

УДК 537.226.4

ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ В ТОНКИХ СЛОЯХ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ $K_x Na_{1-x} NO_2$

Т. М. Хаммад^{*)}, А. А. Эль-Тауан^{*)}, Б. А. Струков*(кафедра общей физики для естественных факультетов)*

Тонкие слои системы $K_x Na_{1-x} NO_2$ получены из расплава с помощью специальной методики. Показано, что сегнетоэлектрический фазовый переход исчезает, когда содержание ионов K^+ достигает $x = 0,1$. Диэлектрическая проницаемость, пироэлектрический ток и удельная электропроводность уменьшаются при увеличении x . Эти данные показывают, что температура фазового перехода с ростом концентрации примеси понижается. Построена фазовая диаграмма рассматриваемой системы.

Введение

Известно, что кристаллы $NaNO_2$ имеют сегнетоэлектрический фазовый переход вблизи $163^\circ C$; выше этой температуры кристаллическая структура неполярна и принадлежит к орторомбической системе с пространственной группой D_{2h}^{16} [1, 2]. Ниже температуры перехода система остается той же, но пространственная группа становится полярной, с симметрией C_{2v}^{20} [3–5].

Структура кристаллов KNO_2 при комнатной температуре, как показано Циглером [6], является моноклинной, причем расположение атомов в элементарной ячейке близко к расположению в нитрите натрия. С помощью дилатометрического и спектроскопического методов обнаружено, что в кристаллах KNO_2 существуют два фазовых перехода несегнетоэлектрического типа: в ромбоэдрическую (при $-13^\circ C$ [7]) и в кубическую (при $40^\circ C$ [8, 9]) фазы. Таким образом, примесь ионов K^+ должна вызывать в кристаллах нитрита натрия локальные искажения, инициирующие неполярную фазу; нам неизвестны детальные исследования эволюции свойств нитрита натрия под влиянием этой примеси.

В настоящей работе приводятся результаты исследования температурных зависимостей диэлектрической проницаемости, удельного сопротивления и пироэлектрического тока для смешанных кристаллов $K_x Na_{1-x} NO_2$ с содержанием ионов K^+ в интервале $0 \leq x \leq 0,1$. По полученным данным построена фазовая диаграмма данной системы.

1. Эксперимент

Для приготовления монокристаллических тонких слоев примесных кристаллов нитрита натрия был использован тот же метод, что и для получения чистого $NaNO_2$ [10]. В расплав смеси солей обоих нитритов нужного состава погружалась стеклянная пластина (субстрат), которая затем поднималась из расплава со скоростью $0,1 \div 1$ мм/с. Тонкий слой расплава, покрывающий субстрат, охлаждался и кристаллизовался, образуя поликристаллическую пленку толщиной $5 \div 15$ мкм. Ранее было показано, что в получающихся микрокристаллах полярная ось b ориентирована преимущественно перпендикулярно поверхности субстрата [10]. Для измерений электрических параметров тонких слоев использовались проводящие электроды, один из которых (SnO_2) был нанесен непосредственно на поверхность субстрата, а другой (Ag) напылен на приготовленный тонкий слой твердого раствора в виде диска необходимых размеров. Учитывая данные предыдущих исследований [10], мы полагали, что электрические свойства тонких слоев указанной толщины практически не отличаются от свойств объемных кристаллов и размерные эффекты можно не учитывать (именно поэтому мы используем термин «слой», а не «пленка»). Удельное сопротивление и пироэлектрический ток были измерены с помощью программируемого электрометра (Model 617, Keithley Company), диэлектрическая проницаемость — с помощью мостовой схемы (Philips PM 6302) на частоте 10 кГц. Измерения проводились в режиме

^{*)} Факультет естественных наук университета Аль-Азхур, Сектор Газа, Палестина.

непрерывного нагрева со скоростью 0,1 град/мин в области фазового перехода.

