

Монокристаллы трихлоркадмата цезия были получены нами в вертикальной трубчатой печи по методу Бриджмена—Стокбаргера. Для их идентификации были сняты порошковые диаграммы на рентгеновском дифрактометре ДРОН-2. Результаты обработки рентгенограмм (структура и параметры решетки) хорошо совпадают с опубликованными ранее данными [3-5].

Образец для исследования теплоемкости представлял собой монокристалл цилиндрической формы диаметром 12, высотой 23 мм и массой 9.74×10^{-3} кг. Измерения удельной теплоемкости проводились через 5—10 К по методике, описанной в [6].

Дилатометрические измерения проводились на кварцевом дилатометре чувствительностью $5 \cdot 10^{-9}$ м. Температурный шаг составлял $\Delta T = 10$ К. Использовались монокристаллические образцы в виде прямоугольных параллелепипедов $5 \times 5 \times 8$ мм. Ребра параллелепипедов были ориентированы вдоль кристаллографических осей кристалла рентгеновским методом с точностью $\pm 0.5^\circ$. Относительное удлинение $\Delta l/l_0$ измерялось вдоль каждого из ребер.

На рисунке приведены температурные зависимости удельной теплоемкости C_p (1), дебаевской характеристической температуры Θ (2), относительного удлинения $\Delta l/l_0$ и температурного коэффициента линейного расширения α (K^{-1}) вдоль осей a (3), b (4), c (5), причем начало отсчета ($\Delta l = 0$) для кривой относительного удлинения соответствует температуре жидкого азота (77 К). Видно, что Θ начинает снижаться с повышением температуры выше 220 К, величина α вдоль осей a и b приблизительно одинакова, что и должно иметь место для гексагональной решетки, тогда как вдоль оси c она меньше примерно в два раза и практически линейно изменяется от 10 до 20 K^{-1} .

Список литературы

- [1] Marsh K. I. // J. Mater. Sci. 1979. V. 14. N 9. P. 2157—2163.
- [2] Cheng G. C., Elwell D. // J. Acta Cryst. Growth. 1987. V. 83. N 1. P. 44—46.
- [3] Siegel S., Gebert E. // J. Acta Cryst. Growth. 1984. V. 17. N 6. P. 790.
- [4] Moeller Chr. K. // Acta Chem. Scand. 1979. V. A31. N 8. P. 669—672.
- [5] Ahn K. S., Karaza R. A., Elwell D., Feigelson R. S. // J. Cryst. Growth. 1980. V. 50. N. 14. P. 775—778.
- [6] Сирота Н. И., Гавалешко, Н. П., Новикова В. В., Новиков А. В., Паранчич С. Ю. // ФТТ. 1988. Т. 30. № 4. С. 1237—1240.

Киевский государственный университет
им. Т. Г. Шевченко

Поступило в Редакцию
25 апреля 1990 г.

УДК 537.226.4; 538.956

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

СЕГНЕТОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МОНОКРИСТАЛЛОВ $LiNaGe_4O_9$

М. Д. Волнянский, А. Ю. Кудзин

В системе твердых растворов $Li_{2-x}Na_xGe_4O_9$ предельное соединение литий—натрий тетрагерманат $LiNaGe_4O_9$ при комнатной температуре имеет орторомбическую элементарную ячейку ($Pcca - D_{2h}^8$). Она содержит 4 формульные единицы и имеет параметры: $a = 9.31$, $b = 4.68$ и $c = 15.88 \text{ \AA}$ [1]. Исследование диэлектрических свойств этого соединения [2] показало, что при температуре 112.7 К происходит сегнетоэлектрический (СЭ) фазовый переход (ФП). В районе ФП авторы [2] наблюдали низкочастотную диэлектрическую дисперсию (около 1 кГц), которая связывается ими с кри-

тическим замедлением процесса релаксации поляризации. В [3, 4] указывается, что в случае частот измерительного поля выше частоты, при которой наблюдается «дисперсионный» минимум ϵ' (ω), пик ϵ'' в окрестности T_c начинает сдвигаться в область более высоких температур. Таким же поведением характеризуется и ϵ'' . Однако, по данным [2], не наблюдается смещения пиков ϵ' и ϵ'' в сторону высоких температур с увеличением частоты измерительного поля. В связи с этим представляется интересным продолжить исследования сегнетоэлектрических свойств $\text{LiNaGe}_4\text{O}_9$.

