

## Диэлектрическая релаксация в кристаллах слабого сегнетоэлектрика $\text{Li}_2\text{Ge}_7\text{O}_{15}$ в районе сегнетоэлектрического фазового перехода

© А.Ю. Кудзин, М.Д. Волнянский, М.П. Трубицын, И.А. Бусоул

Днепропетровский государственный университет,  
320625 Днепропетровск, Украина

(Поступила в Редакцию 7 мая 1998 г.)

Проведено исследование диэлектрической проницаемости  $\epsilon$  в окрестности сегнетоэлектрического фазового перехода кристаллов  $\text{Li}_2\text{Ge}_7\text{O}_{15}$ , активированных ионами Ni. Показано, что введение никеля подавляет диэлектрическую аномалию и существенно понижает температуру перехода. Для номинально "чистых" и легированных Ni кристаллов  $\text{Li}_2\text{Ge}_7\text{O}_{15}$  вблизи точки перехода ( $T_c$ ) обнаружен температурный гистерезис поведения  $\epsilon(T)$ . При измерениях в процессе охлаждения из парафазы наблюдается дисперсия диэлектрической проницаемости с частотами дебаевской релаксации порядка  $10^4$ – $10^5$  Hz в  $T_c$ . Предполагается, что гистерезисные явления и низкочастотная дисперсия обусловлены неконтролируемыми дефектами (типа "случайное локальное поле"), поляризующимися в сегнетофазе и разупорядочивающимися при выдержке кристаллов выше  $T_c$ .

В системе  $\text{Li}_2\text{O}-\text{GeO}_2$  существует ряд соединений, обладающих интересными физическими свойствами. Так,  $\text{Li}_2\text{GeO}_3$  является пирозлектрическим кристаллом,  $\text{Li}_2\text{Ge}_4\text{O}_9$  обладает сегнетоэлектрическими свойствами и характеризуется довольно большими значениями спонтанной поляризации,  $\text{Li}_2\text{Ge}_7\text{O}_{15}$  относят к группе слабых сегнетоэлектриков.

Кристаллы гептагерманата лития  $\text{Li}_2\text{Ge}_7\text{O}_{15}$  (LGO) при температуре  $T_c = 283.5$  K претерпевают переход второго рода из высокотемпературной параэлектрической в полярную фазу с изменением симметрии  $D_{2h}^{14} \rightarrow C_{2v}^5$ , [1–3]. Изучение колебаний решетки методами КР и субмиллиметровой спектроскопии позволило обнаружить мягкую моду, ответственную за фазовый переход [4,5]. С другой стороны, постоянная Кюри–Вейсса в LGO весьма мала, и наблюдается сильное повышение температуры фазового перехода под действием гидростатического давления ( $\sim 14.2$  K/kbar) [3,6]. Таким образом, свойства LGO вблизи  $T_c$  сочетают характерные особенности, присущие классическим фазовым переходам типа смещения и упорядочения.

Согласно данным [5], величина диэлектрической проницаемости  $\epsilon_M$  в точке перехода  $T_c$  существенно превышает значение, которое "обеспечивается" вкладом мягкой моды, что объясняется малостью эффективного заряда последней. Диэлектрическая дисперсия, обнаруженная в гигагерцевом диапазоне частот [7], показала, что основной вклад в  $\epsilon$  связан с динамикой релаксационного типа.

В ряде работ проведены исследования структуры кристаллов LGO и ее изменений при фазовом переходе [1,8,9]. Каркас кристаллической решетки LGO состоит из октаэдров  $\text{GeO}_6$  и тетраэдров  $\text{GeO}_4$ , связанных вершинами. Нейтронографические исследования [8,9] позволили сопоставить осцилляторной моде колебания тетраэдров  $\text{GeO}_4$  и связать основной вклад в аномалию диэлектрической проницаемости с динамикой ионов  $\text{Li}^+$ , имеющей характер упорядочения.

