

Фазовый переход и диэлектрические свойства в кристаллах $\text{Li}_{2-x}\text{Na}_x\text{Ge}_4\text{O}_9$ ($0.2 \leq x \leq 0.3$)

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

Днепропетровский национальный университет железнодорожного транспорта,
49010 Днепропетровск, Украина

* Днепропетровский национальный университет,
49625 Днепропетровск, Украина

E-mail: mdvoln@ff.dsu.dp.ua

(Поступила в Редакцию 27 июня 2005 г.)

Диэлектрическая нелинейность сегнетоэлектрических кристаллов $\text{Li}_{2-x}\text{Na}_x\text{Ge}_4\text{O}_9$ ($0.2 \leq x \leq 0.3$) изменена в области температур фазового перехода. Исследованы зависимости $\varepsilon(T)$ для различных значений приложенного поля E_+ и зависимости $\varepsilon(E_+)_T$ при фиксированной температуре в кристаллах $\text{Li}_{2-x}\text{Na}_x\text{Ge}_4\text{O}_9$ с $T_c > 300$ К и $T_c < 300$ К. Показано, что диэлектрические свойства кристаллов с $T_c < 300$ К можно описать в рамках теории Ландау для фазовых переходов второго рода, а поведение кристаллов с $T_c > 300$ К не описывается этой теорией. Полученные результаты ведут к заключению о том, что изменение свойств кристаллов с $T_c > 300$ К, возможно, связано с изменением структуры исследуемых кристаллов, вызванным изменением соотношения атомов Li и Na.

PACS: 77.84.Bw, 77.80.Bh, 77.22.Ch

Тетрагерманат лития $\text{Li}_2\text{Ge}_4\text{O}_9$ и литий-натрий-тетрагерманат $\text{LiNaGe}_4\text{O}_9$ являются крайними членами ряда твердых растворов типа $\text{Li}_{2-x}\text{Na}_x\text{Ge}_4\text{O}_9$ [1,2]. Соединения, принадлежащие этому ряду, обладают сегнетоэлектрическими свойствами. Наиболее изученным является состав с $x = 1$, т.е. $\text{LiNaGe}_4\text{O}_9$ (LNG) [3–6]. При комнатной температуре LNG кристаллизуется в орторомбическую структуру, принадлежащую пространственной группе D_{2h}^8-Pcca [1]. Элементарная ячейка включает четыре формульные единицы и имеет параметры: $a = 9.31$, $b = 4.68$ и $c = 15.88$ Å. Кристаллическая структура состоит из германиевых тетраэдров и октаэдров, которые образуют трехмерный каркас. Сегнетоэлектрический фазовый переход (ФП) в LNG был изучен методом дифракции нейтронов [7]. Показано, что низкотемпературная структура принадлежит орторомбической пространственной группе $C_{2v}^5-P2_1ca$ с $z = 4$. При фазовом переходе происходит упорядочение атомов Li и Na в одном из двух возможных положений. Кроме того, в сегнетоэлектрической фазе наблюдается незначительная трансляция германатных групп перпендикулярно направлению спонтанной поляризации P_s . Структурные [7], электрические [5,6] и тепловые [8] исследования показывают, что ФП в LNG относятся к типу „порядок–беспорядок“. Однако результаты ИК и КР исследований [9,10] не согласуются с этими данными, так как вблизи температуры ФП наблюдается размягчение фононов в спектрах четырех различных симметрий.

