

Особенности фазового перехода в кристаллах слабого сегнетоэлектрика $\text{Li}_2\text{Ge}_7\text{O}_{15}$

© А.Ю. Кудзин, М.Д. Волнянский, И.А. Бусоул

Днепропетровский государственный университет,
320625 Днепропетровск, Украина

(Поступила в Редакцию 21 апреля 1997 г.)

Длительный период времени проводятся исследования сравнительно мало изученного класса сегнетоэлектриков, получивших название слабых. Малая величина спонтанной поляризации P_s приводит к ряду особенностей физических свойств этих кристаллов при температуре фазового перехода T_C . Типичным представителем слабых сегнетоэлектриков является германат лития $\text{Li}_2\text{Ge}_7\text{O}_{15}$ (LGO). P_s в этих кристаллах составляет всего $0.03 \mu\text{C}/\text{cm}^2$, а величина постоянной Кюри–Вейсса C_{CW} равна 4.6 K [1]. Исследование диэлектрических и механических свойств LGO показало, что это несобственный сегнетоэлектрик с фазовым переходом (ФП) второго рода [2]. Низкое значение C_{CW} является признаком ФП типа упорядочения. Детальные исследования температурной зависимости теплоемкости кристаллов LGO [3], которые позволили определить избыточную энтропию при ФП ($1.0 \text{ J}/\text{m} \cdot \text{K}$), свидетельствуют в пользу перехода типа смещения.

Противоречивые результаты дают также оптические и диэлектрические исследования. Исследования инфракрасных спектров поглощения и комбинационного рассеяния позволили обнаружить колебательные мягкие моды в LGO как выше, так и ниже T_C . Нейтронографические [4] и рентгенографические [5] исследования показали, что в процессе ФП происходит смещение кислородных тетраэдров, содержащих ион германия, относительно кислородного октаэдра. В процессе такого смещения величина P_s оказывается очень малой. Однако при этом обеспечивается лишь малая часть диэлектрической проницаемости (ϵ) [6] при T_C . Сравнительно высокое значение ϵ при T_C связывается с релаксационными процессами, которые проявляются в значительной частотной дисперсии ϵ в области T_C в гигагерцовом диапазоне длин волн [7]. Природа этой дисперсии предположительно связывается с литиевой подрешеткой кристалла.

Дополнительная аномалия ϵ , проявляющаяся в сильном температурном гистерезисе, отмечалась в [8]. Многие расхождения в результатах исследований, выполненных разными авторами, могут быть связаны с несовершенством кристаллов, как это отмечалось в [3]. Все это является, по нашему мнению, основанием для дальнейших исследований свойств LGO.

В настоящей работе представлены результаты исследований диэлектрических свойств монокристаллов LGO, выращенных методом Чохральского. Отличительной особенностью исследованных образцов была высокая степень совершенства, достигнутая использованием особо

чистых реактивов, подбором состава шихты и режима выращивания.

На рис. 1 представлена зависимость ϵ от температуры LGO, измеренной на частоте 1 kHz при охлаждении (кривая 1) и нагревании (кривая 2). При охлаждении ϵ в максимуме (ϵ_{m1}) достигает значения 350, что почти на порядок превышает ранее опубликованные данные [1]. Значение ϵ в максимуме (ϵ_{m2}), полученное в процессе нагревания образца, значительно ниже величины ϵ_{m1} . На эти величины сильное влияние оказывают температура и время выдержки образца в сегнетоэлектрической фазе. Результаты рис. 1 получены после выдержки кристалла в течение часа при -263 K . Для получения воспроизводимых результатов образцы подвергались длительному (до 10 h) отжигу при температуре $353\text{--}373 \text{ K}$. Многократное циклирование образца в интервале температур $283\text{--}293 \text{ K}$ приводит к постепенному снижению ϵ_{m1} до 250 и ниже. Закон Кюри–Вейсса выполняется (при охлаждении) в интервале температур 0.25 K выше и 0.15 K ниже T_C , а при нагревании — в интервале 0.75 K выше и 0.25 K ниже T_C . Величины C_{CW} (при охлаждении) равны 5.8 и 2 K , а (при нагревании) 4.4 и 1 K соответственно

