

этой фазовой диаграммы получены экстраполяцией соответствующих границ.

На рисунке, *a* изображена теоретическая фазовая диаграмма системы со стадиями, взятая из работы [5]. Обращает на себя внимание совпадение предсказанной в [5] и наблюдаемой асимметрии фазовой диаграммы. Согласно [5], данная асимметрия свидетельствует о наличии упругих взаимодействий, связанных с раздвиганием слоев  $\text{TiS}_2$  при интеркаляции. Параметр  $J$ , характеризующий упругость связи слоев  $\text{TiS}_2$  между собой, определенный из температуры тройной точки, имеет значение 0.07 эВ, что находится в хорошем согласии с [5], где значение  $J$  принимается равным 0.1 эВ.

Отсутствие на экспериментальной диаграмме высших и дробных стадий (так же как и в работах [2, 3]) указывает на то, что эффективно взаимодействуют друг с другом лишь ближайшие слои. Это может быть обеспечено наличием сильной кулоновской экранировки взаимодействия между слоями интеркалянта [1].

#### Список литературы

- [1] Safran S. A. // Solid State Phys.: Adv. Res. and Appl. 1987. V. 40. P. 183—246.
- [2] Bardhan K. K., Kirczenow G., Jackle G., Irwin J. C. // Phys. Rev. B. 1968. V. 33. N 6. P. 4149—4159.
- [3] Scholz G. A., Frindt R. F. // Mater. Res. Bull. 1980. V. 19. N 12. P. 1703—1716.
- [4] Schmalzried H. // Prog. Solid St. Chem. 1980. V. 13. N 2. P. 119—157.
- [5] Dahn J. R., Dahn D. C., Haering R. R. // Solid State Commun. 1982. V. 42. N 3. P. 179—183.

Уральский государственный университет  
им. А. М. Горького  
Свердловск

Поступило в Редакцию  
25 июня 1990 г.  
В окончательной редакции  
11 октября 1990 г.

© Физика твердого тела, том 33, № 6, 1991  
Solid State Physics, vol. 33, N 6, 1991

## ПИРОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ И ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПРИМЕСНЫХ КРИСТАЛЛОВ $\text{SbNbO}_4$ В ОБЛАСТИ НИЗКИХ ТЕМПЕРАТУР

Ю. В. Шалдин, С. Матьясик

Из анализа результатов последних исследований пироэффекта в некоторых кристаллах [1-4] следует, что экспериментально установленный факт изменения знака коэффициента  $\gamma_s$  скорее является некой закономерностью, чем исключением. Так, в бифталатах щелочных металлов в зависимости от их состава значение температуры, при которой  $\gamma_s = 0$ , варьируется от 21 до 273 К [1, 2]; в  $\text{Ba}(\text{NO}_2)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  ситуация еще сложнее: при  $T = 22.5$  и 158 К пирокоэффициент обращается в нуль. Подобные факты прежде всего свидетельствуют о том, что в пироэлектриках, содержащих кристаллизационную воду, существует специфический вклад в спонтанную поляризацию за счет ориентации дипольных моментов воды вдоль определенных кристаллографических направлений при  $T \rightarrow 0$  [3]. Тогда, казалось бы, что в пироэлектриках, не содержащих кристаллизационную воду, зависимость  $\gamma_s(T)$  в области низких температур должна носить монотонный характер вида  $T^3$ , как это, например, имеет место (в рамках точности эксперимента) в кристаллах  $\text{LiNbO}_3$ ,  $\text{LiTaO}_3$  [5] и  $\text{LiIO}_3$  [6]. Однако последние данные о пироэффекте в  $\text{KTiOPo}_4$ , обладающем нестехиометрией [7], указывают, что при  $T < 9.5$  К величина  $\gamma$  меняет знак.

Уже было высказано предположение [8] о существенной роли при  $T \rightarrow 0$  дефектов решетки, вклад которых в поляризацию среды может быть отличен от нуля, если а) локальная симметрия дефекта отвечает полярному классу симметрии и б) температура образца отвечает условию  $kT \ll p_d E^L$ , где  $p_d$  — дипольный момент некого дефекта;  $E^L$  — локальное поле, действующее на дефект.