В системе $\text{Li}_{2-x}\text{Na}_x\text{Ge}_4\text{O}_9$ имеет место немонотонное изменение температуры ФП с изменением x [11,12]. При уменьшении x от 1 до 0.3 температура ФП растет линейно с коэффициентом 2 К/% (значение $x = 1$ соответствует 100%), а в интервале концентраций $0.2 \leq x \leq 0.3$ скорость смещения увеличивается до 4.5 К/%. Для состава $x = 0.2$ температура ФП достигает

значения 330 К, что на ~ 140 К превышает T_c кристаллов $\text{Li}_2\text{Ge}_4\text{O}_9$. Исследование диэлектрических свойств кристаллов этой системы продолжено в [13]. Обнаружен ряд особенностей в поведении ε и P_s . Показано, что вид аномалий $\varepsilon(T)$ в районе ФП существенно модифицируется при переходе от $\text{LiNaGe}_4\text{O}_9$ ($x = 1$) к $\text{Li}_2\text{Ge}_4\text{O}_9$ ($x = 0$). Если в составах с $x = 1$, 0.8 и 0.6 аномалия ε имеет вид, характерный для собственных сегнетоэлектриков, и описывается законом Кюри–Вейсса, то при приближении к составу $\text{Li}_{1.8}\text{Na}_{0.2}\text{Ge}_4\text{O}_9$ зависимость $\varepsilon(T)$ вблизи T_c становится более симметричной и пологой. Величина ε_{\max} от состава с $x = 1$ до состава с $x = 0.2$ уменьшается от ~ 2500 до 800. В то же время для состава с $x = 0$ снова наблюдается характерный для обычных сегнетоэлектриков вид зависимости $\varepsilon(T)$ с величиной $\varepsilon_{\max} \approx 2000$. 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. Величина P_s в составах с $0.3 \leq x \leq 1$ имеет значения вблизи указанных для составов с $x = 1$ и 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 кристаллах $\text{Li}_2\text{Ge}_4\text{O}_9$, и почти в 4 раза больше, чем в $\text{LiNaGe}_4\text{O}_9$.

Поведение ФП с изменением x и особенности диэлектрических свойств указывают на возможность качественного изменения взаимодействия в кристаллической решетке по мере изменения x , что может привести к качественным изменениям характера ФП. Это может быть и переход из сегнетоэлектрического состояния в антисегнетоэлектрическое. Например, изменение характера ФП от сегнетоэлектрического к антисегнетоэлектрическому наблюдается в системе $\text{NaNbO}_3\text{--KNbO}_3$ при содержании $\text{KNbO}_3 \sim 1 \text{ mol.}\%$ [14].

В настоящей работе представлены экспериментальные результаты исследования диэлектрической проницаемости, измеренной в слабом поле при наложении сильного внешнего электрического поля. Такого рода измерения позволяют определить некоторые коэффициенты в феноменологической теории Гинзбурга–Девоншира, характеризующие фазовый переход.

1. Методика эксперимента

Проведены исследования монокристаллов $\text{Li}_{2-x}\text{Na}_x\text{Ge}_4\text{O}_9$, выращенных методом Чохральского в воздушной атмосфере по технологии, описанной в [11,12]. Полученные кристаллы состава $\text{Li}_{1.7}\text{Na}_{0.3}\text{Ge}_4\text{O}_9$ были бесцветные и прозрачные. Однако по мере приближения к составу $\text{Li}_{1.8}\text{Na}_{0.2}\text{Ge}_4\text{O}_9$ в кристаллических булях увеличиваются механические напряжения, приводящие к возникновению отдельных трещин. В булях начинают появляться непрозрачные области молочного цвета. Кроме того, как отмечалось в [12], вблизи состава $\text{Li}_{1.8}\text{Na}_{0.2}\text{Ge}_4\text{O}_9$ со стороны с бóльшим содержанием атомов Na по диэлектрическим измерениям наблюдается разброс значений температуры ФП при плавном изменении концентрации Na в шихте. При этом на некоторых составах наблюдается по два пика на зависимости $\epsilon(T)$. Они либо приблизительно равны по величине и близко расположены по температуре ($\sim 1.5\text{ K}$), либо значительно отличаются по величине (на $\sim 30\%$) и сильнее разнесены друг от друга по температуре ($\sim 6\text{ K}$).

