

©1994

ТЕМПЕРАТУРНЫЙ ГИСТЕРЕЗИС ДИЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ ПРОНИЦАЕМОСТИ КРИСТАЛЛОВ $\text{Li}_2\text{Ge}_7\text{O}_{15}$

А. Ю. Кудзин, М. Д. Волнянский, А. К. Баин

Проведено исследование температурной зависимости диэлектрической проницаемости слабого сегнетоэлектрика $\text{Li}_2\text{Ge}_7\text{O}_{15}$. Обнаружено существенное уменьшение величины диэлектрической проницаемости при температуре сегнетоэлектрического фазового перехода ϵ_{max} в зависимости от направления изменения температуры (охлаждение, нагревание). Уменьшение ϵ_{max} при нагревании объясняется влиянием внутреннего электрического поля, образование которого связано с компенсацией поля спонтанной поляризации.

Гептагерманат лития $\text{Li}_2\text{Ge}_7\text{O}_{15}$ (ЛГО) имеет фазовый переход второго рода, переходя при $T_c = 283.5$ К из высокотемпературной параэлектрической фазы в низкотемпературную сегнетоэлектрическую [1-3]. Структура ЛГО выше T_c орторомбическая (псевдогексагональная). Пространственная группа в параэлектрической фазе $D_{2h}^{14} - Pbcn$ ($a = 7.406 \text{ \AA}$, $b = 16.696 \text{ \AA}$ и $c = 9.610 \text{ \AA}$; $b \sim \sqrt{3}c$), а в сегнетоэлектрической фазе $C_{2v}^5 - Pbc2_1$ [2]. Ниже T_c возникает малой величины спонтанная поляризация вдоль c -оси орторомбической системы. Диэлектрическая проницаемость вдоль c -оси показывает резкое возрастание вблизи T_c . Закон Кюри-Вейсса выполняется только в узкой температурной области вблизи T_c с малой величиной постоянной Кюри [3]. Таким образом, поскольку ЛГО принадлежит к слабым сегнетоэлектрикам, он должен иметь сильную нелинейность диэлектрических свойств. Эта высокая нелинейность ϵ может быть чувствительна как к внешним, так и внутренним электрическим полям.

Как было показано в [4], диэлектрическая проницаемость чувствительна к предыстории образца и для получения воспроизводимых результатов требовался длительный отжиг образцов при температуре, существенно превышающей T_c . Природа такого поведения ϵ пока не ясна. Целью настоящей работы является изучение причины аномалии ϵ при фазовом переходе. Известно, что диэлектрическая проницаемость зависит от технологии выращивания кристаллов и предыстории образцов.

1. Экспериментальные результаты.

Монокристаллы ЛГО, как номинально чистые, так и с примесями ионов Bi , Eu и Sr , были выращены методом Чохральского в обычной атмосфере с использованием резистивного нагревателя. Кристаллы

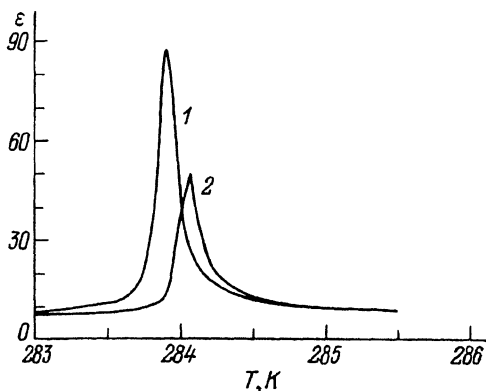


Рис. 1. Температурная зависимость диэлектрической проницаемости ϵ в $\text{Li}_2\text{Ge}_7\text{O}_{15}:0.7\% \text{Bi}$ на частоте 1 МГц при охлаждении (1) и нагревании (2).

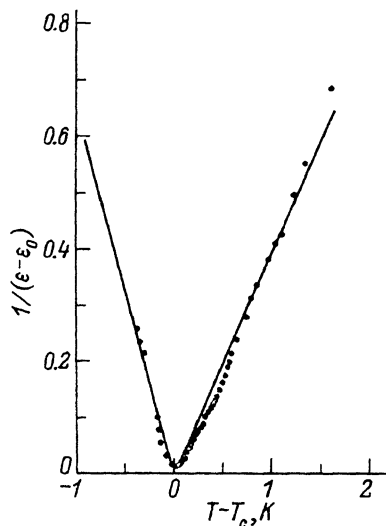


Рис. 2. Температурная зависимость обратной диэлектрической проницаемости вдоль C -оси в $\text{Li}_2\text{Ge}_7\text{O}_{15}:0.7\% \text{Bi}$ при охлаждении.

Сплошная линия показывает $\epsilon - \epsilon_0 = C(T - T_c)^{-1}$, где $\epsilon_0 = 7.1$, $T_c = 283.9 \text{ K}$ и $C = 2.6 \text{ K}$ выше T_c и $C = 1.3 \text{ K}$ ниже T_c .

