

где $X_{A,B}$ — число атомов данного типа в формульной единице ($X_A = 1$, $X_B = 1.5$), $Z_{AB(BA)}$ — число ближайших соседей типа B(A) для катиона A(B).

Для $Li_{0.5}Fe_{2.5}O_4$ $Z_{AB} = 9$, $Z_{BA} = 6$; для $Y_3Fe_5O_{12}$ $Z_{AB} = 6$, $Z_{BA} = 4$. Из (3) легко определить знак и величину J_{AB} .

В предположении о доминирующей роли межподрешеточного обмена можно оценить температуру Кюри ферромагнетика T_c [3]

$$T_c \cong \Delta E_{sf}/6. \quad (4)$$

В табл. 3 вычисленные значения J_{AB} и T_c сравниваются экспериментальными данными.

Список литературы

- [1] Haydock R. // Sol. Stat. Phys. 1980. V. 35. N 1. P. 216–295.
- [2] Дунаевский С.М., Савельев А.П. // ФТТ. 1989. Т. 31. № 1. С. 209–213.
- [3] Крупичка С. // Физика ферритов. М.: Мир, 1976. С. 452.
- [4] Nakao K., Gato T., Miura N. // Techn. Rep. ISSP (A). 1988. N 1986.

НИИ «Домен»
Санкт-Петербург

Поступило в Редакцию
28 сентября 1993 г.

УДК 537.226.:537.311.322

© Физика твердого тела, том 36, № 4, 1994
Solid State Physics, vol. 36, N 4, 1994

ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРНОЙ ОБРАБОТКИ НА СОСТОЯНИЕ ПРИМЕСНЫХ ДЕФЕКТОВ В КРИСТАЛЛАХ LiF

М.А.Беззубов, П.Д.Алексеев

Проблема достоверной идентификации структурных дефектов в щелочно-галоидных кристаллах (ШГК) по-прежнему остается актуальной. Наряду с другими методами (ЭПР, ТСЛ, ИК- и УФ-спектроскопия) метод диэлектрической спектроскопии представляется достаточно точным и надежным для изучения миграционных и релаксационных механизмов в ШГК. Анализ температурных зависимостей диэлектрических параметров дает информацию, позволяющую судить о природе носителей заряда, структуре дефектов и их распределении. Среди легирующих добавок, существенно меняющих свойства ШГК, важное место принадлежит молекулярным ионам OH^- и ионам двухвалентного металла Me^{2+} , встраивающимся соответственно в анионную и катионную подрешетки кристалла.

В настоящей работе сделана попытка установить связи диэлектрических свойств монокристаллов фтористого лития с присутствием в кристалле примесей. Использование различных режимов температурной обработки позволило сделать выводы о структуре и распределении дефектов.

Содержание примесей OH^- и Me^{2+} в исследуемых кристаллах (K — коэффициент поглощения полосы в максимуме)

Образец	K, cm^{-1}					$\text{Me}^{2+}, \text{mol}\%$
	ν, cm^{-1}					
	3730	3720	3665	3620	3570	
LiF(1)	0.83	—	—	—	—	0.001
LiF(2)	—	0.62	0.19	0.07	0.06	0.01
LiF(3)	—	0.17	0.10	0.17	0.22	0.08
LiF(4)	—	—	—	—	—	0.10

1. Методика эксперимента

Для исследования были выбраны четыре монокристалла фтористого лития с различным содержанием примеси OH^- и Me^{2+} , обозначаемые далее как LiF(1), LiF(2), LiF(3), LiF(4). Образцы 1–3 выращивались методом Киропулоса в атмосферных условиях, образец 4 выращен в вакууме (ЛОМО, г. Санкт-Петербург). Содержание OH^- -ионов контролировалось по ИК-спектрам в диапазоне $3800\text{--}3500 \text{ cm}^{-1}$ (ИКС-29), концентрация ионов Me^{2+} определялась методом эмиссионного анализа. Данные представлены в таблице.

