

© 1992

ТЕПЛОВЫЕ И УПРУГИЕ СВОЙСТВА КРИСТАЛЛОВ $(\text{Li}_{1-x}\text{Na}_x)_2\text{Ce}_7\text{O}_{15}$

Б. А. Струков, М. Ю. Кожевников, Х. А. Низомов, М. Д. Волнянский

Проведены исследования тепловых и упругих свойств кристаллов $(\text{Li}_{1-x}\text{Na}_x)_2\text{Ce}_7\text{O}_{15}$ ($x = 0, 0.08, 0.25$). По данным тепловых измерений обнаружено, что с ростом концентрации примеси происходит понижение температуры фазового перехода и подавление флуктуационного вклада в теплоемкость в полярной фазе. Проанализировано изменение коэффициентов термодинамического потенциала с ростом концентрации примеси. Обнаружено кроссоверное поведение упругого модуля C_{33} на частоте ультразвуковой волны $\sim 10^7$ Гц.

Проблема описания свойств сегнетоэлектрических кристаллов в области фазового перехода II рода вновь привлекает внимание в связи с обнаружением слабополярных сегнетоэлектриков, обладающих рядом специфических особенностей. Так, например, кристалл гептагерманата лития $\text{Li}_2\text{Ge}_7\text{O}_{15}$ (ГГЛ), относящийся к данному классу веществ, имеет сравнительно малые величины спонтанной поляризации ($P_s, 0.03 \mu\text{Кл}/\text{см}^2$) и постоянной Кюри—Вейсса ($C_{\text{К-В}} = 4.6 \text{ К}$) [1].

Малость эффективного заряда мягкой моды может привести к тому, что диполь-дипольное взаимодействие окажется весьма слабым и будет играть существенную роль только в окрестности T_c . Интересен вопрос о применимости теории Ландау для таких кристаллов. В связи с этим кажется существенным вопрос о влиянии примесей на фазовый переход в слабополярных сегнетоэлектриках. Ранее были проведены исследования по влиянию примесей на диэлектрические свойства кристалла ГГЛ [2], которые показывают лишь степень влияния тех или иных ионов примеси замещения (Na, Ti, Si) на температурную зависимость $\epsilon(T)$ и положение точки Кюри.

В данной работе представлены результаты исследований тепловых и упругих свойств чистого кристалла ГГЛ, а также кристаллов ГГЛ с различной концентрацией примеси ионов Na^+ ($x = 0.08$ и 0.25) в области сегнетоэлектрического фазового перехода. Для измерения теплоемкости мы использовали автоматический низкотемпературный адиабатический калориметр, управляемый компьютерно-измерительной системой АКСАМИТ производства НПО ВНИИФТРИ, обеспечивающей точность 0.2% на образцах объемом 1 см^3 . Измерения скорости распространения продольных ультразвуковых волн (УЗВ) проводились на частоте $\sim 10^7$ Гц с использованием интерференционного метода, относительная точность определения скорости УЗВ которого 0.01%. Измерения теплоемкости и скорости упругих волн кристалла ГГЛ проводились на монокристаллических образцах, вырезанных из одного кристалла.

На рис. 1 представлены температурные зависимости теплоемкости чистого и примесных кристаллов ГГЛ в интервале температур 240—310 К. Видно, что в области фазового перехода ($T_c = 284.3 \text{ К}$ для чистого кристалла ГГЛ, $T_c = 279.6$ и 276.1 К для примесных кристаллов) имеет место λ -образная аномалия теплоемкости. Избыточная теплоемкость в параэлектрической фазе у всех кристаллов наблюдается в интервале температур $\sim 5 \text{ К}$. Проведенная линия соответствует базовой (решеточной) части теплоемкости кристаллов $C_{\text{реш}}$, определенной с