Образцы для электрических измерений были изготовлены в виде пластинок с главной плоскостью (100), которая полировалась перед нанесением платиновых электродов методом катодного распыления. Толщина пластинки и площадь электродов были около 0.5 mm и 25 mm^2 соответственно. Образцы помещались в термокамеру ТК-1, которая использует эффект Пельтье. Температура образца измерялась медьконстантановой термопарой при стабилизации температуры не хуже 0.05 K . Электрическая емкость образцов — на частоте 1 kHz с помощью измерителя L, C, R E7-10. Температурные зависимости ϵ были измерены при охлаждении со скоростью $0.5\text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$. Полевые зависимости ϵ при постоянной температуре были получены при приложении постоянного электрического поля до $20\text{ kV} \cdot \text{cm}^{-1}$.

2. Нелинейные диэлектрические свойства кристаллов $\text{Li}_{2-x}\text{Na}_x\text{Ge}_4\text{O}_9$ ($0.2 \leq x \leq 0.3$)

Выращивание кристаллов фиксированного состава в интервале концентраций $0.2 \leq x \leq 0.3$ представляет существенные технологические трудности. Состав кристаллов зависит не только от соотношения компонент в шихте, но и от режимов выращивания. Кристаллы, выращенные из шихты одного состава, могут иметь разные температуры ФП. Поэтому сопоставление кристаллов

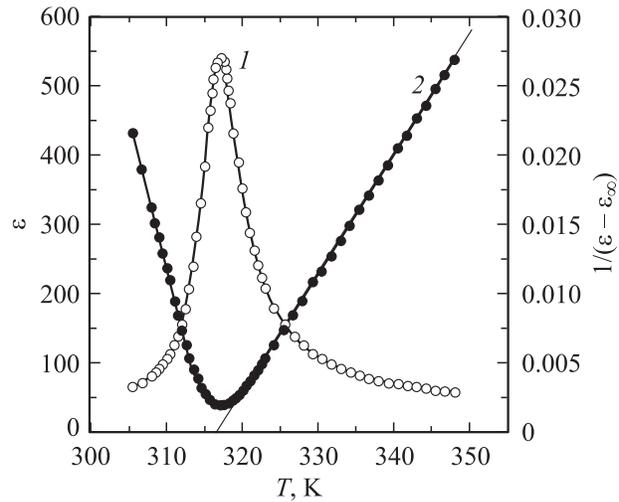


Рис. 1. Изменение с температурой диэлектрической (1) и обратной диэлектрической проницаемости (2) кристаллов $\text{Li}_{2-x}\text{Na}_x\text{Ge}_4\text{O}_9$ с $T_c = 317\text{ K}$ при $\epsilon_\infty = 15$.

проводилось на основе их температуры ФП, а не по соотношению Li и Na в исходной шихте. Подобная ситуация имеет место и при выращивании кристаллов LNG, так как различными авторами сообщается различное значение T_c (от 109 [6] до 119 K [15]).

Кристаллы состава $\text{Li}_{2-x}\text{Na}_x\text{Ge}_4\text{O}_9$ ($0.2 \leq x \leq 1$) имеют T_c от 113 до 335 K , которые в зависимости от x ложатся на два пересекающихся прямолинейных участка $T_c(x)$ [12]. Участок I отвечает концентрации $0.3 \leq x \leq 1$, а участок II соответствует $0.2 \leq x < 0.3$. Для кристаллов из участка I температура $113 < T_c < 300\text{ K}$. Назовем образцы, приготовленные из них, образцами типа А. Для кристаллов из участка II температура $300 < T_c < 335\text{ K}$, образцы из этих кристаллов — типа В.