Отметим, что полосы поглощения при 3730 и 3720 cm^{-1} относятся к свободным ионам OH^- , а полосы при $3665, 3620, 3570 \text{ cm}^{-1}$ обусловлены ассоциированными состояниями молекулярных центров с очень слабой водородной связью типа $\text{Me}^{2+}\text{O}^{2-}\text{H}^+ \dots \text{V}_c^-$ и их модификациями.

Измерение спектров диэлектрической релаксации $\text{tg } \delta(T)$ и $\epsilon(T)$ проводилось на стандартной установке, собранной на основе точного полуавтоматического моста ВМ-484 (1592 Нз) и ячейки, позволяющей варьировать температуру в диапазоне $300\text{--}750 \text{ K}$.

2. Результаты эксперимента и их обсуждение

На рис. 1 представлены спектры диэлектрической релаксации исследуемых кристаллов. Все образцы были отожжены при температуре 800° C в течение 1 h и затем резко охлаждены до температуры жидкого азота. Таким способом предполагалось добиться присутствия в образцах, наиболее простых по структуре из всех возможных, ассоциированных состояний молекулярных центров типа $\text{Me}^{2+}\text{O}^{2-}\text{H}^+ \dots \text{V}_c^-$ или их модификаций и наиболее равномерного распределения дефектов по объему кристалла. Анализ зависимостей $\text{tg } \delta(T)$ подтверждает факт, что, ассоциируясь с комплексом $\text{Me}^{2+}\text{V}_c^-$, группа OH^- образует слабую водородную связь ($E_a \approx 0.1 \text{ eV}$) в виде $\text{Me}^{2+}\text{V}_c^- \dots \text{OH}^-$. При этом шесть равновероятных ориентаций диполя становятся неэквивалентными, поскольку образование водородной связи повышает потенциальный барьер и для процесса переориентации должен иметь место эффект затрудненного вращения [1]. Закономерно прослеживается смещение пиков тангенса угла диэлектрических потерь в высокотемпературную область с увеличением концентрации гидроксильной

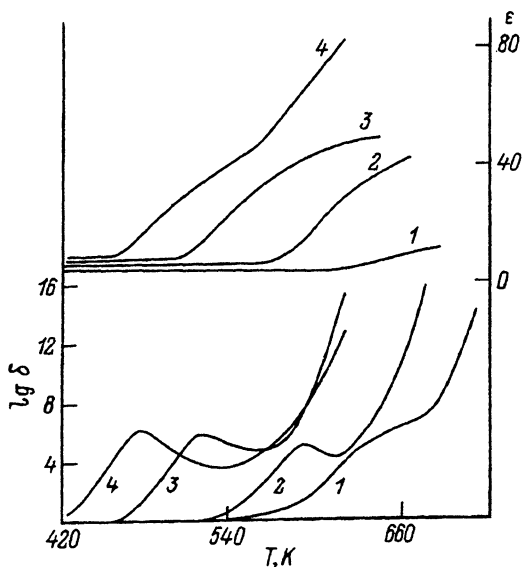


Рис. 1. Спектры диэлектрической релаксации $\text{tg } \delta(T)$ и $\epsilon(T)$ образцов кристаллов LiF(1), LiF(2), LiF(3), LiF(4).

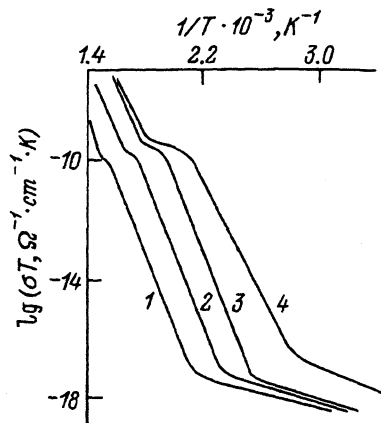


Рис. 2. Зависимость $\ln(\sigma T)$ от обратной температуры образцов кристаллов LiF(1), LiF(2), LiF(3), LiF(4).

