

СЕГНЕТОЭЛЕКТРИЧЕСКИЙ ФАЗОВЫЙ ПЕРЕХОД В ФОСФАТЕ НАТРИЯ—ТОРИЯ

С. Ю. Стефанович, Н. С. Слободяник

О существовании сегнетоэлектриков среди ортофосфатов семейства $AB_2(PO_4)_3$, где А — одновалентный, а В — крупный четырехвалентный катионы, известно достаточно давно [1-3]. До настоящего времени нет, однако, сведений о сегнетоэлектрических фазовых переходах в этих ортофосфатах. Предпринятое в работе [2] рентгеновское температурное исследование $NaTh_2(PO_4)_3$ подтвердило полярное кристаллическое строение при 20 °С, пр. гр. *Cs*, но не выявило аномалий в поведении параметров моно-

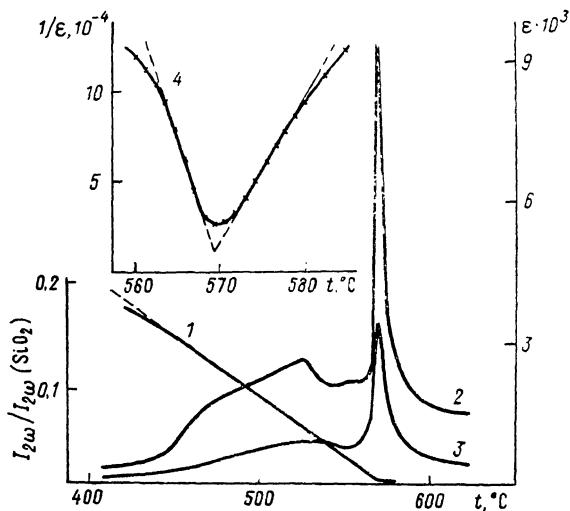


Рис. 1. Температурные зависимости в области сегнетоэлектрического фазового перехода в $NaTh_2(PO_4)_3$: интенсивность второй оптической гармоники по отношению к кварцевому эталону (1), диэлектрическая проницаемость на частоте 1 кГц (2) и 1 МГц (3), обратная величина диэлектрической проницаемости на частоте 1 МГц (4).

клинной элементарной ячейки в исследованном интервале — 130 ÷ 1050 °С. Попытки обнаружить фазовый переход путем диэлектрических измерений в [2] были ограничены температурой 400 °С и также оказались безуспешными. Отмеченное в [4] определенное сходство кристаллического строения $NaTh_2(PO_4)_3$ и хорошо известного теперь [5, 6] сегнетоэлектрика — супер-ионного проводника $Na_3Sc_2(PO_4)_3$ — побудило нас провести поиск фазового перехода в фосфате натрия—тория в более широком интервале температур.

Кристаллы $NaTh_2(PO_4)_3$ оптического качества в виде призм размером до 2 × 2 × 4 мм получены методом спонтанной кристаллизации из фосфатных расплавов. На наиболее развитую грань кристаллов {100} наносились электроды из золота путем вжигания золотосодержащей пасты при 650 °С. Тем самым измерения диэлектрической проницаемости проводились в направлении кристаллографической оси *a*, вдоль которой, согласно [2], имеется значительная составляющая смещения катионов натрия из центров заполняемых ими полостей кристаллического каркаса. Частота электрического поля при измерениях составляла 1 кГц (мост Е7-8) и 1 МГц (мост Е7-12).