Наличие в кристаллической среде относительно слабо связанных с ней дипольных образований, по-видимому, подтверждается также данными экспериментальных исследований диэлектрической проницаемости несовершенных кристаллов  $\text{PbTiO}_3$  в области температур меньше 1 К [9]. Поэтому представляется весьма целесообразным постановка экспериментов по изучению аномалий температурных зависимостей диэлектрической проницаемости и пироккоэффициента в примесных сегнетоэлектриках с целью получения надежной информации о физической природе подобных аномалий.

Основная трудность при постановке эксперимента сводилась к тому, чтобы из большого числа пироэлектриков выбрать наиболее эффективный. После проведения предварительных исследований мы остановились на легированных железом монокристаллах  $\text{SbNbO}_4$ .

Кристаллы  $\text{SbNbO}_4$  относятся к сегнетоэлектрикам кислородно-октаэдрического типа  $A^{III}B^V O_4$  (т. г. *mm2*). Метод его выращивания и легирования с целью получения объемных монокристаллов описан в [10]. Полученные гидротермальным методом образцы ориентировались вдоль полярного направления и шлифовались до размеров  $3.7 \times 3.1 \times 0.52$  мм. Электроды на грани (001) наносились методом жгания серебряной пасты. Введение в состав шихты 0.5 %  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  приводило к изменению температуры Кюри, кристаллы монодоменизировались и становились фоточувствительными [10]. Изучение температурных зависимостей изменения спонтанной поляризации и диэлектрической проницаемости проводилось стандартными методами [1-4] в области температур от 4.2 до 80 К.

Результаты обработки данных эксперимента (рис. 1) характеризуют температурную зависимость пироккоэффициента легированных Fe кристаллов  $\text{SbNbO}_4$ . При  $T < 22$  К пироккоэффициент меняет знак,<sup>1</sup> достигая экстремума при температуре  $\sim 12$  К. Подобная тенденция изменения пироккоэффициента  $\gamma_p$  аналогична зависимости  $\gamma_p(T)$  в пироэлектриках, содержащих кристаллизационную воду. По-видимому, здесь мы имеем дело с неким универсальным механизмом, а именно с ориентацией дипольных моментов молекул воды и комплексов примесь—дефект при  $T \rightarrow 0$ , что приводит к отличному от нуля вкладу в спонтанную поляризацию среды.

Присутствие в кристаллах  $\text{SbNbO}_4$  дефектов решетки должно привести к аномалиям температурной зависимости диэлектрических свойств [9]. Представленные на рис. 2 экспериментальные зависимости  $\epsilon_{33}$  и  $\text{tg } \delta_{33}$  указывают на аномальный ход последних при  $T < 20$  К. Учитывая, что в этой области температур величины  $\epsilon_{33}$  и  $\text{tg } \delta_{33}$  подчиняются закону  $T^4$  [11], можно сделать оценку вклада дефектов в диэлектрическую проницаемость примесного  $\text{SbNbO}_4$ . Нетрудно показать [12], что температурная зависимость вклада дефектов решетки<sup>2</sup> в диэлектрическую восприимчивость описывается соотношением

$$\Delta \kappa_{33}(T) = \frac{\Delta \kappa_0 L}{L^2 + \omega^2 \Delta \kappa_0^2 T^2},$$

где  $L$  — феноменологический коэффициент, учитывающий релаксацию в системе кристалл+дефект;  $\Delta \kappa_0$  — значение диэлектрической восприим-

<sup>1</sup> Знак пироккоэффициента при  $T > 22$  К был выбран отрицательным, так как при увеличении температуры спонтанная поляризация в  $\text{SbNbO}_4$  уменьшается.

<sup>2</sup> С целью упрощения мы будем исходить из приближения, что в  $\text{SbNbO}_4$  в основном преобладают комплексы Fe—собственный дефект с характерным временем релаксации  $\tau = \Delta \kappa_0 T / L$ .

чивости дефектов при  $T=0$ . В первом приближении максимум  $\text{tg } \delta_{33}$  соответствует значению  $T$ , при котором  $\Delta x_{33}(T) = \Delta x_0/2$ . Исходя из того, что при  $T \rightarrow 0 \Delta x_{33}(T) \rightarrow \Delta x_0$ , а при  $T \rightarrow \infty \Delta x_{33}(T) \rightarrow 0$ , оценим значение  $\Delta x_0$ , которое оказалось равным  $\sim 0.5$  для легированного  $\text{FeSbNbO}_4$ . Суммарная восприимчивость сегнетоэлектрика при  $T \rightarrow 0$  равна 10.3.