Результаты исследования нелинейных диэлектрических свойств образцов типа А опубликованы нами в [16]. Показано, что диэлектрические свойства этих образцов хорошо описываются в рамках теории Ландау для ФП второго рода. С учетом нелинейного диэлектрического члена низшего порядка в разложении свободной энергии по степеням индукции [17] оценена величина нелинейного коэффициента B несколькими способами. По смещению температуры максимума ϵ в зависимости от E_+ ($B = 0.91 \times 10^{13}\text{ V} \cdot \text{m}^5 \cdot \text{C}^{-3}$); по диэлектрической нелинейности: в точке ФП ($B = 0.20 \times 10^{13}\text{ V} \cdot \text{m}^5 \cdot \text{C}^{-3}$), в парафазе $B = 0.92 \times 10^{13}\text{ V} \cdot \text{m}^5 \cdot \text{C}^{-3}$ при $T - T_c = 0.15\text{ K}$ и $B = 0.25 \times 10^{13}\text{ V} \cdot \text{m}^5 \cdot \text{C}^{-3}$ при $T - T_c = 1.2\text{ K}$.

Проведены исследования диэлектрической нелинейности образцов типа В. Температурные зависимости ϵ таких образцов на примере кристаллов с $T_c = 317\text{ K}$ приведены на рис. 1. Как следует из рисунка, диэлектрическая проницаемость при ФП достигает значения ~ 550 . В температурной области $T_c + 30\text{ K}$ выполняется закон Кюри–Вейсса $\epsilon' = \epsilon_\infty + C/(T - T_c)$ с $\epsilon_\infty = 20$, постоянной Кюри–Вейсса $C = 1200\text{ K}$ и $T_c = 317\text{ K}$. Рассчитанная из этих данных величина

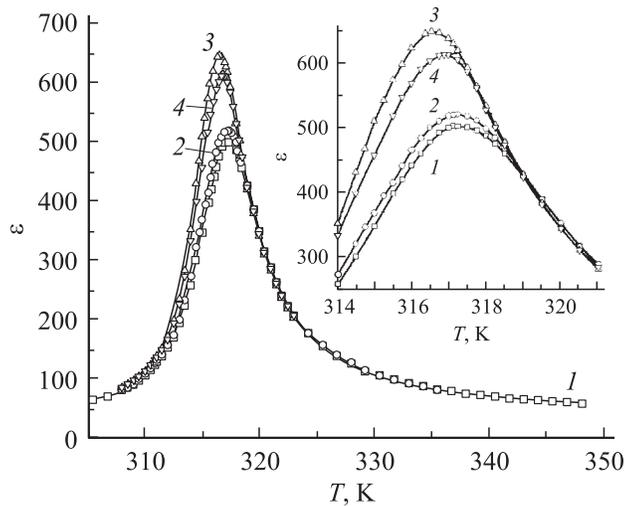


Рис. 2. Зависимости $\varepsilon(T)$ кристаллов $\text{Li}_{2-x}\text{Na}_x\text{Ge}_4\text{O}_9$ с $T_c = 317$ К при различных значениях приложенного E_{\pm} : 1 — 0, 2 — $227 \cdot 10^3$, 3 — $284 \cdot 10^3$ и 4 — $340 \cdot 10^3$ В/м.

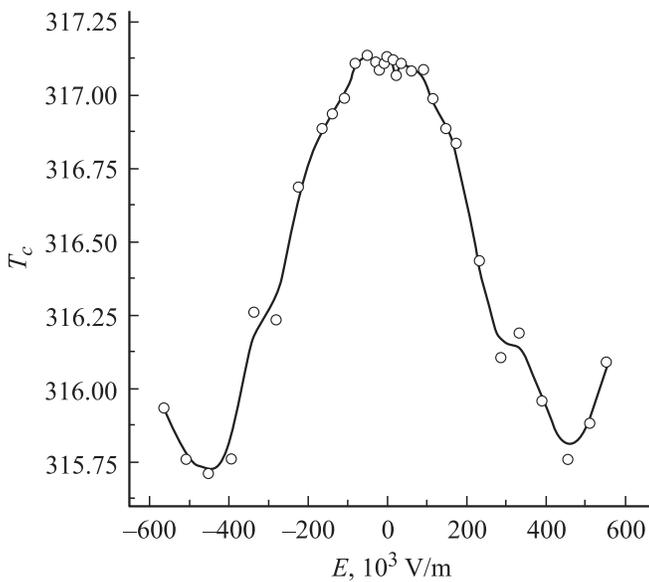


Рис. 3. Зависимость температуры T_{max} от величины и знака E_{\pm} для кристаллов $\text{Li}_{2-x}\text{Na}_x\text{Ge}_4\text{O}_9$ с $T_c = 317$ К.

