

высоким. Кроме того, наши исследования подтверждают тот факт, что именно вакансии играют наиболее существенную роль в изменении рода фазового перехода Вервея.

### Список литературы

- [1] Gmelin E., Zenge N., Kronmüller H. // Phys. St. Sol. (a). 1983. V. 79. P. 465—475.
- [2] Merceron T., Forte M., Brabers V. A. M., Krishnan R. // J. Magn. and Magn. Mat. 1986. V. 54—57. P. 909—910.
- [3] Brabers V. A. M., Hendriks J. H. // J. Magn. and Magn. Mat. 1982. V. 26. P. 300—303.
- [4] Shepherd I. P., Aragon R., Kvenitzer J. W., Honig J. M. // Phys. Rev. B. 1985. V. 32. N 3. P. 1818—1819.
- [5] Аксенова Е. Ю., Аринкина Е. Л., Мамалуй Ю. А. // УФЖ. 1983. Т. 28. № 5. С. 704—707.
- [6] Аксенова Е. Ю., Горбач В. Н., Мамалуй Ю. А. // Материалы VI Всес. совещ. по термодинамике и технологии ферритов. 1988. С. 36.

Харьковский институт  
инженеров городского хозяйства

Поступило в Редакцию  
20 февраля 1990 г.

© Физика твердого тела, том 32, № 9, 1990  
Solid State Physics, vol. 32, N 9, 1990

## ТЕПЛОВЫЕ СВОЙСТВА СЛАБОПОЛЯРНОГО СЕГНЕТОЭЛЕКТРИКА

### $\text{Li}_2\text{Ge}_7\text{O}_{15}$

Б. А. Струков, М. Ю. Кожевников, Е. Л. Соркин,  
М. Д. Волнянский

Проблема описания свойств сегнетоэлектрических кристаллов в области фазового перехода II рода вновь привлекает внимание в связи с обнаружением слабополярных сегнетоэлектриков, обладающих рядом специфических особенностей. Среди них сравнительно малая величина спонтанной поляризации и выполнимость закона Кюри—Вейсса лишь в ближайшей окрестности точек фазового перехода. Малость эффективного заряда мягкой моды может привести к тому, что диполь-дипольное взаимодействие также оказывается весьма слабым и играет существенную роль только в окрестности  $T_c$  [1]. В связи с этим в критическом поведении термодинамических параметров можно ожидать существенных отличий от хорошо исследованных сегнетоэлектриков типа ТТС [2] в сторону усиления флуктуационных эффектов, некоторые проявления которых наблюдались ранее для акустических аномалий в кристаллах TSCC [1].

В данной работе приводятся результаты исследования температурной зависимости теплоемкости кристаллов гептагерманата лития  $\text{Li}_2\text{Ge}_7\text{O}_{15}$  (ГГЛ), который можно отнести к слабополярным сегнетоэлектрикам [3, 4]. При  $T_c = 283.5$  К в этом кристалле возникает спонтанная поляризация вдоль оси  $c$  орторомбического кристалла (симметрия  $D_{2h}^{11}$ ), причем величина  $P_{\max} = 0.03 \cdot 10^{-6}$  Кл/см<sup>2</sup>, константа Кюри—Вейсса  $C_{К-В} = 4.6$  К и  $(\epsilon - \epsilon_0)^{-1} \sim T - T_c$  только в узком интервале температур  $\sim 3.5$  К [4].

В работе [4] наблюдалась также аномалия тепловых свойств кристалла ГГЛ по данным дифференциального термического анализа.  $\lambda$ -подобная температурная зависимость сигнала ДТА свидетельствовала о наличии значительной аномалии теплоемкости.

Для измерения теплоемкости в интервале 7—360 К мы использовали компьютеризованный низкотемпературный адиабатический калориметр, работающий на базе ЭВМ ДВК-3 [5]. Образец кристалла диаметром 8 и высотой 13 мм помещался в строго адиабатические условия со стабильностью не хуже 1 мК при нагревании и выравнивании температуры.

