

## ОСОБЕННОСТИ ПИРОЭЛЕКТРИЧЕСКОГО ЭФФЕКТА В МЕТАГЕРМАНАТЕ ЛИТИЯ $\text{Li}_2\text{GeO}_3$ В ИНТЕРВАЛЕ ТЕМПЕРАТУР 4.2—350 К

С. Л. Бравина, Л. С. Кременчуцкий, Н. В. Морозовский, А. А. Строкач

Метагерманат лития  $\text{Li}_2\text{GeO}_3$  (группа симметрии  $C_{3v}^{12}$  при 293 К) известен как материал, перспективный для акустоэлектронных и акустооптических приложений [1-3]. В отличие от детально изученных пьезоэлектрических свойств пироэлектрические свойства  $\text{Li}_2\text{GeO}_3$  к настоящему времени остаются малоисследованными.

В настоящей работе изучены пироэлектрические свойства метагерманата лития (МГЛ) в интервале температур 4.2—350 К.

Пироэффект исследовался с помощью динамического метода при синусоидальной модуляции падающего на образец теплового потока  $\Phi(t)$  [4] на установке, позволяющей проводить совместное изучение пироэлектрических и электрических характеристик сегнетоэлектриков [5]. Динамический пироотклик  $U_\pi$  измерялся как в режиме пиротока, когда  $U_\pi = U_{\pi 1} \sim \gamma/c$  ( $\gamma$  — пирокоэффициент,  $c$  — объемная теплоемкость), так и в режиме пироэдс, когда  $U_\pi = U_{\pi 2} \sim \gamma/\epsilon \omega$  ( $\epsilon$  — диэлектрическая проницаемость материала образца,  $\omega$  — циклическая частота модуляции  $\Phi(t)$ ). Эти режимы выполняются, когда величина  $\omega C/G$ , определяющая амплитуду  $U_\pi$  и сдвиг его фазы относительно  $\Phi(t)$ , соответственно много меньше и много больше единицы. (Величина  $\omega C/G$  определяется величинами электропроводности  $G_0$  и емкости  $C_0$  образца и сопротивления  $R_\pi$  и емкости  $C_\pi$  в цепи его нагрузки:  $G = G_0 + R_\pi^{-1}$ ,  $C = C_0 + C_\pi$ ). Изменения амплитуды и фазы  $U_\pi$  [5] регистрировались с помощью осциллографических и фазометрических устройств. Изменения  $G_0$  контролировались по вольт-амперным характеристикам;  $C_0$  и  $G_0$  измерялись мостовым методом. На образцы МГЛ в виде пластин размерами от  $5 \times 4$  до  $8 \times 6$  мм от 0.5 до 0.8 мм напылялись золотые электроды.<sup>1</sup>

Для z-среза МГЛ температурные зависимости  $U_{\pi 1}$ ,  $U_{\pi 2}$  и  $(U_{\pi 1}/U_{\pi 2}) \sim \epsilon$  представлены на рисунке. При изменении  $f = \omega/2\pi$  от 10 до 200 Гц зависимости  $U_\pi(f)$  соответствуют объемному характеру  $U_\pi$  [5].

Полученная из пироэлектрических измерений величина  $\epsilon \approx 12$  в интервале 4.2—293 К близка к известной [1, 3, 6].

В интервале температур 4.2—70 К наблюдается аномалия  $U_\pi$  в виде участка сильной температурной зависимости  $U_\pi(T)$ , ограниченного локальным максимумом вблизи 25 К и минимумом вблизи 5.5 К. Такое поведение  $U_\pi$  МГЛ подобно описанному в [7] для ниобата (НЛ) и танталата (ТЛ) лития. Низкотемпературное поведение  $U_\pi$  МГЛ, следуя [7], можно описать в рамках модели одной низкочастотной ангармонической оптической моды с частотой  $40 \text{ см}^{-1}$ .

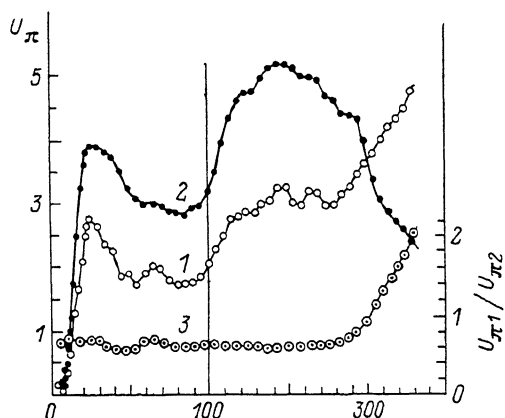
В области низкотемпературной аномалии  $U_\pi$  наблюдается также немонотонное поведение  $U_{\pi 1}/U_{\pi 2}$ , соответствующее немонотонному поведению  $\epsilon$ . Подобное поведение  $U_{\pi 1}/U_{\pi 2}$  имеет место и в исследованных нами монокристаллах НЛ и ТЛ.

