

ФАЗОВАЯ T, E -ДИАГРАММА НИОБАТА НАТРИЯ

А. В. Улинжеев, О. Е. Фесенко, В. Г. Смотраков

Известно [1-3], что при приложении внешнего электрического поля перпендикулярно оси C ромбической ячейки антисегнетоэлектрической фазы $Pbta$ в кристаллах ниобата натрия индуцируется сегнетоэлектрическая фаза, пространственная группа симметрии которой, согласно [4], — $P2_1ta$. При E , приложенном параллельно ромбической оси C фазы $Pbta$, индуцированный фазовый переход не наблюдается вплоть до пробоя кристаллов. Фазовая T, E -диаграмма $NaNbO_3$, построенная впервые Кроссом и Николсоном [1] и позднее уточненная [3], из-за отсутствия электрически прочных образцов ограничена напряженностью электрического поля в $1.5 \cdot 10^7$ В/м. В более сильных полях исследования ниобата натрия до сих пор не проводились.

В настоящей работе кристаллы $NaNbO_3$ исследовались во внешнем электрическом поле величиной до $2.2 \cdot 10^8$ В/м в интервале температур

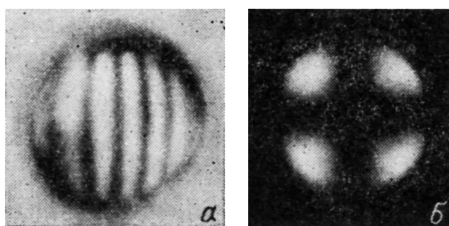


Рис. 1. Коноскопические фигуры кристалла ниобата натрия с параллельным погасанием в фазах $Pbta$, $P2_1ta$ (а) и тетрагональной (б).

80—530 К. Установлено индуцирование в кристаллах сегнетоэлектрической фазы $P2_1ta$ при E , направленном и перпендикулярно и параллельно оси C ромбической ячейки фазы $Pbta$, и обнаружена ранее неизвестная для ниобата натрия, стабильная в сверхсильном поле, фаза тетрагональной симметрии.

Кристаллы ниобата натрия, обладающие высокой электрической прочностью, были получены методом спонтанной кристаллизации из системы $NaNbO_3-NaF-NaVO_3$ и представляли собой почти бесцветные прямоугольные пластины толщиной 3—5 мкм. На монодоменизированные кристаллы наносились полупрозрачные углеродные электроды. Диэлектрические и оптические (в параллельном и сходящемся поляризованном свете) исследования в сверхсильном электрическом поле проводились по методике, описанной в [5].

При приложении внешнего электрического поля перпендикулярно оси C ромбической ячейки фазы $Pbta$ в полученных нами кристаллах ниобата натрия фазовый переход $Pbta \rightarrow P2_1ta$ при $T=293$ К индуцировался при напряженности поля $\sim 0.75 \cdot 10^7$ В/м. Как и в [3], переход сопровождался скачкообразным увеличением двупреломления кристаллов. Вид коноскопических фигур при этом не изменялся (рис. 1, а). Величина скачка поляризации при фазовом переходе $Pbta \rightarrow P2_1ta$, определенная по петлям диэлектрического гистерезиса, достигала $11.4 \cdot 10^{-2}$ Кл/м². Дальнейшее повышение внешнего поля вызывало в фазе $P2_1ta$ плавное уменьшение двупреломления кристаллов вплоть до начала индуцирования при $E = 1.2 \cdot 10^8$ В/м новой неизвестной фазы, в которой Δn скачкообразно становилось нулевым. Коноскопическая фигура кристаллов ниобата натрия в этой фазе имела вид не расходящегося при вращении креста (рис. 1, б),

характерного для оптически одноосного кристалла в разрезе, перпендикулярном к его оптической оси. Кристаллооптические исследования новой фазы показали, что она имеет тетрагональную симметрию. Поскольку эта фаза относится к пьезоэлектрическим классам, то, очевидно, ее точечная группа симметрии либо 4, либо $4mm$. Скачок поляризации при индуцированном фазовом переходе $P2_1ta \rightarrow$ тетрагональная фаза не превышал $1.0 \cdot 10^{-2}$ Кл/м².