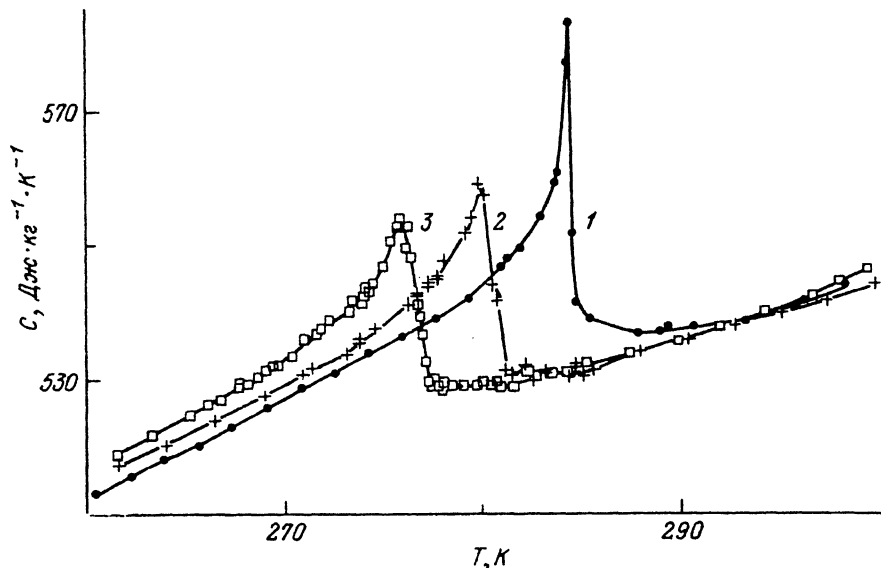


Рис. 1. Температурная зависимость теплоемкости чистого и примесного кристаллов ГГЛ.
1 — чистый кристалл ГГЛ, 2 — 8% Na^+ , 3 — 25% Na^+ .

помощью интерполяции полиномом таким образом, чтобы отклонение экспериментальных точек от этой линии вдали от T_c не превышало 0.2%.

На рис. 2 показана температурная зависимость упругих модулей C_{33} для чистого и примесных кристаллов ГГЛ, рассчитанных обычным образом через соответствующие значения скоростей продольных ультразвуковых волн для направления $[001]$, параллельного направлению спонтанной поляризации P_s . Обращает на себя внимание протяженность аномалий упругих модулей в пара-

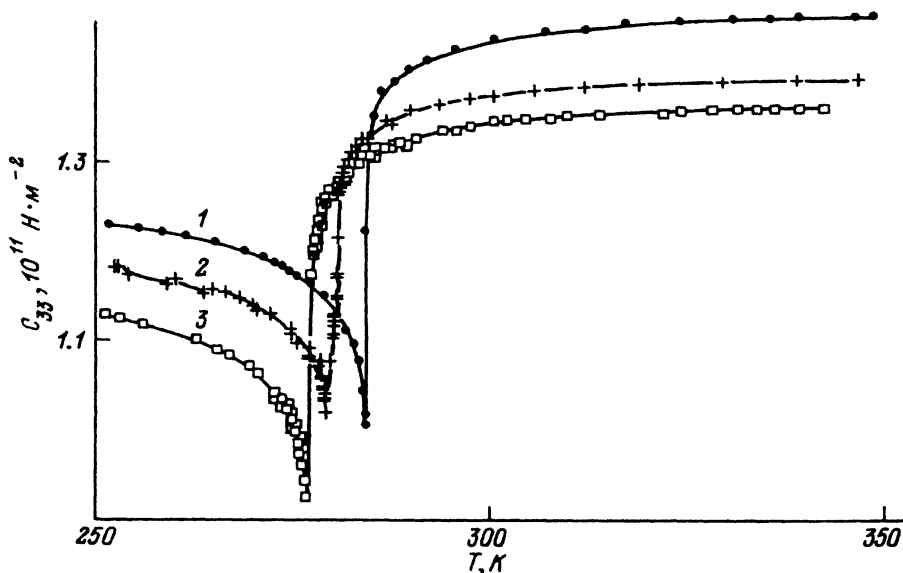


Рис. 2. Температурная зависимость упругих модулей C_{33} для чистого и примесного кристаллов ГГЛ.
Обозначения те же, что и на рис. 1.