группы OH^- (477, 518, 590, 630 K соответственно для образцов 4,3,2,1). Предполагается, что на положение пиков так же оказывает влияние соотношение концентраций Me^{2+} и OH^-

Основываясь на кинетической теории Дебая [2,3], можно оценить энергию активации процесса переориентации диполей, обуславливающих пики диэлектрических потерь, по соотношению [4]

$$E_a = -kT_m \omega \tau_0 [1 - 1/(\ln \omega \tau_0)^2]^{-1},$$

где T_m — температура максимума потерь, ω — циклическая частота внешнего поля, τ_0 — постоянная $\simeq 10^{-13}$ s. Получены значения энергии активации переориентации (eV): 0.87, 0.95, 1.08, 1.15 соответственно для образцов 4,3,2,1. Полагая, что энергия активации $E_a = 0.87$ eV для образца 4 обусловлена процессом переориентации одиночных диполей $\text{Me}^{2+}\text{V}_c^-$, и учитывая, что энергия водородной связи $\simeq 0.1$ eV, можно предположить, что усложнение структуры примесно-вакансионных диполей происходит посредством последовательного присоединения гидроксильной группы OH^- . Наблюдаемое уменьшение интенсивности пиков диэлектрических потерь $\text{tg } \delta$ и диэлектрической проницаемости ϵ логично связать с уменьшением концентрации примеси Me^{2+} .

На рис. 2 представлены зависимости $\ln(\sigma T)$ от обратной температуры для исследуемых образцов. Можно выделить три участка, подчиняющиеся экспоненциальному закону, с различными энергиями активации, соответствующими разным механизмам проводимости. Анализ высокотемпературных участков подтверждает известный факт, что основными носителями заряда в необлученных ШГК являются катионные вакансии V_c^- в силу их большей подвижности. Уменьшение ион-

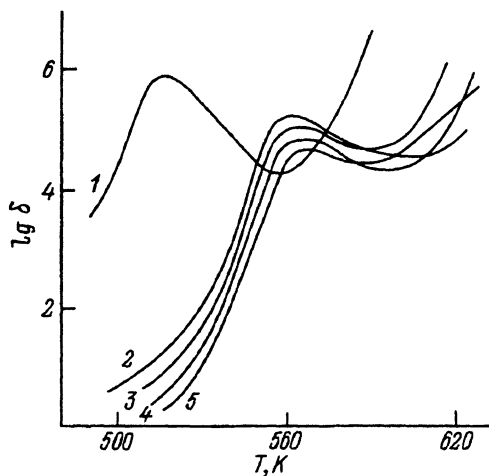


Рис. 3. Зависимость $\text{tg } \delta(T)$ для образца кристалла LiF(3) при различных режимах охлаждения (1-5).

ной проводимости (от образца 4 до образца 1) объясняется снижением концентрации примеси Me^{2+} [5]. Однако, по мнению авторов, присутствие примеси OH^- и образование комплексов типа $\text{O}^- \text{H}^+ \text{V}_c^-$ так же могут являться причиной уменьшения ионной проводимости в ШГК. Полученные значения энергии активации миграции для высокотемпературных участков (0.85, 0.99, 1.12, 1.22 eV соответственно для образцов 4,3,2,1) позволяют сделать вывод, что увеличение концентрации гидроксильной группы OH^- осложняет механизм прыжковой проводимости в ионных кристаллах.

На рис. 3 представлена температурная зависимость тангенса угла диэлектрических потерь для образца 3 при различных режимах охлаждения. Полученные данные свидетельствуют о том, что скорость охлаждения образца (рис. 4) оказывает влияние как на структуру возможных дипольных комплексов, так и на их распределение. Вследствие неизбежного градиента температуры при остывании возможно