Фазовая T, E -диаграмма кристаллов NaNbO_3 , полученная нами по результатам оптических и диэлектрических исследований, представлена на

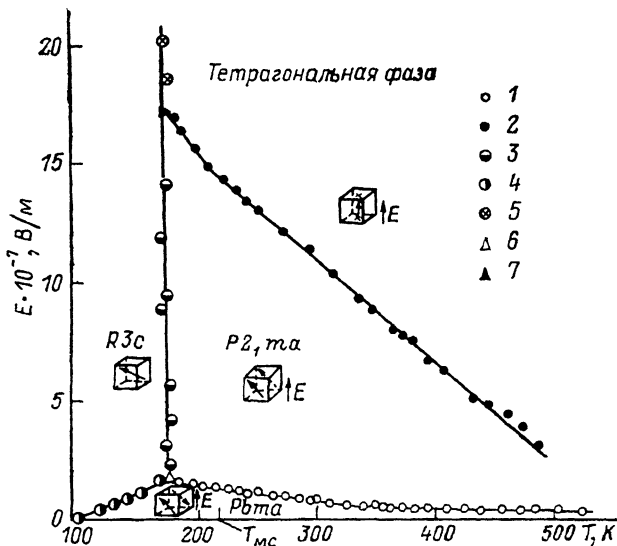


Рис. 2. Фазовая T, E -диаграмма кристаллов ниобата натрия.

1—5 — точки фазовых переходов. 1 — $Pbta \rightarrow P2_1ta$; 2 — $P2_1ta \rightarrow$ тетрагональная фаза; 3 — $P2_1ta \rightarrow R3c$; 4 — $Pbta \rightarrow R3c$; 5 — тетрагональная фаза $\rightarrow R3c$; 6, 7 — трехфазные точки.

рис. 2. На полях устойчивости фаз диаграммы показаны направления поляризации, антиполяризации и внешнего поля по отношению к осям псевдокубической ячейки. Линии фазовых переходов $Pbta \rightarrow R3c$, $Pbta \rightarrow P2_1ta$ и $P2_1ta \rightarrow$ тетрагональная фаза определялись при повышении поля при фиксированных температурах, а линии $P2_1ta \rightarrow R3c$ и тетрагональная фаза $\rightarrow R3c$ при уменьшении температуры при фиксированных значениях поля. Наклоны линий переходов dE/dT , величины проекций скачков поляризации на направление поля ΔP и скрытых теплот, рассчитанных по формуле Клаузиуса—Клайперона $\Delta Q = -T (dE/dT) \Delta P$ [6], для индуцированных фазовых переходов в кристаллах NaNbO_3 при выборочно взятых температурах приведены в таблице.

Фазовый переход	T, K	$\Delta P \cdot 10^2, \text{Кл/м}^2$	$dE/dT \cdot 10^{-8}, \text{В/м} \cdot \text{К}$	$\Delta Q, \text{кал/моль}$
$Pbta \rightarrow P2_1ta$	293	11.4	-0.63	18
$Pbta \rightarrow R3c$	146	11.7	2.06	-30.1
$Pbta \rightarrow$ тетрагональная фаза	293	~0.5	-4.2	5.3

Построенная фазовая T, E -диаграмма ниобата натрия (рис. 2) отличается от известных [1, 3] тем, что содержит новую тетрагональную фазу сильного поля и линии фазовых переходов $P2_1ta \rightarrow$ тетрагональная фаза, тетрагональная фаза $\rightarrow R3c$. Ее особенностью является наличие двух трехфазных точек при одной и той же температуре 170 К и различных зна-

чениях поля. В первой точке при $E=1.6 \cdot 10^7$ В/м экспериментально наблюдается сосуществование одной антисегнетоэлектрической фазы $Pbma$ и двух сегнетоэлектрических фаз $R3c$ и $P2_1ma$, а во второй при $E=1.7 \times 10^8$ В/м трех сегнетоэлектрических фаз: $P2_1ma$, $R3c$ и тетрагональной.