электрической фазе. Видно, что для всех кристаллов область, где проявляется флуктуационный вклад в упругие модули, существенно больше области, где проявляется аналогичный вклад в теплоемкость. Видно также, что при понижении температуры в полярной фазе величины упругих моделей не достигают своего базового значения так, как это происходит с теплоемкостью в области температур, где спонтанная поляризация кристалла ГГЛ становится практически постоянной. Этот факт дает основание говорить о скачке базового значения C_{33}^0 упругих модулей в точке фазового перехода [3]. Аномальные части теплоемкости и упругих модулей в сегнетоэлектрической фазе могут быть, согласно теории Ландау, представлены в виде

$$\left(\frac{C_{\text{эксп}} - C_{\text{реш}}}{T}\right)^{-2} = \frac{4(\beta^\alpha)^2}{\alpha^4} - \frac{16\gamma}{\alpha^3}(T - T_c), \quad (1)$$

$$(C_{ii}^0 - C_{ii})^{-2} = \frac{(\beta^u)^2}{4q_{ii}^4} - \frac{\alpha\gamma}{q_{ii}^4} \frac{\beta^u}{\beta^\alpha}(T - T_c), \quad (2)$$

где $C_{\text{эксп}}$, C_{ii} — измеренные значения теплоемкости и упругих модулей; α , β , γ — коэффициенты разложения термодинамического потенциала кристалла (причем β^α — при постоянном напряжении, β^u — при постоянной деформации); q_{ii} — электрострикционный коэффициент, связывающий напряжение σ и P^2 . Необходимо отметить, что β^α и β^u связаны соотношением [4]

$$\beta^u \approx \beta^\alpha + \frac{q_{ii}^2}{C_{ii}^0}. \quad (3)$$

На рис. 3, 4 представлены зависимости $(\Delta C_p/T)^{-2}$ и $(\Delta C_{33})^{-2}$ от $T_c - T$ для чистого и примесных кристаллов ГГЛ. Видно, что все эти зависимости являются линейными в довольно широком интервале температур. Вместе с тем (рис. 3) вблизи T_c ($T_c - T \sim 3$ К для чистого кристалла ГГЛ) экспериментальные точки систематически отклоняются вниз от прямой, что свидетельствует о более высоких значениях теплоемкости, чем это следует из теории Ландау и соотношения (1). С ростом концентрации примеси это отклонение уменьшается. Для упругих модулей (рис. 4) отклонения от прямой проявляются в более широком интервале температур (~ 20 К для чистого и примесных кристаллов), что показывает на различие в протяженности критических интервалов для теплоемкости и модулей упругости. Эти отклонения могут быть связаны с флуктуациями параметра порядка. Полученные результаты дают возможность вычислить коэффициенты разложения по формуле (1). Величины их для чистого и примесных кристаллов ГГЛ приведены в таблице (размерность β и γ — ед. ССЭ; величина α определена по результатам измерений диэлектрической проницаемости, выполненных в [1], и считалась неизменной при увеличении количества примеси). Из рис. 3 и таблицы видно, что с ростом концентрации примеси увеличивается только наклон прямых для теплоемкости, т. е. увеличивается коэффициент γ , в то время как коэффициент β , определяющий скачок термодинамической величины в точке фазового перехода, остается практически неизменным при всех концентрациях примеси ионов Na^+ . Что касается упругих модулей, то из-за неизвестной нам величины q_{ii} в формуле (2), а также ввиду наличия скачка базового значения C_{33}^0 в точке фазового перехода они оказываются малоинформативными для