Дополнительную важную информацию о механизме фазового перехода можно получить из данных по влиянию замещения основных атомов решетки примесными. Такого рода исследования для допированных кристаллов LGO были проведены в работах [10–12]. Результаты показывают, что изовалентное замещение ионов  $\text{Ge}^{4+}$  существенно смещает температуру фазового перехода, в то время как замещение  $\text{Li}^+$  слабо влияет на  $T_c$ . Эти данные качественно укладываются в рамки упомянутых представлений о роли ионов Ge и Li в перестройке решетки LGO при переходе.

### Экспериментальные результаты и их обсуждение

В настоящей работе проведено изучение диэлектрической проницаемости в окрестности  $T_c$  бесприменных и допированных Ni кристаллов LGO. Монокристаллы LGO: Ni выращивались вытягиванием из расплава по методике, применяемой ранее [13]. Для концентраций Ni до 0.2% были получены кристаллы достаточно высокого качества, пригодные для измерений электрических и оптических свойств. Окраска кристаллов позволяет предполагать, что примесные ионы входят в состав решетки LGO в валентном состоянии  $\text{Ni}^{2+}$ .

Для проведения диэлектрических измерений были приготовлены плоскопараллельные образцы с большой поверхностью, сориентированной перпендикулярно полярной оси [001]. При измерениях диэлектрической проницаемости использовались платиновые электроды, нанесенные вакуумным напылением. Измерения  $\epsilon$  в интервале температур 273–293 K производились мостовым и резонансными методами в частотном диапазоне 700 Hz–1 MHz. Скорость изменения температуры в режимах охлаждения и нагревания составляла  $\sim 0.3$  K/min. Погрешность в режиме термостабилизации находилась в пределах 0.1 K.

Концентрационные сдвиги  $T_c$  (в К) при изовалентном замещении

Примесь	Смещение $T_c$ на 1%
Na	-0.24
Si	-10
Ti	-10
Ni	-37
Cr	-70

Результаты, полученные для "чистых" и легированных Ni (0.1, 0.2%) кристаллов LGO, представлены на рис. 1, *a, b*. Видно, что введение Ni приводит: 1) к сильному смещению температуры фазового перехода ( $\sim 37$  К на 1% добавки), существенно превышающему концентрационные сдвиги  $T_c$  при изовалентном замещении (см. таблицу); 2) к резкому уменьшению и размытию диэлектрической аномалии при фазовом переходе. При содержании примеси 0.2% в области температуры Кюри имеет место несколько плохо разрешимых пиков диэлектрической проницаемости, что может быть связано с неравномерным распределением Ni в кристалле.

По петлям диэлектрического гистерезиса были проведены измерения температурной зависимости спонтанной поляризации  $P_s$ . Представленные на рис. 2 данные показывают, что с ростом содержания примеси величина насыщения  $P_s$  незначительно уменьшается, а ее температурный ход становится более пологим.

Сопоставление зависимостей, приведенных на рис. 1, 2, показывает, что введение Ni существенно подавляет статический диэлектрический отклик и гораздо слабее влияет на величину  $P_s$ , которая определяется смещениями в германиево-кислородном каркасе структуры LGO.

Характерной особенностью полученных зависимостей является температурный гистерезис поведения  $\varepsilon(T)$  (рис. 1, *b*), который проявляется в несовпадении величины максимума диэлектрической проницаемости, измеренной в процессе охлаждения ( $\varepsilon_M^C$ ) и нагревания ( $\varepsilon_M^H$ ) образца. Следует подчеркнуть, что температурный гистерезис наблюдается как для номинально чистых, так и для легированных Ni образцов. Поэтому нет оснований связывать наличие гистерезисных явлений с присутствием Ni в решетке LGO. Измерения диэлектрической проницаемости были проведены на образцах, отличающихся доменной структурой, информация о которой получалась из измерений пирозлектрического эффекта. Полученные данные свидетельствуют о том, что гистерезисное поведение  $\varepsilon(T)$  для моноклинических и полидоменных образцов не отличается.

