

ДОКАЗАТЕЛЬСТВО СУЩЕСТВОВАНИЯ ДВУХ РЕЗКО РАЗЛИЧНЫХ
СЕГНЕТОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ ФАЗ В $NaH_3(SeO_3)_2$

Н.Р.Иванов, Л.А.Шувалов, Р.М.Федосюк, К.А.Плужников

Кристалл гидроселенита натрия, $NaH_3(SeO_3)_2$, является сегнето-
электриком с точкой Кюри при -79°C [1,2] и интенсивно исследуется в
220

настоящее время [3-6], однако до сих пор ряд его важнейших особенностей не был замечен. Между тем, приводимые ниже данные дают основания считать $NaH_3(SeO_3)_2$ одним из интереснейших представителей не только изоморфного ряда сегнетоэлектрических гидроселенитов.

Крупные однородные монокристаллы $NaH_3(SeO_3)_2$ были выращены из водного раствора методом снижения температуры и имели точку Кюри $T_K = -78,6^\circ C$ и температуру плавления $III \pm 0,5^\circ C$. Измерения низко-

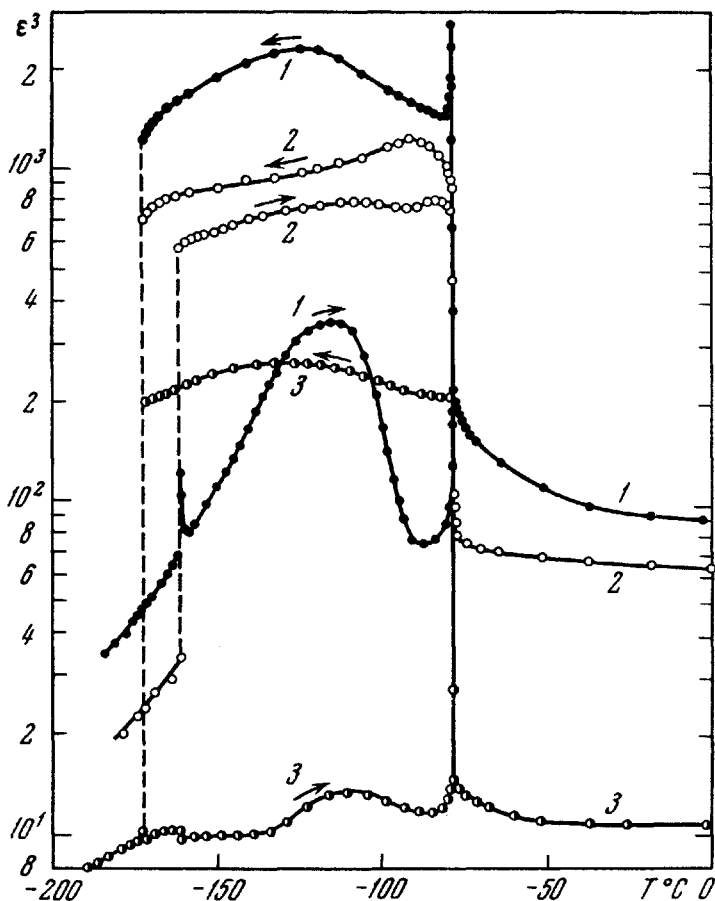


Рис. I

частотной (800 гц) диэлектрической проницаемости (рис. I) при напряженности измерительного поля 10 в/см проведены для трех взаимно перпендикулярных срезов, ориентированных параллельно главным сечениям оптической индикатрисы: за кристаллофизические направления приняты главные оси индикатрисы, так что оси x, y, z направлены, соответствен-

но, вдоль острой и тупой биссектрис и нормали к плоскости оптических осей. Измерены температурная зависимость поворота индикатрисы $\varphi(T)$ вокруг оси y (рис. 2) и компоненты спонтанной поляризации.

Измерения с очевидностью показали наличие еще одного фазового перехода в $\text{NaH}_2(\text{SeO}_3)_2$ при $-172,5^\circ\text{C}$. При этой температуре компоненты диэлектрической проницаемости уменьшаются скачком. Переход имеет температурный гистерезис $10,5^\circ$. Следовательно, переход является переходом первого рода. В области $-172,5^\circ\text{C} < T < T_K$ сохраняется

