

- [5] Аронов А. Г. ЖЭТФ, 1976, т. 70, № 4 с. 1477—1489.
 [6] Зайцев А. В. ЖЭТФ, 1986, т. 90, № 3, с. 993—1009.
 [7] Smith A. D., Tinkham M., Skocpol W. J. Phys. Rev., 1980, vol. B22, N 9, p. 4346—4354.

Институт радиотехники
и электроники АН СССР
Москва

Поступило в Редакцию
22 июня 1987 г.

УДК 537.226.33

Физика твердого тела, том 30, в. 3, 1988
Solid State Physics, vol. 30, № 3, 1988

ВЛИЯНИЕ АДсорбЦИИ ПОЛЯРНЫХ МОЛЕКУЛ НА ФОРМИРОВАНИЕ СОЛИТОНОВ В НЕСОРАЗМЕРНОЙ ФАЗЕ СОБСТВЕННОГО СЕГНЕТОЭЛЕКТРИКА $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$

Ю. В. Попик, И. Д. Сейковский, В. Н. Жижарев

Обнаружены десятки сегнетоэлектриков с несоизмеренной фазой (НСФ), однако, насколько нам известно, солитонный механизм привлекался для объяснения свойств только несобственных сегнетоэлектриков. Авторами работ [1, 2] выдвинуто предположение о возможности образования доменоподобной периодической структуры в НСФ собственного сегнетоэлектрика $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$. Такая структура должна быть очень чувствительна к изменению условий экранирования [3, 4], которыми можно управлять адсорбцией [5, 6].

Для исследований подбирались образцы кристаллов с хорошей естественной огранкой. Контакты из серебряной пасты наносились на плоскости, перпендикулярные полярной оси, площадь контактов $3\div 4$ мм², толщина образцов $0.7\div 1.5$ мм. Перед проведением адсорбционных измерений с целью очистки поверхности монокристаллические образцы проходили тренировку в вакууме $7\cdot 10^{-7}$ Па, полученном безмасляной откачкой в течение 10 часов при 420 К. Емкость и добротность образцов измерялись в стационарном режиме куметром ВМ-560 на частоте 50 кГц, так как, согласно [1, 2], на более высоких частотах вклад доменоподобной структуры в диэлектрическую проницаемость не наблюдался. Измерение зависимости ϵ от T проводилось по точкам со стабилизацией не хуже ± 0.01 К и шагом в области T_i 0.5 К, а вблизи T_{ic} — 0.25 К. Результаты температурной зависимости ϵ представлены на рис. 1. Видно, что для очищенной поверхности образцов (кривая 1) наши данные, измеренные на частоте 50 кГц, совпадают с результатами [1, 2], полученными при измерениях ϵ на частотах $10^7\div 10^9$ Гц, т. е. при наличии очищенной поверхности в НСФ $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$ периодическая доменоподобная структура на величине ϵ не проявляется. Аналогичные результаты нами получены при адсорбции кислорода (кривая 2) и малых давлениях CH_3OH (< 2.6 Па, кривая 3).

Однако при давлениях паров CH_3OH $3\div 13$ Па с понижением температуры в области НСФ наблюдается резкое увеличение ϵ (кривая 4). Последующие циклы нагрева—охлаждения представлены кривыми 5 и 6. Наряду с существенным увеличением ϵ появляется аномально большой температурный гистерезис в области T_{ic} , который за пределами НСФ отсутствует.

Из рис. 2 видно, что в режиме напуска паров CH_3OH при температуре образца 198 К резкое увеличение ϵ происходит при $p \approx 13$ Па, а в режиме откачки — его уменьшение при $p \approx 7$ Па. Ни в сегнетофазе, ни в парафазе

в этой области давлений адсорбата гистерезисный характер изменения $\epsilon(p)$ не наблюдается.

Характер температурной зависимости эффективного сопротивления потерь образца R_s , определенного по измерениям добротности, при адсорбции CH_3OH и в вакууме идентичен, хотя величина R_s при адсорбции в зависимости от давления уменьшается в 10–50 раз.