Результаты диэлектрических измерений (рис. 1) указывают на фазовый переход сегнетоэлектрического типа при 570 °С. Определенная на частоте 1 МГц константа Кюри—Вейсса составляет ниже и выше температуры пе-

хода соответствовало $(0.71 \pm 0.03) \cdot 10^4$ и $(1.35 \pm 0.05) \cdot 10^4 \text{ K}^{-1}$. Выполняющийся в пределах точности измерений «закон двойки» указывает на фазовый переход II рода. Значения константы лежат между характерными для перехода типа смещения (10^{-5} K^{-1}) и порядок—беспорядок (10^3 K^{-1}). С данными о сегнетоэлектрическом переходе II рода согласуется вид температурной зависимости интенсивности второй оптической гармоники (рис. 1). Измерения были проведены на порошкообразном препарате, полученном измельчением монокристалла до дисперсности около 3 мкм. Как показано в [7], в этих условиях для интенсивности второй гармоники $I_{2\omega}$ справедливо $I_{2\omega} \sim P_s^2$ (P_s — спонтанная поляризация), поэтому наблюдающийся линейный спад $I_{2\omega}$ при $T \rightarrow T_c$ говорит о выполнении закона

$$P_s \sim (T_c - T)^{1/2}.$$

Этот закон реализуется в случае собственных (или псевдособственных) сегнетоэлектриков, испытывающих переход второго рода. Отсутствие скрытой теплоты перехода для фосфата натрия—тория подтвердили исследования с помощью термоанализатора «Неч» STA409. Предварительные результаты говорят о скачкообразном уменьшении теплоемкости монокристалла $\text{NaTh}_2(\text{PO}_4)_3$ выше 570°C .

Электрическое сопротивление монокристалла $\text{NaTh}_2(\text{PO}_4)_3$ при 20°C превышает на постоянном токе $10^{10} \text{ Ом}\cdot\text{см}$, что исключает наличие в кристалле заметной электронной проводимости. Ионная проводимость на нулевой частоте измерительного поля σ_0 определялась импеданс-метрическим методом как абсцисса минимума реактивного сопротивления в координатах $1/\omega C - R$. В точке фазового перехода при 570°C зависимость $\log \sigma(1/T)$ имеет излом (рис. 2). Величина проводимости в области фазового перехода (несколько единиц $10^{-4} \text{ Ом}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$) отвечает проводимости $\text{Na}_3\text{Sc}_2(\text{PO}_4)_3$ в его сегнетофазе. Энергия активации 0.6 и 0.33 эВ ниже и выше точки перехода типична для натрий-проводящих твердых электролитов.

Поскольку жесткий кристаллический каркас фосфата натрия—тория не испытывает значительных изменений в области фазового перехода [2], то все наблюдавшиеся явления как сегнетоэлектрического, так и ионно-проводящего характера должны быть отнесены за счет различных видов разупорядочения натриевой подрешетки. Это ставит фосфат натрия—тория в один ряд с другими сегнетоэлектриками — ионными и суперионными проводниками ($\text{Na}_3\text{Sc}_2(\text{PO}_4)_3$, KTiOPO_4 и др. [6]) и позволяет рассматривать его как еще один модельный объект при изучении проявлений двух видов катионной статистики в кристаллических каркасах.

Авторы благодарны В. Ф. Каргину за обзорное термоаналитическое исследование монокристаллов.

Список литературы

- [1] Matković B., Kojic-Prodić B., Šljukić M., Topić M., Willet R. D., Pullen F. // *Inorg. Chim. Acta*. 1970. V. 4. N 4. P. 571—576.
- [2] Topić M., Narijalo M., Popović S., Zeljić Z. // *Phys. St. Sol. (a)*. 1972. V. 11. N 2. P. 781—790.
- [3] Keester K. L., Jacobs J. T. // *Ferroelectrics*. 1974. V. 8. N 3/4. P. 657—664.
- [4] Оконенко С. А., Стефанович С. Ю., Калинин В. Б., Веневцев Ю. Н. // *ФТТ*. 1978. Т. 20. № 8. С. 2846—2848.
- [5] Stefanovich S. Yu., Kalinin V. B., Nogai A. // *Ferroelectrics*. 1984. V. 55. N 1/2. P. 325—328.
- [6] Стефанович С. Ю., Иванова Л. А., Астафьев А. В. Ионная и суперионная проводимость в сегнетоэлектриках. М., 1989. 78 с.

