

$\times \text{моль}^{-1}$  [12]. Сравнивая полученные энергии активации с данными работы [12], можно предположить, что сегнетоэлектрические переходы в кристаллах  $[(\text{NH}_4)_{0.92}\text{K}_{0.08}]_2\text{SO}_4$  и  $[(\text{NH}_4)_{0.65}\text{Rb}_{0.35}]_2\text{SO}_4$  вызваны вращением ионов  $\text{NH}_4^+$ . Кроме того, согласно [13], изменение энтропии для кристаллов с переходами типа «порядок—беспорядок» описывается выражением  $\Delta S = R \ln 2$  и составляет  $\sim 5.76 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \text{ K}^{-1}$ . Для кристаллов  $[(\text{NH}_4)_{0.92}\text{K}_{0.08}]_2\text{SO}_4$  имеет место выполнение этого соотношения.

В результате проведенных исследований обнаружено, что замещение ионов  $\text{NH}_4^+$  ионами  $\text{K}^+$  и  $\text{Rb}^+$  смещает точку Кюри в область более низких температур, приводит к размытию переходов и трансформации их в переходы, близкие ко второму роду. Полученные значения изменения энтропии и энергии активации соответствуют энергиям вращения ионов  $\text{NH}_4^+$  и характерны для фазовых переходов типа «порядок—беспорядок».

Авторы выражают благодарность В. М. Рудяку за участие в обсуждении работы и ценные замечания.

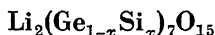
### Л и т е р а т у р а

- [1] *Matthias B. T., Remeika J. P.* Phys. Rev., 1956, vol. 103, N 1, p. 262—263.
- [2] *Hoshino S., Vedam R., Okawa Y., Pepensky R.* Phys. Rev., 1958, vol. 112, N 2, p. 405—412.
- [3] *Копчик В. А., Струков Б. А., Склянкин А. А., Левина М. Е.* Изв. АН СССР, сер. физ., 1960, т. 24, № 10, с. 1228—1230.
- [4] *Бурцева В. П., Васильев В. Е.* В сб.: Сегнетоэлектрики и пьезоэлектрики. Калинин: Изд-во КГУ, 1986, с. 66—70.
- [5] *Акистратов А. Т., Мартынов В. Г.* Кристаллография, 1970, т. 15, № 2, с. 308—312.
- [6] *Sawada A., Ohya S., Ishibashi V., Takagi Y.* J. Phys. Soc. Japan, 1975, vol. 38, N 5, p. 1408—1414.
- [7] *Бурцева В. П., Варикаш В. М., Меркулов В. С.* Журн. прикл. спектроскопии, 1986, т. 45, № 4, с. 656—660.
- [8] *Ohji K., Osaka S., Uno U.* J. Phys. Soc. Jap., 1978, vol. 44, N 2, p. 529—536.
- [9] *Hasebe K., Tanisoki T.* J. Phys. Soc. Jap., 1977, vol. 42, N 2, p. 568—573.
- [10] *Френкель Я. И.* Статистическая физика. М.: Изд-во АН СССР, 1948. 753 с.
- [11] *Боярский С. Б.* В сб.: Теплофизика конденсированных сред. М.: Наука, 1985, с. 28—31.
- [12] *Парсонидж Н., Стейвли Л.* Беспорядок в кристаллах. М.: Мир, 1982. 743 с.
- [13] *Струков Б. А., Леванюк А. П.* Физические основы сегнетоэлектрических явлений в кристаллах. М.: Наука, 1983. 240 с.

Калининский государственный университет  
Калинин  
Минский радиотехнический институт  
Минск

Поступило в Редакцию  
8 мая 1987 г.  
В окончательной редакции  
8 декабря 1987 г.

## ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КРИСТАЛЛОВ



М. Д. Волнянский, А. Ю. Кудзин

Изучение диэлектрических свойств кристаллов  $\text{Li}_2\text{Ge}_7\text{O}_{15}$  (ЛГО) показало, что их можно отнести к классу слабополярных сегнетоэлектриков. В [1] отмечается, что значение константы Кюри—Вейсса «С» и ряд свойств этих кристаллов может быть объяснен тем, что в них заряд мягкой моды аномально мал и составляет  $10^{-2}$ — $10^{-3}$  заряда электрона. Вопрос о природе такого поведения остается открытым и стимулирует дальнейшие исследования фазового перехода (ФП) в ЛГО. Не объясняется природа

сегнетоэлектрического состояния и нейтроннографическим исследованием структуры ЛГО в парафазе [2]. Показано, что большие значения тепловых параметров, связанных с атомами O (1), O (6) и Li (2), обусловлены вращательным движением атомов кислорода, связывающих группы ( $\text{Ge}_7\text{O}_{15}$ ) вдоль оси «а», а также разупорядочением атомов лития в большем из двух структурных каналов. Предполагается, что отмеченная анизотропия связана с сегнетоэлектричеством ФП.