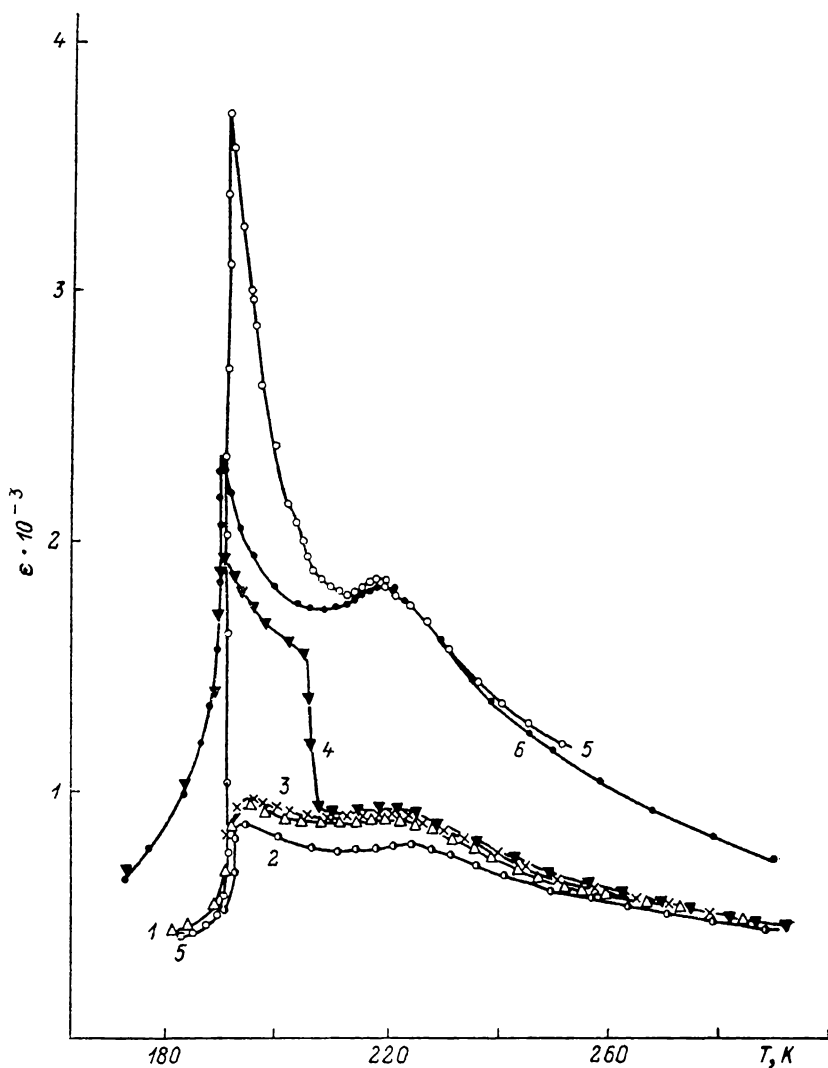


Рис. 1. Температурная зависимость диэлектрической проницаемости монокристалла $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$.

1 — в вакууме, $p=7 \cdot 10^{-7}$ Па; 2 — в кислороде, $p \approx 10$ Па; 3 — в парах CH_3OH , $p \leq 2$ Па; 4 — CH_3OH , $p=3$ Па, первое охлаждение; 5 — нагрев при $p=3$ Па; 6 — повторное охлаждение при $p=3$ Па. Давление указано при температуре 208 К.

При давлениях паров ~ 13 Па в области температур, соответствующих существованию НСФ, не исключена возможность образования пленки конденсированного на образце метилового спирта. Анализ влияния ее на измеряемую емкость образца показал, что в этом случае зависимость $\epsilon(T)$ имела бы совершенно иной характер. Исключает образование такой пленки и наличие гистерезиса $\epsilon = \epsilon(T)$ (рис. 1, кривые 5 и 6) и $\epsilon = \epsilon(p)$ (рис. 2) только в области существования НСФ, а также наблюдаемое на эксперименте существенно различное время установления значения ϵ при напуске (больше 2-х часов) и откачке ($\sim 1-3$ минуты) паров CH_3OH .

Совокупность полученных нами результатов может быть объяснена следующим образом. В $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$ НСФ характеризуется поперечной волной поляризации, направленной перпендикулярно полярной оси. По мере понижения температуры от T_i к T_{ic} длина волны поляризации и ее амплитуда увеличиваются [7, 8]. При наложении на основную волну малого числа высших гармоник формируется доменоподобная структура, однако «стенки» ее толстые, их подвижность очень низкая и поэтому такая структура слабо проявляется на величине ϵ .

При слабом заполнении поверхности, когда взаимодействием между адсорбированными молекулами можно пренебречь, геометрия адсорбции будет носить сложный характер. На заполяризованных областях поверхности, соответствующих «гребню» волны поляризации, за счет диполь-дипольного взаимодействия приповерхностной элементарной ячейки и адсорбированной молекулы происходит ориентированная адсорбция, за пределами этих областей ориентация адсорбированных молекул произвольна. При приближении заполнения к монослойному вследствие диполь-дипольного взаимодействия адмолекулы выстраиваются в виде чередующихся слоев, ширина которых равна половине длины волны поляриза-

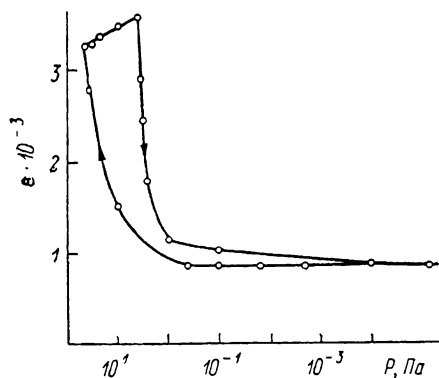


Рис. 2. Зависимость диэлектрической проницаемости $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$ от давления паров CH_3OH при напуске и откачке. Температура образца 198 К.