Температурный интервал низкотемпературной аномалии  $U_\pi$  в МГЛ совпадает с интервалом температур, в котором ранее наблюдалось изменение характера температурной зависимости скорости  $V_{uz}$  и коэффициента поглощения  $\alpha_{uz}$  ультразвуковых волн [2], пьезоэлектрического модуля  $d_{33}$  [8], а также коэффициента линейного расширения  $\alpha_\pi$  [9]. Поскольку наблюдаемые изменения  $U_\pi$  и  $\epsilon$  соответствуют спаданию заселенности оптических мод [7], то изменения характера температурных зависимостей

<sup>1</sup> Монокристаллы МГЛ были выращены в Днепропетровском госуниверситете. Авторы благодарны Я. М. Олиху за предоставленные для исследования образцы.

$\nu_{уз}$  и  $\alpha_{уз}$ , по-видимому, соответствуют ослаблению взаимодействия акустических и оптических мод и уменьшению рассеяния акустических фононов на оптических. В этом случае низкотемпературное плато  $\nu_{уз}$ ,  $\alpha_{уз}$  и  $\alpha_x$  соответствует появлению слабо зависящего от температуры вклада от рассеяния акустических фононов на дефектах и поверхности кристалла [2].

По окончании цикла охлаждения—нагрев при изменении температуры со скоростью  $\approx 5$  К/мин величины  $U_{\pi 1}$  и  $U_{\pi 2}$  меньше исходных и релаксируют к этим величинам со временем. При этом исходные и конечные значения  $U_{\pi 2}$  отличаются больше, чем  $U_{\pi 1}$ . Подобные изменения  $U_{\pi}$  наблюдаются и для исследованных нами образцов НЛ и ТЛ, только в несколько меньшей степени. Различие величин  $U_{\pi 1}$  естественно связать с понижением эффективного пирокоэффициента вследствие увеличения концентрации доменных стенок, что также приводит к росту эффективной диэлектрической проницаемости [10, 11] и к соответствующему понижению  $U_{\pi 2}$  [11].



Температурные зависимости пироотклика  $\text{Li}_2\text{GeO}_3$ .

1 —  $U_{\pi 1}$  (мкВ), 2 —  $U_{\pi 2}$  (мВ), 3 —  $U_{\pi 1}/U_{\pi 2} \sim \epsilon$  (отн. ед.).  $dT/dt \approx 1$  К/мин.

После многократного термоциклирования наряду с небольшим уменьшением  $U_{\pi 1}$  (30 %) и повышением  $\epsilon$  (3—5 %) наблюдается 2—3-кратное понижение  $U_{\pi 2}$  и приближение его фазы к фазе  $U_{\pi 1}$ , свидетельствующее об увеличении величины  $G_0$ . Увеличение  $G_0$  может быть следствием как изменения концентрации и подвижности носителей заряда в области доменных стенок [12], так и пробойных явлений, связанных с возникновением высоких локальных электрических полей вблизи структурных неоднородностей. Образование областей пробоя наряду с существенным увеличением  $G_0$  также может приводить к наблюдаемым изменениям  $\gamma$  и  $\epsilon$ .

Причиной наблюдаемых изменений пироэлектрических и электрических параметров МГЛ являются, по-видимому, высокие значения пироэлектрического поля  $E_{\pi}$ , развиваемого при быстром изменении температуры. Оценка этого поля на основе выражения  $E_{\pi} = (\gamma/\epsilon\epsilon_0)(dT/dt) \Delta t$  (где  $\Delta t$  — интервал времени, в течение которого происходит изменение температуры со скоростью  $dT/dt$ ) дает для  $dT/dt = 3$  К/мин,  $\Delta t = 3$  мин,  $E_{\pi} \sim 10^6$  В/м. Такие величины  $E_{\pi}$  близки к известным экспериментальным значениям коэрцитивного поля в сегнетоэлектриках [7] и к полям, характерным для развития процессов термополевой ионизации (эффект Пула—Френкеля) [13, 14]. Последний эффект наблюдается как в бескислородных, так и в оксидных материалах [13, 14], где он является инициирующим при пробойных явлениях. Эти явления часто носят обратимый характер при наличии ионной составляющей тока [14]. Сопоставление данных по изучению индуцированной резкими изменениями температуры деградации пироэлектрических [13] и оптических [16] свойств НЛ и ТЛ с полученными нами результатами по влиянию этого же фактора на  $U_{\pi}$ ,  $\epsilon$  и  $G_0$  позволяет сделать вывод о том, что как в МГЛ, так и в НЛ и ТЛ имеет место локальный пиро-

электрической пробой пироактивных областей с минимальной диэлектрической прочностью. Более яркому проявлению и обратимости этого явления в МГЛ по сравнению с НЛ и ТЛ способствует повышенная Li-катионная проводимость МГЛ [17, 18].