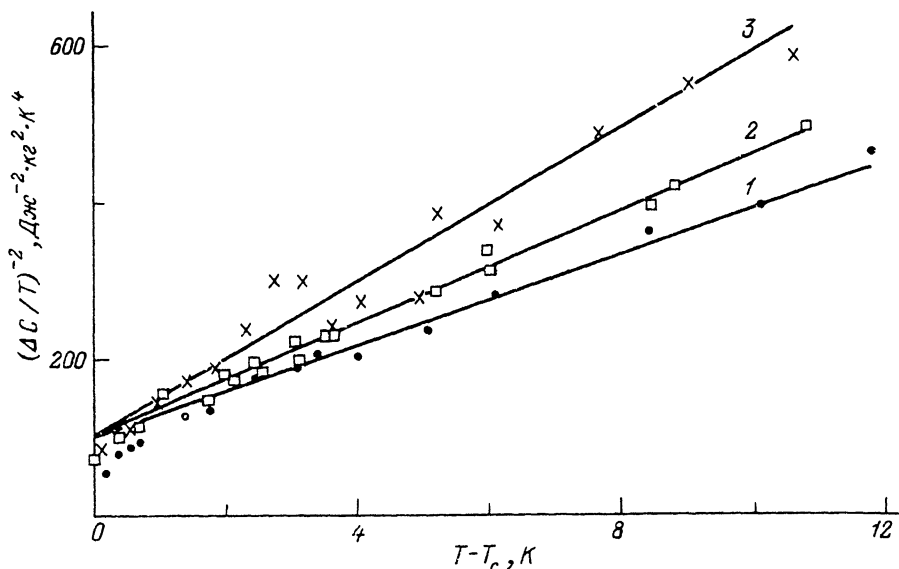


Рис. 3. Зависимость $(\Delta C_p/T)^{-2}$ от $T_c - T$ для чистого и примесных кристаллов ГГЛ.

1 — чистый кристалл ГГЛ, 2 — 8% Na^+ , 3 — 25% Na^+ .

анализа влияния примесей на коэффициенты термодинамического разложения кристалла ГГЛ.

Для более детального анализа температурного хода параметров в окрестности T_c на рис. 5, 6 представлены зависимости флуктуационной части теплоемкости $C_{\text{эксп}} - C_{\text{ланд}}$ и упругих модулей $C_{33}^{\text{эксп}} - C_{33}^{\text{ланд}}$ от $T - T_c$ для чистого и примесных кристаллов ГГЛ. Видно, что с ростом концентрации примеси наблюдаются уменьшение величины флуктуационной части теплоемкости в несимметричной фазе и сужение температурной области, где она проявляется. Для упругих модулей температурная область проявления флуктуационной части с ростом концентрации примеси практически не изменяется. Кроме того, в параэлектрической фазе для

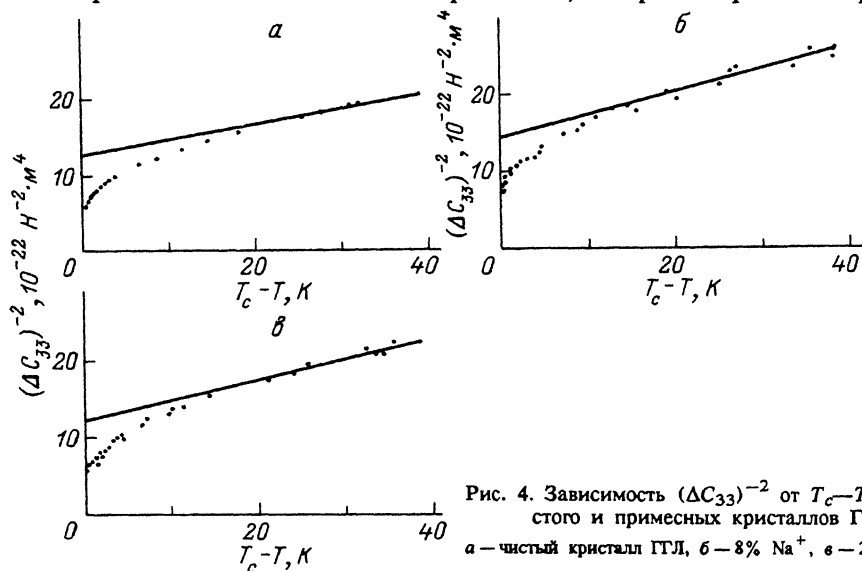


Рис. 4. Зависимость $(\Delta C_{33})^{-2}$ от $T_c - T$ для чистого и примесных кристаллов ГГЛ.