Монокристаллы $\text{LiNaGe}_4\text{O}_9$ были выращены в воздухе методом Чохральского с использованием нагревателя сопротивления. Получены прозрачные, бесцветные монокристаллические булы с размерами до 15 мм в диа-

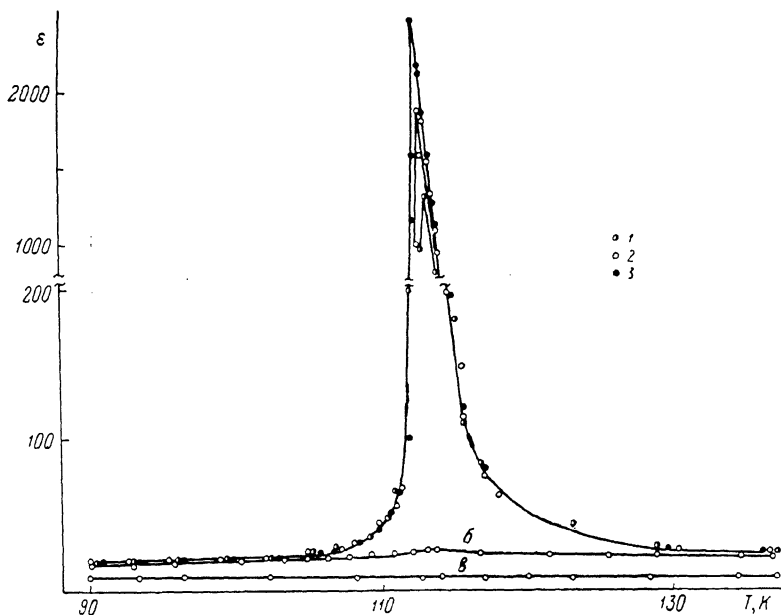


Рис. 1. Зависимости $\epsilon(T)$ кристаллов $\text{LiNaGe}_4\text{O}_9$ вдоль главных кристаллографических направлений для измерительных частот 200 Гц (1) и 1 (2), 50 кГц (3).

а — направление [100], б — [010], в — [001].

метре и до 40 мм длиной. После рентгеновской ориентации (с точностью до 30') из них вырезались прямоугольные пластинки с главными поверхностями, перпендикулярными основным кристаллографическим направлениям. Площади этих поверхностей $\sim 0.7 \text{ см}^2$. После шлифовки образцов (последний шлифпорошок 5 мкм) на главные поверхности испарением в вакууме наносились электроды: тонкий адгезионный слой хрома и основной серебряный.

Измерение температурных зависимостей диэлектрической проницаемости ϵ кристаллов $\text{LiNaGe}_4\text{O}_9$ проводилось мостовым методом в диапазоне частот 200 Гц—50 кГц с использованием моста Е8-2 и резонансным методом на частоте ~ 700 кГц с использованием измерителя L и C высокочастотного Е7-9. Переполяризация $\text{LiNaGe}_4\text{O}_9$ в синусоидальном поле наблюдалась по известной методике, предложенной Сойером и Тауэром на частоте 50 Гц. Получены насыщенные симметричные петли диэлектрического гистерезиса, имеющие форму, близкую к прямоугольной, по которым определялись величины спонтанной поляризации P_s и коэрцитивного поля E_c исследуемых образцов. При температуре 110 К $P_s = 0.24 \cdot 10^{-6} \text{ Кл} \cdot \text{см}^{-2}$, $E_c = 2 \cdot 10^3 \text{ В} \cdot \text{см}^{-1}$, что достаточно близко к соответствующим данным [2].

