

что форма аномалий теплоемкости этих двух фазовых переходов совершенно разная. Если в интервале температур 120—129 К мы наблюдаем небольшие аномалии, похожие больше на изломы на кривой $C_p(T)$, то при 210—217 К проявляется яркий максимум (при дискретном вводе тепла с шагом измерения 0.4 К) и осцилляции (при непрерывном нагреве с регистрацией значений через 0.1 К). Хотя исследованные фазовые переходы и различаются по форме аномалий, однако для определения их природы и температур T_i и T_c в ТБЛ необходимы температурные рентгенографические исследования.

Следует отметить, что в [9] при исследовании теплоемкости в кристаллах $TlGaSe_2$ в достаточно широкой области температур (80—120 К) обнаружены подобные осцилляции значений теплоемкости, наличие которых связывается с существованием несоизмеримой фазы, хотя четкие температурные границы этой фазы пока неизвестны. Есть основание утверждать, что обнаруженные осцилляции теплоемкости в ТБЛ обусловлены наличием несоизмеримой фазы в этих кристаллах.

Авторы благодарны Я. В. Бураку за предоставленные монокристаллы.

Список литературы

- [1] Bhalla A. S., Cross L. E., Whatmore R. W. // Jap. J. Appl. Phys. 1985. V. 24. N 2. P. 727—729.
- [2] Shiosaki T., Adachi M., Kawabata A. // ISAF-86. Proc. of the sixth IEEE Int. Symp. on Applications of Ferroelectrics. 1986. P. 455—464.
- [3] Борман К. Л., Бурак Я. В., Перро И. Т., Кундзиньш М. А., Лысейко И. Т. // Актуальные проблемы физики и химии сегнетоэлектриков. Рига, 1987. С. 140—153.
- [4] Scherry A. A., Somierfort D. J. // J. Phys.: Condens. Matter. 1989. V. 1. N 12. P. 2279—2281.
- [5] Борман К. Л., Бурак Я. В. // Изв. АН СССР, неорг. матер. 1990. Т. 26. № 2. С. 440—442.
- [6] Анисимова В. Н., Леванюк А. П., Якушкин Е. Д. // ФТТ. 1990. Т. 32. № 7. С. 2154—2156.
- [7] Теханович Н. П., Шелег А. У., Бурак Я. В. // ФТТ. 1990. Т. 32. № 8. С. 2513—2515.
- [8] Bessergenev V. G., Kovalevskaja Ju. A., Paukov I. E., Shkredov Ju. A. // Thermochimica Acta. 1989. V. 139. N 1. P. 245—256.
- [9] Кругликов Е. С., Алиев Ф. Ю. // ФТТ. 1988. Т. 30. № 10. С. 3158—3159.

Институт физики твердого тела
и полупроводников АН БССР
Минск

Поступило в Редакцию
11 декабря 1990 г.

СЕГНЕТОЭЛЕКТРИЧЕСТВО В КРИСТАЛЛАХ $Li_2Ge_4O_9$

М. Д. Волнянский, А. Ю. Кудзин

В двойной системе Li_2O-GeO_2 имеется ряд кристаллических соединений. Подробно изучены свойства метагерманата лития Li_2GeO_3 (пьезоэлектрический кристалл), гептагерманата лития $Li_2Ge_7O_{15}$ (слабополярный сегнетоэлектрик с $T_c=283$ К). Кроме того, проведены первые исследования кристаллов $LiNaGe_4O_9$ [1, 2], являющихся предельным твердым раствором в серии $Li_{2-x}Na_xGe_4O_9$. Установлено, что монокристаллы $LiNaGe_4O_9$ обладают сегнетоэлектрическими свойствами с полярной осью вдоль a -направления ниже $T_c=112.7$ К. Для тетрагерманата лития $Li_2Ge_4O_9$ имеются только данные по структуре [3], согласно которым он кристаллизуется в орторомбическую элементарную ячейку с параметрами решетки: $a=9.29$, $b=4.64$, $c=15.76$ Å. В связи с этим представляется

интересным вырастить монокристаллы $\text{Li}_2\text{Ge}_4\text{O}_9$, являющиеся исходными в упомянутой серии твердых растворов, и исследовать их электрофизические свойства.