Представляет интерес сделать оценку вклада дипольных моментов дефектов решетки в  $\gamma_s$  и  $P_s$  и оценить эффективное значение самого дипольного момента. С этой целью воспользуемся выражением [3]

$$\Delta\gamma_s = N \frac{k}{E_L} \left[ \frac{p_d^2 E_L^2}{k^2 T^2} \text{sh}^{-2} \left( \frac{p_d E_L}{kT} \right) - 1 \right],$$

описывающим температурную зависимость пирокоэффициента не взаимодействующих друг с другом однотипных дефектов. Здесь  $N$  — концентрация

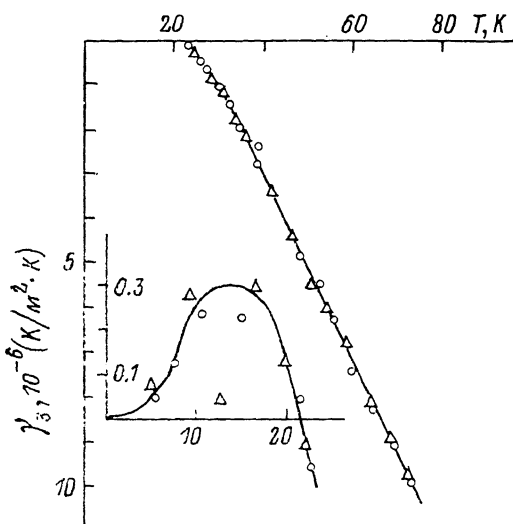


Рис. 1. Температурная зависимость пирокоэффициента в легированном железом монокристалле ортониобата сурьмы.

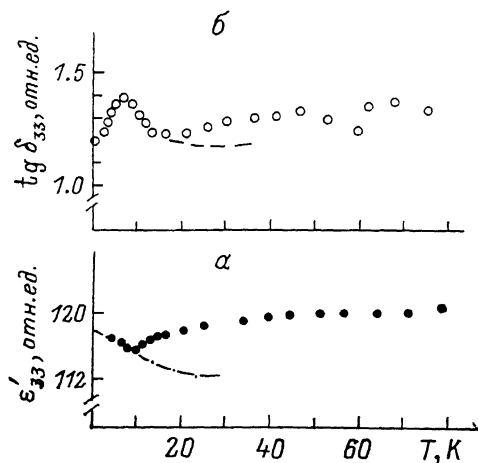


Рис. 2. Температурные зависимости диэлектрической проницаемости (а) и тангенса угла диэлектрических потерь (б) в легированном железом монокристалле ортониобата сурьмы.

ция дефектов;  $E_L$  — локальное поле, действующее на дефект. Дифференцируя (2) по  $T$ , получаем трансцендентное уравнение, решение которого можно найти графически:  $\partial\Delta\gamma_s/\partial T$  обращается в 0 при  $p_d E_L/kT \sim 1.3$ . Полагая, что  $E_L \sim 10^6$  ед. СГС,  $T \approx 12$  К, получаем оценку эффективного значения дипольного момента 0.02 Д. Так как знак вклада дефектов в  $\gamma_s$  положителен, приходим к выводу, что ориентация спонтанной поляризации кристалла без дефектов противоположна по знаку ориентации  $\delta P_s$ , обусловленной присутствием дефектов в примесном кристалле и равной, по нашим оценкам,  $3 \cdot 10^{-6}$  к/м<sup>2</sup>.

Авторы признательны В. И. Пополитову за любезно предоставленные кристаллы ортониобата сурьмы.

#### Список литературы

- [1] Poprawski R., Matyjasik S., Shaldin Yu. // Sol. St. Comm. 1987. V. 62. N 4. P. 257—259.
- [2] Poprawski R., Matyjasik S., Shaldin Yu. // Mat. Science. 1987. V. 13. N 1—2. P. 203—206.
- [3] Poprawski R., Shaldin Yu. // Sol. St. Comm. 1988. V. 68. N 5. P. 487—489.
- [4] Poprawski R., Shaldin Yu. // J. Phys. Chem. Sol. 1990. V. 51. N 2. P. 104—106.
- [5] Glas A. M., Lines M. E. // Phys. Rev. 1976. V. 13. N 1. P. 180—191.
- [6] Poprawski R., Matyjasik S., Shaldin Yu. // Phys. St. Sol. (a). 1985. V. 90. P. 107—111.

