

УДК 537.226.8+539.125.5.172

КРИСТАЛЛОГРАФИЯ

Г. Г. ЛЕОНИДОВА, В. Н. БУЗИН, Р. А. АЛИХАНОВ

ИССЛЕДОВАНИЕ ФАЗОВОГО ПЕРЕХОДА В ТРИГЛИЦИНСУЛЬФАТЕ

(Представлено академиком Л. Ф. Верещагиным 3 VI 1970)

В ряде исследований сегнето-параэлектрического перехода в триглицинсульфате (ТГС) $(\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH})_3 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$ (49°) наблюдается температурный гистерезис перехода и в униполярных кристаллах, т. е. в образцах с некомпенсированным внутренним полем смещения обнаружено расхождение температур Кюри и Кюри — Вейсса — признак фазового перехода I рода. Внедрение примесей и дефектов в кристаллическую решетку усиливает проявление обоих свойств, в то время как температурный отжиг уменьшает их величину ⁽¹⁻⁷⁾.

Можно было предположить, что кристаллическая структура униполярного кристалла ТГС будет иметь ряд особенностей в области фазового перехода, отличающих его от классического перехода II рода в идеальных образцах.

Представляло существенный интерес провести анализ температурной зависимости объема элементарной ячейки ТГС в области от 20° до 115° , охватывающей фазовый переход и температуру полного отжига униполярности ⁽⁶⁾.

Исследования поведения параметров решетки ТГС в области точки Кюри были проведены ранее рентгенографическим методом ^(8, 9) и рентгенографическим и dilatометрическим методами ⁽¹⁰⁾. Результаты указанных работ не согласуются друг с другом, за исключением общего характера температурной зависимости параметра b . Кроме того, не приведены диэлектрические свойства исследованных кристаллов.

В этой связи мы сочли возможным провести новое исследование температурной зависимости параметров элементарной ячейки и диэлектрических характеристик для одного и того же образца ТГС.

В настоящей работе параметры элементарной ячейки определялись методом дифракции нейтронов. При длине волны $\lambda_0 = 2,692 \text{ \AA}$ измерены температурные изменения углов Брега для отражений (001), (101) и (100), из которых затем были рассчитаны межплоскостные расстояния d_{001} , d_{101} и d_{100} . Измеренное отношение интенсивностей отражения составило $I_{100} : I_{001} : I_{101} = 1 : 5 : 8$ при пиковом значении $I_{100} = 600$ счет/мин, что обеспечило достаточную точность в определении рассматриваемых межплоскостных расстояний. Изменение температуры образца осуществлялось в миниатюрном криостате ⁽¹¹⁾, откачанном до $5 \cdot 10^{-5}$ мм рт. ст. В ка-

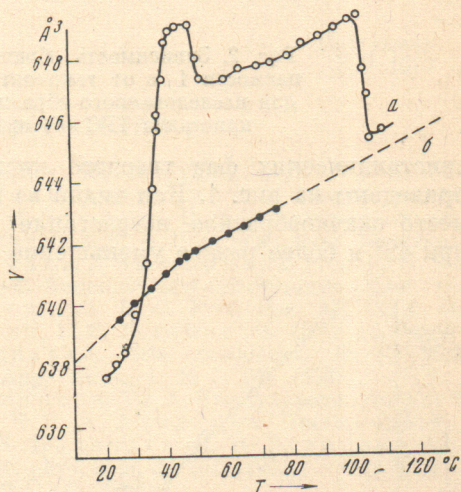


Рис. 1. Зависимость объема V элементарной ячейки ТГС от температуры; a — данные настоящей работы, b — данные ⁽⁸⁾

честве образца использовался монокристалл ТГС объемом 11 см^3 . Градиент температуры по образцу не превышал 2° , температура поддерживалась постоянной с точностью $\pm 0,02^\circ$ в течение часа.

Регистрация отраженных нейтронов производилась с помощью спектрометра, использованного ранее для определения параметров решетки

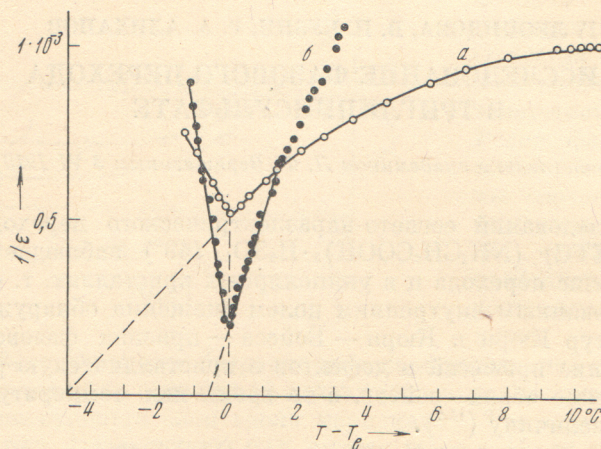


Рис. 2. Зависимость обратной диэлектрической проницаемости $1/\epsilon$ от температуры в области точки Кюри для исследованного образца (а) и для неупорядоченного кристалла ТГС (б) при атмосферном давлении

кристаллических фаз твердого кислорода (12). Полученные результаты приведены на рис. 1. Как видно из графика, при температуре 36° имеет место скачкообразное возрастание объема, затем небольшое снижение при 49° и более резкое уменьшение объема при 105° . При расчете объема в качестве d_{010} использовались согласующиеся данные ($^{8-10}$).