Выше 300 К при повышении температуры наблюдаются увеличение  $U_{\pi 1}$  и  $U_{\pi 1}/U_{\pi 2}$  и понижение  $U_{\pi 2}$ . Такое поведение  $U_{\pi}$  сходно с поведением  $U_{\pi}$  сегнетоэлектриков при приближении к температуре фазового перехода, когда наряду с увеличением  $\gamma$  происходит более сильное увеличение  $\epsilon$ . Контроль фазы  $U_{\pi}$ , однако, показал, что при этом происходит приближение фазы  $U_{\pi 2}$  к фазе  $U_{\pi 1}$ , что свидетельствует о нарушении режима измерения  $U_{\pi 2}$  вследствие роста  $G_0$ . Прямые измерения  $C_0$  и  $G_0$  подтвердили уменьшение величины  $\omega C_0/G_0$  с ростом температуры выше 300 К вследствие более существенного роста  $G_0$ , нежели  $C_0$ .

Полученные при 293 К величины факторов пироэлектрического качества МГЛ  $M_1 = \gamma/c \approx 1 \cdot 10^{-11}$  А·м/Вт и  $M_2 = \gamma/c\epsilon \approx 1 \cdot 10^{-12}$  Кл·м. Дж близки к значениям  $M_1$  и  $M_2$  для НЛ и ТЛ. Сходство температурного поведения пироэлектрических и диэлектрических характеристик МГЛ НЛ и ТЛ, а также анализ поведения  $\epsilon(T)$  МГЛ выше 400 К [9] позволяют предположить возможность существования в МГЛ сегнетоэлектрического состояния ниже  $T_0 = 1000 \pm 100$  К.

При приложении к исследуемым образцам МГЛ электрических полей  $\sim E_{\pi}$  не наблюдалось ни протекания токов переполаризации, ни появления импульсов Баркгаузена, что может быть связано с повышенной диэлектрической вязкостью и большим коэрцитивным полем [19].

#### С п и с о к л и т е р а т у р ы

- [1] Ikeda T., Imazu J. // Jap. J. Appl. Phys. 1976. V. 15. N 8. P. 1451—1454.
- [2] Беляев А. Д., Олих Я. М., Миселюк Е. Г., Таборов В. Ф. // УФЖ. 1981. Т. 26. № 2. С. 224—227.
- [3] Haussühl S., Liebertz J., Stähr S. // Cryst. Res. and Technol. 1982. V. 17. N 4. P. 521—526.
- [4] Кременчугский Л. С. Сегнетоэлектрические приемники излучения. Киев, 1971. 231 с.
- [5] Бравина С. Л., Морозовский Н. В. // ФТП. 1984. Т. 18. № 11. С. 1944—1949.
- [6] Scott B. A., Ingebrigtsen K. A., Tseng C. C. // Mater. Res. Bull. 1970. V. 5. N 12. P. 1045—1049.
- [7] Лайнс М. Е., Гласс А. М. Сегнетоэлектрики и родственные им материалы. 1981. 703 с.
- [8] Гриднев С. А., Попов В. М., Логинова З. С. // Сегнетоэлектрики и пьезоэлектрики. Калинин, 1984. С. 16—22.
- [9] Токарев Е. Ф., Даньков И. А. // Изв. АН СССР, неорг. матер. 1986. Т. 22. № 3. С. 450—453.
- [10] Шур А. Я., Попов Ю. А., Субботин А. Л. // ФТТ. 1984. Т. 25. № 2. С. 564—565.
- [11] Бравина С. Л., Кременчугский Л. С., Морозовский Н. В., Строкач А. А. // Препринт № 37 ИФ АН УССР. Киев, 1986. 27 с.
- [12] Горбатов Г. Э., Зейналлы А. Х. // ФТП. 1972. Т. 6. № 6. С. 1538—1543.
- [13] Сандомирский В. Б., Суханов А. А. // Зарубежная электроника, 1976. № 9. С. 68—101.
- [14] Al-Dhhan Z. T., Hogarth C. A. // Int. J. Electron. 1987. V. 63. N 5. P. 707—722.
- [15] Клейман И. А., Новик В. К., Шепелев В. Е. Сегнето- и пьезоматериалы и их применение. М., 1978. С. 66—70.
- [16] Багдасаров Х. С., Богданов Н. Я., Нокин Е. М., Филиппов М. Н. // ФТТ. 1987. Т. 29. № 8. С. 2380—2387.
- [17] Liebert V. E., Huggins R. A. // Mater. Res. Bull. 1976. V. 11. N 5. P. 533—537.
- [18] Бурмакин Е. И., Аликин В. Н. // Изв. АН СССР, неорг. матер. 1984. Т. 20. № 1. С. 170—171.
- [19] Рудяк В. М. Процессы переключения в нелинейных кристаллах. М., 1986. 243 с.

Институт физики АН УССР  
Киев

Поступило в Редакцию  
10 октября 1988 г.  
В окончательной редакции  
24 февраля 1989 г.