Монокристаллы тетрагерманата лития были выращены в воздухе методом Чохральского с использованием нагревателя сопротивления. Получены прозрачные, бесцветные монокристаллические булы с размерами до 15 мм в диаметре и до 40 мм длиной. Они ориентировались по главным кристаллографическим осям на рентгеновском дифрактометре с точностью до $30'$. Затем вырезались прямоугольные пластинки (площадью $\sim 0.6 \text{ см}^2$), перпендикулярные основным кристаллографическим направлениям. После шлифовки образцов (последний шлифпорошок 5 мкм) на главные поверхности пластинок испарением в вакууме наносились электроды: тонкий адгезионный слой хрома и основной серебряный электрод.

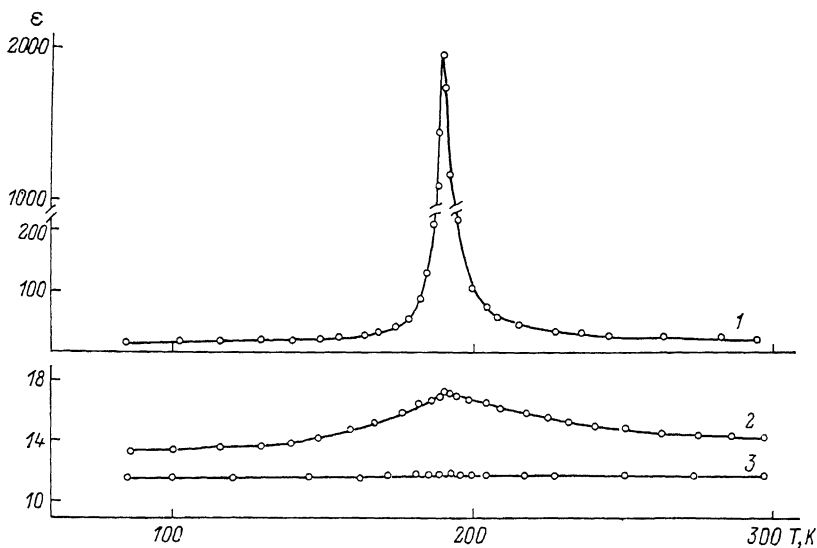


Рис. 1. Зависимости $\epsilon(T)$ кристаллов $\text{Li}_2\text{Ge}_4\text{O}_9$ вдоль главных кристаллографических направлений: [100] (1), [010] (2), [001] (3).

Измерения температурных зависимостей (от комнатной до температуры жидкого азота) диэлектрической проницаемости ϵ кристаллов $\text{Li}_2\text{Ge}_4\text{O}_9$ проводилось мостовым методом на частоте 1 МГц с использованием измерителя L, C, R E7-12.

Зависимости $\epsilon(T)$ кристаллов тетрагерманата лития измерялись в направлениях [100], [010] и [001] (по кристаллографической установке, принятой в [3]). Полученные данные представлены на рис. 1. Как видно из этого рисунка, для образцов с главной поверхностью (100) наблюдается anomальное поведение $\epsilon(T)$ вблизи температуры около 190 К, характерное для сегнетоэлектрических фазовых переходов. Величина ϵ в пике достигает ~ 2000 , температурная область anomального изменения диэлектрической проницаемости порядка 50 К, хотя уже при комнатной температуре при охлаждении наблюдается медленное возрастание ϵ .

Для направления [010] наблюдается очень слабое (по сравнению с [100]) возрастание ϵ вблизи 190 К, а в направлении [001] ϵ практически не изменяется с температурой в исследованном интервале.

Полученные результаты указывают на существование в кристаллах $\text{Li}_2\text{Ge}_4\text{O}_9$ сегнетоэлектрического фазового перехода (СЭ ФП) при температуре 190 К с полярной осью вдоль направления [100]. Для подтверждения этого были проведены измерения переполяризации тетрагерманата лития в синусоидальном поле по известной методике, предложенной Сойером и Тауэром на частоте 50 Гц. Ниже температуры 190 К в направлении [100]

наблюдались насыщенные симметричные петли диэлектрического гистерезиса. Величины спонтанной поляризации и коэрцитивного поля при температуре 160 К составляют: $P_s = 1.0 \cdot 10^{-6}$ Кл·см⁻² и $E_c = 12 \cdot 10^3$ В·см⁻¹.