а — чистый кристалл ГГЛ, б — 8% Na^+ , в — 25% Na^+ .

| Количество примеси, % | α, K^{-1} | $\beta \cdot 10^{-1}$ | $\gamma \cdot 10^{-3}$ |
|-----------------------|-------------------------|-----------------------|------------------------|
| 0 | 2.73 | 0.87 | 0.202 |
| 8 | 2.73 | 0.88 | 0.251 |
| 25 | 2.73 | 0.87 | 0.341 |

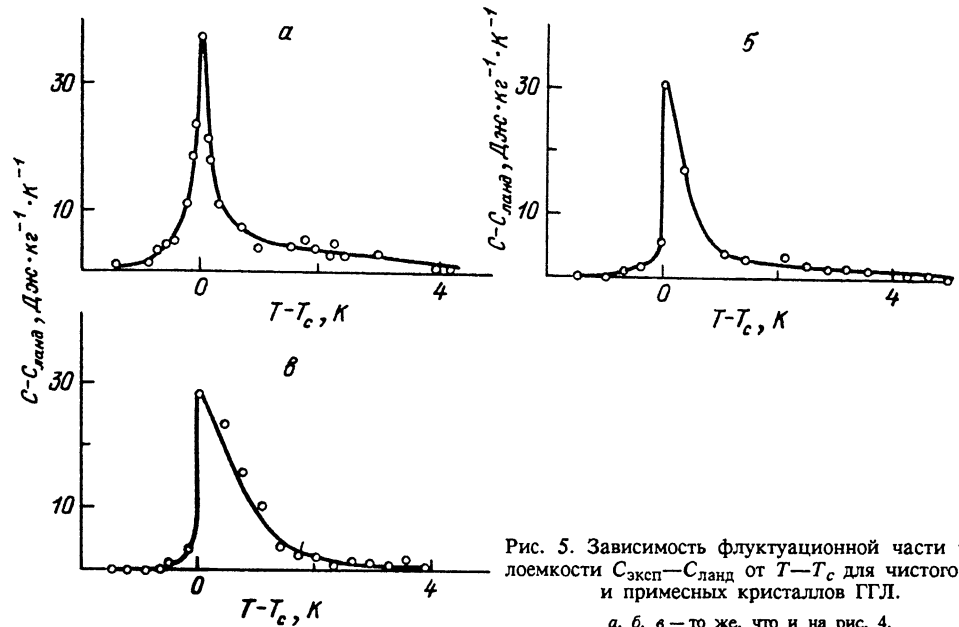


Рис. 5. Зависимость флуктуационной части теплоемкости $C_{33}^{\text{эксп}} - C_{33}^{\text{сланд}}$ от $T - T_c$ для чистого и примесных кристаллов ГГЛ.

а, б, в — то же, что и на рис. 4.