Измерения диэлектрической проницаемости в диапазоне 700 Hz–1 MHz показали наличие существенной частотной дисперсии диэлектрической проницаемости. Характерно, что наблюдаемая дисперсия непосредственно связана с гистерезисом поведения  $\varepsilon(T)$  и имеет место

только при измерениях, проводимых в процессе охлаждения. Ход  $\varepsilon(T)$  при нагревании в указанном диапазоне от частоты измерительного поля не зависит. Поэтому было проведено измерение частотной зависимости величины диэлектрического пика при охлаждении  $\varepsilon_M^C$ . Процедура измерений была следующей: образец выдерживался при температуре  $T_c + 10$  К в течение 1–2 h для установления равновесного состояния, и после этого на выбранной частоте при охлаждении измерялось  $\varepsilon_M^C$ . Результаты, представленные на рис. 3, демонстрируют уменьшение  $\varepsilon_M^C$  с ростом частоты. Для частот выше  $10^5$  Hz величина  $\varepsilon_M^C$  приближается к  $\varepsilon_M^H$ . Таким образом, как для беспримесных кристаллов, так и для легированных Ni частотная дисперсия  $\varepsilon$  имеет место только для той части диэлектрической проницаемости  $\Delta\varepsilon(T) = \varepsilon^C(T) - \varepsilon^H(T)$ , которая "замораживается" во время пребывания образца в сегнетоэлектрической фазе. Частотная зависимость  $\varepsilon_M^C$

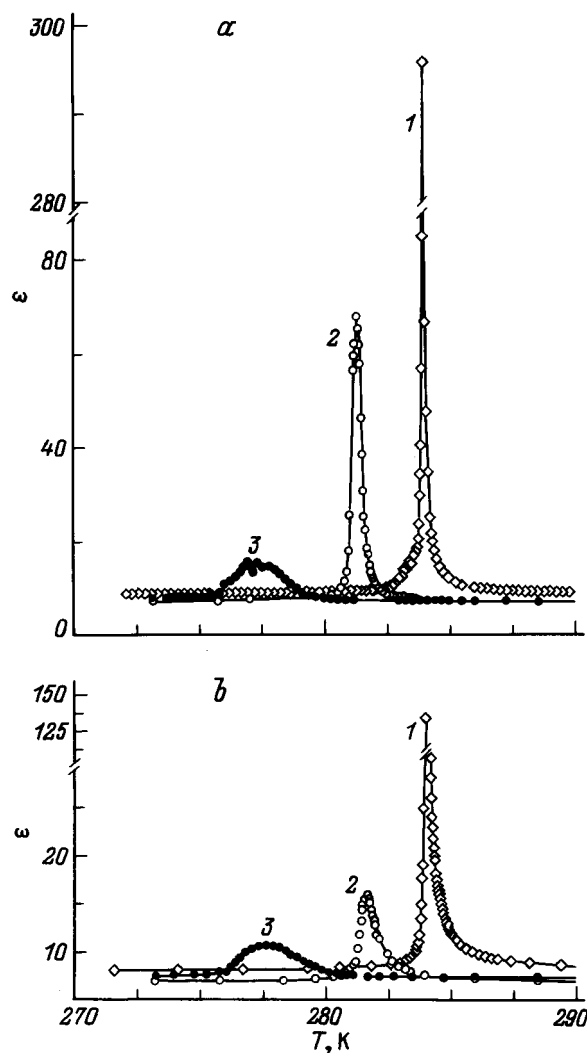
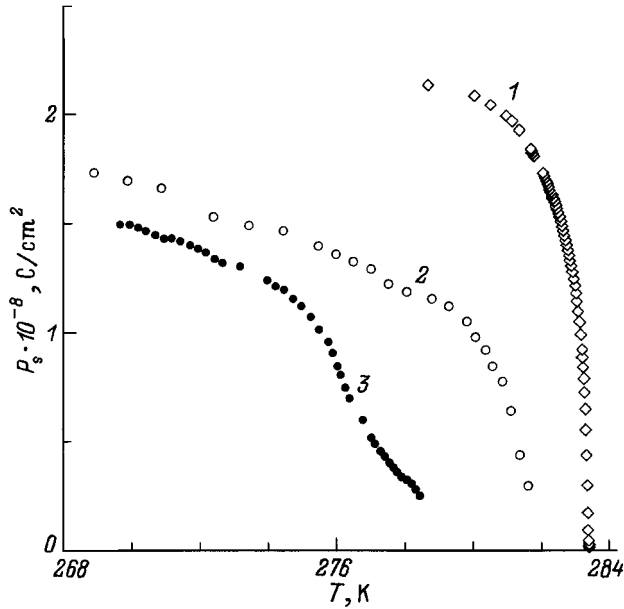
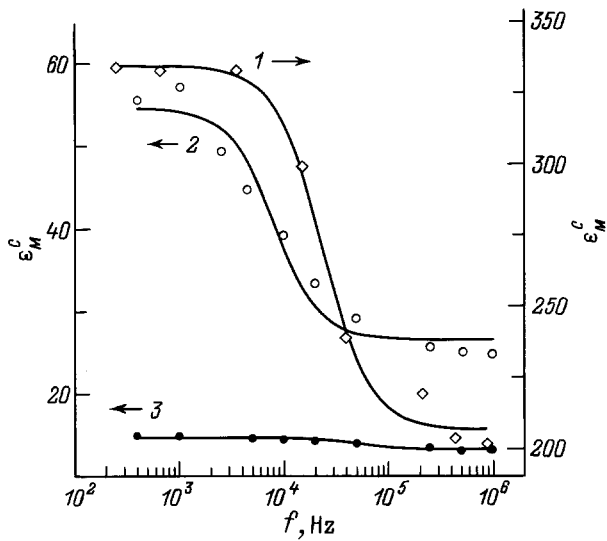


