

## Диэлектрическая нелинейность кристаллов $\text{Li}_{2-x}\text{Na}_x\text{Ge}_4\text{O}_9$ ( $x \approx 0.23$ )

© А.Ю. Кудзин, Д.М. Волнянский

Днепропетровский государственный университет,  
320027 Днепропетровск, Украина

(Поступила в Редакцию 4 июня 1998 г.  
В окончательной редакции 6 октября 1998 г.)

Диэлектрическая нелинейность сегнетоэлектрических кристаллов  $\text{Li}_{2-x}\text{Na}_x\text{Ge}_4\text{O}_9$  ( $x \approx 0.23$ ) измерена в области температур фазового перехода. Оценена величина нелинейного коэффициента  $\beta$  по смещению  $T_c$  и уменьшению  $\epsilon_{\text{max}}$  под действием  $E_{\pm}$ , диэлектрической нелинейности в парафазе и температурной зависимости  $P_s$  кристаллов  $\text{Li}_{2-x}\text{Na}_x\text{Ge}_4\text{O}_9$  ( $x \approx 0.23$ ). Полученные значения  $\beta$  составляют: 1.87, 1.26, 2.17 и  $1.17 \times 10^{-9}$  (CGSE cm<sup>2</sup>)<sup>-2</sup> соответственно. Обсуждается механизм фазового перехода в кристаллах  $\text{Li}_{2-x}\text{Na}_x\text{Ge}_4\text{O}_9$  ( $x \approx 0.23$ ).

Соединения, принадлежащие тройной системе  $\text{Li}_{2-x}\text{Na}_x\text{Ge}_4\text{O}_9$  ( $0 \leq x \leq 1$ ), обладают сегнетоэлектрическими свойствами. Наиболее детально изучен состав с  $x = 1$ , т.е.  $\text{LiNaGe}_4\text{O}_9$  [1–4]. С изменением  $x$  образуются твердые растворы. Интересной особенностью данных соединений является то, что температура фазового перехода (ФП)  $\text{Li}_2\text{Ge}_4\text{O}_9$  ( $x = 0$ ) значительно ниже, чем для твердого раствора  $x \approx 0.2$  [5,6]. Температура ФП для состава  $x = 0.2$  на  $\sim 140$  К превышает  $T_c$  для состава  $x = 0$ . Диэлектрические свойства этих соединений изучены мало. Имеющиеся данные для состава  $x = 1$  показывают ряд интересных особенностей. В частности, в области частот ниже 1 kHz наблюдается критическое замедление [2] и частотная дисперсия дебаевского типа в мегагерцевом диапазоне частот при измерениях вблизи фазового перехода [4].

Поэтому представляется интересным провести изучение диэлектрических свойств кристаллов этого ряда. В данной статье представлены результаты измерений диэлектрической нелинейности кристаллов состава  $x = 0.23$ . Выбор этого состава связан с тем, что при  $x = 0.23$  кристаллы имеют высокую температуру  $T_c = 295$  К, что облегчает проведение экспериментов. Кроме того, кристаллы с  $0 < x < 0.2$ , пригодные для измерений, вырастить не удалось.

Методика выращивания кристаллов  $\text{Li}_{2-x}\text{Na}_x\text{Ge}_4\text{O}_9$  способом Чохральского и приготовление образцов для диэлектрических измерений описаны в [3]. Образцы были изготовлены в виде пластинок с главной плоскостью (100), которая полировалась перед нанесением платиновых электродов методом катодного распыления. Толщина пластинки и площадь электрода были около 0.5 mm и 5 mm<sup>2</sup> соответственно. Диэлектрическая проницаемость измерялась на частоте 1 kHz с помощью моста емкостей E8-2 в температурной области ФП. Измерения при постоянной температуре проводились при стабилизации температуры не хуже 0.05 К. Величина внешнего смещающего поля достигала  $20 \text{ kV} \times \text{cm}^{-1}$ ,

Как известно, поляризация сегнетоэлектрического образца постоянным электрическим полем  $E_{\pm}$  оказывает значительное влияние на аномалию диэлек-

трической проницаемости  $\epsilon$  вблизи фазового перехода. Экспериментальные зависимости  $\epsilon(T)$  кристаллов  $\text{Li}_{2-x}\text{Na}_x\text{Ge}_4\text{O}_9$  ( $x \approx 0.23$ ) при различных значениях  $E_{\pm}$  приведены на рис. 1.