$\text{Li}_2\text{Ge}_7\text{O}_{15}:\text{Bi}$ и $\text{Li}_2\text{Ge}_7\text{O}_{15}:\text{Eu}$ были бесцветные и полностью прозрачные, в то время как $\text{Li}_2\text{Ge}_7\text{O}_{15}:\text{Cr}$ были окрашены в зеленый цвет. Оси кристалла определялись с помощью как рентгеновского дифрактометра, так и поляризационного микроскопа. Образцы для диэлектрических измерений вырезались в виде плоских пластинок, на главные поверхности которых испарением в вакууме наносились серебряные электроды. Диэлектрическая проницаемость измерялась вдоль c -оси на частоте 1 МГц с помощью моста E7-12 в интервале температур от 298 до 273 К.

На рис. 1 показаны температурные зависимости ϵ кристаллов $\text{Li}_2\text{Ge}_7\text{O}_{15}:0.7\% \text{Bi}$, измеренные при охлаждении и нагреве образца. Как видно из этого рисунка, диэлектрическая проницаемость показывает отчетливый пик при T_c . Величина пика составляет около 90 при охлаждении и около 50 при нагревании. Выполнение закона Кюри-Вейсса для кристаллов $\text{Li}_2\text{Ge}_7\text{O}_{15}:0.7\% \text{Bi}$ показано на рис. 2, где ϵ_0 принято равным 7.1. Видно, что закон Кюри-Вейсса выполняется только в узкой температурной области вблизи T_c . Постоянная Кюри равна 2.6 К в парафазе и 1.3 в сегнетофазе. Характер поведения ϵ оказывается различным для величины ϵ_{max} , которая получена при охлаждении и нагревании образца. Относительное изменение $\Delta\epsilon_{\text{max}}/\epsilon_{\text{max}}$ около 30% и более. Результаты измерений температурных зависимостей ϵ для кристаллов ЛГО, допированных Bi и Eu почти такие же, как и для номинально чистых образцов, в то время как для $\text{Li}_2\text{Ge}_7\text{O}_{15}:\text{Cr}$ относительное изменение $\Delta\epsilon_{\text{max}}/\epsilon_{\text{max}}$ составляет около 16%.

Измерялись также зависимости $\epsilon(T)$ на частоте 1 МГц в присутствии постоянного электрического поля. При этом величина ϵ_{max} уменьшается с возрастанием постоянного электрического поля как при охлаждении, так и при нагревании образца, а относительное измене-

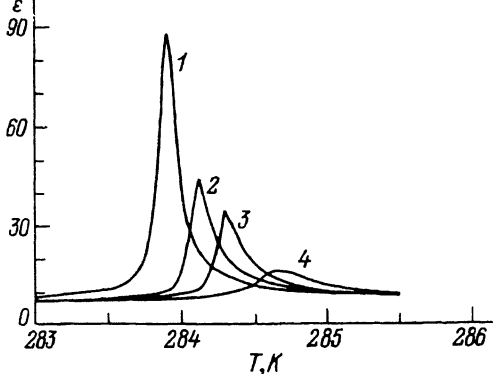


Рис. 3. Температурная зависимость диэлектрической проницаемости ϵ в $\text{Li}_2\text{Ge}_7\text{O}_{15}: 0.7\% \text{Bi}$ на частоте 1 МГц при охлаждении для различных значений постоянного электрического поля. $E = 0(1), 222(2), 444(3), 2000 \text{ В/см}(4)$.

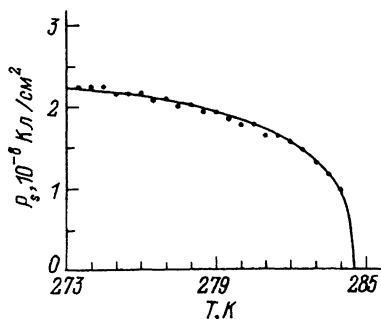


Рис. 4. Температурная зависимость спонтанной поляризации P_s в $\text{Li}_2\text{Ge}_7\text{O}_{15}: 0.7\% \text{Bi}$.

ние $\Delta\epsilon_{\text{max}}/\epsilon_{\text{max}}$ уменьшается с ростом E . На рис. 3 показаны температурные зависимости ϵ кристаллов $\text{Li}_2\text{Ge}_7\text{O}_{15}: 0.7\% \text{Bi}$, измеренные при охлаждении для различных значений E .