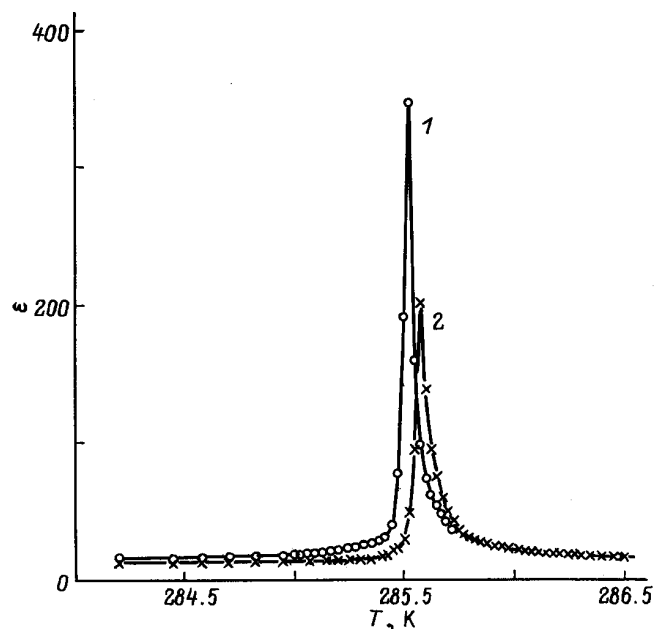


Рис. 1. Зависимость диэлектрической проницаемости LGO от температуры. 1 — охлаждение, 2 — нагрев.

(рис. 2). Полученные параметры кристаллов существенно отличаются от опубликованных ранее в [2].

Известно, что большое число часто определяющее влияние на свойства сегнетоэлектриков оказывают их доменная структура и ее изменение при изменении температуры и других внешних воздействиях. Поэтому были предприняты исследования, направленные на выяснение влияния этого фактора. LGO — одноосный сегнетоэлектрик, вектор P_s которого направлен вдоль направления [001], что не позволяет выявить доменную структуру оптическими методами. Для выявления роли доменной структуры и получения косвенной информации о доменном состоянии кристалла проводились исследования влияния воздействия сильного поляризующего электрического поля, приложенного на время выдержки образца в сегнетоэлектрическом состоянии, и оценки изменения заряда поляризации методом измерения пирозлектрических токов. Измерения пиротока выполнялись общепринятым квазистатическим методом при равномерном нагревании (охлаждении) образца. Результаты этих измерений представлены на рис. 3. Неотожженный образец и при нагреве, и при охлаждении обнаруживает пиросигнал одного знака. Вблизи ФП зависимость P_s от температуры квадратичная. Интегральный заряд, который освобождается при охлаждении (нагревании), с точностью до погрешности измерений ($\sim 10\%$) равен величине P_s . Этот результат показывает, что неотожженные кристаллы имеют монокристаллическое или близкое к нему состояние. Отжиг кристаллов полностью изменяет вид температурной зависимости пиротока. При охлаждении

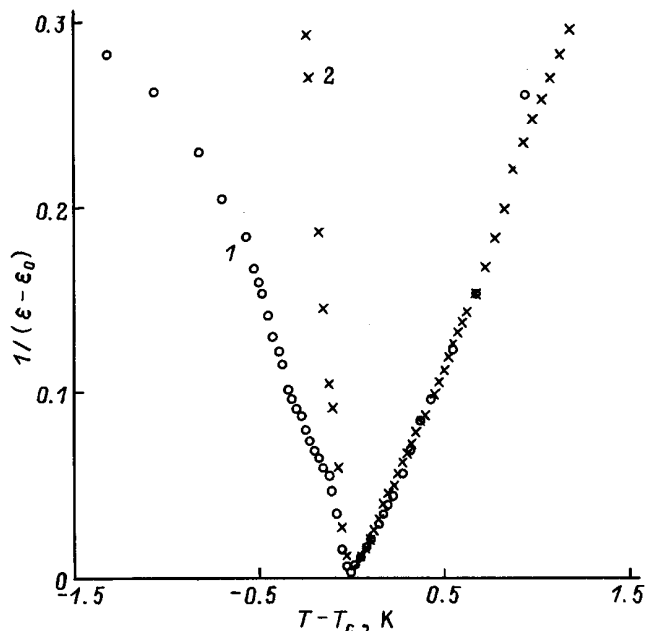


Рис. 2. Зависимость обратной диэлектрической проницаемости LGO от температуры. 1 — охлаждение, 2 — нагрев. ϵ_0 — диэлектрическая проницаемость при $T = 293$ К.

