

НЕОБЫЧНЫЙ ИЗОТОПИЧЕСКИЙ ЭФФЕКТ ПО ВОДОРОДУ
У КРИСТАЛЛОВ ГИДРОСЕЛЕНИТА НАТРИЯ,
ФАЗОВАЯ ДИАГРАММА СИСТЕМЫ $\text{Na}(\text{D}_x \text{H}_{1-x})_3(\text{SeO}_3)_2$

Л.А.Шувалов, Н.Р.Иванов, Л.Ф.Кирпичникова, Н.М.Жакина

Недавно нами было показано [1], что кристалл дейтероселенита натрия $\text{NaD}_3(\text{SeO}_3)_2$, (ДСеН) ниже точки Кюри T_c становится сегнетоэлектриком подобно кристаллу гидроселенита натрия, $\text{NaH}_3(\text{SeO}_3)_2$, (ГСеН), а не антисегнетоэлектриком, как утверждалось в [2 – 4]. Однако, эффект дейтерирования у ГСеН состоит не только в сдвиге T_c [2, 5], а, как мы установили, и в резком изменении симметрии (и соответственно

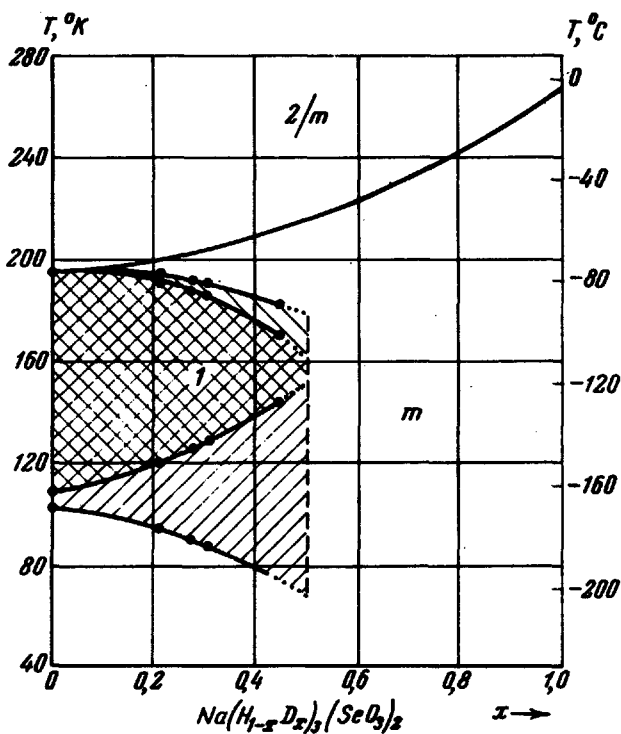


Рис.1

физических свойств) ниже T_c . Если ГСеН ниже $T_c = -78,6^\circ\text{C}$ принадлежит к триклинному классу I, а при -173°C переходит в моноклинную сегнетоэлектрическую же фазу m [6], то ДСеН испытывает в T_c переход $2/m \rightarrow m$ и затем вплоть до -196°C не имеет фазовых переходов¹⁾.

¹⁾К этому же выводу позднее пришли Блинц с сотрудниками [7].

Подобный изотопический эффект, сопровождающийся изменением симметрии, еще не встречался ни у одного кристалла. Тем больший интерес представило нахождение фазовой диаграммы системы $\text{Na}(\text{D}_x\text{H}_{1-x})_3(\text{SeO}_3)_2$ и изучение свойств кристаллов этой системы. Ниже кратко суммируются результаты этой работы.