Спонтанная поляризация P_s и коэрцитивное поле E_c были определены по известной методике Сойера-Тауэра на частоте 50 Гц. Оказалось, что ни величина P_s , ни величина E_c не зависят от концентрации ионов висмута в $\text{Li}_2\text{Ge}_7\text{O}_{15}$ (в пределах измеренных концентраций). Температурная зависимость P_s кристаллов $\text{Li}_2\text{Ge}_7\text{O}_{15}: 0.7\% \text{Bi}$ показана на рис. 4. При нагревании спонтанная поляризация медленно уменьшается до $\sim 280 \text{ K}$, затем уменьшается быстрее и задуляется при T_c , не обнаруживая заметного скачка. На рис. 5 показана температурная зависимость коэрцитивного поля кристаллов $\text{Li}_2\text{Ge}_7\text{O}_{15}: 0.7\% \text{Bi}$. Оно уменьшается линейно при нагревании до $\sim 280 \text{ K}$, затем уменьшается быстрее и задуляется при T_c .

2. Обсуждение.

Как известно, доменная структура может оказывать влияние на диэлектрическую проницаемость по двум механизмам: 1) полидоменные кристаллы являются механически (через пьезоэлектрическую связь) зажатыми; 2) вклад в диэлектрическую проницаемость может давать смещение 180° доменных границ [6].

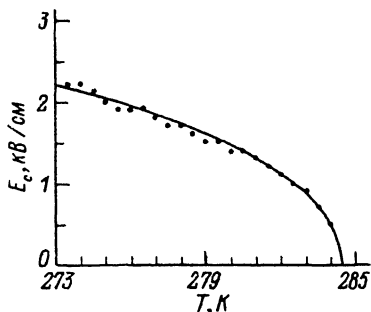


Рис. 5. Температурная зависимость коэрцитивного поля E_c в $\text{Li}_2\text{Ge}_7\text{O}_{15}: 0.7\% \text{Bi}$.

Связь между диэлектрическими проницаемостями механически свободного и зажатого состояний определяется соотношением [5]

$$\epsilon_3^\epsilon - \epsilon_3^\sigma = -d_{33}^2 c_{33}^E (T = \text{const}),$$

где ϵ_3^ϵ — диэлектрическая проницаемость механически зажатого состояния, ϵ_3^σ — диэлектрическая проницаемость механически свободного состояния, d_{33} — пьезомодуль, c_{33}^E — модуль упругости при постоянном электрическом поле. Это должно приводить к уменьшению ϵ в полидоменном кристалле. Однако оценка показывает, что вклад этого механизма недостаточен для объяснения различий в поведении ϵ_{max} .

Кристаллы ЛГО становятся полидоменными вблизи T_c при нагревании образца. После нагрева образца только 1–2 К выше T_c и при последующем охлаждении через T_c наблюдается очень малая величина $\Delta\epsilon_{\text{max}}$, хотя кристалл ЛГО полидоменный. Поэтому, очевидно, нет связи гистерезиса ϵ с доменной структурой.

Имеется другой механизм изменения диэлектрической проницаемости. Кристаллы ЛГО имеют малую величину P_s , которая приводит к сильной диэлектрической нелинейности. Известно [7], что относительно слабое внешнее электрическое поле приводит к заметному уменьшению ϵ_{max} .

Экспериментально показано [8], что кристаллы ЛГО являются монодоменными при температуре $T_c - 10$ К. Компенсация поля E_p , связанного с P_s , может происходить путем перераспределения зарядов внутри кристалла. Этот объемный заряд создает электрическое поле внутри кристалла, которое компенсирует поле E_p . Можно предположить, что это поле пространственного заряда является достаточно стабильным (электретное состояние). В таком случае уменьшение ϵ_{max} в процессе нагревания образца может быть связано с влиянием внутреннего поля электрета. Если мы предполагаем, что влияние внешнего и внутреннего электрических полей одинаково, то поле электрета ~ 160 В/см.

Последовательное нагревание и охлаждение образца от температур 293, 289.25, 285.5 и 284.5 К показывает, что величина ϵ_{max} уменьшается последовательно при охлаждении, но остается постоянной в процессе нагревания. Это подтверждает существование внутреннего электрического поля в образце в течение процесса нагревания образца.

Список литературы

- [1] Haussuhl S., Wallrafen F., Recher K., Eckstein J. // Z.Kristallogr. 1980. V. 153. P. 329.
- [2] Vollenkle H., Wittman A., Nowotny H. // Monatsh. Chemie. 1970. V. 101. P. 46.
- [3] Terauchi H., Iida S., Nishihata Y., Wada M., Sawada S., Ishibashi Y. // J. Phys. Soc. Jpn. 1983. V. 52. P. 2312.
- [4] Wada M., Ishibashi Y. // J. Phys. Soc. Jpn. 1983. V. 52. P. 193.
- [5] Nye J.F. Physical Properties of Crystals. Oxford, Clarendon press, 1957. 385 p.
- [6] Nakamura E., Ushio S., Abe K. // J. Phys. Soc. Jpn. 1984. V. 53. P. 403.
- [7] Холоденко Л.П. Термодинамическая теория сегнетоэлектриков типа титаната бария. Рига, 1971. 227 с.
- [8] Volnyanskii M.D., Kudzin A.Yu., Shvets T.V. // ISED-2. 7–12 July 1992. Abstracts. Nantes, 1992. P. 108.