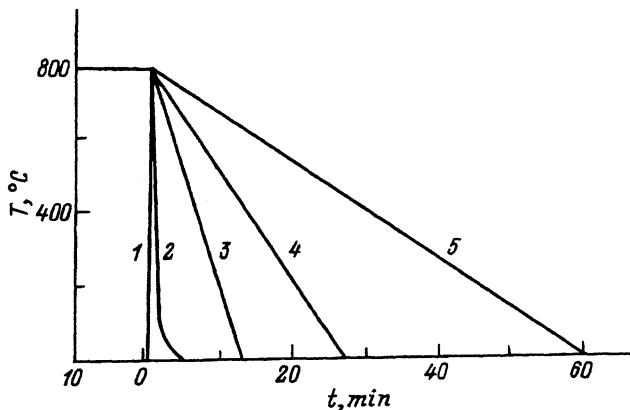


Рис. 4. Режимы охлаждения для образца кристалла LiF(3).

1 — резкое охлаждение до температуры жидкого азота; 2 — охлаждение естественным образом в атмосфере; 3, 4, 5 — линейное охлаждение в течение 13, 27 и 60 min соответственно.

неравномерное распределение примеси по объему кристалла. Авторы полагают, что в областях локализации дефектов и происходит структурное усложнение дипольных комплексов, например от $\text{OH}^- \dots \text{Me}^{2+} \text{V}_c^-$ до $\text{OH}^- \dots (\text{Me}^{2+} \text{V}_c^-)_x$ где $x = 1, 2, \dots$

Увеличение потенциального барьера и уменьшение поляризуемости приводят к наблюдаемым эффектам смещения пиков диэлектрических потерь в сторону более высоких температур и уменьшения интенсивности пиков.

Список литературы

- [1] Алексеев П.Д. // Тез. докл. Всес. научн. конф. «Физика диэлектриков». Секция спектроскопия диэлектриков. Баку, АзПИ, 1982. С. 66–67.
- [2] Ботоки А.А., Воробьев А.А., Ульянов В.Л. Радиационная физика ионных кристаллов. М.: Атомиздат, 1980. С. 208.
- [3] Киттель Ч. Введение в физику твердого тела. М.: Наука, 1978. С. 792.
- [4] Фольгер И. // Диэлектрическая спектроскопия: Пер. с англ. В.А.Иоффе / Под ред. Г.А.Смоленского. М.: ИЛ, 1960. С. 385–389.
- [5] Лущик Ч.Б., Лущик А.Ч. Распад электронных возбуждений с образованием дефектов в твердых телах. М.: Наука, 1989. С. 264.

Омский государственный университет

Поступило в Редакцию
13 октября 1993 г.

УДК 546.65:537.31

© Физика твердого тела, том 36, № 4, 1994
Solid State Physics, vol. 36, N 4, 1994

КОНЦЕНТРАЦИОННЫЙ МЕХАНИЗМ ПЬЕЗОПРОТИВЛЕНИЯ SmS

Л.Н.Васильев, В.В.Каминский

Как известно [1], моносульфид самария обладает наибольшими по величине константами пьезосопротивления среди изученных соединений.¹ Хотелось бы уяснить причину этого, а также попытаться смоделировать материал на основе SmS, обладающий максимальной допустимой величиной пьезорезистивного эффекта. В настоящей работе обобщены и дополнены данные о зонной структуре SmS и на их основе предложена концентрационная модель механизма пьезорезистивного эффекта. Для ее проверки использовались результаты измерений продольных констант пьезосопротивления π_{11} монокристаллических образцов SmS стехиометрического состава в интервале температур от гелиевых до комнатных [2]. Поскольку пьезорезистивный эффект в SmS изотропен, $\pi_{11} \approx \pi_{12}$ и $\pi_{44} \ll \pi_{11}$. Для расчета $\pi_{11}(T)$ в SmS учитывались следующие уровни и состояния.

1. Локализованные $4f$ -уровни, наличие которых является общей отличительной особенностью редкоземельных полупроводников, с энергией $E_f = 0.23$ эВ ниже дна зоны проводимости, концентрацией

¹ Имеются в виду гомогенные (однородные) материалы, а не какие-либо структуры на их основе, например структуры включающие p - n -переходы.