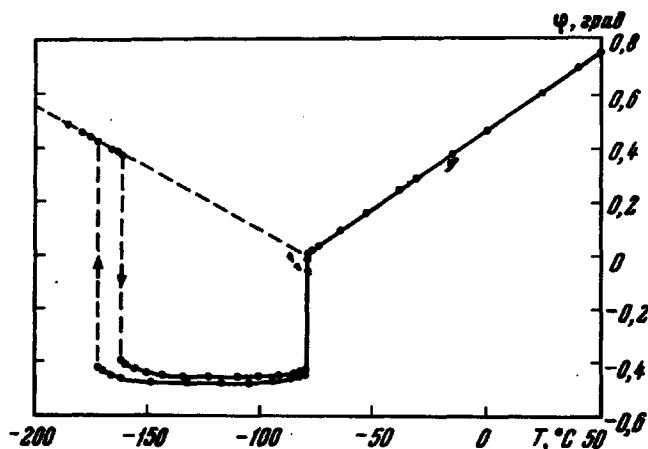


Рис. 2

высокое значение ϵ , как будет ниже показано, из-за доменного вклада. При $-78,6^\circ\text{C}$ пик диэлектрической проницаемости показывает только компонента ϵ_x (рис. 1, кривая 1). Для всех кривых $\epsilon(T)$ (на рис. 1 кривая 2 для ϵ_y , кривая 3 для ϵ_z) характерно несовпадение прямого и обратного хода, если достигнута температура нижнего фазового перехода, и совпадение -- в противном случае.

x - компонента спонтанной поляризации возникает при $-78,6^\circ\text{C}$, резко, но непрерывно возрастает, очень быстро насыщается и остается практически постоянной и равной $3,1 \text{ мкк/см}^2$ вплоть до температуры жидкого азота. Соответствующее коэрцитивное поле остается постоянным и равным $1,4 \text{ кв/см}$ только в интервале $-80 + -170^\circ\text{C}$, обнаруживая чрезвычайно резкий рост при $-172,5^\circ\text{C}$ и достигая примерно 30 кв/см при -180°C . z - компонента поляризации составляет лишь $0,2 \text{ мкк/см}^2$, следовательно, компонента поляризации в плоскости xz по направлению

близка к острой биссектрисе. В то же время петли диэлектрического гистерезиса наблюдаются и в направлении, не разрешаемом в классе симметрии m , а именно, в направлении оси y , являющейся нормалью к плоскости симметрии моноклинной параэлектрической фазы. Возникающая при $-78,6^{\circ}\text{C}$ y -компонента поляризации резко возрастает и остается затем практически постоянной и равной $3,8 \text{ мкк/см}^2$ до температуры $-172,5^{\circ}\text{C}$, при которой она скачком исчезает. Соответствующее коэрцитивное поле резко возрастает вблизи T_K до $1,4 \text{ кв/см}$, а затем с понижением температуры линейно растет до $3,9 \text{ кв/см}$ при $-172,5^{\circ}\text{C}$. Ниже $-172,5^{\circ}\text{C}$ петли гистерезиса в y -срезе не наблюдаются.

Угол поворота индикатрисы регистрировался поляриметрически по изменению положения погасания кристалла. Выше T_K и ниже $-172,5^{\circ}\text{C}$ (рис. 2) $\varphi(T)$ является линейной функцией температуры (термооптический эффект [7]). Интересно, что термооптический коэффициент ξ_5^{σ} меняет знак и величину в результате фазового перехода при $-78,6^{\circ}\text{C}$ (зависимость $\varphi(T)$ при низких температурах экстраполируется к T_K); все остальные особенности кривой $\varphi(T)$ следует отнести за счет спонтанных электро- и упругооптического эффектов, связанных с y -компонентой поляризации и соответствующей спонтанной деформацией.

Если пластинка $\text{NaH}_3(\text{SeO}_3)_2$ x -среза помещена между скрещенными николями в положение погасания выше T_K , то ниже T_K она почти полностью просветляется и перестает погасать, а температурная зависимость ее оптического пропускания соответствует y -компоненте поляризации P_y . Ниже $-172,5^{\circ}\text{C}$, где P_y исчезает, погасание пластинки восстанавливается. Прямой и обратный ход пропускания существенно не совпадают, причем пропускание при обратном ходе всегда меньше, чем при прямом. Для некоторых образцов оно практически не отличалось от пропускания ниже $-172,5^{\circ}\text{C}$. Внешнее электрическое или механическое воздействие при этом необратимо увеличивает пропускание.

При распространении света вдоль плоскости xx ярко выражены эффекты его направленного рассеяния, появляющиеся в точке Кюри и исчезающие при $-172,5^{\circ}\text{C}$ (свет рассеивается в перпендикулярном к плоскости xx направлении).

В интервале $-78,6 + -172,5^{\circ}\text{C}$ в срезах, перпендикулярных плоскости xz , можно обнаружить доменную структуру обычным поляризационно-оптическим методом. Четкие картины доменной структуры наблюдаются в x -срезе (рис. 3). Угол разориентации индикатрис составляет около 1° . Обычно наблюдается весьма регулярная картина доменных стенок, располагающихся параллельно плоскости xz . Однако небольшая часть поверхности может быть занята доменами с 90 -градусным относительно плоскости xz расположением стенок.