$A_0 = 9.74 \times 10^7 \text{ m} \cdot \text{F}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$. Были измерены зависимости $\varepsilon(T)$ при различных значениях приложенного E_{\pm} , которые представлены на рис. 2. Наблюдаемый характер этих зависимостей кардинально отличается от поведения образцов типа А (рис. 1 в [16]). В случае образцов типа В с увеличением E_{\pm} температура T_{max} , при которой наблюдается пик ε , сначала смещается в сторону более низких температур. При этом величина ε в пике возрастает с ростом приложенного E_{\pm} (кривые 1–3 на рис. 2). Затем с ростом поля T_{max} начинает смещаться в обратную сторону, а величина ε_{max} — уменьшаться (кривая 4 на рис. 2). Для выяснения причин такого поведения ε были проведены исследования в широком интервале E_{\pm} с небольшим шагом изменения поля и

для двух полярностей E_{\pm} . Зависимости T_{max} от величины поля E_{\pm} представлены на рис. 3, а ε_{max} при тех же условиях на рис. 4. Каждая экспериментальная точка на этих графиках отражает один температурный ход $\varepsilon(T)$, измеренный при фиксированном значении E_{\pm} .

Температура T_{max} снижается с ростом E_{\pm} до полей порядка $4.5 \times 10^5 \text{ V} \cdot \text{m}^{-1}$ для обеих полярностей поля. При больших полях наблюдается тенденция к возрастанию T_{max} . Величина ε в пике с ростом E_{\pm} сначала возрастает плавно, затем более быстро и при $E_{\pm} = 3 \times 10^5 \text{ V} \cdot \text{m}^{-1}$ достигает максимального значения. Последнее почти в 1.5 раза превышает значение

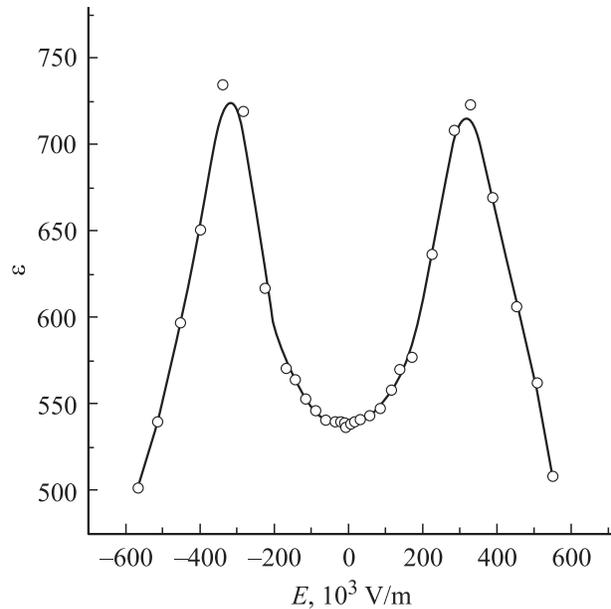


Рис. 4. Зависимость величины пика ε от амплитуды и знака E_{\pm} для кристаллов $\text{Li}_{2-x}\text{Na}_x\text{Ge}_4\text{O}_9$ с $T_c = 317$ К.

