

Таким образом, наш анализ экспериментальных данных по температурной зависимости константы Холла в концентрированной системе TmS показывает, что аномальный эффект Холла в этом соединении хорошо описывается в рамках механизма косого рассеяния электронов на локализованных моментах.

С п и с о к л и т е р а т у р ы

- [1] Бутаев Б. М., Голубков А. В., Жукова Т. Б., Романова М. В., Романов В. В., Сергеева В. М., Смирнов И. А. // ФТТ. 1990. Т. 32. № 8. С. 2354—2361.
- [2] Brandt N. B., Moshchal'kov V. V. // Adv. Phys. 1984. V. 33. N 4. P. 373.
- [3] Coleman P., Anderson P. W., Ramakrishnan T. V. // Phys. Rev. Lett. 1985. V. 55. N 4. P. 414—417.
- [4] Fert A., Levy P. M. // Phys. Rev. B. 1987. V. 36. N 4. P. 1907—1916.
- [5] Голубков А. В., Гончаров Е. В., Жузе В. П., Логинов Г. М., Сергеева В. М., Смирнов И. А. Физические свойства халькогенидов редкоземельных элементов. Л.: Наука, 1973.

Физико-технический институт
им. А. Ф. Иоффе РАН
Санкт-Петербург

Поступило в Редакцию
2 июля 1991 г.

УДК 537.226.4; 538.956

© Физика твердого тела, том 33, № 12, 1991
Solid State Physics, vol. 33, N 12, 1991

ПРОЦЕССЫ ПЕРЕПОЛЯРИЗАЦИИ КРИСТАЛЛОВ $Li_2Ge_7O_{15}$ С ПРИМЕСЯМИ

М. Д. Волнянский, А. Ю. Кудзин, Т. В. Швец

В последнее время активно исследуются кристаллы слабых сегнетоэлектриков (TSCC, AS, LAS, LGO). Их отличительными особенностями являются малая величина спонтанной поляризации, слабая аномалия диэлектрических свойств в узком температурном интервале и малое значение постоянной Кюри—Вейсса, что указывает на фазовый переход типа «порядок—беспорядок»; а также наличие мягкой фононной моды, что дает основания классифицировать фазовый переход как типа «смещения». Для этого класса веществ предложена модельная теория [1], согласно которой спонтанная поляризация может изменять знак при некоторой температуре, что не характерно для обычных сегнетоэлектриков.

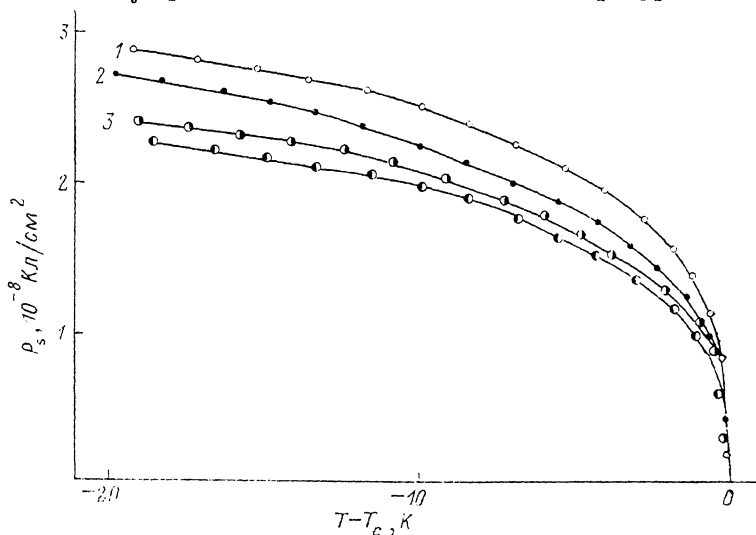
Наиболее изученным является поведение кристаллов сульфата аммония (AS). Исследование температурной зависимости спонтанной поляризации (P_s) кристаллов $(NH_4)_2SO_4$ проводилось по петлям диэлектрического гистерезиса и динамическим пироэффектом [2]. В обоих случаях обнаружены уменьшение значения спонтанной поляризации после достижения ею максимума, а также изменение знака P_s по измерениям динамического пироэффекта. С целью изучения механизма сегнетоэлектрического фазового перехода исследовалось влияние ионов K^+ на величину P_s [3]. Показано, что для твердого раствора $[(NH_4)_{1-x}K_x]_2SO_4$ при $0 < x < 0.3$ происходит уменьшение значения спонтанной поляризации, и при $x=0.3$ оно в 2 раза меньше, чем в AS. Одновременно происходит понижение температуры фазового перехода. Однако при дальнейшем увеличении концентрации калия величина спонтанной поляризации возрастает с понижением температуры. Такое поведение кристаллов $[(NH_4)_{1-x}K_x]_2SO_4$ объясняется существованием двух неэквивалентных типов ионов $(NH_4)^+$, причем ионы K^+ замещают преимущественно только те ионы аммония, упорядочение которых происходит при фазовом переходе.

Структуры кристаллов $(NH_4)_2SO_4$ и $Li_2Ge_7O_{15}$ подобны, однако последние являются более удобными при изучении природы слабого сегнето-

электричества, так как исследование поведения группы $(\text{NH}_4)^+$ при фазовом переходе имеет определенные трудности ввиду ее сложной симметрии и больших размеров.