Влияние внешних воздействий на сегнетоэлектрический ФП в ЛГО рассмотрено в ряде работ. Изотопическое замещение  ${}^7\text{Li} \rightarrow {}^6\text{Li}$  в пределах точности эксперимента не изменяет температуру СЭ ФП [3]. Одноосное и гидростатическое давление смещает температуру ФП в сторону высоких температур с коэффициентом  $dT_c/dP$ , равным 14.6 К/кбар при гидростатическом сжатии [4] и  $\sim 7$  К/кбар при одноосном сжатии вдоль сегнетоэлектрической оси [5]. Своеобразным «внешним» воздействием

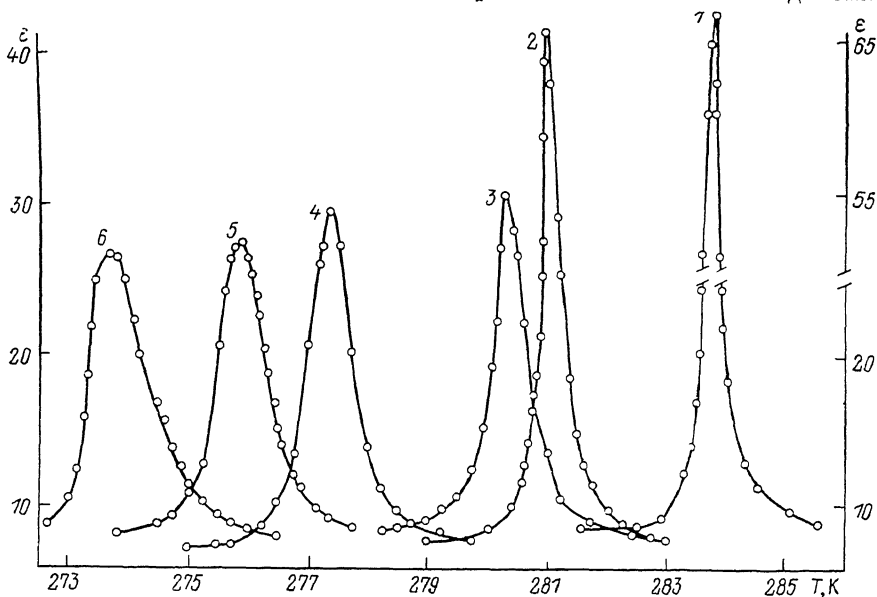


Рис. 1. Зависимости  $\epsilon(T)$  кристаллов  $\text{Li}_2(\text{Ge}_{1-x}\text{Si}_x)_7\text{O}_{15}$  при разных  $x$ .  
1 —  $x=0$ , 2 — 0.02, 3 — 0.04, 4 — 0.06, 5 — 0.08, 6 — 1%.

можно рассматривать введение примесей в кристаллическую решетку, которые могут частично или полностью замещать определенный сорт атомов.

В данной работе представлены результаты исследований по выращиванию кристаллов  $\text{Li}_2(\text{Ge}_{1-x}\text{Si}_x)_7\text{O}_{15}$  и измерению их диэлектрических свойств.

Кристаллы ЛГО выращивались методом Чохральского по технологии, описанной в [2]. Концентрация Si ( $x$ ) изменялась в исходной шихте от нуля до 0.01 с шагом 0.002. При  $x \leq 0.004$  выращены монокристаллы высокого оптического качества, по внешнему виду практически не отличающиеся от кристаллов «чистого»  $\text{Li}_2\text{Ge}_7\text{O}_{15}$ . При дальнейшем увеличении  $x$  в интервале  $0.04 < x \leq 0.01$  наблюдается ухудшение качества выращенных буль. Появляются непрозрачные области молочного цвета в верхней части були и главным образом в периферийных частях монокристалла, что связано с микронеоднородностями. Был проведен полуколичественный спектральный анализ кристаллов  $\text{Li}_2(\text{Ge}_{1-x}\text{Si}_x)_7\text{O}_{15}$ , который показал, что с увеличением  $x$  в исходной шихте пропорционально увеличивается содержание кремния и в кристаллах.

