4 (10 мол%), не сильно отличаются от чистого ТГС, грань (010) практически отсутствует, сильно развиты грани: (001), (111), (101) (рис. 3 а, д). При увеличении содержания H_2PO_4 до 30 мол% кристалл становится более вытянутым вдоль оси X, резко увеличивается грань (010), развиты грани (111), (001), (101), хотя величина грани (001) несколько уменьшается (рис. 3е). При дальнейшем повышении содержания H_2PO_4 (50 мол%) кристалл становится плоским вдоль направления Y за счет резкого уменьшения скорости роста в этом направлении и вытянутым в направлении X и Z. Грань (010) становится наиболее развитой, увеличиваются грани (110), (111), уменьшаются грани (100), (101) (рис. 3 ж). Таким образом, кристаллы, выращенные из растворов с малым содержанием H_2PO_4 , наиболее изометричны, с наибольшим количеством граней - 28. При повышении содержания H_2PO_4 количество граней резко уменьшается (19 -

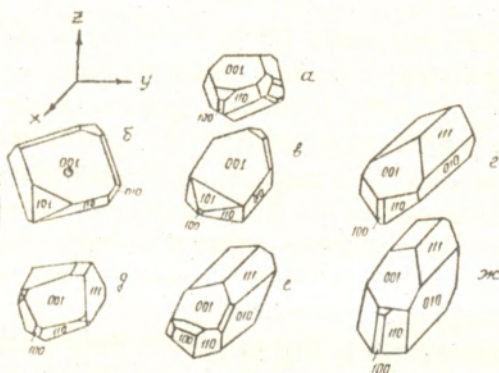


Рис.3. Изменение габитуса монокристаллов $TGSPF$ (δ, ϵ, ζ) и $ADTGSP$ (α, β, γ) от концентрации $H_2PO_4^-$ и $H_2PO_4^-$ в растворе: δ - 30, ϵ - 50, ζ - 60 мол%, α - 10, β - 30, γ - 50 мол% $H_2PO_4^-$ в растворе по сравнению с чистым TGS - α .

30 мол% и ζ - 50 мол% $H_2PO_4^-$), кристаллы вытягиваются вдоль направлений X и Z .

Таким образом, различной степенью замещения анионной группы SO_4^{2-} в TGS на PO_4^{3-} и PO_4^{2-} можно получать монокристаллы с заранее известными наиболее развитыми гранями.

Авторы выражают признательность научным руководителям профессору Цедрику М.С. и профессору Резу И.С. за постоянное внимание и помощь в работе.

Литература

1. Gmelin, Leopold "Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie..." 1965, XVI C., 405.
2. Dunne T.G. and Wang M.L. J. Electrochem. Soc., 1961, N 1, 108.
3. Fang C.S., Yao X.I., Chen Z.X., Bhalla A.S. and Cross L.E. Materials Letters, 1983, vol. 2, 2, 134.
4. Bhalla A.S., Fang C.S., Xi Y and Cross L.E. J. Appl. Phys. Lett., 1983, 43 (10), 932.
5. Гонтарев В.Ф., Заборовский Г.А. - В сб.: Физика. Минск, 1973, с. 50.