2. Результаты и обсуждение

На рис. 1, *a* представлены кривые температурной зависимости диэлектрической проницаемости вдоль оси *b* тонких слоев смешанных кристаллов с содержанием ионов K^+ от $x = 0$ до $x = 0,1$. Видно, что диэлектрическая проницаемость уменьшается

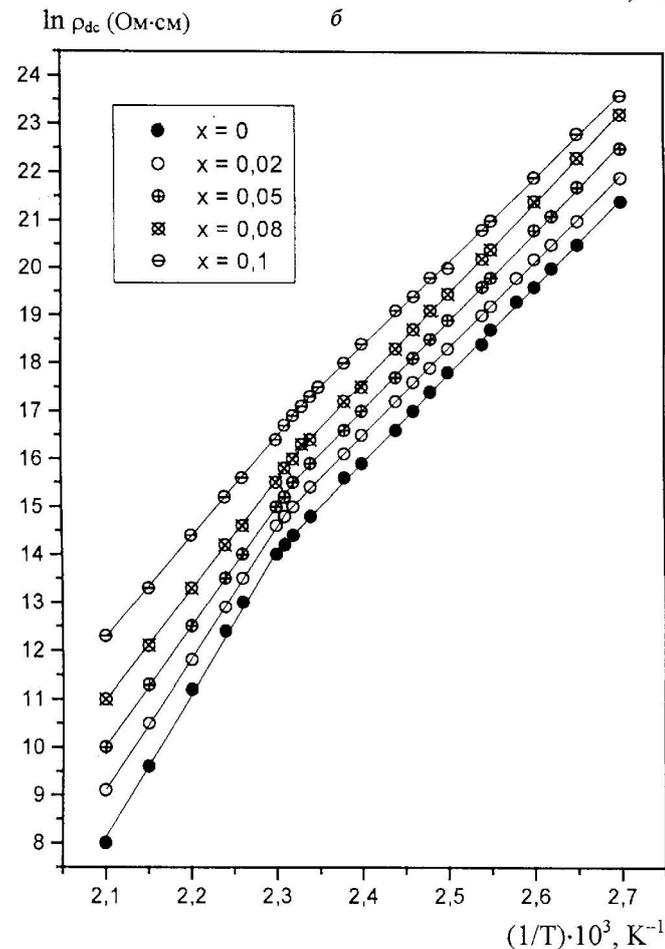
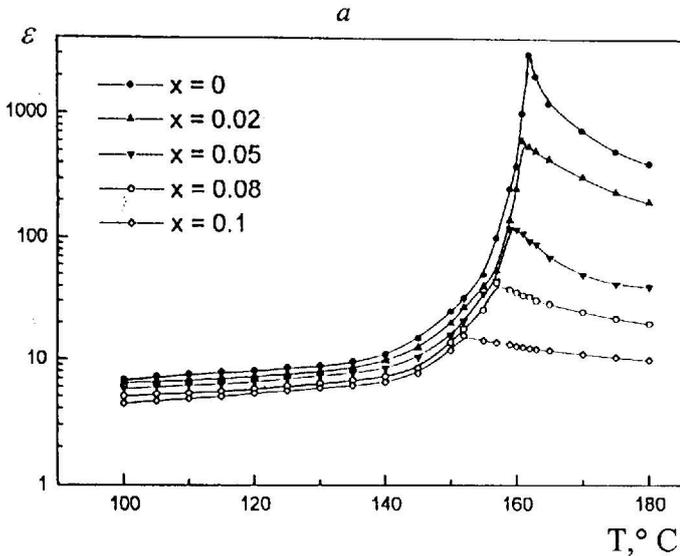


Рис. 1. Температурная зависимость диэлектрической проницаемости (*a*) и удельной электропроводности (*b*) тонких слоев системы $K_x Na_{1-x} NO_2$

при возрастании содержания ионов K^+ в указанных пределах, причем зависимости $\varepsilon(T)$ имеют аномальный характер, что свидетельствует о наличии фазового перехода, температура которого понижается с возрастанием x .

