

ОСОБЕННОСТИ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИХ СВОЙСТВ  
КРИСТАЛЛОВ  $\text{Li}_{2-x}\text{Na}_x\text{Ge}_4\text{O}_9$ 

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

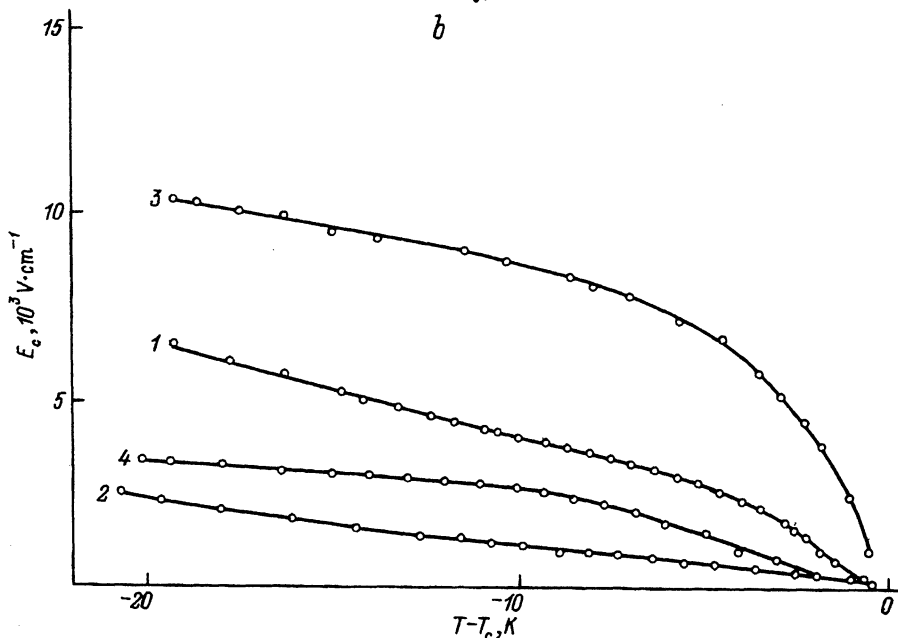
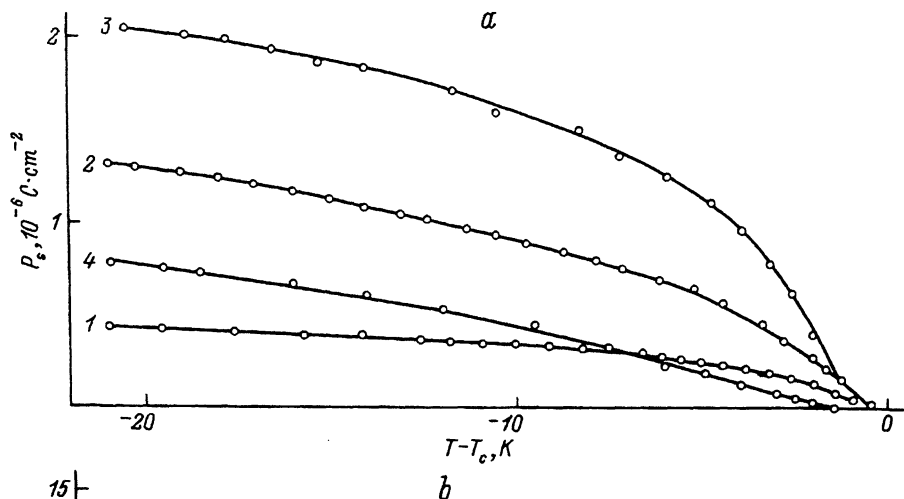
Рентгеноструктурные исследования соединений  $\text{Li}_2\text{Ge}_4\text{O}_9$ ,  $\text{Li}_{1.5}\text{Na}_{0.5}\text{Ge}_4\text{O}_9$  и  $\text{LiNaGe}_4\text{O}_9$  [1], проведенные при комнатной температуре, показали, что эти соединения, по-видимому, образуют ряд твердых растворов типа  $\text{Li}_{2-x}\text{Na}_x\text{Ge}_4\text{O}_9$ . Интересны диэлектрические свойства кристаллов из этой системы. Так, в кристаллах  $\text{LiNaGe}_4\text{O}_9$  в области сегнетоэлектрического фазового перехода (ФП) авторы [2] наблюдали низкочастотную (около 1 kHz) диэлектрическую дисперсию, которая связывается ими с критическим замедлением процесса релаксации поляризации. В то же время, как и в [3], эта диэлектрическая дисперсия в кристаллах  $\text{LiNaGe}_4\text{O}_9$  не была обнаружена. Изучение диэлектрических свойств кристаллов в системе  $\text{Li}_{2-x}\text{Na}_x\text{Ge}_4\text{O}_9$  при плавном изменении  $x$  в интервале  $0.2 \leq x \leq 1$  [4] выявило необычайно сильное смещение температуры сегнетоэлектрического ФП в этих соединениях при изменении  $x$ . Поэтому представляется интересным провести детальные исследования диэлектрических свойств кристаллов из системы  $\text{Li}_{2-x}\text{Na}_x\text{Ge}_4\text{O}_9$ .