Температурные зависимости диэлектрической проницаемости кристаллов $\text{LiNaGe}_4\text{O}_9$ измерялись в направлениях [100], [010] и [001] (по кристаллографической установке, принятой в [1]) на частотах 200 Гц, 1, 10, 50

и 700 кГц (рис. 1). Как видно из этого рисунка, аномалия ϵ вблизи температуры СЭ ФП наблюдается только для образцов с главной поверхностью, перпендикулярной направлению [100]. Для направления [010] наблюдается очень слабое (по сравнению с [100]) возрастание ϵ вблизи СЭ ФП, а в направлении [001] ϵ практически не изменяется с температурой в исследованном интервале. Эти результаты согласуются с данными [2]. Однако измерения $\epsilon(T)$ в направлении [100], проведенные на указанных выше частотах, не выявили низкочастотной дисперсии диэлектрической проницаемости, о которой сообщалось в [2]. Кривые $\epsilon(T)$, измеренные на разных частотах, совпадали по характеру аномалии ϵ . Они отличались только величиной ϵ в пике, которая изменялась от 1100 до 2500.

Для этих измерений были построены зависимости $(\epsilon - \epsilon_0)^{-1} = f(T - T_c)$, отражающие выполнение закона Кюри—Вейсса. Оказалось, что в кристаллах $\text{LiNaGe}_4\text{O}_9$ этот закон выполняется в интервале температур до 15 К

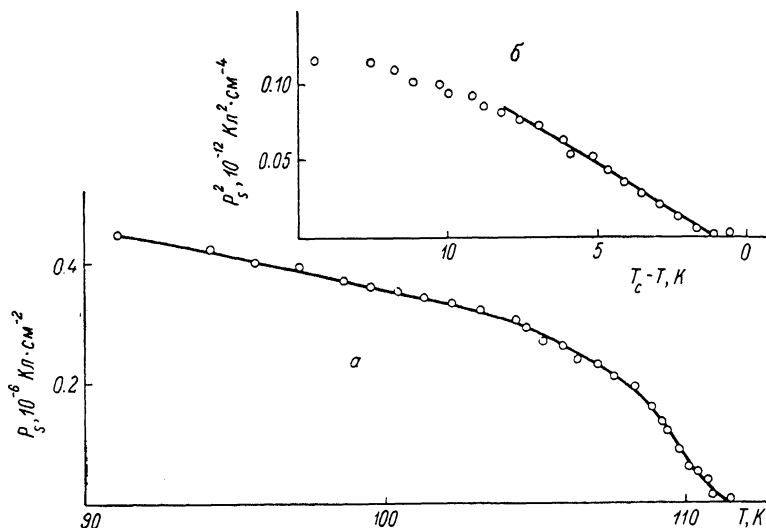


Рис. 2. Температурные зависимости спонтанной поляризации кристаллов $\text{LiNaGe}_4\text{O}_9$. $P_s = f(T)$ (а), $P_s^2 = f(T_c - T)$ (б).

выше T_c и до 10 К ниже T_c . Постоянная Кюри в парафазе ~ 230 К, в сегнетофазе $\sim (-60$ К). «Закон двойки» в этих кристаллах не выполняется.

С целью выяснения рода СЭ ФП в кристаллах $\text{LiNaGe}_4\text{O}_9$ были измерены температурные зависимости P_s (рис. 2, а). При нагревании в сегнетофазе P_s слабо уменьшается до ~ 100 К, затем спадает более быстро и плавно, без скачка, достигает нуля в районе ФП. Такое поведение $P_s(T)$ указывает на СЭ ФП второго рода в кристаллах $\text{LiNaGe}_4\text{O}_9$. Отличительным признаком СЭ ФП второго рода является выполнение соотношения [3]

$$P_s = \pm (-A(T - T_c)/2B)^{1/2}, \quad (1)$$

где A, B — коэффициенты при P^2 и P^4 соответственно в известном разложении термодинамического потенциала по степеням поляризации для одноосного сегнетоэлектрика. Зависимость $P_s^2 = f(T_c - T)$ для $\text{LiNaGe}_4\text{O}_9$ представлена на рис. 2, б. Из этого рисунка видно, что в интервале температур ~ 8 К в сегнетофазе вблизи T_c экспериментальные точки достаточно хорошо ложатся на прямую. При помощи (1) и выражения для закона Кюри—Вейсса была рассчитана величина B , равная $\simeq -9.5 \cdot 10^{-10}$ ед. СГСЭ.