Температурная зависимость удельного сопротивления ρ тонких слоев $K_x Na_{1-x} NO_2$ при $0 \leq x \leq 0,1$ (рис. 1, *b*) показывает, что величина ρ увеличивается с ростом содержания ионов K^+ , при этом в точке фазового перехода имеет место излом; температура, соответствующая излому, понижается с ростом x .

С помощью хорошо известного экспоненциального соотношения для температурной зависимости удельного сопротивления была рассчитана зависимость разности энергий активации в обеих фазах от содержания ионов K^+ (рис. 2, кривая 1). Существенно, что при $x > 0,1$ разность энергий стремится к нулю, и это также свидетельствует об исчезновении фазового перехода.

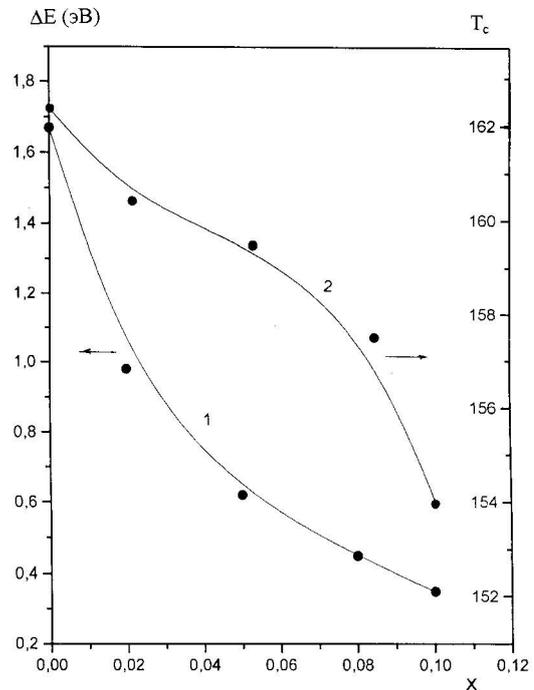


Рис. 2. Зависимость разности энергий активации (1) и температуры фазового перехода (2) от содержания ионов K^+ для тонких слоев системы $K_x Na_{1-x} NO_2$

Для измерения пирозлектрического тока образцы всех исследованных составов поляризовались в постоянном поле порядка 50 кВ/см и охлаждались от точки фазового перехода до комнатной температуры в течение 30 мин. Измерения пирозлектрического тока проводились при последующем нагревании с постоянной скоростью нагрева 0,1 град/мин. Результаты, полученные для образцов с содержанием ионов K^+ $x \leq 0,1$ (рис. 3), показывают, что увеличение x заметно изменяет температурную зависимость пирозлектрического тока: ниже точки фазового перехода ток уменьшается, что свидетельствует об уменьшении спонтанной поляризации слоя; сохранение тока в параэлектрической фазе отражает «рассасывание» при повышенных температурах

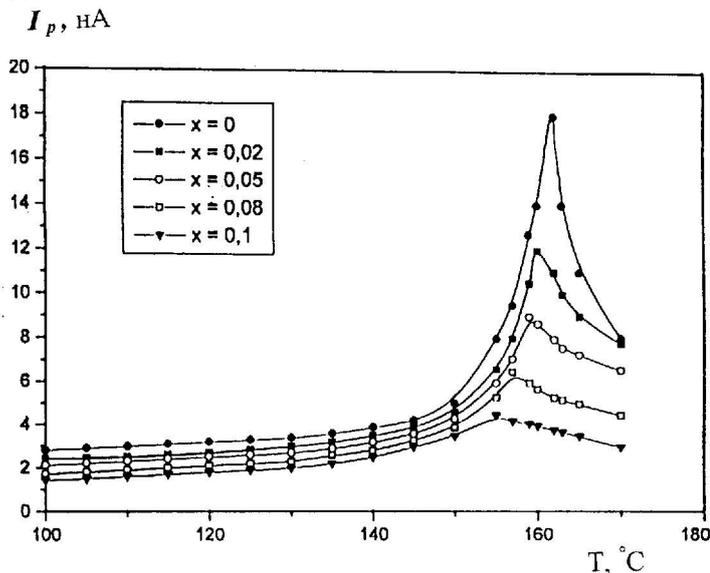


Рис. 3. Температурная зависимость пирозлектрического тока для тонких слоев системы $K_x Na_{1-x} NO_2$

пространственного заряда, возникающего в тонком слое соответствующего состава при поляризации его в постоянном электрическом поле.