Методика выращивания  $\text{Li}_{2-x}\text{Na}_x\text{Ge}_4\text{O}_9$  способом Чохральского и приготовления образцов для диэлектрических измерений описана в [4].

Температурные зависимости  $\epsilon$ , измеренные в области температур сегнетоэлектрических ФП кристаллов  $\text{Li}_{2-x}\text{Na}_x\text{Ge}_4\text{O}_9$ , показывают, что вид аномалий диэлектрической проницаемости в районе сегнетоэлектрического ФП существенно модифицируется при переходе от  $\text{LiNaGe}_4\text{O}_9$  ( $x = 1$ ) к  $\text{Li}_2\text{Ge}_4\text{O}_9$  ( $x = 0$ ). Так, если в составах с ( $x = 1$ ), 0.8, 0.6 аномалия  $\epsilon$  имеет вид, характерный для обычных сегнетоэлектриков и описываемый законом Кюри-Вейсса, то при приближении к составу  $\text{Li}_{1.8}\text{Na}_{0.2}\text{Ge}_4\text{O}_9$  зависимость  $\epsilon(T)$  вблизи  $T_c$  становится более симметричной и пологой. Величина  $\epsilon_{\text{max}}$  от состава с  $x = 1$  до состава с  $x = 0.2$  уменьшается от  $\sim 2500$  до 800. В то же время для состава с  $x = 0$  снова наблюдается характерный для обычных сегнетоэлектриков вид зависимости  $\epsilon(T)$  с величиной  $\epsilon_{\text{max}} \simeq 2000$  [5].

Кроме того, как отмечалось в [4], вблизи состава  $\text{Li}_{1.8}\text{Na}_{0.2}\text{Ge}_4\text{O}_9$  со стороны, обогащенной Na, наблюдается разброс значений температур ФП при плавном изменении концентрации Na. Кроме того, на некоторых составах наблюдаются по два пика на зависимости  $\epsilon(T)$ . Они либо приблизительно равны по величине и близко расположены по температуре ( $\sim 1.5$  K), либо отличаются по величине (на  $\sim 30\%$ ) и сильнее смещены по температуре друг от друга ( $\sim 6$  K). Такое поведение  $\epsilon(T)$ , возможно, связано с существованием в этих кристаллах различных фаз.

В исследованных кристаллах системы  $\text{Li}_{2-x}\text{Na}_x\text{Ge}_4\text{O}_9$  по зависимостям  $\epsilon(T)$  были определены постоянные Кюри и прослежена выполнимость закона «2». Для кристаллов  $\text{LiNaGe}_4\text{O}_9$  постоянная Кюри в пара-



Зависимости  $P_s(T - T_c)$  (а) и  $E_c(T - T_c)$  (б) кристаллов  $\text{Li}_{2-x}\text{Na}_x\text{Ge}_4\text{O}_9$ .

$x$ : 1 — 1, 2 — 0.4, 3 — 0.2, 4 — 0.

Зависимости  $E_c(T - T_c)$  кристаллов  $\text{Li}_{2-x}\text{Na}_x\text{Ge}_4\text{O}_9$ .

$x$ : 1 — 1, 2 — 0.4, 3 — 0.2, 4 — 10.

фазе  $C_p$  равна  $\sim 230$  К, а отношение  $C_p/C_f \approx 3.8$ . Эти же величины для второго крайнего соединения  $\text{Li}_2\text{Ge}_4\text{O}_9$  равны  $\sim 800$  К и  $C_p/C_f \approx 2.7$ . В промежуточных составах при уменьшении  $x$  от 0.9 до 0.3  $C_p$  возрастает от  $\sim 500$  до  $\sim 700$ , а отношение  $C_p/C_f$  уменьшается от  $\sim 4$  до  $\sim 2$ . В то же время для соединения с  $x = 0.2$   $C_p \approx 800$ , а отношение  $C_p/C_f$  возрастает  $\approx 2.5$ .