Величина калориметрической ступени составляла  $0.5 \div 1.0$  К вдали и  $\sim 0.1$  К вблизи точки фазового перехода. Вблизи  $T_c$  погрешность измерений составляла  $\sim 0.2$  %.

На рис. 1 представлена температурная зависимость теплоемкости кристалла ГГЛ в интервале температур 240—315 К. Видно, что в области фазового перехода со стороны низкотемпературной фазы наблюдается

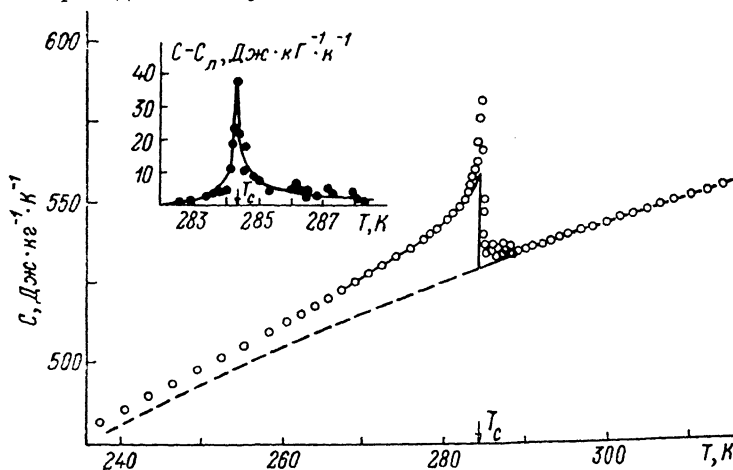


Рис. 1. Температурная зависимость удельной теплоемкости кристалла ГГЛ в интервале температур 240—315 К.

заметный рост теплоемкости: при  $T_c = 284.3$  К во всех сериях измерений наблюдался резкий скачок теплоемкости от 580 до 540 Дж·кг<sup>-1</sup>·К<sup>-1</sup> на температурном интервале порядка 0.3 К, свидетельствующий об отсутствии характерного для сильно дефектных кристаллов размытия фазового перехода. Штриховая линия на рис. 1 — температурная зависимость решеточной теплоемкости ГГЛ, полученная путем аппроксимации полиномом  $C_{\text{реш}} = AT^5 + BT^4 + CT^3 + DT^2 + ET + F$ , где  $A = 0.2476276$ ,  $B =$

$= -6.424421$ ,  $C = 66.53559$ ,  $D =$   
 $= -344.1567$ ,  $E = 890.7160$ ,  $F =$   
 $= -919.3938$  (в ед. СИ). Значения теплоемкости, даваемые полиномом вне аномалии в интервале от 100 до 220 К и от 310 до 360 К, совпадают с экспериментальными точками с точностью 0.05 %.

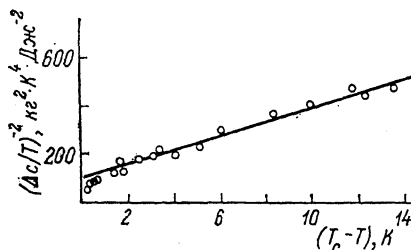


Рис. 2. Зависимость  $(\Delta C/T)^{-2}$  от  $(T_c - T)$  для кристалла ГГЛ.

Видно, что выше  $T_c$  имеется область температур  $\sim 3.5$  К, где теплоемкость имеет величину, превышающую решеточные значения; при  $(T - T_c) > 4$  К экспериментальные значения теплоемкости совпадают с решеточными в пределах 0.1 %. Естественно предположить, что температурный интервал в сегнетоэлектрической фазе, где имеется аномальная часть теплоемкости, связанная, возможно, с флуктуациями параметра порядка, имеет также протяженность примерно 2—4 К. В этом случае избыточную теплоемкость, которая может быть выделена в температурной области 230—284.3 К, можно оценить в рамках теории Ландау. Эта часть теплоемкости при  $T < T_c$  может быть представлена как

$$\left( \frac{C_{\text{эксп}} - C_{\text{реш}}}{T} \right)^{-2} = \frac{4\beta^2}{\alpha^4} - \frac{16\gamma}{\alpha^2} (T - T_c), \quad (1)$$

где  $C_{\text{эксп}}$  — полученные значения теплоемкости;  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$  — коэффициенты разложения термодинамического потенциала кристалла.