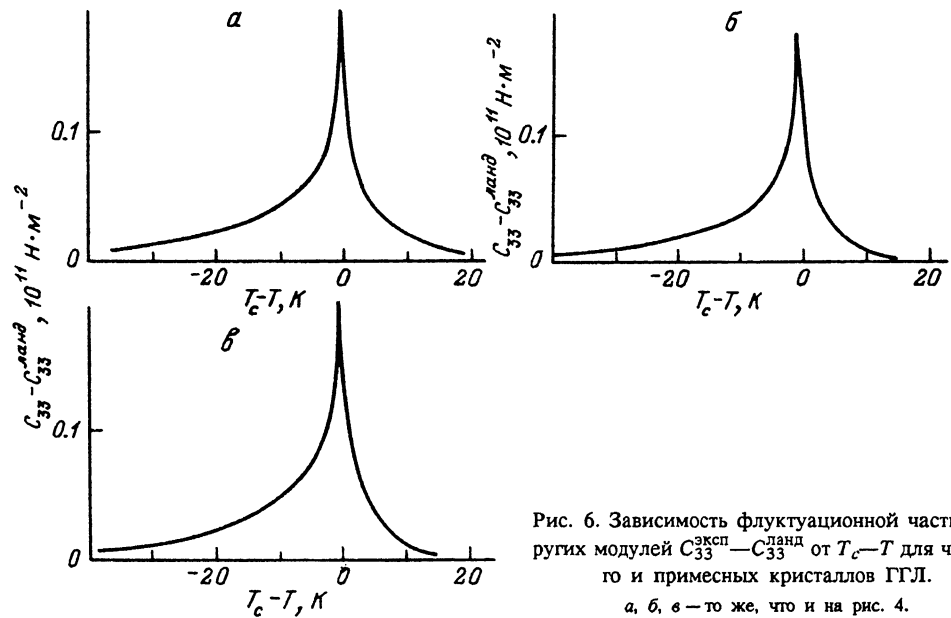


Рис. 6. Зависимость флуктуационной части других модулей $C_{33}^{\text{эксп}} - C_{33}^{\text{сланд}}$ от $T_c - T$ для чистого и примесных кристаллов ГГЛ.

а, б, в — то же, что и на рис. 4.

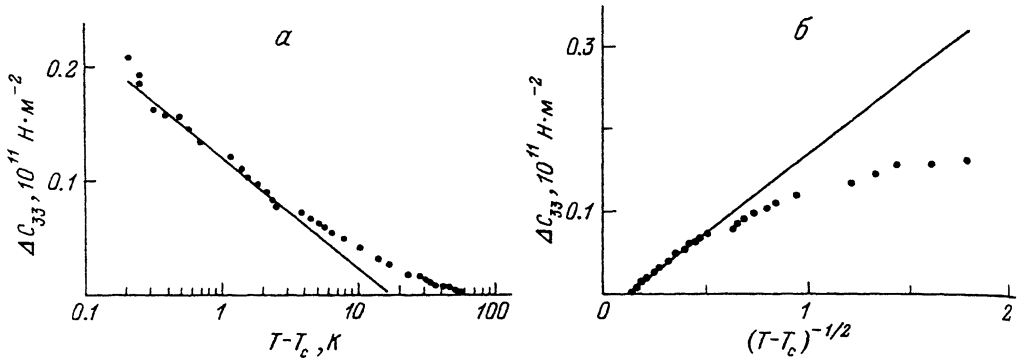


Рис. 7. Зависимость флуктуационной части упругих модулей $C_{33}^{\text{эксп}} - C_{33}^{\text{ланд}}$ от $\ln(T - T_c)$ (а) и от $(T - T_c)^{-1/2}$ (б) при $T > T_c$.

обеих термодинамических величин не наблюдается заметного изменения температурной области, в которой присутствует флуктуационный вклад. По-видимому, влияние примесей замещения на флуктуационные эффекты, проявляющиеся в теплоемкости и упругих модулях, различно. В случае с теплоемкостью флуктуационный вклад относительно мал и уменьшение его с ростом концентрации примеси может быть объяснено подавлением этого вклада дефектами, в роли которых выступают ионы Na^+ . В случае упругих модулей флуктуационный вклад гораздо больше, чем для теплоемкости, и влияние дефектов на них практически незаметно. Отметим, что для твердых растворов всех концентраций не было отмечено признаков «размытия» фазового перехода. Этот факт дает основание говорить о том, что в данной решетке при замещении ионов Li^+ на ионы Na^+ образуется почти идеальный твердый раствор, в котором закономерно чередуются ионы Na^+ и Li^+ . Относительно небольшое смещение T_c при таком замещении говорит о том, что колебания решетки, в которых принимают участие ионы Li^+ , слабо влияют на температурную зависимость мягкой моды, ответственной за сегнетоэлектрический фазовый переход.