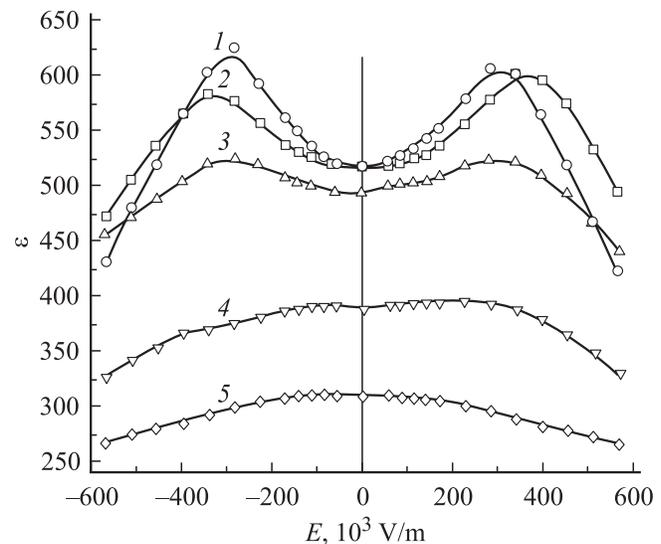


Рис. 5. Зависимости $\varepsilon(E)_{T_c}$ кристаллов $\text{Li}_{2-x}\text{Na}_x\text{Ge}_4\text{O}_9$ с $T_c = 317$ К при нескольких температурах в парафазе вблизи ФП: 1 — $T - T_c = 0.22$, 2 — 0.37, 3 — 1.02, 4 — 2.4 и 5 — 3.7 К.

ε_{\max} при $E_{\pm} = 0$. При дальнейшем увеличении поля ε достаточно быстро уменьшается. Кривые на рис. 4 симметричны относительно значения $E_{\pm} = 0$.

Проведены также исследования нелинейных диэлектрических свойств образцов типа *B* в парафазе. Вблизи T_c при фиксированной температуре измерялись зависимости $\varepsilon(E_{\pm})_T$ для обоих полярностей поля. Полученные результаты представлены на рис. 5. Как следует из рисунка, аномалия в виде плавного пика на зависимости $\varepsilon(E_{\pm})_T$ быстро уменьшается при удалении T_c в парафазу. Так, при температуре всего на 2.4 К выше T_c аномалия очень мала, а при температуре $T_c + 3.4$ К наблюдается только уменьшение ε с ростом E_{\pm} .

3. Обсуждение результатов

Сравнение сегнетоэлектрических параметров образцов типа *A* (изменение концентрации x в пределах $0.3 \leq x \leq 1$) показывает, что наряду со значительным изменением T_c наблюдается изменение диэлектрических характеристик. Для кристаллов LNG вычисленный из закона Кюри–Вейсса коэффициент $A_0 = 3.55 \times 10^8 \text{ V} \cdot \text{m} \cdot \text{C}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$, величина нелинейного коэффициента $B = 1.5 \times 10^{14} \text{ V} \cdot \text{m}^5 \cdot \text{C}^{-3}$ [18]. Для кристаллов состава вблизи $\text{Li}_{1.7}\text{Na}_{0.3}\text{Ge}_4\text{O}_9$ с $T_c = 293$ К при тех же условиях эксперимента получены значения: $A_0 = 8.19 \times 10^7 \text{ V} \cdot \text{m} \cdot \text{C}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$, $B = 0.85 \times 10^{13} \text{ V} \cdot \text{m}^5 \cdot \text{C}^{-3}$.

Таким образом, в образцах типа *A* по мере перехода от соединения LNG к составу с $T_c = 293$ К наблюдается уменьшение почти на порядок A_0 и более чем на порядок коэффициента B , т.е. кристаллы становятся электрически менее жесткими.