Как видно из рисунка, при воздействии  $E_{\pm}$  величина  $\epsilon$  уменьшается, особенно значительно в интервале фазового перехода, а температура фазового перехода ( $T_c$ ) смещается в сторону более высоких температур. Смещение  $T_c$  в зависимости от  $E_{\pm}$  изображается кривой, стремящейся к насыщению в сильных электрических полях (рис. 2).

Выше ФП диэлектрическая проницаемость при постоянной температуре уменьшается с наложением  $E_{\pm}$ , что является явным признаком фазового перехода второго рода. Результаты экспериментальных исследований зависимости  $\epsilon = f(E)_{T_c}$  для различных температур в кристалле  $\text{Li}_{2-x}\text{Na}_x\text{Ge}_4\text{O}_9$  ( $x \approx 0.23$ ) приведены на

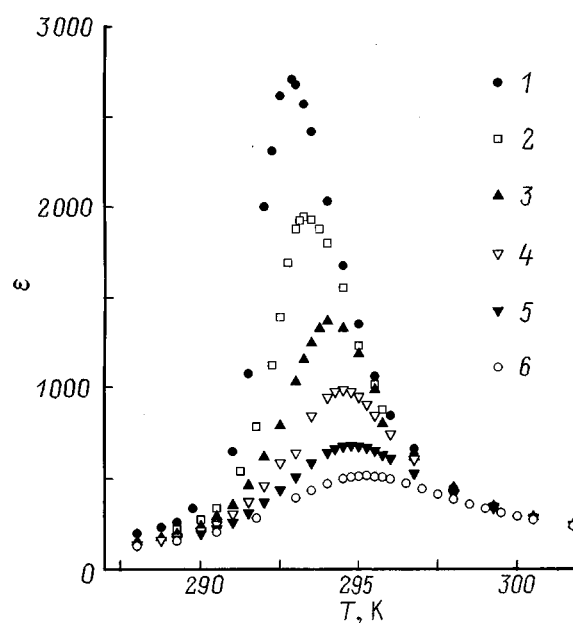
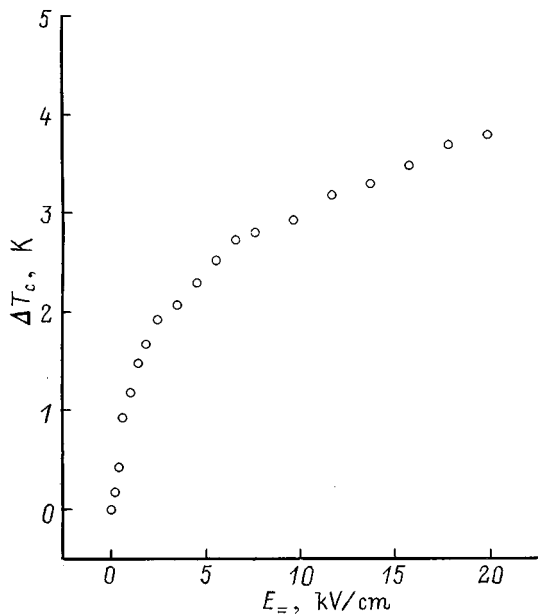


Рис. 1. Температурные зависимости  $\epsilon$  кристаллов  $\text{Li}_{2-x}\text{Na}_x\text{Ge}_4\text{O}_9$  ( $x \approx 0.23$ ) при различных значениях  $E_{\pm}$ : 1 — 0; 2 — 0.51; 3 — 1.12; 4 — 1.94; 5 — 3.57; 6 — 5.61 kV/cm.



**Рис. 2.** Зависимость смещения температуры фазового перехода от напряженности  $E_$  для кристалла  $\text{Li}_{2-x}\text{Na}_x\text{Ge}_4\text{O}_9$  ( $x \approx 0.23$ ).

рис. 3. Все кривые сняты при возрастании смещающегося поля. Эти зависимости имеют явно нелинейный характер, причем нелинейные свойства уменьшаются с увеличением температуры.