Следует также отметить некоторые особенности температурной зависимости флуктуационного вклада в упругий модуль C_{33} для чистого кристалла ГГЛ. Как было отмечено в ряде работ [5, 6], в слабых сегнетоэлектриках следует ожидать кроссового поведения термодинамических величин, т. е. перехода от обратной корневой к логарифмической зависимости при $T \rightarrow T_c$. В работе [6] было показано наличие кроссовера в поведении упругих модулей кристаллов ГГЛ и TSCC на

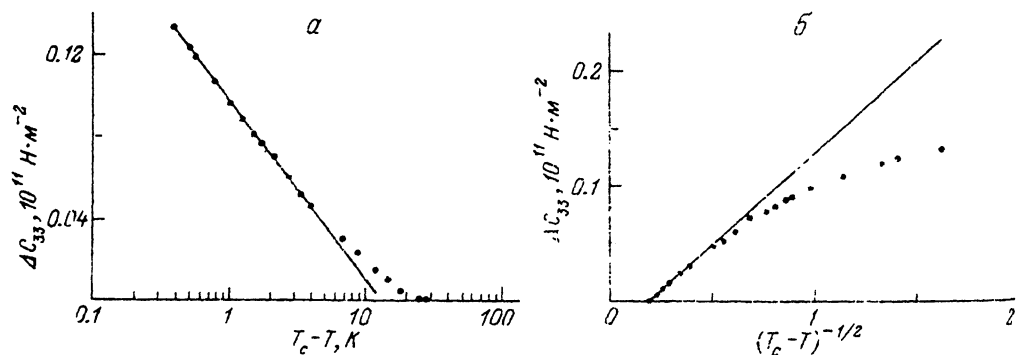


Рис. 8. Зависимость флуктуационной части упругих модулей $C_{33}^{\text{эксп}} - C_{33}^{\text{ланд}}$ от $\ln(T_c - T)$ (а) и от $(T_c - T)^{-1/2}$ (б) при $T < T_c$.

частотах $\sim 10^{10}$ Гц. Нами проделан детальный анализ температурной зависимости величины ΔC_{33} от $T - T_c$ в симметричной и несимметричной фазах, (рис. 7, 8) для $T > T_c$ и $T < T_c$ соответственно. Видно, что в области температур $|T - T_c| < 2 \div 3$ К зависимость ΔC_{33} от $T - T_c$ является логарифмической; при дальнейшем удалении от точки перехода эта зависимость подчиняется обратному корневому закону. Таким образом, температурная область подавления флуктуаций деполаризующим кулоновским полем составляет $\sim 2 \div 3$ К, что согласуется с оценками, проведенными в работе [5], где подобный кроссовер наблюдался на частотах, близких к характерным частотам, на которых проявляется «критическое замедление».

Таким образом, в данной работе проанализировано влияние изоморфного замещения $\text{Li}^+ \rightarrow \text{Na}^+$ на свойства кристалла ГГЛ в области сегнетоэлектрического фазового перехода. Показано, что введение примесей не вызывает размытия фазового перехода, но приводит к существенному подавлению флуктуационного вклада в теплоемкость. На кристаллах чистого ГГЛ обнаружено кроссоверное поведение упругого модуля при $T \rightarrow T_c$.

Список литературы

- [1] Wada M., Ishibashi Y. // J. Phys. Soc. Jpn. 1983. V. 52. N 9. P. 193—199.
- [2] Волнянский М. Д., Кудзин А. Ю., Швец Т. В. // ФТТ. 1988. Т. 30. № 12. С. 3715—3717.
- [3] Струков Б. А., Кожевников М. Ю., Низомов Х. А., Волнянский М. Д. // Кристаллография. 1991. Т. 36. № 4. С. 942—946.
- [4] Струков Б. А., Спиридонов Т. П., Минаева К. А., Федорихин В. А., Давтян А. В. // Кристаллография. 1982. Т. 27. № 2. С. 313—319.
- [5] Смоленский Г. А., Синий И. Г., Таганцев А. К., Прохорова С. Д., Миквабия В. Д., Виндш В. // ЖЭТФ. 1985. Т. 88. № 3. С. 1020—1033.
- [6] Синий И. Г., Федосеев А. И., Волнянский М. Д. // ФТТ. 1990. Т. 32. № 2. С. 353—360.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступило в Редакцию
9 марта 1992 г.