

ИССЛЕДОВАНИЕ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИХ СВОЙСТВ КРИСТАЛЛОВ (Li_{1-x}Na_x)₂Ge₇O₁₅

М. Д. Волнянский, А. Ю. Кудзин, Т. В. Швец

Двойная система Li₂O—GeO₂ рассмотрена в работе [1]. В этой системе образуется ряд соединений: Li₂GeO₃, Li₂Ge₂O₅, Li₂Ge₄O₉, Li₂Ge₇O₁₅, Li₄GeO₄, Li₆Ge₂O₇. К настоящему времени методом Чохральского выращены пьезоэлектрические монокристаллы метагерманата лития Li₂GeO₃ и изучены их свойства [2], а также относительно недавно получены объемные монокристаллы гептагерманата лития Li₂Ge₇O₁₅, принадлежащие к классу слабополярных сегнетоэлектриков с температурой фазового перехода (ФП) 283.5 К [3]. Эти два кристалла, а также соединение Li₂Ge₄O₉ кристаллизуются в решетку одной сингонии — орторомбическую. Система Li₂Ge₄O₉—Na₂Ge₄O₉ изучена в [4], и показано, что образуется ограниченный ряд твердых растворов с предельным составом LiNa(Ge₄O₉), кристаллизующихся также в орторомбическую сингонию.

В данном сообщении приводятся результаты исследований по выращиванию твердых растворов (Li_{1-x}Na_x)₂Ge₇O₁₅ и изучению их диэлектрических свойств. Для получения монокристаллов использовался метод Чохральского с применением нагревателя сопротивления и обычной атмосферы в соответствии с методикой выращивания кристаллов Li₂Ge₇O₁₅, описанной в [5]. Содержание Na (x) изменялось в исходной шихте от 0 до 0.3. Были получены кристаллы состава (Li_{1-x}Na_x)₂Ge₇O₁₅, качество и размеры которых существенно зависели от содержания Na в исходной шихте. При $x < 0.1$ выращены кристаллы хорошего оптического качества, длиной до 40 мм, сечением до 15 мм. В некоторых булях наблюдались визуально небольшие неоднородности в виде включений молочного цвета в верхней части були и иногда в периферической части кристалла. Дальнейшее увеличение содержания Na приводит к снижению качества кристаллов. Огранка кристаллов ухудшается, наблюдаются большие непрозрачные включения оранжевого цвета, возрастают внутренние механические напряжения, приводящие в ряде случаев к появлению трещин в буле. При содержании Na в исходной шихте более 0.25 не удалось вырастить монокристаллы или монокристаллические блоки с размерами, достаточными для приготовления образцов. Опыты с шихтой, содержащей $x=0.3, 0.4$ и 0.5 , показали, что на затравочном кристалле и в тигле кристаллизуется неоднородная система. Возможно, при большом содержании Na расплав распадается на два соединения: GeO₂ и LiNaGe₄O₉.

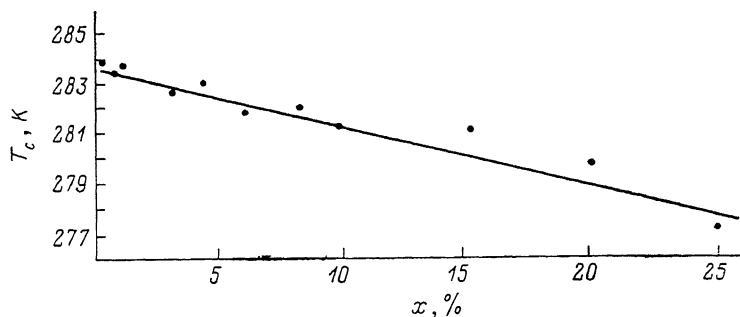
После рентгеновской ориентации кристаллов были приготовлены образцы для измерения температурных зависимостей диэлектрической проницаемости ϵ кристаллов (Li_{1-x}Na_x)₂Ge₇O₁₅. Использовались z -срезы, т. е. ϵ измерялась вдоль направления возникновения спонтанной поляризации. Методика приготовления образцов и проведения измерений $\epsilon(T)$ аналогична описанной в [6].

