

## ПОЛЯРИЗАЦИОННЫЕ СВОЙСТВА КОМБИЛЕГИРОВАННОГО DTGS В ОБЛАСТИ ФАЗОВОГО ПЕРЕХОДА

С.А.Василевский, В.И.Янчук

БГПУ, г. Минск, ул. Советская, 18

Формирование свойств дейтерированного триглицинсульфата (DTGS), для его использования как рабочего элемента высокочувствительных пироприёмных устройств возможно посредством частичного изоморфного замещения глициновой и сульфатной групп в процессе выращивания кристаллов [1]. В качестве модификаторов глициновой группы наиболее часто используют *L*- $\alpha$ -аланин (кристаллы ADTGS), а сульфатной – группы  $[\text{PO}_3\text{F}]^{2-}$  (кристаллы DTGSPF и ADTGSPF).

Нами выращены структурно модифицированные кристаллы DTGSPF и ADTGSPF полученные при частичном замещении сульфатной группы  $[\text{SO}_4]^{2-}$  группой  $[\text{PO}_3\text{F}]^{2-}$  в кристаллах DTGS и ADTGS и исследованы их диэлектрические свойства в синусоидальных полях [2]. Были выращены кристаллы DTGSPF и ADTGSPF с содержанием  $x = 0,1; 0,3; 0,5; 0,6$  при трех значениях температуры роста ( $t_p = 20^\circ\text{C}, 35^\circ\text{C}$  и  $53^\circ\text{C}$ ).

Как показали исследования основных диэлектрических свойств [2], в кристаллах DTGSPF и ADTGSPF наблюдается размытие области фазового перехода (ФП).

Для экспериментального изучения поляризационных свойств в этой температурной области мы применили методику, основанную на электрокалорическом эффекте.

Метод основан на известном термодинамическом соотношении, связывающем изменение температуры  $\Delta T$  кристалла, находящегося в адиабатических условиях, с индуцированной полем поляризацией ( $P$ )

$$\Delta T = 2\pi \frac{T}{C_p C_w} (P^2 - P_S^2),$$

где  $C_p$  – теплоемкость при постоянной поляризации;  $C_w$  – постоянная Кюри-Вейсса.

Экстраполяция зависимости  $\Delta T(P^2)$  к значению  $\Delta T = 0$  дает значение спонтанной поляризации кристалла. Полезность такого способа определения  $P_S$  вблизи ФП очевидна вследствие большой нелинейности поляризации, что не позволяет точно определить ее значения по петлям диэлектрического гистерезиса.

Как и ожидалось, при достаточно больших значениях поляризации зависимости  $\Delta T(P^2)$  для всех исследованных кристаллов линейны. В параэлектрической фазе все экспериментальные точки ложатся на одну прямую, проходящую через начало координат, а при понижении температуры в сегнетоэлектрической фазе наблюдается отклонение от линейности, которое в большей степени присуще кристаллам с частично замещенной глициновой группой.

Ход полученных зависимостей  $P_S(T)$  исследуемых кристаллов в области фазового перехода носит различный характер. Так, кристаллы DTGS характеризуются резким спадом  $P_S$  при повышении температуры до значений  $T_c$  (рис. 1,1). При частичном замещении глициновой группы аланином наблюдается плавный спад зависимости  $P_S(T)$  и затягивание ее в высокотемпературную область (рис. 1,2).

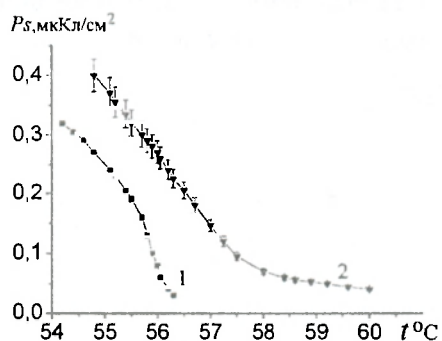


Рис. 1. Температурные зависимости спонтанной поляризации вблизи ФП кристаллов DTGS – 1 и ADTGS – 2, выращенных при  $t_p=20^\circ\text{C}$ .