Приведенные экспериментальные результаты могут быть объяснены на основе феноменологической теории Гинзбурга–Девоншира [7,8] для фазовых переходов второго рода. Для определения коэффициента  $\beta$ , являющегося количественной мерой нелинейности, можно использовать несколько соотношений, следующих из термодинамической теории. Если в разложении термодинамического потенциала по степеням поляризации ограничиться членами  $P^4$ , то смещение температуры, соответствующей  $\varepsilon_{\max}$ , в зависимости от напряженности электрического поля описывается формулой

$$\Delta T_c = DE^{2/3}. \quad (1)$$

В указанном приближении  $D = (6\beta/\alpha'^3)^{1/3}$ , где  $\beta$  — коэффициент при  $P^4$ ,  $\alpha' = 4\pi/C$ ,  $C$  — постоянная Кюри–Вейсса. Используя данные рис. 2, была построена зависимость  $\Delta T_c = f(E^{2/3})$ , которая имеет линейный вид. Используя (1), мы получили значение  $\beta = 1.87 \times 10^{-9} (\text{CGSE cm}^2)^{-2}$ .

Снижение максимального значения  $\varepsilon$  в области ФП может быть также использовано для сопоставления термодинамической теории с экспериментом. В указанном приближении максимальное значение  $\varepsilon$  связано с напряженностью электрического поля соотношением

$$1/\varepsilon_{\max} = 3/4\pi \times \beta^{1/3} E^{2/3}. \quad (2)$$

Зависимость  $1/\varepsilon_{\max} = f(E^{2/3})$  для кристаллов  $\text{Li}_{2-x}\text{Na}_x\text{Ge}_4\text{O}_9$  ( $x \approx 0.23$ ), построенная из данных

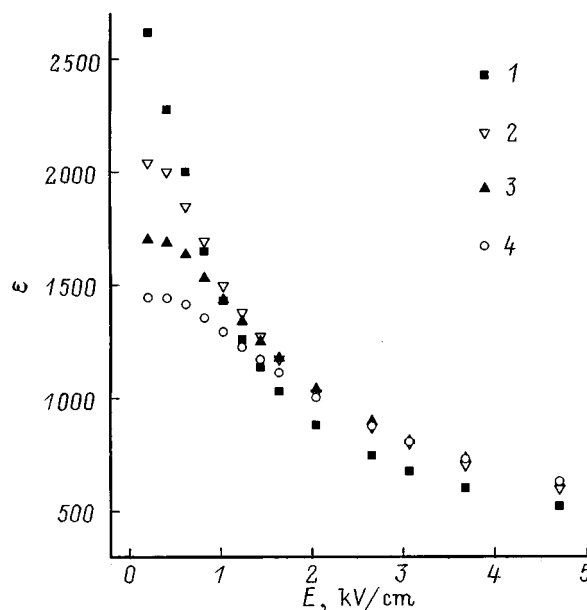
рис. 1, хорошо ложится на прямую линию. Рассчитанный по наклону прямой коэффициент  $\beta$  равен  $1.26 \times 10^{-9} (\text{CGSE cm}^2)^{-2}$ .

Феноменологическая теория показывает, что в параэлектрической фазе для больших полей при температурах вблизи  $T_c$  зависимость  $1/\varepsilon - 1/\varepsilon_0 = f(E^{2/3})$  является линейной с коэффициентом пропорциональности  $3/4\pi \times \beta^{1/3}$ . Здесь  $\varepsilon_0$  — диэлектрическая проницаемость при  $E_ = 0$ . С помощью экспериментальных данных, приведенных на рис. 3, для нескольких температур, выше  $T_c$ , построены эти зависимости, которые хорошо укладываются на прямые. Рассчитанные из этих данных значения  $\beta$  показывают, что вблизи  $T_c$  наблюдается наибольшее значение  $\beta = 2.17 \times 10^{-9} (\text{CGSE cm}^2)^{-2}$  ( $T - T_c = 0.1$  К), которое линейно уменьшается по мере удаления от  $T_c$  в парафазу [ $\beta = 1.09 \times 10^{-9} (\text{CGSE cm}^2)^{-2}$  при  $T - T_c = 1.2$  К] и отражает быстрое уменьшение нелинейных свойств кристалла  $\text{Li}_{2-x}\text{Na}_x\text{Ge}_4\text{O}_9$  ( $x \approx 0.23$ ). Если продлить зависимость  $\beta(T)$  до пересечения с осью температур, то при температуре  $\sim 1.6$  К выше  $T_c$  коэффициент  $\beta \approx 0$ .