Кристаллы $\text{LiNaGe}_4\text{O}_9$ и $\text{Li}_2\text{Ge}_7\text{O}_{15}$ относятся к двойной системе $\text{Li}_2\text{O} - \text{GeO}_2$. В неполярной фазе оба соединения имеют centrosymmetric точечную группу mmm , которая в полярной фазе преобразуется в $mm2$. Однако если $\text{Li}_2\text{Ge}_7\text{O}_{15}$ относится к слабым сегнетоэлектрикам [5], то исследование диэлектрических свойств кристаллов $\text{LiNaGe}_4\text{O}_9$ показывает,

что по величинам: постоянной Кюри, спонтанной поляризации, коэффициента при P^4 это соединение можно отнести к группе сегнетоэлектрических кристаллов, к которой принадлежит, например, триглицинсульфат.

Список литературы

- [1] Vollenkle H., Wittman A., Nowotny H. // *Monatsh. Chem.* 1969. V. 100. N 1. P. 79—90.
 [2] Wada M., Shibata M., Sawada A., Ishibashi Y. // *J. Phys. Soc. Jap.* 1983. V. 52. N 9. P. 2981—2982.
 [3] Блинц Р., Жекш Б. Сегнетоэлектрики и антисегнетоэлектрики. Динамика решетки. М.: Мир, 1975. С. 398.
 [4] Сонин А. С., Струков Б. А. Введение в сегнетоэлектричество. М.: Высшая школа, 1970. С. 271.
 [5] Таганцев А. К. // *Письма в ЖЭТФ.* 1987. Т. 45. № 7. С. 351—355.

Днепропетровский государственный университет
 им. 300-летия воссоединения Украины с Россией

Поступило в Редакцию
 26 апреля 1990 г.

УДК 537.312.62

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

МИКРОТВЕРДОСТЬ МОНОКРИСТАЛЛОВ РАЗЛИЧНЫХ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫХ СВЕРХПРОВОДНИКОВ

Т. С. Орлова, Б. И. Смирнов, В. В. Шпейзман

После открытия высокотемпературных сверхпроводников (ВТСП) началось интенсивное исследование их различных свойств, включая и механические. Поскольку монокристаллы ВТСП обычно получают очень малых размеров, их механические свойства изучаются путем измерения микротвердости. Большинство имеющихся данных по микроиндентированию получены на иттриевых (Y—Ba—Cu—O) ВТСП [1—4]. В [5] микротвердость измерена также для ряда монокристаллов редкоземельных купратов системы 1—2—3. В то же время, естественно, пред-

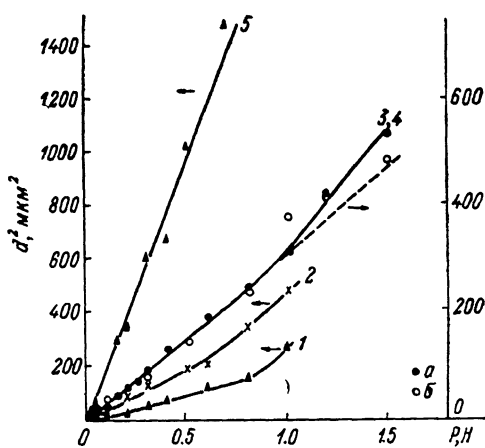


Рис. 1. Зависимость квадрата диагонали отпечатка d^2 от нагрузки на индентор.

1 — $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ ($T_c \approx 65$ К), 2 — $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ ($T_c \approx 90$ К), 3 — $(La_{1-x}Sr_x)_2CuO_4$ (а), 4 — La_2CuO_4 (б), 5 — $Bi_2Sr_2CaCu_2O_{8+x}$.

ставляет интерес сопоставление результатов исследований на ВТСП монокристаллах различных систем. Нами изучена микротвердость ВТСП монокристаллов систем La—Sr—Cu—O, Y—Ba—Cu—O и Bi—Sr—Ca—Cu—O.

Исследовались монокристаллы, полученные в процессе спонтанной кристаллизации из расплава. Образцы имели естественную огранку {100} и размеры в плоскости (001) порядка 1×1 и 0.3 мм вдоль оси [001].

Измерения микротвердости производились на грани (001) при комнатной температуре на воздухе на приборе ПМТ-3 со стандартным алмазным индентором. Минимальная нагрузка на индентор $P=0.02$ Н, максималь-