Для кристаллов DTGSPF характерен более крутой, по сравнению с рассмотренным выше, спад зависимости  $P_S(T)$  при повышении температуры, что наиболее ярко выражено для кристаллов, выращенных в параэлектрической фазе. Увеличение  $x$  в растворах не приводит к значительному размытию рассматриваемой зависимости.

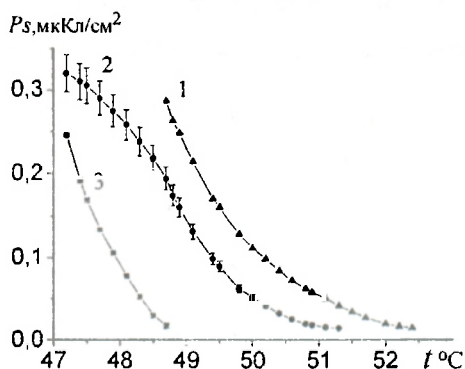


Рис. 2. Температурные зависимости спонтанной поляризации вблизи ФП кристаллов DTGSPF, выращенных при  $t_p=53^\circ\text{C}$ : 1 –  $x = 0,1$ ; 2 – 0,3; 3 – 0,5.

При одновременном замещении групп глицина и сульфат-иона уменьшение  $P_S$  становится более крутым с одновременным смещением  $T_c$  в сторону уменьшения температуры по мере увеличения степени замещения  $[SO_4]^{2-}$  группой  $[PO_3F]^{2-}$  (рис. 3).

Понижение температуры роста сказывается на уменьшении крутизны зависимостей  $P_S(T)$  в области ФП всех исследованных кристаллов, однако наиболее ярко это выражено для DTGSPF. Анализ зависимостей  $P_S(T)$  показывает, что наибольшая размытость области фазового перехода характерна для кристаллов ADTGS, а наименьшая – для DTGSPF, выращенных в параэлектрической фазе. С увеличением  $x$  в кристаллах ADTGS, выращенных в параэлектрической фазе, размытость области ФП уменьшается, чего не

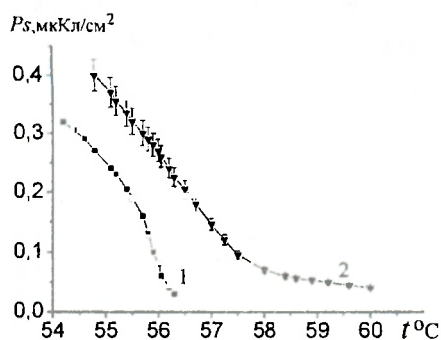


Рис. 1. Температурные зависимости спонтанной поляризации вблизи ФП кристаллов DTGS – 1 и ADTGS – 2, выращенных при  $t_p=20^\circ\text{C}$ .

Для кристаллов DTGSPF характерен более крутой, по сравнению с рассмотренным выше, спад зависимости  $P_S(T)$  при повышении температуры, что наиболее ярко выражено для кристаллов, выращенных в параэлектрической фазе. Увеличение  $x$  в растворах не приводит к значительному размытию рассматриваемой зависимости.

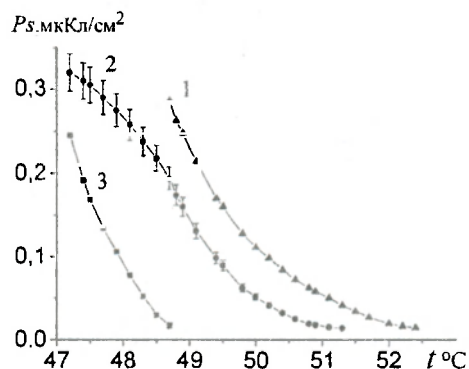


Рис. 2. Температурные зависимости спонтанной поляризации вблизи ФП кристаллов DTGSPF, выращенных при  $t_p=53^\circ\text{C}$ : 1 –  $x = 0,1$ ; 2 – 0,3; 3 – 0,5.