- [7] Павлова Н., Гармаш В., Сильницкая Г., Стекольников Н., Герген В. // Кристаллография. 1981. Т. 31. № 2. С. 153—159.
- [8] Гаврилова Н., Максимов Е., Новик В., Дрождин С. // ФТТ. 1985. Т. 27. № 7. С. 2596—2605.
- [9] Miura Y., Takashida M., Nahamura T. et al. // J. Phys. Soc. Jap. 1983. V. 52. N 4. P. 1127—1130.
- [10] Пополитов В. И., Литвин Б. Н. Выращивание монокристаллов в гидротермальных условиях. М.: Наука, 1986. 191 с.
- [11] Борн М., Хуань Кунь. Динамическая теория кристаллических решеток. М.: ИЛ, 1958. 635 с.
- [12] Де Гроот С., Мазур П. Неравновесная термодинамика. М.: Мир. 1964. 456 с.

Институт кристаллографии АН СССР  
Москва

Поступило в Редакцию  
30 октября 1990 г.

УДК 537.311.33

Физика твердого тела, том 33, № 6, 1991  
Solid State Physics, vol. 33, N 6, 1991

## КВАНТОВЫЕ ЯВЛЕНИЯ ПЕРЕНОСА В БИКРИСТАЛЛАХ Вi С БОЛЬШИМИ УГЛАМИ РАЗОРИЕНТАЦИИ КРИСТАЛЛИТОВ

Ф. М. Мунтяну, М. Глиньски, Г. А. Киоссе, В. Т. Кистол

В [1, 2] исследовались квантовые осцилляции гальваномагнитных эффектов в бикристаллах Вi с границей раздела кристаллитов (ГРК) типов наклона или кручения и с углами разориентации  $\theta \leq 9^\circ$ . Обнаружено, что характер осцилляций существенно зависит от величины  $\theta$ . Впервые наблюдались гармоники, связанные с квантовым интерференционным взаимодействием носителей заряда с межкристаллитной границей.

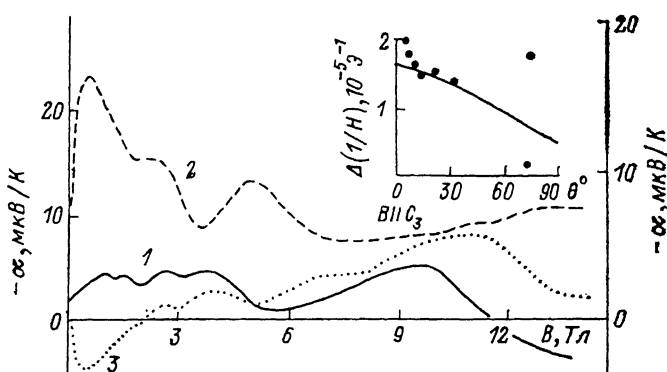


Рис. 1. Магнитотермоэдс бикристаллов висмута в квантующем магнитном поле при  $T \approx 6$  К.  $\theta = 22$  (1),  $73$  (2),  $33^\circ$  (3).

По вертикали: 1 — правая шкала; 2, 3 — левая шкала. На вставке — угловые зависимости периодов осцилляций монокристаллов висмута при вращении магнитного поля в бинарно-тригональной плоскости (сплошная линия) и зависимости периодов осцилляций бикристаллов от угла разориентации кристаллитов (точки).

В настоящей работе изучены квантовые осцилляции явлений переноса (магнитосопротивление, эффект Холла, магнитотермоэдс) в бикристаллах Вi с  $\theta > 9^\circ$ . Интерес к этим исследованиям обусловлен тем, что при увеличении  $\theta$  происходит переход от зеркально отражающей к диффузно-рассеивающей поверхности [3], поэтому характер взаимодействия (в том числе и интерференционного) носителей с ГРК должен претерпевать существенные изменения.