Рис. 1. Температурные зависимости диэлектрической проницаемости кристаллов LGO. 1 — номинально чистые, 2 — 0.1% Ni, 3 — 0.2% Ni. *a* — измерение в процессе охлаждения, *b* — измерение в процессе нагрева.



**Рис. 2.** Температурные зависимости спонтанной поляризации кристаллов LGO. 1 — номинально чистые, 2 — 0.1% Ni, 3 — 0.2% Ni.

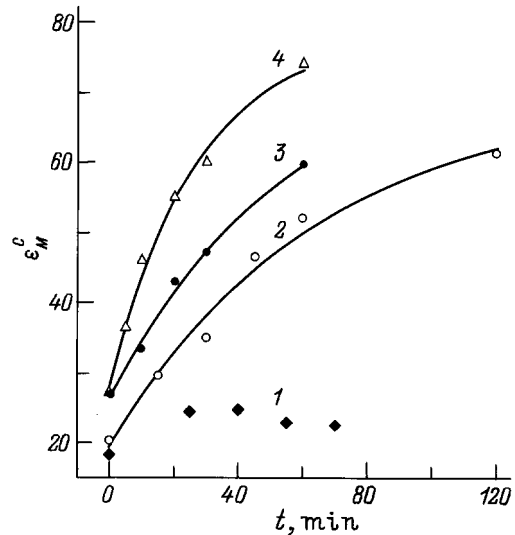


**Рис. 3.** Частотные зависимости диэлектрической проницаемости ( $\epsilon_M^C$ ) кристаллов LGO. 1 — номинально чистые, 2 — 0.1% Ni, 3 — 0.2% Ni.

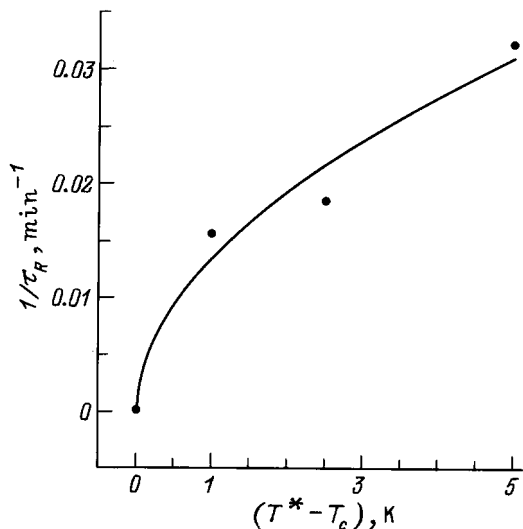
имеет вид, характерный для релаксационных механизмов. К сожалению, малая величина диэлектрических потерь в образцах не позволила достаточно точно измерить мнимую составляющую диэлектрической проницаемости и получить дополнительную информацию о наблюдаемой релаксации. Зависимости, представленные на рис. 3, указывают на то, что порядок величины времени релаксации примерно одинаков для беспримесного и легированных образцов и составляет  $10^{-4}$ – $10^{-5}$  s. Эти данные также указывают на то, что гистерезисные явления и низкоча-