Полученные зависимости $\epsilon(T)$ кристаллов состава (Li_{1-x}Na_x)₂Ge₇O₁₅ для $0 < x \leq 0.25$ в целом характеризуются следующим. С ростом концентрации Na не наблюдается расширения температур области ФП. Температурный интервал аномального изменения ϵ остается в пределах 1—2 К, т. е. такой же, как и в «чистом» Li₂Ge₇O₁₅. В то же время на некоторых из исследованных образцов с содержанием Na 0.06, 0.1 и 0.25 наблюдались «двугорбые» пики на расстоянии друг от друга 0.1—0.2 К без расширения температурного интервала аномалии ϵ . Можно предположить, что это связано с макронесовершенствами кристаллической решетки этих образцов, например блочной структурой.

Величина ε в точке ФП (ε_{\max}) в среднем при $0 < x \leq 0.1$ больше, чем в «чистых» кристаллах $\text{Li}_2\text{Ge}_7\text{O}_{15}$, и лежит в интервале 100–170. При увеличении содержания Na ($0.1 < x \leq 0.25$) снижается ε_{\max} до ~ 30 в предельном составе.

Считая температуру, соответствующую ε_{\max} , за температуру ФП, можно построить зависимость $T_c(x)$ (см. рисунок). Из этого рисунка видно, что T_c от концентрации Na смещается в сторону низких температур. Характер этой зависимости с достаточной погрешностью можно описать прямой линией. Зависимость T_c от концентрации Na довольно слабая. Так, 25%-ное замещение Li приводит к понижению температуры ФП только на 6 К. С другой стороны, введение небольшого количества Na (до 4 %) либо не изменяет T_c , либо даже несколько (~ 0.5 К) повышает ее.

Величина ε_{\max} для данного образца $\text{Li}_2\text{Ge}_7\text{O}_{15}$ зависит от его предыстории. При прямом ходе (охлаждении) образца, не находившегося в сегнетофазе, величина ε_{\max} на 20–50 % выше, чем при повторных измерениях



Зависимость температуры фазового перехода кристаллов $(\text{Li}_{1-x}\text{Na}_x)_2\text{Ge}_7\text{O}_{15}$ от концентрации Na в исходной шихте.

при охлаждении. Особенно ярко это проявилось на некоторых образцах с 3%-ным содержанием Na, где при первом прямом ходе наблюдалось значение $\varepsilon_{\max} \approx 360$. Повторные прямые ходы тоже давали достаточно высокое (~ 200) значение ε_{\max} . Прогрев образца до 550 К и выдержка в течение короткого промежутка времени не привели образец в исходное состояние. Выдержка кристалла при комнатной температуре в течение нескольких суток существенно повышает ε_{\max} , однако в состояние, которое образец имел после выращивания, он не переходит. Повторяемость результатов при этом плохая. С другой стороны, сравнивая прямой и обратный ходы $\varepsilon(T)$, можно сделать вывод, что наблюдается небольшой гистерезис T_c . При нагревании T_c смещается в сторону высоких температур на 0.05–0.1 К. Хотя такая малая величина T_c лежит в пределах ошибки определения температуры образца и может быть связана, например, с отставанием температуры образца от температуры спая термопары, при обратном ходе (нагревании из сегнетофазы) значения ε ложатся ниже в сегнетофазе, чем при прямом ходе, и значение ε_{\max} ниже. В парафазе значения ε (после ε_{\max}) практически совпадают. При охлаждении кристалла до температур ниже сегнетоэлектрического ФП изменяется симметрия в кристаллической решетке $\text{Li}_2\text{Ge}_7\text{O}_{15}$. Пространственная группа симметрии $Pbcn$ переходит в $Pbc2_1$. При этом возможно изменение дефектной структуры кристалла, которое релаксирует в течение длительного периода времени. Природа такого поведения неясна и требует дополнительных диэлектрических и структурных исследований.

Отметим, что изовалентное замещение ионов Li^{1+} ионами Na^{1+} приводит к относительно слабому смещению T_c по сравнению, например, с эффектом замещения ионов Ge^{4+} ионами Si^{4+} . В [6] показано, что введение 1 % Si смещает T_c почти на 10 К в сторону низких температур. Отмечается, что низкочастотная динамика решетки обусловлена трансляционными колебаниями германиевых тетраэдров и битетраэдров в кристаллах $\text{Li}_2\text{Ge}_7\text{O}_{15}$. Замещение ионов Ge^{4+} ионами Si^{4+} приводит к пере-

нормировке частоты соответствующих колебаний, дающих вклад в мягкую моду, и к сдвигу сегнетоэлектрического ФП.