На рис. 2 представлена зависимость  $(\Delta C/T)^{-2}$  от  $T - T_c$ . Видно, что она является линейной в довольно широком интервале температур 269—282 К. Параметры соответствующей прямой в результате определения по методу наименьших квадратов оказались равными  $[(C_{\text{эксп}} - C_{\text{реш}})/T]^{-2} = 98.2 + 28.4 (T_c - T)$  (в ед. СИ). Вместе с тем из рис. 2 видно, что вблизи  $T_c$  экспериментальные точки систематически отклоняются вниз от прямой, что свидетельствует о более высоких значениях теплоемкости, чем это следует из теории Ландау и соотношения (1). Полученные результаты дают возможность вычислить коэффициенты разложения Ландау:  $\alpha = 2.73 \text{ К}^{-1}$ ,  $\beta = 8.74 \cdot 10^{-2}$ ,  $\gamma = 2.02 \cdot 10^{-6}$  (ед. СГС) (величина  $\alpha$  была определена по результатам измерений диэлектрической проницаемости, выполненных в [4]). По этим данным часть температурной зависимости теплоемкости кристалла ГГЛ, которая может быть соотнесена с теорией Ландау, была рассчитана до точки фазового перехода (рис. 1, сплошная линия).

Таким образом, есть основания полагать, что в несимметричной фазе вблизи  $T_c$  имеется существенный дополнительный вклад в теплоемкость. Обнаруженные отклонения от теории Ландау, которые могут быть связаны либо с флуктуациями параметра порядка, либо с влиянием на теплоемкость дефектной структуры кристалла [6], представлены на вставке к рис. 1. Отметим, что, хотя значения теплоемкости кристалла в непосредственной близости к  $T_c$  были весьма высоки, наблюдаемый в среднем воспроизводимый разброс экспериментальных точек относительно сглаженной кривой, выходящий за рамки гарантированной точности измерений, свидетельствует об определенной неоднородности кристалла. По этой причине определение аналитической формы температурной зависимости дополнительного вклада в теплоемкость не представилось возможным. Вместе с тем нельзя не отметить сходства полученной нами температурной зависимости теплоемкости кристалла ГГЛ с известными результатами для кристалла TSCC [7], также относящегося к слабополярным сегнетоэлектрикам, для которого авторы нашли логарифмический закон роста теплоемкости вблизи  $T_c$ .

В заключение отметим, что общая избыточная энтропия фазового перехода кристалла ГГЛ, полученная интегрированием аномалии теплоемкости, составляет  $\Delta S = 1.0 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$ , что свидетельствует о том, что этот фазовый переход можно отнести к типу смещения.

#### Список литературы

- [1] Смоленский Г. А., Синий И. Г., Таганцев А. К., Прохорова С. Д., Миквабия В. Д., Вьяндш В. // ЖЭТФ. 1985. Т. 88. С. 1020—1028.
- [2] Струков Б. А., Леванюк А. П. Физические основы сегнетоэлектрических явлений в кристаллах. М., 1983. С. 78.
- [3] Wada M., Sawada A., Ishibashi Y. // J. Phys. Soc. Jpn. 1981. V. 50. N 6. P. 1811—1812.
- [4] Wada M., Ishibashi Y. // J. Phys. Soc. Jpn. 1983. V. 52. N 1. P. 193—199.
- [5] Малышев В. М., Мильнер Г. А., Соркин Е. Л., Шибакин В. Ф. // ПТЭ. 1985. № 2. С. 117—122.
- [6] Леванюк А. П., Осипов А. В., Сягов А. С., Собянин А. А. // ЖЭТФ. 1979. Т. 76. С. 345—348.
- [7] Tello M. J., Perez-Jubindo M. A., Lopez-Echarri A., Socias C. // Sol. St. Comm. 1984. V. 50. N 11. P. 957—959.

Московский государственный университет  
им. М. В. Ломоносова

Поступило в Редакцию  
20 февраля 1990 г.