Как известно, для фазовых переходов второго рода величину коэффициента  $\beta$  можно также оценить из температурной зависимости  $P_s$  вблизи  $T_c$ , которая описывается соотношением

$$P_s^2 = \frac{\alpha'}{\beta} (T_c - T). \quad (3)$$

Из экспериментальной зависимости  $P_s(T)$ , измеренной для кристаллов  $\text{Li}_{2-x}\text{Na}_x\text{Ge}_4\text{O}_9$  ( $x \approx 0.23$ ) по петлям диэлектрического гистерезиса, получено, что в этих кристаллах соотношение (3) выполняется в интервале



**Рис. 3.** Зависимость диэлектрической проницаемости кристаллов  $\text{Li}_{2-x}\text{Na}_x\text{Ge}_4\text{O}_9$  ( $x \approx 0.23$ ) от напряженности  $E_$  для различных температур вблизи  $T_c = 293.3$  К: 1 —  $T_c + 0.1$  К; 2 —  $T_c + 0.5$  К; 3 —  $T_c + 0.9$  К; 4 —  $T_c + 1.2$  К.

$(T_c - T) \leq 10$  К. По углу наклона прямой оценена величина  $\beta$ , которая составляет  $1.17 \times 10^{-9} (\text{CGSE cm}^2)^{-2}$ .

Таким образом, для кристаллов  $\text{Li}_{2-x}\text{Na}_x\text{Ge}_4\text{O}_9$  ( $x \approx 0.23$ ) проведена оценка коэффициента нелинейности  $\beta$  по смещению  $T_c$  в зависимости от  $E = [1.87 \times 10^{-9} (\text{CGSE cm}^2)^{-2}]$ , диэлектрической нелинейности в парафазе  $[2.17 \times 10^{-9} (\text{CGSE cm}^2)^{-2}]$ , при  $T - T_c = 0.1$  К] и по температурной зависимости  $P_s$   $[1.17 \times 10^{-9} (\text{CGSE cm}^2)^{-2}]$ .

Определение коэффициентов  $\beta$  для различных кристаллов было произведено многими авторами (см., например, [8]). Для свободного кристалла  $\text{BaTiO}_3$  коэффициент  $\beta$  имеет значение  $-2.5 \times 10^{-13} (\text{CGSE cm}^2)^{-2}$  в точке Кюри. Наиболее достоверное значение  $\beta$  для кристаллов триглицинсульфата (ТГС) составляет  $7.7 \times 10^{-10} (\text{CGSE cm}^2)^{-2}$  вблизи температуры ФП. Для свободного кристалла сегнетовой соли коэффициент  $\beta$  составляет около  $6 \times 10^{-8} (\text{CGSE cm}^2)^{-2}$ . Таким образом, из трех рассмотренных классических сегнетоэлектриков нелинейные свойства кристаллов  $\text{Li}_{2-x}\text{Na}_x\text{Ge}_4\text{O}_9$  ( $x \approx 0.23$ ; и по предварительным данным остальные кристаллы этой системы) наиболее близки к кристаллам группы ТГС. У этих кристаллов близки также значения  $\alpha'$  и  $P_s$ . Количественные данные  $\alpha'$ ,  $P_s$ ,  $\beta$  отражают механизм ФП, поэтому можно ожидать, что в кристаллах  $\text{Li}_{2-x}\text{Na}_x\text{Ge}_4\text{O}_9$  ( $x \approx 0.23$ ) механизм ФП подобен наблюдаемому в кристаллах группы ТГС, т.е. связан с упорядочением постоянных дипольных моментов.

## Список литературы

- [1] H. Volenkle, A. Wittman, A. Nowotny. *Monatsh. Chemie* **101**, 56 (1970).
- [2] M. Wada, M. Shibata, A. Sawada, Y. Ishibashi. *J. Phys. Soc. Jpn.* **52**, 9, 2981 (1983).
- [3] М.Д. Волнянский, А.Ю. Кудзин. *ФТТ* **32**, 10, 3160 (1991).
- [4] M. Wada, Y. Yamashita, A. Sawada, Y. Ishibashi. *J. Phys. Soc. Jpn.* **62**, 12, 4503 (1993).
- [5] М.Д. Волнянский, А.Ю. Кудзин. *ФТТ* **33**, 6, 1903 (1991).
- [6] М.Д. Волнянский, А.Ю. Кудзин. *ФТТ* **34**, 1, 309 (1992).
- [7] М. Лайнс, А. Гласс. *Сегнетоэлектрики и родственные им материалы*. Мир, М. (1981) С. 736.
- [8] Г.А. Смоленский, В.А. Боков, В.А. Исупов, Н.Н. Крайник, Р.Е. Пасынков, М.С. Шур. *Сегнетоэлектрики и антисегнетоэлектрики*. Наука, Л. (1971). С. 476.