

СЕГНЕТОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КРИСТАЛЛОВ $\text{Li}_2\text{Ge}_7\text{O}_{15} : \text{Cr}$

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

Кристаллы гептагерманата лития $\text{Li}_2\text{Ge}_7\text{O}_{15}$ (ЛГО) принадлежат к классу слабых сегнетоэлектриков, привлекающих внимание исследователей в последнее время [1]. Диэлектрические свойства этих кристаллов существенно изменяются при введении ковалентных примесей. Температура сегнетоэлектрического (СЭ) фазового перехода (ФП) линейно смещается в сторону низких температур, и сдвиг температуры ФП на 1 вес. % примеси составляет: Na — 1.5 К, Ti — 14.5 К и Si — 25 К [2-4]. Опыт изучения других сегнетоэлектриков, например BaTiO_3 , показывает на сильное влияние неизовалентных примесей на СЭ ФП. Поэтому представляет интерес вырастить кристаллы $\text{Li}_2\text{Ge}_7\text{O}_{15}$ неизовалентной примесью, в качестве которой выбрана небольшая добавка окиси хрома, и исследовать их диэлектрические свойства.

Кристаллы $\text{Li}_2\text{Ge}_7\text{O}_{15} : \text{Cr}$ выращивались методом Чохральского по методике, описанной в [5]. Содержание окиси хрома Cr_2O_3 в исходной шихте изменялось от нуля до 0.5 вес. %. Получены монокристаллы диаметром 15 и длиной до 50 мм. При концентрации примеси хрома до 0.15 вес. % выращены кристаллы оптического качества, имеющие зеленую окраску. Плотность окраски возрастает с увеличением концентрации примеси. Качественных кристаллов с содержанием примеси $\text{Cr} > 0.2$ вес. % вырастить не удалось.

После рентгеновской ориентации кристаллов были приготовлены образцы z-среза для измерений температурной зависимости диэлектрической проницаемости ϵ и петель диэлектрического гистерезиса. Исследования ϵ проводились с использованием моста Е7-12 на частоте 1 МГц. Полученные зависимости $\epsilon(T)$ кристаллов $\text{Li}_2\text{Ge}_7\text{O}_{15} : \text{Cr}$ представлены на рис. 1. Величина ϵ_{max} значительно уменьшается даже при малых концентрациях Cr. С увеличением содержания Cr до 0.2 вес. % наблюдается размытие температурной области аномалии ϵ от 1—2 до 6—7 К. Температура фазового перехода, определяемая по максимуму ϵ , смещается в сторону низких температур с ростом концентрации примеси. Снижение температуры ФП с концентрацией происходит практически линейно. При этом сдвиг температуры ФП, рассчитанный на 1 вес. % примеси, равен ≈ 70 К, что значительно больше аналогичных величин для изовалентных примесей. Величина постоянной Кюри—Вейсса и соотношение между наклонами зависимостей $1/\epsilon(T)$ имеют практически такие же значения, как и в чистом кристалле. При дальнейшем увеличении примеси хрома в исходной шихте (> 0.2 вес. %) примесь распределяется в монокристаллической буле неравномерно. Образцы, приготовленные из различных участков кристалла, имеют различные температуры ФП.

Переполяризация кристаллов $\text{Li}_2\text{Ge}_7\text{O}_{15} : \text{Cr}$ в синусоидальном поле наблюдалась по известной методике Сойера и Тауэра на частоте 50 Гц. Полученные данные показывают, что вид зависимости $P_s(T)$, а также величина P_s на одинаковом удалении от T_c существенно не изменяются при введении примеси до 0.2 вес. %. При удалении на 10 К от фазового перехода значение P_s достигает $2.5 \cdot 10^{-8}$ Кл/см² для всех составов, как и для чистого ЛГО. Петли гистерезиса для беспримесных ЛГО и в кристаллах с малым содержанием Cr имеют четко выраженную прямоугольную форму. При концентрациях > 0.1 вес. % Cr петли гистерезиса наклоняются к оси абсцисс.