Во время измерений кристалл растрескался, и несколько осколков, расщепленных по плоскостям спайности, использовались для диэлектрических измерений. Емкость определялась мостом МИЕ-1, класс точности 0,1, $f = 10 \text{ кгц}$. Температурный ход при атмосферном давлении $0,04 \div 0,05^\circ/\text{мин}$, при высоком гидростатическом давлении измерения проводены в равновесных условиях (13). Точка Кюри исследованного кристалла лежит на 49° (1 атм.).

Диэлектрические характеристики (рис. 2, 3) показывают наличие униполярности в исследованном образце *. Расхождение температур Кюри и Кюри — Вейсса ($\Delta\theta$), равное $4,8^\circ$ при атмосферном давлении, возрастает до $6,5^\circ$ под действием высокого давления. Для сравнения на рис. 2 приведена зависимость обратной диэлектрической проницае-

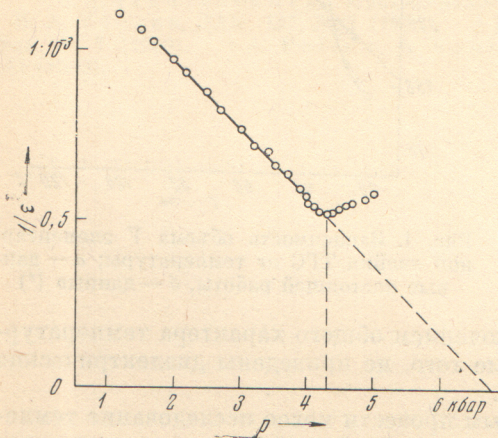


Рис. 3. Изотерма зависимости обратной диэлектрической проницаемости $1/\epsilon$ исследованного образца от давления. Параметры перехода: $T = 59,6^\circ$, $p = 4,35 \text{ кбар}$

ние температур Кюри и Кюри — Вейсса ($\Delta\theta$), равное $4,8^\circ$ при атмосферном давлении, возрастает до $6,5^\circ$ под действием высокого давления. Для сравнения на рис. 2 приведена зависимость обратной диэлектрической проницае-

* Г. Г. Леонидова, Н. П. Нетесова и др. — не опубликовано.

мости от температуры для неуниполярного образца ($\Delta\theta = 0,6^\circ$). На основании температурной зависимости диэлектрической проницаемости и формы петли гистерезиса (начальная стадия двойной петли) утверждаем, что исследованный образец является полидоменным естественно-униполярным кристаллом.

Интегральная доза облучения, полученная кристаллом во время измерений, не превышает $5 \cdot 10^{14}$ п.см⁻², что в 10^4 раз слабее дозы, вызывающей искусственную униполярность⁽¹⁴⁾.

Таким образом, получен факт скачкообразного изменения объема элементарной ячейки ТГС при 36° , соответствующий эффекту изменения коэрцитивного поля, сообщенного в⁽¹⁵⁾, и аномалия объема в точке Кюри (49°).

Несомненный интерес представляет обратный скачок объема при $T = 105^\circ$, соответствующей началу полного отжига униполярности. На основании совокупности полученных результатов можно предположить, что наблюдаемая последовательность переходов I рода обусловлена униполярными свойствами кристалла.

В заключение авторы приносят глубокую благодарность академику Л. Ф. Верещагину за плодотворные дискуссии в ходе выполнения работы и при обсуждении результатов, а также выражают признательность Г. Г. Ильиной за помощь в эксперименте и С. П. Меркуловой за обработку экспериментальных данных.

Институт физики высоких давлений
п. о. Академгородок Моск. обл.

Поступило
8 V 1970

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ S. Hoshino, T. Mitsui et al., Phys. Rev., **107**, № 5, 1255 (1957). ² В. П. Константинова, И. М. Сильвестрова, К. С. Александров, Физика диэлектриков, 1960, Изд. АН СССР, стр. 351. ³ В. М. Гуревич, И. С. Желудев, Кристаллография, **6**, в. 1, 135 (1961). ⁴ Л. А. Шувалов, К. А. Плужников, Кристаллография, **6**, в. 5, 692 (1961). ⁵ J. Stankowska, J. Stankowski, Proc. Phys. Soc., **75**, № 3, 455 (1960). ⁶ В. А. Мелешина, Кандидатская диссертация, Инст. кристаллогр. АН СССР, 1965. ⁷ В. А. Мелешина, И. С. Рез, Изв. АН СССР, сер. физ., **28**, в. 4, 735 (1964). ⁸ З. И. Ежкова, Г. С. Жданов, М. М. Уманский, Кристаллография, **4**, 249 (1959). ⁹ S. Ganesan, Acta crystallogr., **15**, 81 (1962). ¹⁰ J. Shibuya, S. Hoshino, Japan. J. Appl. Phys., **1**, № 5, 249 (1962). ¹¹ Р. А. Алиханов, В. А. Бурлаков, Л. С. Смирнов, Тр. X Международн. конфер. по физ. низких температур, **4**, 195 (1967). ¹² Р. А. Алиханов, Письма ЖЭТФ, **5**, 430 (1967). ¹³ Г. Г. Леонидова, И. Н. Поландов, И. П. Голектовская, ФТТ, **4**, 3337 (1962). ¹⁴ E. Fatuzzo, Helv. phys. acta, **33**, 501 (1960). ¹⁵ S. Triebwasser, IBM J. Res. and Development, **2**, № 3, 212 (1958).