Таким образом, данные всех электрических измерений свидетельствуют о том, что при введении примеси температура фазового перехода понижается. Это позволяет фазовую диаграмму системы представить в виде кривой 2 на рис. 2.

Наши экспериментальные данные показывают, что введение в сегнетоэлектрический нитрит натрия сравнительно небольшого количества ионов K^+ существенно модифицирует электрические свойства

тонких слоев. Хотя при изменении x полярная орторомбическая структура сохраняется вплоть до $x = 0,1$, введение ионов калия вызывает локальные искажения структуры несегнетоэлектрического типа; это приводит к «ухудшению» сегнетоэлектрических свойств — понижению температуры фазового перехода, спонтанной поляризации, диэлектрической проницаемости. Отмеченный выше эффект уменьшения электропроводности примесных кристаллов связан, по-видимому, с уменьшением подвижности ионов металла при возрастании ионного радиуса (ионный радиус K^+ равен $1,33 \text{ \AA}$, ионов Na^+ — $0,95 \text{ \AA}$).

Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант 99-02-16319) и программы «Университеты России».

Литература

1. Frazer B.C., Ueda R., Kay M.I. // Acta Cryst. 1960. 13. P. 705.
2. Truter M.R. // Acta Cryst. 1957. 7. P. 73.
3. Hamano K., Zhang J. // J. Phys. Soc. Japan. 1996. 65. P. 142.
4. Hata I. // J. Phys. Soc. Japan. 1974. 38. P. 1430.
5. Hirotsu S., Miyamoto M. // Japan. J. Appl. Phys. 1981. 20. P. 12.
6. Ziegler G.E. // Z. Kristallogr. 1936. A94. P. 491.
7. Cleaver B., Rhodes E., Ubbelode A.R. // Proc. Roy. Soc. (Lond.) 1963. A276. P. 453.
8. Tanisaki S., Ishimatsu T. // J. Phys. Soc. Japan. 1965. 20. P. 1277.
9. Хаммад Т., Эль-Каббани Ф., Бард И. // ФТТ. 1986. 28. С. 1375.
10. Vogt H., Zepf H.P., Ruppel W. // Ferroelectrics. 1981. 33. P. 53.

Поступила в редакцию
14.04.99

АСТРОНОМИЯ

УДК 521.135

ОБ УСТОЙЧИВОСТИ В НЕЛИНЕЙНОМ ПРИБЛИЖЕНИИ ТРЕУГОЛЬНЫХ ТОЧЕК ЛИБРАЦИИ В ПРОСТРАНСТВЕННОЙ ОГРАНИЧЕННОЙ ЭЛЛИПТИЧЕСКОЙ ФОТОГРАВИТАЦИОННОЙ ЗАДАЧЕ ТРЕХ ТЕЛ

А. Ю. Кочеткова

(ГАИШ)

Впервые в нелинейном приближении исследованы области устойчивости треугольных точек либрации в ограниченной эллиптической фотогравитационной задаче трех тел.

Введение

Устойчивость треугольных точек либрации в нелинейном приближении эллиптической пространственной задачи трех тел была исследована А. П. Маркеевым [1] для системы Солнце–Юпитер. В. В. Радзиевский [2] сформулировал фотогравитационную ограниченную задачу трех тел. В настоящей работе рассмотрена более общая задача.

Постановка задачи

Рассматриваются тела M_1 , M_2 и M_0 . Тело M_0 имеет бесконечно малую массу. Движение тел M_1 и M_2 определяется соотношением

$$r = p(1 + e \cos \nu)^{-1},$$

где r — расстояние между M_1 и M_2 , p — фокальный параметр, принимаемый за единицу длины,