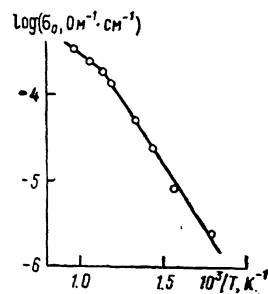


Рис. 2. Ионная проводимость на нулевой частоте измерительного поля для монокристалла $\text{NaTh}_2(\text{PO}_4)_3$ в направлении (100).

Научно-исследовательский
физико-химический институт
им. Л. Я. Карпова
Москва

Поступило в Редакцию
3 мая 1990 г.

УДК 539.2 : 535

© Физика твердого тела, том 32, № 10, 1990
Solid State Physics, vol. 32, N 10, 1990

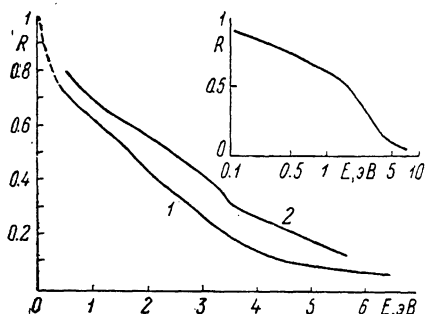
ОПТИЧЕСКОЕ ОТРАЖЕНИЕ И ЭЛЕКТРОННАЯ СТРУКТУРА $UFe_{10}Sn_2$

А. Б. Безносков, А. И. Галуза, В. В. Еременко,
Г. Ратайчак,¹ В. А. Ушаков

Тернарное интерметаллическое соединение $UFe_{10}Sn_2$ с объемно-центрированной тетрагональной структурой типа $ThMn_{12}$ принадлежит к новому перспективному семейству жестких ферромагнетиков [1]. Для выяснения природы их свойств необходима детальная информация об их электронной структуре, о которой пока известно немного. Часть нужных сведений

может быть получена из оптических измерений.

В работе измерено оптическое отражение $UFe_{10}Sn_2$ в спектральной области $0.3 \leq E \leq 6.4$ эВ, охватывающей основной диапазон энергий



Спектры отражения $R(E)$ интерметаллидов $UFe_{10}Sn_2$ (1) и U_6Fe (2).

На вставке — зависимость $R(\lg E)$ $UFe_{10}Sn_2$.

возбуждений системы его валентных электронов. Образец представлял собой пленку толщиной 370 нм с зеркальной отражающей поверхностью размером 5×6 мм², напыленную на стекло в вакууме ~ 1.3 нПа.

Измерение спектральной зависимости отражения $R(E)$ проведено на автоматизированном двухлучевом рефлектометре при угле падения $\leq 10^\circ$ с применением двойного монохроматора МДР-6 со сменными решетками и источниками излучения (лампы КГМ 12-100 и ДДС-30). При энергии $E \leq 1.5$ эВ в качестве детектора использовано фотосопротивление ФСВ-16 АН, а выше 1.5 эВ — фотоумножитель ФЭУ-100. Контрольные измерения проведены с помощью лазера ЛГН-113 на длинах волн 0.63 и 3.39 мкм с термоэлементом в качестве детектора. Измерение пропускания T показало, что в исследованной области спектра глубина проникновения света меньше толщины пленки (полученное значение $T \sim 10^{-3}$ постоянно по спектру и определяется, по-видимому, наличием в пленке микроротверстий).

Экспериментальный спектр отражения $UFe_{10}Sn_2$ представлен на рисунке. Там же приведен спектр отражения богатого ураном соединения U_6Fe , измеренный нами на механически полированном массивном поликристаллическом образце методом оптической эллипсометрии Битти [2]. Близость обоих спектров указывает на близость основных характеристик электронных систем этих соединений и тем самым на важную роль $5f$ -оболочки урана в формировании оптических свойств $UFe_{10}Sn_2$. Сравнение

¹ Институт молекулярной физики ПАН, г. Познань.