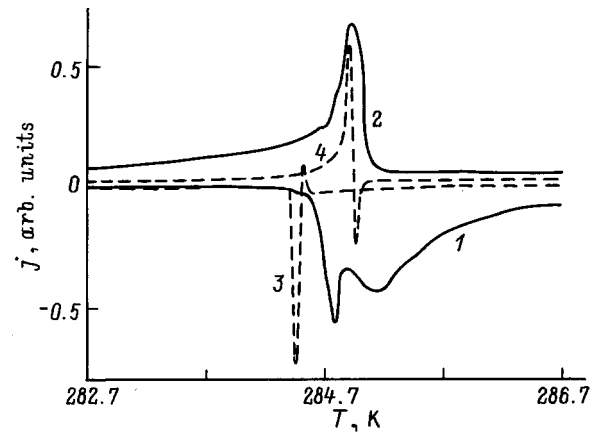


Рис. 3. Температурная зависимость пиротока кристаллов LGO до (1, 2) и после (3, 4) отжига. 1, 3 — охлаждение, 2, 4 — нагрев.

(нагреве) наблюдается изменение знака пиротока вблизи T_c . Это свидетельствует о многодоменном состоянии образца. Суммарная величина заряда, протекающего в цепи, составляет не более 10% от величины P_s . Это свидетельствует о том, что неотожженные кристаллы имеют многодоменную структуру с примерно равным количеством антипараллельных доменов. Измерения зависимости ϵ на моно- и полидоменных образцах дают практически одинаковые результаты. Таким образом, наблюдаемые особенности поведения ϵ не могут быть объяснены доменными процессами. Полученные результаты исключают также высказанное в [8] предположение о внутреннем поле деполяризации как о причине температурного гистерезиса ϵ .

Представленные результаты указывают на то, что в ϵ LGO вносят вклад два механизма. Один — решеточный, связанный с мягкой модой, второй — релаксационный. Заряды, определяющие этот релаксационный механизм поляризации кристалла, увеличивает поляризуемость при структурном переходе. Кроме того, после перехода кристалла в поляризованное состояние идет дальнейшее его упорядочение, приводящее к запоминанию образцом факта пребывания в поляризованном сегнетоэлектрическом состоянии. Ввиду большого значения ϵ в пике концентрация этих релаксирующих зарядов должна быть высокой, что дает основание считать релаксирующими зарядами в LGO ионы лития. Предварительные исследования частотной зависимости ϵ в мегагерцовом диапазоне частот указывают на частотную дисперсию ϵ_{m1} , что также указывает на релаксационную природу добавочной части ϵ_{m1} .

Таким образом, в результате проведенных исследований существенно уточнены параметры кристаллов германата лития, изучены особенности поведения ϵ в области сегнетоэлектрического ФП, обнаружен вклад релаксационного механизма поляризации в ϵ .

Список литературы

- [1] M. Wada. *Ind. J. Appl. Phys.* **26**, 68 (1988).
- [2] M. Wada, Y. Yshibashi. *J. Phys. Soc. Jap.* **52**, 193 (1983).
- [3] Б.А. Струков, М.Ю. Кожевников, Е.Л. Сорока, М.Д. Волнянский. *ФТТ* **32**, 9, 2823 (1990).
- [4] Y. Iwata, I. Shubuya, M. Wada, A. Sawada, Y. Yshibashi. *Jap. J. Appl. Phys.* **24**, 597 (1985).
- [5] H. Terauchi, S. Jida, Y. Nishihaba, M. Wada, A. Sawada, Y. Yshibashi. *J. Phys. Soc. Jap.* **52**, 2312 (1983).
- [6] A. Sawada, M. Wada, K. Fujta, H. Toibana. *Jap. J. Appl. Phys.* **24**, 534 (1985).
- [7] M. Horioka, A. Sawada, M. Wada. *J. Phys. Soc. Jap.* **58**, 10, 379 (1989).
- [8] A.Yu. Kudzin, D.F. Bajsa, D.M. Volnyanskii, B. Garbarz. *Ferroelectrics.* **172**, 449 (1995).