Температурные зависимости коэрцитивного поля E_c при различных концентрациях хрома показаны на рис. 2. Из этого рисунка видно, что в температурной точке, одинаково удаленной от T_c , величина E_c сильно

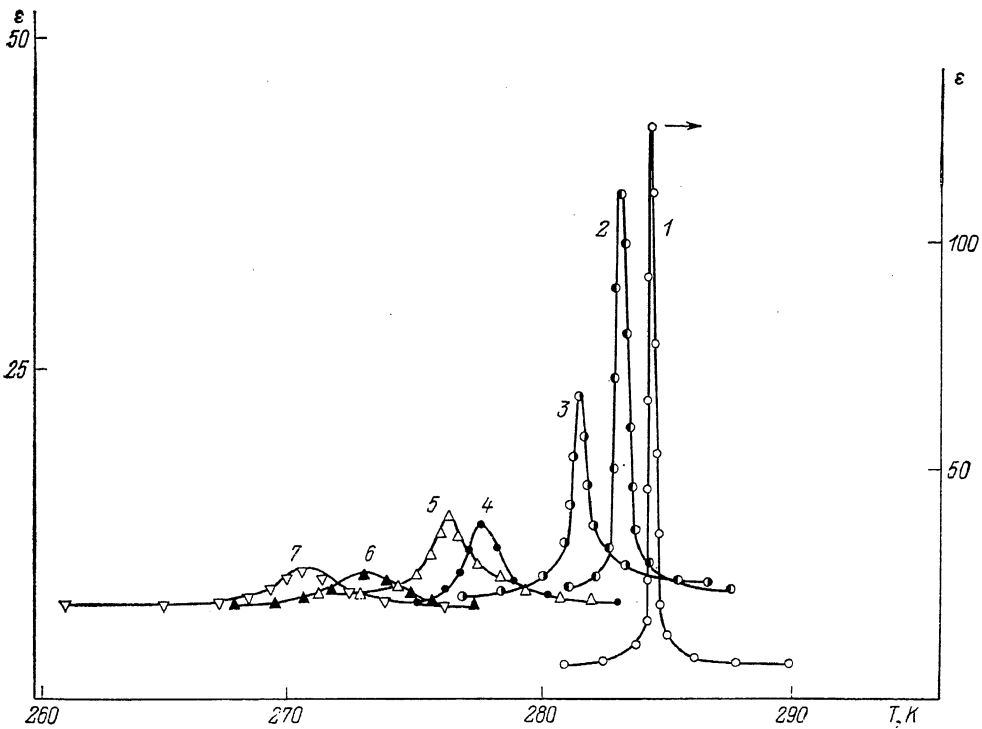


Рис. 1. Температурные зависимости диэлектрической проницаемости кристаллов $\text{Li}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$, с различным содержанием примеси Sr.

1 — 0, 2 — 0.01, 3 — 0.03, 4 — 0.06, 5 — 0.1, 6 — 0.15, 7 — 0.2 вес. %.

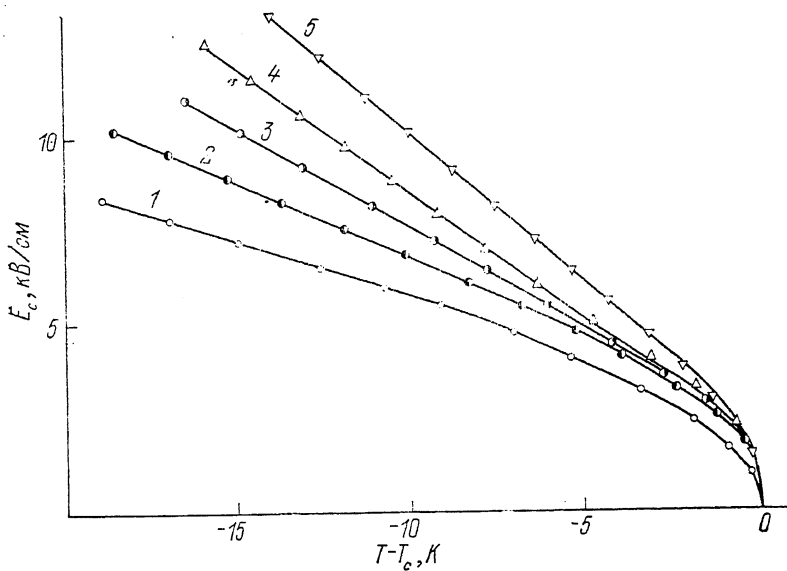


Рис. 2. Зависимость коэрцитивного поля от температуры при различных концентрациях примеси Sr.