ции. В пределах каждого слоя ориентация диполей адмолекул одинакова, а в соседних она противоположна. Каждый слой инициирует формирование домена в кристалле, что в конце-концов приведет к периодической доменной структуре с тонкими доменными стенками, описываемыми солитонными решениями, т. е. образуется решетка солитонов, которая и вносит основной вклад в увеличение ϵ . Медленный характер кинетики ϵ в НСФ при адсорбции вдали от T_{ic} обусловлен тем, что перестройка волны поляризации происходит в слабом поле диполей адсорбированных молекул и формирование решетки солитонов носит в основном флуктуационный характер. Сформировав решетку солитонов, адсорбированные молекулы закрепляют ее, что приводит к понижению T_{ic} . При нагревании образца из СФ в НСФ сразу после фазового перехода, где система очень лабильна, дипольные молекулы быстро трансформируют волну поляризации в решетку солитонов, при этом вклад солитонов в ϵ распространяется практически на всю область существования НСФ.

Таким образом, адсорбция дипольных молекул способствует трансформации волны поляризации в решетку солитонов, очень чувствительную к внешним воздействиям и поэтому вносящую существенный вклад в величину диэлектрической проницаемости.

Л и т е р а т у р а

- [1] Высоцкий Ю. М., Гурзан М. И., Майор М. М. ФТТ, 1985, т. 27, № 3, с. 858—864.
- [2] Майор М. М., Высоцкий Ю. М., Бовтун В. П. ФТТ, 1985, т. 27, № 4, с. 1263—1265.
- [3] Ларкин А. И., Хмельницкий Д. Е. ЖЭТФ, 1968, т. 55, № 6 (12), с. 2345—2354.
- [4] Фридкин В. М. Фотосегнетоэлектрики. М.: Наука, 1979. 264 с.
- [5] Беца В. В., Попик Ю. В. ФТТ, 1977, т. 19, № 1, с. 278—280.
- [6] Попик Ю. В., Жижарев В. Н., Беца В. В. ФТТ, 1982, т. 24, № 2, с. 486—493.
- [7] Струков Б. А., Леванюк А. П. Физические основы сегнетоэлектрических явлений в кристаллах. М.: Наука, 1983, с. 212—228.

ТЕПЛОПРОВОДНОСТЬ Gd_2S_3 И Dy_2S_3

С. М. Лугуев, Н. В. Лугуева, В. В. Соколов

Интерес к изучению полупроводников редкоземельных элементов (РЗЭ) возник в связи с перспективностью их применения в качестве электрооптических, пьезоэлектрических и лазерных материалов [1-4], для которых одной из важных характеристик является теплопроводность.

В настоящей работе приводятся результаты экспериментального исследования теплопроводности сульфида гадолиния Gd_2S_3 и сульфида диспрозия Dy_2S_3 в интервале температур 80—400 К. Данные о коэффициенте теплопроводности κ стехиометрических составов этих соединений в литературе отсутствуют.

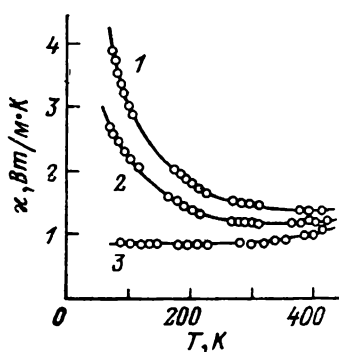


Рис. 1. Температурная зависимость коэффициента теплопроводности κ полупроводников сульфидов лантана (1), гадолиния (2) и диспрозия (3) в интервале температур 80—400 К.

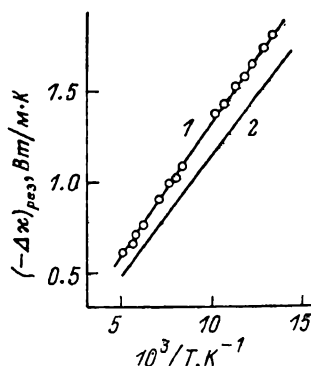


Рис. 2. Температурные зависимости $(-\Delta\kappa)_{рез}$ для сульфида диспрозия (1) и теллурида празеодима (2), обусловленные рассеянием фононов на парамагнитных ионах Dy и Pr соответственно.

Образцы получены кристаллизацией из расплава соответственно сульфида гадолиния и сульфида диспрозия в атмосфере паров серы [5]. Рентгеноструктурный анализ показал, что они имеют структуру Th_3P_4 (γ -модификация). Для исследования теплопроводности образцы размерами $5 \times 5 \times 10$ мм вырезались из крупноблочных поликристаллических слитков Gd_2S_3 и Dy_2S_3 , прозрачных на просвет. Измерения κ выполнялись в вакууме $\sim 1.33 \cdot 10^{-3}$ Па абсолютным стационарным методом на установке типа «А», рассмотренной в [6]. Погрешность измерений не превышала 5 %.

На рис. 1 приведены результаты измерения коэффициента теплопроводности Gd_2S_3 и Dy_2S_3 , полученные в настоящей работе. Здесь же представлены данные κ для аналогичного соединения La_2S_3 [7]. Как видно из рисунка, характер температурной зависимости теплопроводности Gd_2S_3 аналогичен температурной зависимости теплопроводности La_2S_3 . Более