Обратные фазовые переходы $R3c \rightarrow Pbma$, $R3c \rightarrow P2_1ma$ и $R3c \rightarrow$ тетрагональная фаза происходят с большим температурным гистерезисом при $T_{mc}=218$ К. При температурах меньше T_{mc} однажды индуцированная фаза $R3c$ сохраняется в метастабильном состоянии неопределенно долгое время.

При приложении внешнего электрического поля параллельно оси C ромбической ячейки фазы $Pbma$ в монокристаллах ниобата натрия при напряженностях выше $1.5 \cdot 10^7$ В/м также индуцируется сегнетоэлектрическая фаза $P2_1ma$, но с одновременной переориентацией осей ромбической ячейки. После переориентации ось C в фазе $P2_1ma$ становится перпендикулярной полю, и в последующих циклах индуцирования кристаллы ведут себя аналогично этому случаю.

Список литературы

- [1] Cross L. E., Nicholson B. J. // *Phil. Mag.* 1955. V. 46. N 376. P. 453—466.
- [2] Wood E. A., Miller R. C., Remeika I. P. // *Acta Cryst.* 1962. V. 15. N 12. P. 1273—1279.
- [3] Желнова О. А., Фесенко О. Е., Смотряков В. Г. // *ФТТ.* 1986. Т. 28. № 1. С. 267—270.
- [4] Wells M., Megaw H. D. // *Proc. Phys. Soc.* 1961. V. 78. N 505. P. 1258—1259.
- [5] Фесенко О. Е. Фазовые переходы в сегнето- и антисегнетоэлектрических кристаллах в сверхсильных полях. Ростов н/Д: Изд-во РГУ, 1984. 142 с.
- [6] Sawaguchi E., Kittaka T. // *J. Phys. Soc. Jap.* 1952. V. 7. N 3. P. 336—337.

Ростовский-на-Дону
государственный университет
НИИФ
Ростов-на-Дону

Поступило в Редакцию
9 ноября 1988 г.

УДК 537.312; 543.17

Физика твердого тела, том 31, в. 4, 1989
Solid State Physics, vol. 31, № 4, 1989

ВЛИЯНИЕ ДОПОЛНИТЕЛЬНОГО ЛЕГИРОВАНИЯ РАЗЛИЧНЫМИ ПРИМЕСЯМИ НА СВЕРХПРОВОДЯЩИЙ ПЕРЕХОД В $PbTe\langle TI \rangle$

М. К. Житинская, В. И. Кайданов, С. А. Немов,
Р. В. Парфеньев, Д. В. Шамшур

Легирование $PbTe$ таллием сопровождается образованием полосы квазилокальных примесных состояний, расположенной вблизи вершины зоны тяжелых дырок (Σ -экстремума) [1]. Квазилокальные состояния TI интенсивно обмениваются электронами (дырками) с зонными состояниями (резонансное рассеяние), что проявляется в значительном (на порядок и более) снижении холловской подвижности при 4.2 К и увеличении сечения рассеяния дырок на примеси таллия [2].

Черником и Лыковым [3] обнаружена объемная сверхпроводимость в образцах $PbTe\langle TI \rangle$ с относительно высокими для полупроводников параметрами: $T_c \approx 1.4$ К и $H_{c_2}(0) \sim 5$ кЭ.

Введение в $PbTe\langle TI \rangle$ дополнительной акцепторной (Na, Li) или донорной (избыток Pb) примеси позволяет изменять положение уровня Ферми ϵ_F относительно середины полосы таллия ϵ_c (а также степень заполнения квазилокальных состояний дырками k) [4] и интенсивность резонансного