1 — 0, 2 — 0.01, 3 — 0.03, 4 — 0.1, 5 — 0.2 вес. %.

зависит от концентрации примеси хрома. Так, при понижении на 10 К от фазового перехода значение коэрцитивного поля увеличивается от 6 кВ/см для чистого ЛГО до 10 кВ/см для ЛГО : 0.2 вес.% Cr.

В работе [6] методом дифракции нейтронов показано, что остов кристаллической решетки ЛГО образован полиэдрами $[\text{GeO}_4]$ и $[\text{GeO}_6]$. В параэлектрической фазе наблюдается совместное качание тетраэдров GeO_4 . При ФП эти полиэдры претерпевают переход типа «смещения» через подавление качаний тетраэдров.

Что касается атомов лития, то часть из них (Li (2), находящиеся в широких каналах остова решетки) при ФП обнаруживает поведение, которое можно интерпретировать как переход типа «порядок—беспорядок», в то время как другая часть Li (1) не изменяет своего состояния при фазовом переходе.

Ионы Cr^{3+} в решетке ЛГО могут замещать либо ионы Li^{1+} , либо Ge^{4+} . Исходя из соотношения ионных радиусов, первый случай предпочтительнее, однако условие электронейтральности решетки ЛГО приводит к необходимости скомпенсировать заряд $2+$, что не представляется возможным. Более вероятно, что ионы Cr^{3+} замещают ионы Ge^{4+} с возникновением вакансий по кислороду.

В [6] отмечается, что в беспримесных кристаллах $\text{Li}_2\text{Ge}_7\text{O}_{15}$ спонтанная поляризация возникает благодаря смещению трех типов атомов кислорода (0—1, 0—6 и 0—13), входящих в германиевые тетраэдры. Однако введение в ЛГО хрома практически не изменяет вида зависимости $P_s(T)$, а наблюдается значительное уменьшение аномалии ϵ вблизи T_c . Последнее может быть связано с сильными локальными электрическими полями, созданными неизовалентной примесью, которые при приближении к ФП увеличивают радиус действия, вследствие чего реализуются условия, как и при приложении сильного внешнего постоянного электрического поля [7]. Возникновение дефектов при замещении ионов Ge^{4+} ионами Cr^{3+} может привести к изменениям в поведении Li, что повлияет на зависимость $\epsilon(T)$ кристаллов ЛГО вблизи СЭ ФП.

В настоящее время ведутся работы по исследованию ЭПР в кристаллах $\text{Li}_2\text{Ge}_7\text{O}_{15} : \text{Cr}$, которые дадут дополнительную информацию о положении ионов Cr в кристаллической решетке ЛГО [8].

С п и с о к л и т е р а т у р ы

- [1] Таганцев А. К., Синий И. Г., Прохорова С. Д. // Изв. АН СССР, сер. фпз. 1987. Т. 51. № 12. С. 2082—2089.
- [2] Волнянский М. Д., Кудзин А. Ю. // ФТТ. 1988. Т. 30. № 5. С. 1520—1523.
- [3] Волнянский М. Д., Кудзин А. Ю., Швец Т. В. // ФТТ. 1988. Т. 30. № 12. С. 3715—3717.
- [4] Волнянский М. Д., Кудзин А. Ю., Швец Т. В. // ФТТ. 1990. Т. 32. № 10. С. 3134—3136.
- [5] Волнянский М. Д., Кудзин А. Ю. // ФТТ. 1987. Т. 29. № 1. С. 213—215.
- [6] Iwata Y., Shibuya I., Wada M., Sawada A., Ishibashi Y. // J. Phys. Soc. Jpn. 1987. V. 56. N 7. P. 2420—2427.
- [7] Волнянский М. Д., Кудзин А. Ю., Макаренко И. И. // ФТТ. 1987. Т. 29. № 11. С. 3471—3474.
- [8] Horioka M., Sawada A., Wada M. // J. Phys. Soc. Jpn. 1989. V. 58. N 10. P. 3793—3797.

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

Поступило в Редакцию
25 января 1991 г.