При одновременном замещении групп глицина и сульфат-иона уменьшение  $P_S$  становится более крутым с одновременным смещением  $T_c$  в сторону уменьшения температуры по мере увеличения степени замещения  $[SO_4]^{2-}$  группой  $[PO_3F]^{2-}$  (рис. 3).

Понижение температуры роста сказывается на уменьшении крутизны зависимостей  $P_S(T)$  в области ФП всех исследованных кристаллов, однако наиболее ярко это выражено для DTGSPF. Анализ зависимостей  $P_S(T)$  показывает, что наибольшая размытость области фазового перехода характерна для кристаллов ADTGS, а наименьшая – для DTGSPF, выращенных в параэлектрической фазе. С увеличением  $x$  в кристаллах ADTGS, выращенных в параэлектрической фазе, размытость области ФП уменьшается, чего не

наблюдается для кристаллов, выращенных в сегнетоэлектрической фазе. Сопоставление рассматриваемых зависимостей с данными по значениям полей смещения [2] обнаруживает хорошую корреляцию и указывает на существенное влияние  $E_{см}$  на величину размытия области ФП ( $\Delta T_C \sim A^{-1} B^{1/3} E^{2/3}$ ).

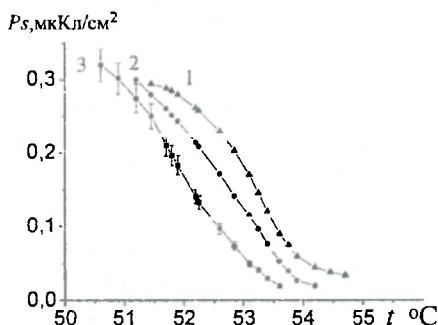


Рис. 3. Температурные зависимости спонтанной поляризации вблизи ФП кристаллов ADTGSPF, выращенных при  $t_p=20^\circ\text{C}$ : : 1 –  $\chi = 0,1$ ; 2 –  $0,3$ ; 3 –  $0,5$ .

Однако, отсутствие смещающих полей и в то же время значительное размытие зависимостей  $P_S(T)$  в области ФП кристаллов DTGSPF, выращенных в параэлектрической фазе, указывает на немаловажную роль в этом процессе механического состояния структуры кристаллов.

Смещение области ФП кристаллов DTGSPF в сторону уменьшения температуры связано, по-видимому, с гораздо большими значениями силовых постоянных ( $K$ ) ионов  $[PO_3F]^{2-}$  ( $K_{PO_3F} = 7,7 \cdot 10^2 \text{ H / м}$ ) по сравнению с  $[SO_4]^{2-}$  ( $K_{SO_4} = 1,6 \cdot 10^2 \text{ H / м}$  [3]).

#### Литература

1. Марголин Л.Н., Януть В.И., Василевский С.А., Гонтарев В.А. Поляризационные свойства кристаллов LVDTGSP в сильных электрических полях // Весці БДПУ. Мінск, 2009. № 2 С. 4 – 7.
2. С.А. Василевский, В.Ф. Гонтарев, Л.Н. Марголин, В.И. Януть Диэлектрические исследования модифицированных кристаллов DTGS//Актуальные проблемы физики твердого тела. Сб. док. Международной научной конференции. 21-23 октября 2009г., Минск, Том 2, стр. 189-191.
3. Grannier W. Etude cristallographique et structurale des composés oxyfluoré du PY anion tétraédrique  $PO_3F_2$ - о  $PO_2F$  -// Etude théorique des liaisons (P-O) et (P-F). – Toulouse, 1975. – 262 p.