Слабое влияние замещения ионов Li^{1+} на Na^{1+} (в соединении $(\text{Li}_{0.75}\text{Na}_{0.25})_2\text{Ge}_7\text{O}_{15}$, T_c смещается только на 6 К) указывает, что колебания решетки, в которых принимают участие ионы Li^{1+} , лишь косвенно связаны с мягкой модой, ответственной за сегнетоэлектрический ФП.

Л и т е р а т у р а

- [1] Murthy M. K. J. Jp. J. Am. Ceram. Soc., 1964, vol. 47, N 2, p. 328—331.
- [2] Scott B. A., Ingebrigtsen K. A., Tseng C. C. Mat. Res. Bull., 1970, vol. 5, N 12, p. 1045—1050.
- [3] Haussuhl S., Wallrafen F., Recker K. Z. Kristallographic, 1980, vol. 153, p. 329—337.
- [4] Vollenkle H., Wittman A., Nowolny H. Monatsh. Chem., 1969, vol. 100, N 1, p. 79—90.
- [5] Волнянский М. Д., Кудзин А. Ю. ФТТ, 1987, т. 29, № 1, с. 213—215.
- [6] Волнянский М. Д., Кудзин А. Ю. ФТТ, 1988, т. 30, № 5, с. 1520—1523.

Днепропетровский
государственный университет
Днепропетровск

Поступило в Редакцию
29 июня 1988 г.

УДК 537.635

Физика твердого тела, том 30, в. 12, 1988
Solid State Physics, vol. 30, № 12, 1988

СВЕРХТОНКОЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ^{155}Gd В $\text{Pb}_5\text{Ge}_3\text{O}_{11}$ И ЭФФЕКТ ОТРИЦАТЕЛЬНОГО ДИСКРЕТНОГО НАСЫЩЕНИЯ

А. Д. Горлов, А. П. Помапов

В работе описываются результаты исследования сверхтонкого взаимодействия (СТВ) тригонального центра $^{155}\text{Gd}^{3+}$ в кристаллах германата свинца (ГС) методами дискретного (ДН) и радиочастотного дискретного насыщения (РЧДН) [1, 2], а также впервые экспериментально обнаруженный эффект усиления участков неоднородно-уширенных сигналов ЭПР после импульсного СВЧ насыщения.

Эксперименты проводились на супергетеродинном спектрометре 3-см диапазона при температурах $T=1.8\div 4.2$ К. Выраженные методом Чохральского кристаллы ГС содержали примесь $^{155}\text{Gd}_2\text{O}_3$ 0.001—0.01 мольных % по весу в шихте.

Гамильтониан, описывающий ЭПР этого примесного центра, приведен в [2]. Там же даны параметры тонкой структуры, описаны некоторые особенности сверхтонкой структуры (СТС) и импульсных эффектов, наблюдавшиеся и в данной работе. Исследования СТС методами ДН и РЧДН в различных ориентациях внешнего магнитного поля H позволили определить константы СТВ для ^{155}Gd в ГС: $g_n = -0.172 \pm 0.006$, $A = 11.416 \pm \pm 0.014$ МГц, $B = 11.099 \pm 0.014$ МГц, $Q = -(208 \pm 7)$ МГц.

При изучении угловой зависимости ДН было обнаружено, что при $\theta \neq 0, 90^\circ$ (θ — угол между H и осью C_3 кристалла), когда СТС формируется одновременно разрешенными (РП) и запрещенными ЭПР переходами (ЗП), кроме провалов ДН, на отдельных компонентах СТС возникают области с увеличенным поглощением (рис. 1). По аналогии с ДН мы назвали этот эффект «отрицательным» дискретным насыщением (ОДН). Положение сигнала ОДН определяется СТВ (рис. 1, 2). Зависимость от времени t эффекта ОДН отличается от временной зависимости спектра ДН и имеет максимум при $t \simeq T_1$ — времени электронной спин-решеточной релаксации (СРР).