Для температурных зависимостей ϵ , измеренных в направлении [100], были построены зависимости $(\epsilon - \epsilon_0)^{-1} = f(T - T_c)$, которые отражают выполнение закона Кюри—Вейсса. В кристаллах тетрагерманата лития этот закон выполняется в интервале температур до 25 К выше T_c и до 20 К ниже T_c . Постоянная Кюри в парафазе ~ 800 К, в сегнетофазе $\sim (-300$ К). «Закон двойки» в этих кристаллах точно не выполняется. Следует отметить, что в кристаллах $\text{Li}_2\text{Ge}_4\text{O}_9$ в более широком интервале температур выполняется закон Кюри-Вейсса и отношение постоянной Кюри в парафазе к этой же величине в сегнетофазе более близко к 2, чем в кристаллах $\text{LiNaGe}_4\text{O}_9$ [2].

Для выяснения рода СЭ ФП в кристаллах тетрагерманата лития были измерены температурные зависимости P_s (рис. 2, а). При повышении

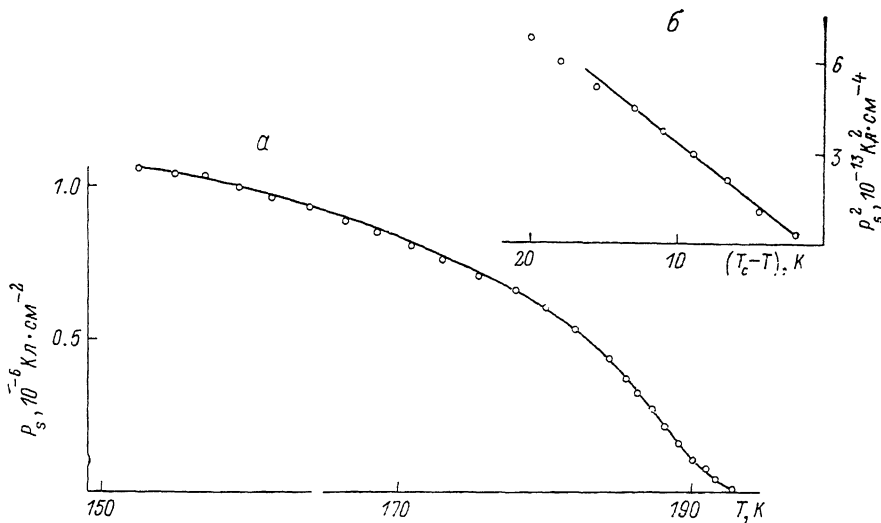


Рис. 2. Температурные зависимости спонтанной поляризации кристаллов $\text{Li}_2\text{Ge}_4\text{O}_9$: а — $P_s = f(T)$, б — $P_s^2 = f(T_c - T)$.

температуры в сегнетофазе P_s слабо уменьшается до ~ 180 К, затем спадает более быстро и плавно, без скачка, достигает нуля в районе температур ФП. Это указывает на существование сегнетоэлектрического фазового перехода второго рода в кристаллах $\text{Li}_2\text{Ge}_4\text{O}_9$. Отличительным признаком СЭ ФП второго рода является выполнение соотношения [4]

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

где A и B — коэффициенты при P^2 и P^4 соответственно в разложении термодинамического потенциала по степеням поляризации для одноосного сегнетоэлектрика. Для кристаллов $\text{Li}_2\text{Ge}_4\text{O}_9$ зависимость $P_s^2 = f(T_c - T)$ представлена на рис. 2, б. Из этого рисунка видно, что в интервале температур ~ 15 К в сегнетофазе вблизи фазового перехода экспериментальные точки хорошо ложатся на прямую. Используя вышеприведенную формулу и выражение для закона Кюри—Вейсса, мы рассчитали величину B , которая равна $\approx -9.6 \cdot 10^{-10}$ ед. СГСЭ.