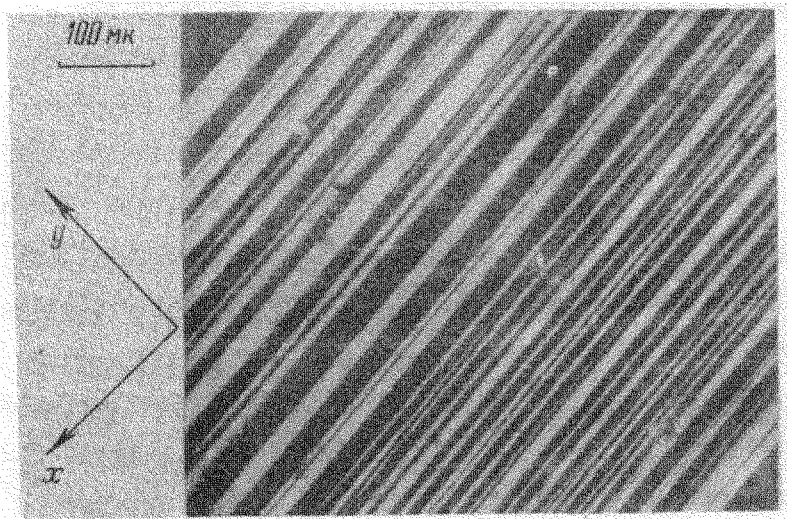
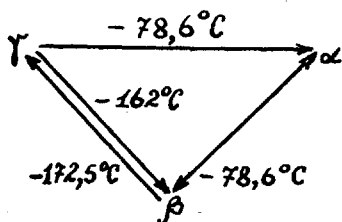


Рис. 3

Анализ полученной информации привел нас к следующим выводам.

I. В $\text{Na}_2\text{H}_3(\text{SeO}_3)_2$ имеют место фазовые переходы: при $-78,6^{\circ}\text{C}$ (второго рода, но близкий к первому роду) из параэлектрической фазы α в сегнетоэлектрическую фазу β с изменением симметрии $2/m \rightarrow I$ и при $-172,5^{\circ}\text{C}$ (первого рода) из фазы β в сегнетоэлектрическую же фазу γ с изменением симметрии $I \rightarrow m$. Схематически переходы можно изобразить в виде



2. В отсутствие внешних воздействий фаза γ (или ее часть) может метастабильно сохраняться в кристалле в области $-162^{\circ}\text{C} < T < T_{\text{к}}$. Внешнее электрическое или механическое воздействие может перевести кристалл в устойчивую в данной области температур фазу β . Фаза γ , по-видимому, изоструктурна с сегнетоэлектрической фазой $\text{LiH}_3(\text{SeO}_3)_2$, фаза β - определенно неизоструктурна.

3. В фазе γ вектор спонтанной поляризации лежит в плоскости xz (плоскость m), но в фазе β появляется y -компонента поляризации, в результате чего кристалл становится триклинным и в нем образуются две системы антиполяризованных доменов. Эти системы располагаются плоскопараллельными слоями, между которыми возникают механические напряжения.

4. В результате упомянутых напряжений и неколлинеарности вектора P_3 в разных системах доменов становится возможной визуализация следа доменной структуры, происходит отражение света от границ слоев и резко возрастает пропускание света кристаллом. Все эти эффекты связаны только с y -компонентой поляризации и отсутствуют в фазе γ .

5. Поскольку движение доменных стенок происходит в поле неоднородной механической деформации, имеет место значительный доменный вклад в диэлектрическую проницаемость.

6. Различные эффекты, вызванных x - и y -компонентами поляризации, различное поведение самих этих компонент и соответствующих им коэрцитивных полей определенно свидетельствуют о двух существенно различных механизмах возникновения спонтанной поляризации в $\text{NaH}_3(\text{SeO}_3)_2$. Возможно, что только x -компонента поляризации связана с переходами протонов между группами SeO_3^{2-} [6], а y -компонента, хотя и стимулируется возникновением x -компоненты, но имеет иной механизм, по-видимому, связанный со смещением иона Na^+ вдоль оси y .

Литература

- [1] R.Pepinsky, K.Vedam. Phys. Rev., 114, 1217, 1959.
- [2] Ф.Иона, Д.Ширани. Сегнетоэлектрические кристаллы. Изд-во "Мир", М., 1965.
- [3] Y.Makita. J.Phys. Soc. Japan, 19, 576, 1964; 20, 1567, 1965.
- [4] R.Blinc, A.Jovanovic, A.Levstik, A.Prelesnik. J.Phys. Chem. Solids, 26, 1359, 1965.
- [5] R.D Blinc, D.Vovk. Phys. Lett., 19, 177, 1965.
- [6] R.K.Khanna, J.C.Decius, E.R.Lippincott. J.Chem. Phys., 43, 2974, 1965.
- [7] Н.Р.Иванов, Л.А.Шувалов. Кристаллография, 11, 614, 1966.