Сравнение результатов исследований диэлектрической нелинейности в образцах типа *A* и *B* показывает существенное отличие в поведении этих кристаллов. Если в кристаллах *A* с $T_c = 293$ К величина ε в пике достигает ~ 3000 , то в кристаллах *B* с $T_c = 317$ К — ~ 550 . В то же время величины постоянной Кюри–Вейсса и A_0 в этих кристаллах имеют близкие значения. Поведение кристаллов типа *A* описывается в рамках термодинамической теории Ландау (T_c с ростом электрического поля смещается в сторону высоких температур; величина ε_{\max} снижается при тех же условиях и др.), однако в кристаллах типа *B* при приложении внешнего поля температура ФП понижается, достигает некоторого значения, а затем начинает возрастать. Величина ε_{\max} при тех же условиях обнаруживает противоположное поведение: сначала растет, затем достигает максимума и уменьшается.

Отметим, что переход от образцов типа *A* к типу *B* происходит при малом изменении x в исходной шихте (от $x = 1.70$ к $x = 1.75$). Возможно, изменение соотношения Li и Na в этом интервале концентраций приводит к нелинейному изменению параметров решетки и, возможно, к изменению пространственной группы симметрии кристалла.

В настоящее время проводятся исследования, которые позволят сравнить характеристики образцов типа *A* и *B* в сегнетоэлектрической фазе.

Список литературы

- [1] H. Vollenkle, H. Nowotny. *Monats Chem.* **100**, 79 (1969).
- [2] Р.Г. Матвеева, В.В. Илюхин, Н.В. Белов. *ДАН СССР* **213**, 3, 584 (1973).
- [3] H. Vollenkle, A. Wittmann, H. Nowotny. *Monats Chem.* **101**, 56 (1970).
- [4] M. Wada, M. Shibata, A. Sawada, Y. Ishibashi. *J. Phys. Soc. Jpn.* **52**, 9, 2981 (1983).
- [5] М.Д. Волнянский, А.Ю. Кудзин. *ФТТ* **33**, 10, 3160 (1991).
- [6] M. Wada, Y. Yamashita, A. Sawada, Y. Ishibashi. *J. Phys. Soc. Jpn.* **62**, 12, 4503 (1993).
- [7] Y. Iwata, N. Koyano, M. Machida, M. Wada, A. Sawada. *J. Korean Phys. Soc.* **32**, S195 (1998).
- [8] K. Morikawa, T. Atake, M. Wada, T. Yamaguchi. *J. Phys. Soc. Jpn.* **67**, 6, 1994 (1998).
- [9] S. Kamba, E. Buixaderas, I. Gregoba, J. Petzelt, T. Yamaguchi, M. Wada. *J. Korean Phys. Soc.* **32**, S500 (1998).
- [10] E. Buixaderas, S. Kamba, I. Gregoba, P. Vanek, J. Petzelt, T. Yamaguchi, M. Wada. *Phys. Stat. Sol.* **214**, 441 (1999).
- [11] М.Д. Волнянский, А.Ю. Кудзин. *ФТТ* **33**, 6, 1903 (1991).
- [12] М.Д. Волнянский, А.Ю. Кудзин, В.Ф. Катков. *ФТТ* **34**, 1, 309 (1992).
- [13] М.Д. Волнянский, А.Ю. Кудзин, Д.М. Волнянский. *ФТТ* **36**, 9, 2785 (1994).
- [14] Г.А. Смоленский, В.А. Боков, В.А. Исупов, Н.Н. Крайник, Р.Е. Пасынков, М.С. Шур. *Сегнетоэлектрики и антисегнетоэлектрики*. Наука, Л. (1971). 976 с.
- [15] T. Yamaguchi, T. Tomita, N. Ikarashi. *J. Korean Phys. Soc.* **29**, S709 (1996).
- [16] А.Ю. Кудзин, Д.М. Волнянский. *ФТТ* **41**, 6, 1070 (1999).
- [17] М. Лайнс, А. Гласс. *Сегнетоэлектрики и родственные им материалы*. Мир, М. (1981). 736 с.
- [18] R. Cach, I. Cebula, M.D. Volnyanskii. *Mater. Sci. Eng. B* **90**, 1, 72 (2002).