Прецизионные измерения рентгеноструктурным методом периодов кристаллической решетки порошков монокристаллов  $\text{Li}_2\text{Ge}_7\text{O}_{15}$  и  $\text{Li}_2(\text{Ge}_{0.99}\text{Si}_{0.01})_7\text{O}_{15}$  показали, что в пределах точности эксперимента

( $\Delta a = 0.0003$  нм) не обнаружено изменения в периодах кристаллической решетки этих соединений.

Из полученных монокристаллических буль  $\text{Li}_2(\text{Ge}_{1-x}\text{Si}_x)_7\text{O}_{15}$  были приготовлены образцы для измерения диэлектрической проницаемости  $\epsilon$ . Образцы, при средних и больших концентрациях Si (в исследованном диапазоне) вырезались из центральных, не имеющих оптических неоднородностей частей були. В остальном методика приготовления образцов и проведения измерений  $\epsilon$  аналогична описанной в [2]. Зависимости  $\epsilon(T)$  для кристаллов  $\text{Li}_2(\text{Ge}_{1-x}\text{Si}_x)_7\text{O}_{15}$  приведены на рис. 1. Из него видно, что увеличение концентрации кремния в кристаллах  $\text{Li}_2\text{Ge}_7\text{O}_{15}$  приводит к смещению температуры сегнетоэлектрического ФП в сторону низких температур.

Вид зависимости  $\epsilon(T)$  с увеличением концентрации кремния изменяется значительно. Значение диэлектрической проницаемости в пике вначале уменьшается почти вдвое, а затем с концентрации порядка 0.4 %

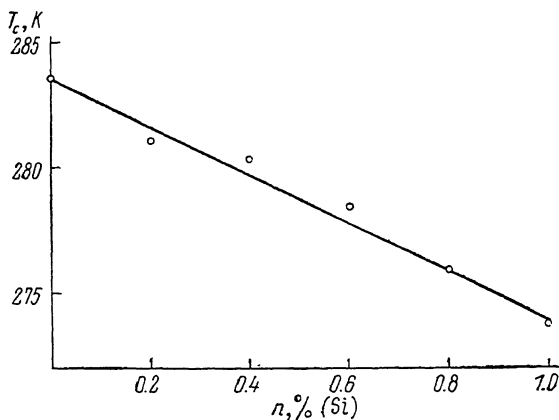


Рис. 2. Зависимость  $T_c$  кристаллов  $\text{Li}_2(\text{Ge}_{1-x}\text{Si}_x)_7\text{O}_{15}$  от концентрации Si.

Si практически не изменяется. Температурный интервал, в котором происходит anomальное изменение  $\epsilon$ , увеличивается и при концентрации кремния 1 % в 2–3 раза больше, чем в «чистом» ЛГО. Введение примеси кремния приводит к «размытию» сегнетоэлектрического ФП в  $\text{Li}_2\text{Ge}_7\text{O}_{15}$ .

Принимая температуру достижения  $\epsilon_{\max}$  за температуру Кюри  $T_c$ , можно построить зависимость  $T_c(n)$ ,  $n$  — концентрация кремния в исходной шихте (рис. 2). Из рис. 2 видно, что экспериментальные точки достаточно хорошо ложатся на прямую линию. Поэтому можно считать, что в исследованном диапазоне концентраций примеси кремния температура Кюри кристаллов ЛГО линейно смещается в сторону низких температур с ростом  $n$ .

Известно, что введение в сегнетоэлектрические кристаллы примесей влияет на температуру ФП. Так, в кристаллах с изовалентным замещением температура  $T_c$  изменяется монотонно, почти всегда линейно по мере увеличения содержания примеси. Смещение  $T_c$  составляет несколько градусов на 1 мол. % добавки. В случае гетеровалентного замещения смещение  $T_c$  достигает десятков градусов на 1 мол. % примеси.

В настоящее время нет строгой теории, которая могла бы удовлетворительно объяснить сдвиг температуры сегнетоэлектрического ФП с изменением состава кристалла. На  $T_c$  оказывают влияние масса ионов, их зарядность, характер сил взаимодействия. В случае твердых растворов замещения основным параметром, определяющим температуру Кюри твердого раствора, считается приведенная масса катионов [6]. Для кристаллов типа перовскит и их твердых растворов наблюдается хорошее совпадение экспериментальных данных с этим выводом.