По известной методике Сойера-Тауэра на частоте 50 Нз были измерены температурные зависимости спонтанной поляризации  $P_s$  и коэр-

цитивного поля  $E_c$ . На рисунке,  $a, b$  показаны зависимости  $P_s(T - T_c)$  и  $E_c(T - T_c)$  для исследованных кристаллов из системы  $\text{Li}_{2-x}\text{Na}_x\text{Ge}_4\text{O}_9$ . Видно, что спонтанная поляризация в кристаллах  $\text{LiNaGe}_4\text{O}_9$  при удалении на 15 К от  $T_c$  в сегнетофазу составляет  $0.4 \cdot 10^{-6} \text{ C} \cdot \text{cm}^{-2}$ , а для кристаллов  $\text{Li}_2\text{Ge}_4\text{O}_9$  при тех же условиях измерения имеет величину, в 2 раза большую (см. рисунок). Величина  $P_s$  в составах с  $0.3 \leq x \leq 1$  принимает значения вблизи указанных для составов с  $x = 1$  и  $x = 0$ . В то же время при одинаковых условиях измерения  $P_s$  в составе  $\text{Li}_{1.8}\text{Na}_{0.2}\text{Ge}_4\text{O}_9$  примерно в 2 раза больше, чем в  $\text{Li}_2\text{Ge}_4\text{O}_9$ , и почти в 4 раза больше, чем в кристаллах  $\text{LiNaGe}_4\text{O}_9$ . Похожее поведение наблюдается и для  $E_c$ .

Таким образом, проведенное детальное исследование диэлектрических свойств монокристаллов в системе  $\text{Li}_{2-x}\text{Na}_x\text{Ge}_4\text{O}_9$  указывает на особое поведение соединения  $\text{Li}_{1.8}\text{Na}_{0.2}\text{Ge}_4\text{O}_9$  и составов, близко лежащих к нему со стороны, обедненной литием. Ранее проведенные нами исследования поведения температуры сегнетоэлектрического ФП в кристаллах  $\text{Li}_{2-x}\text{Na}_x\text{Ge}_4\text{O}_9$  [4] показали, что при уменьшении  $x$  от 1 до  $\approx 0.3$   $T_c$  смещается линейно в сторону высоких температур со скоростью 2 К/% (принимая  $x = 1$  за 100%), а в интервале  $0.2 \leq x \leq 0.3$  — со скоростью 4.5 К/%.

Следовательно, в кристаллах системы  $\text{Li}_{2-x}\text{Na}_x\text{Ge}_4\text{O}_9$  вблизи состава  $\text{Li}_{1.7}\text{Na}_{0.3}\text{Ge}_4\text{O}_9$ , возможно, происходит фундаментальное изменение свойств. Например, переход из сегнетоэлектрического состояния I в сегнетоэлектрическое состояние II или из сегнетоэлектрического состояния в антисегнетоэлектрическое состояние, который связан с изменением соотношения Li и Na в этих кристаллах. Подобное поведение имело место в системе твердых растворов  $\text{NaNbO}_3 - \text{KNbO}_3$  [6], где при небольшом содержании  $\text{KNbO}_3$  ( $\sim 1 \text{ mol} \%$ ) с ростом температуры наблюдались переходы из сегнетоэлектрического состояния в антисегнетоэлектрическое, а затем в параэлектрическое.

### Список литературы

- [1] Vollenkle H., Wittmann A., Nowotny H. // *Monatsh. Chem.* 1969. V. 100. 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] Волнянский М.Д., Кудзин А.Ю. // *ФТТ.* 1990. Т. 32. № 10. С. 3160–3163.
- [4] Волнянский М.Д., Кудзин А.Ю., Катков В.Ф. // *ФТТ.* 1992. Т. 34. № 1. С. 309–311.
- [5] Волнянский М.Д., Кудзин А.Ю. // *ФТТ.* 1990. Т. 33. № 6. С. 1903–1906.
- [6] Смоленский Г.А., Боков В.А., Исупов В.А. и др. *Сегнетоэлектрики и антисегнетоэлектрики.* Л.: Наука, 1971. С. 976.

Днепропетровский  
государственный университет

Поступило в Редакцию  
28 марта 1994 г.