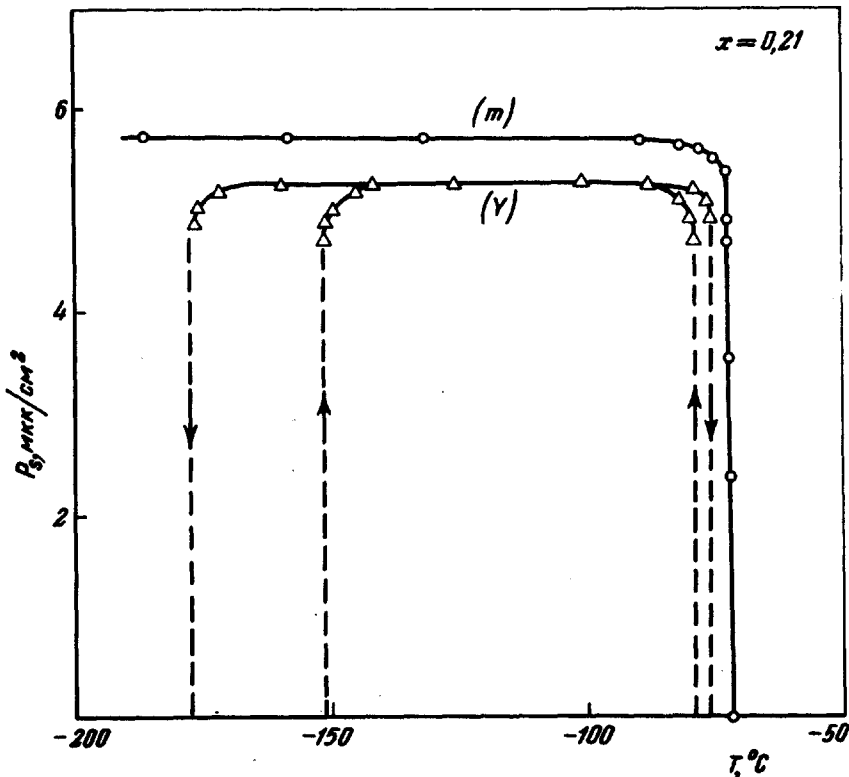


Рис.2

1. Измерения диэлектрической проницаемости и поворотного термооптического эффекта и изучение петель гистерезиса на различно ориентированных срезах кристаллов разных составов позволили построить фазовую диаграмму системы и определить точечную симметрию всех фаз.

Из рис. 1 видно, что своеобразие изотопического эффекта в системе $\text{Na}(\text{D}_x\text{H}_{1-x})_3(\text{SeO}_3)_2$ состоит в расщеплении кривой верхнего фазового перехода и появлении нового перехода при $x < 0,5$, в постепенном сужении с ростом x температурной области стабильного существования триклинной фазы и полном ее исчезновении при $x > 0,5$.

Необычно и расширение с ростом содержания D областей температурного гистерезиса обоих нижних переходов, существующих при $x < 0,5$, особенно резкое у нижнего перехода.

2. Все три фазовых перехода сопровождаются аномалиями диэлектрических, термооптических и др. свойств.

Нижние два перехода – первого рода, верхний имеет черты переходов первого и второго рода, однако, судя по термооптическим измерениям, видимо, тоже первого рода, но близкого ко второму роду.

У кристаллов с $x < 0,5$ в верхней сегнетоэлектрической фазе в поле E_y наблюдаются двойные петли диэлектрического гистерезиса, имеющие своеобразную природу: они отвечают индуцированию в сегнето-фазе m сегнетофазы I (т.е. появлению Y -компоненты спонтанной поляризации P_s).

3. Характер фазовой диаграммы и независимое поведение компонент P_s (рис. 2) позволяют сделать согласующийся с симметрией вывод, что Y -компонента P_s и перпендикулярная к ней m -компонента P_s (лежащая в плоскости m парафазы) не только имеют разные микроскопические механизмы, но и не зависят друг от друга. Вероятно, m -компонента P_s и соответственно верхний фазовый переход обязаны своим происхождением упорядочению водородных связей, а Y -компонента P_s и оба нижних фазовых перехода обусловлены смещением ионов Na^+ и искажением SeO_3^{2-} -групп. С этим высказывавшимся нами ранее [6] предположением хорошо согласуются данные термооптических измерений. (Очевидно, что на кристаллах с $x < 0,5$ легко провести и прямую проверку этого предположения, например, методом ЯМР-спектроскопии).

Итак, кристаллы системы $Na(D_xH_{1-x})_3(SeO_3)_2$ обладают необычным изотопическим эффектом и, по-видимому, представляют собой первый пример сегнетоэлектриков, имеющих независимые и разные по природе компоненты спонтанной поляризации.

Институт кристаллографии
Академии наук СССР

Поступило в редакцию
25 июня 1968 г.

Литература

- [1] Л.А.Шувалов, Н.Р.Иванов, Л.Ф.Кирпичникова, Н.М.Щагина. Докл. на 5-ой Ежегодной конф. по физике твердого тела. Манчестер, 3 – 6 янв. 1968; J. Phys. Chem. Solids, 1968 (в печати).
- [2] R. Blinc, D. Vovk. Phys. Lett., 19, 177, 1965; R. Blinc, A. Jovanovic, A. Levstik, A. Prelesnik. J. Phys. Chem. Solids, 26, 1359, 1965.
- [3] Г.В.Гаврилова-Подольская, С.П.Габуда, А.Г.Лундин. ФТТ, 9, 1166, 1967.

- [4] Л.И.Жеребцова, А.И.Ростунцева. Кристаллография, 13, 538, 1968.
- [5] Г.В.Гаврилова-Подольская, А.Г.Лундин, А.Г.Юдин. Письма ЖЭТФ, 1, вып. 1, 36, 1965.
- [6] Н.Р.Иванов, Л.А.Шувалов, Р.М.Федосюк, К.А.Плужников. Письма ЖЭТФ, 4, 220, 1966; L. A. Shuvalov, N. R. Ivanov. Phys. Stat. Sol., 22, 279, 1967.
- [7] R. Blinc, A. Levstik, J. Stepišnik, Z. Trontelj, I. Zupančič. Phys. Lett., 26A, 290, 1968.