Монокристаллы  $\text{Li}_2\text{Ge}_7\text{O}_{15}$ , как отмечалось выше, можно отнести к слабополярным сегнетоэлектрикам. Низкочастотная динамика решетки ЛГО обусловлена трансляционными колебаниями германиевых тетраэдров и битетраэдров [7]. Замещение ионов  $\text{Ge}^{4+}$  ионами  $\text{Si}^{4+}$  приводит к перенормировке частоты соответствующих колебаний, дающих вклад в мягкую моду и в конечном счете к сдвигу температуры сегнетоэлектрического ФП.

Таким образом, наблюдается определенная аналогия в поведении  $T_c$  твердых растворов замещения кристаллов со структурой типа перовскит и слабополярным СЭ кристаллом  $\text{Li}_2\text{Ge}_7\text{O}_{15}$ , допированным изовалентной примесью.

#### Л и т е р а т у р а

- [1] Таганцев А. К. Письма в ЖЭТФ, 1987, т. 45, № 7, с. 352—355.  
 [2] Iwata Y., Koyano N., Shibuya I. Annu. Repts. React. Inst. Kyoto Univ., 1986, vol. 19, p. 11—22.  
 [3] Волнянский М. Д., Кудзин А. Ю. ФТТ, 1987, т. 29, № 1, с. 213—215.  
 [4] Wada M., Orihara H., Midorikawa M. J. Phys. Soc. Japan, 1981, vol. 50, N 9, p. 2785—2786.  
 [5] Preu P., Haussuhl S. Sol. St. Commun., 1982, vol. 41, N 8, p. 627—630.  
 [6] Rupprecht G., Bell R. O. Phys. Rev., 1964, vol. 135, N 3A, p. 748—752.  
 [7] Шарайчук В. Н., Моисеев В. Н., Волнянский М. Д. Опт. и спектр., 1987, т. 62, № 4, с. 793—795.

Днепропетровский  
государственный университет  
Днепропетровск

Поступило в Редакцию  
8 декабря 1987 г.

## О ПОВЫШЕНИИ $T_c$ В СВЕРХПРОВОДНИКАХ С ПЛОСКИМИ ДЕФЕКТАМИ

И. М. Суслев

В экспериментах Хайкина и Хлюстикова [1] обнаружено, что вблизи двойниковых границ в Sn сверхпроводимость сохраняется при температуре на  $\delta T_c = 0.04$  К выше  $T_c$  объемного материала. Феноменологически это явление можно описать, предположив, что в слое шириной порядка межатомного расстояния  $a$  вблизи границы константа электрон-фонового взаимодействия  $\lambda$  повышается на величину  $\delta\lambda_{\text{лок}}$  по сравнению со своим объемным значением  $\lambda_0$  [2]. Учитывая, что  $\delta T_c$  определяется величиной  $\lambda$ , усредненной на масштабе  $\xi(T)$ , и пользуясь в отличие от [2] формулой Мак-Миллана [3], получим

$$\delta T_c \sim T_c \left\{ \frac{1.04(1 + 0.38\mu^*)}{[\lambda_0 - \mu^*(1 + 0.62\lambda_0)]^2} \frac{a}{\xi_0} \delta\lambda_{\text{лок}} \right\}, \quad (1)$$

где  $\mu^*$  — кулоновский псевдопотенциал,  $\xi_0$  — длина когерентности. Подстановка для Sn  $\xi_0/a \approx 10^3$ ,  $\lambda_0 = 0.67$ ,  $\mu^* = 0.13$  показывает, что изменение  $\lambda$  очень велико —  $\delta\lambda_{\text{лок}} \sim 30 \lambda_0$ . Экспериментально это подтверждается тем, что, подавляя эффекты близости,  $T_c$  удается повысить до 12 К [1]. Природа увеличения  $\lambda$  вблизи плоскостей двойникования не ясна: предложенные модели [4, 5] дают слишком малый эффект —  $\delta\lambda_{\text{лок}} \sim \lambda_0$ . Ниже показано, что большая величина  $\delta\lambda_{\text{лок}}$  может быть связана с ван-хововскими особенностями в спектре двумерных таммовских зон.

Рассмотрим сверхпроводник с двойниковой границей, расположенной в плоскости  $z=0$ . Ввиду трансляционной инвариантности вдоль границы