стотная дисперсия для всех изученных образцов имеют одну природу, прямо не связанную с примесью Ni.

Как уже упоминалось, после пребывания в сегнетофазе для приведения образца в исходное состояние необходим отжиг выше температуры Кюри. Для определения параметров процесса восстановления состояния кристалла при отжиге в параэлектрической фазе были проведены исследования кинетики диэлектрической проницаемости в зависимости от температуры и времени отжига. К сожалению, эти эксперименты сложно провести в "чистом виде", так как уже при температуре  $T_c + 1$  K различие между величинами диэлектрической проницаемости, фиксируемыми при нагревании и охлаждении, находится в пределах измерительной ошибки. С учетом того, что примесь Ni непосредственно не связана с гистерезисными и релаксационными эффектами, измерения были проведены для LGO: Ni (0.1%), ширина диэлектрической аномалии которого позволила уменьшить экспериментальные ошибки, обусловленные погрешностями температурных режимов. Измерения производились следующим образом: образец из равновесного состояния охлаждался через переход и выдерживался в сегнетофазе при  $T_c - 10$  K в течение 30 min, затем нагревался до  $T^* = T_c + \Delta T$  и выдерживался при этой температуре определенное время (по нарастающей в каждом цикле), после чего охлаждался, и при этом измерялось значение  $\epsilon_M^C$ . Проводились измерения с разными значениями температуры отжига  $T^*$ . Результаты этих измерений представлены на рис. 4. Поскольку для достижения точки перехода при охлаждении от  $T^*$  необходимо определенное время, результаты рис. 4 нужно считать качественными. Тем не менее зависимость  $\epsilon_M^C$  от времени отжига достаточно хорошо аппроксимируется экспонентой, причем время восстановления  $\tau_R$  уменьшается с



**Рис. 4.** Восстановление "замороженной" части диэлектрической проницаемости в зависимости от времени выдержки при температуре  $T^*$ , равной  $T_c$  (1),  $T_c + 1$  K (2),  $T_c + 2.5$  K (3),  $T_c + 5$  K (4).



**Рис. 5.** Зависимость времени восстановления  $\tau_R$  "замороженного" состояния от температуры отжига. По оси ординат отложена разность  $\Delta T = T^* - T_c$ .

увеличением  $T^* - T_c$ . Случаю отжига при  $T^* = T_c$  (стабилизация температуры образца в точке перехода после выдержки в сегнетофазе) соответствует "бесконечно большое" время  $\tau_R$  (кривая 1 на рис. 4).

На рис. 5 представлена зависимость времени восстановления  $\tau_R$  диэлектрической проницаемости от  $T^* - T_c$ . Как видно из рис. 5,  $\tau_R$  существенно зависит от степени близости температуры отжига  $T^*$  к точке перехода. Экспериментальные значения могут быть описаны степенным соотношением  $1/\tau_R = (T^* - T_c)^p$  с показателем  $p = 0.54 \pm 0.03$ .