Таким образом, монокристаллы тетрагерманата лития, являющиеся исходным соединением в системе твердых растворов $\text{Li}_{2-x}\text{Na}_x\text{Ge}_4\text{O}_9$, обладают сегнетоэлектрическими свойствами, как и кристаллы $\text{LiNaGe}_4\text{O}_9$. При этом температура фазового перехода в кристаллах $\text{Li}_2\text{Ge}_4\text{O}_9$ приблизительно на 80 К выше; величины P_s и E_c , измеренные при температуре

на 10 К ниже ФП, в кристаллах $\text{Li}_2\text{Ge}_4\text{O}_9$ приблизительно в два раза больше, чем соответствующие значения для кристаллов $\text{LiNaGe}_4\text{O}_9$. Представляется интересным исследовать поведение сегнетоэлектрических свойств в кристаллах системы твердых растворов $\text{Li}_{2-x}\text{Na}_x\text{Ge}_4\text{O}_9$ при плавном изменении x .

С п и с о к л и т е р а т у р ы

- [1] Wada M., Shibata M., Sawada A., Ishibashi Y. // J. Phys. Soc. Jap. 1983. V. 52. № 9. P. 2981—2982.
- [2] Волнянский М. Д., Кудзин А. Ю. // ФТТ. 1990. Т. 32. № 10. С. 3160—3163.
- [3] Vollenkle H., Wittmann A., Nowotny H. // Mh. Chem. 1969. V. 100. P. 79—90.
- [4] Сонин А. С., Струков Б. А. Введение в сегнетоэлектричество. М.: Высшая школа, 1970. С. 271.

Днепропетровский
государственный университет

Поступило в Редакцию
17 декабря 1990 г.

УДК 535.33/34 : 539.19

© Физика твердого тела, том 33, № 6, 1991
Solid State Physics, vol. 33, N 6, 1991

ПРОЯВЛЕНИЕ ПОЛИМОРФНЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ В СПЕКТРАХ КОМБИНАЦИОННОГО РАССЕЯНИЯ МББА

В. Е. Погорелов

Ранее [1] была предложена интерпретация спектра комбинационного рассеяния (КР) N —[p -(метокси—бензильден)— p' -бутил]-анилином (МББА) в жидкой (изотропной) фазе, а также исследованы особенности колебательной релаксации в МББА при фазовых переходах твердый кристалл—жидкий кристалл—изотропная жидкость [2]. В [2] эксперимент был поставлен так, что образец предварительно медленно охлаждался до температуры 240 К, а затем регистрировались изменения контуров трех поляризованных полос КР (1572, 1594 и 1624 см^{-1}) при нагревании образца. В соответствии с [1] колебание с частотой $\nu_a=1572 \text{ см}^{-1}$ ($\rho=0.39$) можно считать валентным колебанием бензольного кольца, полосу КР $\nu_c=1624 \text{ см}^{-1}$ ($\rho=0.27$) можно отнести к деформационному колебанию β (ССН) бензольного кольца молекулы МББА, а полосу $\nu_b=1594 \text{ см}^{-1}$ ($\rho=0.30$) можно связать с тоном второго порядка, усиленным за счет резонанса Ферми двумя упомянутыми выше колебаниями. Как следует из [3], медленное охлаждение МББА из нематической фазы приводит к кристаллизации образца в стабильное твердотельное состояние. Поэтому исследование [2] температурных изменений контуров полос КР при нагревании МББА позволили получить информацию о колебательной релаксации при фазовых переходах стабильный твердый кристалл—нематическая фаза. В то же время из [3-5] следует, что быстрое охлаждение образца приводит к возникновению в МББА не только стабильной твердокристаллической фазы, но и стеклообразной твердотельной и переохлажденной нематической мезофаз. При последующем нагревании существование мезофаз проявляется в возникновении на кривых, полученных методами дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК), двух широких экзотермических пиков в области 220—240 К.

Цель предлагаемой работы — анализ проявлений полиморфных превращений в спектрах КР света в МББА.

Спектры КР были получены с помощью автоматизированного комплекса, созданного в Вильнюсском университете на базе спектрометра ДФС-12 и диалогового вычислительного комплекса ДВК-1 [6]. В ком-