Каркас структуры кристаллов LGO образован тетраэдрами $[\text{GeO}_4]$ и октаэдрами $[\text{GeO}_6]$, соединенными таким образом, что образуются каналы двух типов [4]. При этом ионы лития находятся в узких ((Li (1))) и широких ((Li (2))) каналах. Фазовый переход в кристаллах гептагерманата лития имеет сложную природу. С одной стороны, наблюдается механизм порядок—беспорядок, а с другой — типа смещения, связанный с качающимся движением тетраэдров $[\text{GeO}_4]$.

В [5] определена зависимость $P_s(T)$ кристаллов LGO в широком интервале температур по пироэлектрическим измерениям. Обнаружены максимум на температурной зависимости спонтанной поляризации и изменение знака P_s при дальнейшем понижении температуры. Максималь-



Зависимость величины спонтанной поляризации для кристаллов $(\text{Li}_{1-x}\text{Na}_x)_2\text{Ge}_7\text{O}_{15}$ от приведенной температуры при различной концентрации x примеси.

x , %: 1 — 0, 2 — 10, 3 — 20, 4 — 25.

ное значение спонтанной поляризации и характер ее нарастания в сегнетофазе, полученные в [5], отличаются от данных, приведенных в [6], полученных прямым измерением P_s по петлям диэлектрического гистерезиса до температуры 250 К. При более низких температурах (< 250 К) прямые измерения P_s не проводились. Поэтому представляется полезным продолжить эти исследования на чистых и примесных кристаллах LGO.

Переполяризация кристаллов гептагерманата лития исследовалась по известной методике Сойера и Тауэра. Величина приложенного поля достигала 100 кВ/см. Насыщенные петли гистерезиса наблюдались от температуры фазового перехода до 198 К. Было подтверждено наличие максимума спонтанной поляризации при температуре ~ 250 К ($P_{s, \text{max}} = 3.25 \cdot 10^{-8}$ Кл/см²). Это хорошо согласуется с данными, полученными в [6]. При дальнейшем понижении температуры величина P_s уменьшается. При 198 К это изменение составляет около 20 % от максимального значения. Однако скорость понижения P_s значительно ниже, чем по данным пироэлектрических измерений [5].

Для изучения влияния примесей на механизм фазового перехода в кристаллах $\text{Li}_2\text{Ge}_7\text{O}_{15}$ были выбраны изовалентные примеси Na, Si и Ti. Показано, что температура фазового перехода линейно смещается в сторону низких температур и сдвиг температуры фазового перехода на 1 вес. % примеси составляет: Na — 1.5 К, Ti — 14.5 К и Si — 25 К [7-9]. Температурные зависимости P_s имеют различный характер для этих примесей.

На рисунке представлены зависимости $P_s(T)$ для кристаллов $(Li_{1-x}Na_x)_2Ge_7O_{15}$. Характер температурной зависимости P_s изменяется при введении примеси Na. Происходит уменьшение ($\sim 20\%$) величины спонтанной поляризации при максимальной концентрации ионов Na^+ . Введение же в кристалл ионов Si^{4+} и Ti^{4+} не влияет на значение P_s . При этом величина коэрцитивного поля при удалении от точки фазового перехода на 10 К увеличивается для кристаллов с 25 % содержанием ионов натрия в 2 раза, 1 % концентрацией ионов кремния и титана — в 1.8 и 5 раз соответственно.

Влияние ионов Na^+ на величину спонтанной поляризации кристаллов $Li_2Ge_7O_{15}$ можно связать с особенностями их кристаллической структуры. Так как ионы Na^+ имеют больший ионный радиус, чем ионы Li^+ , то они, по-видимому, будут замещать ионы Li (2), упорядочение которых является одной из причин, приводящих к возникновению сегнетоэлектричества в гептагерманате лития. В результате вклад в величину P_s , связанный с упорядочением ионов Li (2), будет уменьшаться из-за уменьшения числа этих ионов.

С п и с о к л и т е р а т у р ы

- [1] Таганцев А. К., Синий И. Г., Прохорова С. Д. // Изв. АН СССР, сер. физ. 1987. Т. 51. № 12. С. 2082—2089.
- [2] Unruh H.-G. // Solid St. Commun. 1970. V. 8. P. 1951—1954.
- [3] Sawada A., Ohya S., Ishibashi Y., Takagi Y. // J. Phys. Soc. Japan. 1975. V. 38. N 5. P. 1408—1414.
- [4] Iwata Y., Shibuya I., Wada M., Sawada A., Ishibashi Y. // J. Phys. Soc. Japan. 1987. V. 56. N 7. P. 2420—2427.
- [5] Буш А. А., Веневцев Ю. Н. // ФТТ. 1986. Т. 28. № 7. С. 1970—1975.
- [6] Wada M., Ishibashi Y. // J. Phys. Soc. Japan. 1983. V. 52. N 1. P. 193—199.
- [7] Волнянский М. Д., Кудзин А. Ю. // ФТТ. 1988. Т. 30. № 5. С. 1520—1523.
- [8] Волнянский М. Д., Кудзин А. Ю., Швец Т. В. // ФТТ. 1988. Т. 30. № 12. С. 3715—3717.
- [9] Волнянский М. Д., Кудзин А. Ю., Швец Т. В. // ФТТ. 1990. Т. 32. № 10. С. 3134—3136.

Днепропетровский
государственный университет

Поступило в Редакцию
8 июля 1991 г.