Рассматривая влияние примеси никеля на фазовый переход в LGO, отметим, что ионный радиус  $\text{Ni}^{2+}$  равен  $0.74 \text{ \AA}$ , что с наибольшей вероятностью должно приводить к замещению  $\text{Li}^+$ , ионный радиус которого составляет  $0.7 \text{ \AA}$ . В этом случае концентрационное уменьшение  $\epsilon$  в пике для легированных Ni кристаллов можно связать с влиянием примесных ионов на релаксационную динамику  $\text{Li}^+$ . Сильное смещение точки перехода, по видимому, связано с неизовалентностью вхождения Ni, что в соответствии с принципом электрической нейтральности приводит к образованию сложных дефектов примесный ион-компенсатор избыточного заряда. Поскольку  $\text{Ni}^{2+}$  обладает спиновым моментом, подчеркнем принципиальную возможность идентификации состояния образующихся в решетке дефектов методом электронного парамагнитного резонанса.

Можно предположить, что температурный гистерезис и низкочастотная дисперсия диэлектрической проницаемости обусловлены неконтролируемыми дефектами, которые локально нарушают симметрию кристаллической решетки и могут быть отнесены к дефектам типа "случайное локальное поле" [14]. В парафазе локальные поля, индуцируемые дефектами, ориентированы хаоти-

чески и не оказывают существенного влияния на аномалии термодинамических свойств [14], регистрируемые в процессе охлаждения. При выдержке в сегнетофазе возникновение ненулевого значения  $P_s$  ориентирует локальные поля дефектов. Фазовый переход в процессе нагревания происходит, таким образом, в присутствии внутреннего смещающего поля, индуцированного системой поляризованных дефектов. В результате имеет место относительное подавление диэлектрической аномалии. При нагревании выше  $T_c$  в отсутствие ориентирующего взаимодействия с локальными полями структурных искажений в низкосимметричной фазе состояние системы с поляризованными дефектами становится нестабильным. Восстановление к равновесному (разупорядоченному) состоянию экспоненциально зависит от времени выдержки и происходит быстрее при удалении от точки перехода в сторону высоких температур. Если высказанные предположения справедливы, то низкочастотную ( $10^4 - 10^5 \text{ Hz}$ ) дисперсию диэлектрической проницаемости можно приписать релаксационной динамике областей кристалла, искаженных дефектами.

## Список литературы

- [1] H. Volenkle, F. Wittman, H. Nowotny. *Monatsh. Chem.* **101**, 46 (1970).
- [2] S. Haussuhl, F. Wallrafen, K. Recker, J. Eckstein. *Z. Kristallogr.* **153**, 329 (1980).
- [3] M. Wada, Y. Ishibashi. *J. Phys. Soc. Jap.* **52**, 1, 193 (1983).
- [4] H. Orihara, M. Wada, Y. Ishibashi. *J. Phys. Soc. Jap.* **52**, 4, 1478 (1983).
- [5] A. Volkov, G. Kozlov, Yu. Goncharov, M. Wada, A. Sawada, Y. Ishibashi. *J. Phys. Soc. Jap.* **54**, 1, 818 (1985).
- [6] P. Preu, S. Haussuhl. *Solid State Commun.* **41**, 8, 627 (1982).
- [7] M. Horioka, A. Sawada, M. Wada. *J. Phys. Soc. Jap.* **58**, 10, 3793 (1989).
- [8] J. Iwata, J. Shibuya, M. Wada, A. Sawada, Y. Ishibashi. *Jap. J. Appl. Phys.* **24**, Suppl. 24-2, 597 (1985).
- [9] J. Iwata, J. Shibuya, M. Wada, A. Sawada, Y. Ishibashi. *J. Phys. Soc. Jap.* **56**, 7, 2420 (1987).
- [10] М.Д. Волнянский, А.Ю. Кудзин. *ФТТ* **30**, 5, 1520 (1988).
- [11] М.Д. Волнянский, А.Ю. Кудзин, Т.В. Швец. *ФТТ* **32**, 10, 3132 (1990).
- [12] М.Д. Волнянский, А.Ю. Кудзин, Т.В. Швец. *ФТТ* **33**, 7, 2228 (1991).
- [13] М.Д. Волнянский, А.Ю. Кудзин, Д.М. Волнянский. *ФТТ* **36**, 9, 2785 (1994).
- [14] А.П. Леванюк, С.А. Сигов. *Изв. АН СССР. Сер. физ.* **49**, 2, 219 (1985).